

I-124 - AVALIAÇÃO DA DEMANDA DE CLORO E POTENCIAL DE FORMAÇÃO DE PRODUTOS SECUNDÁRIOS DE DESINFECÇÃO PARA ULTRAFILTRAÇÃO EM MANANCIAL DE REUSO INDIRETO

Cíntia Mesquita Pinke Cavalcanti⁽¹⁾

Bacharel em Química pela Universidade de Brasília. Mestre em Química pela Universidade de Brasília. Coordenadora dos Laboratórios de Físico-Química (Águas e Produtos Químicos) da Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal - CAESB.

Endereço⁽¹⁾: SAM – Área Especial S/N, Laboratório ETA-R1- Brasília - DF - CEP: 70.620-000 - Brasil - Tel: (61) 3214-7950 - e-mail: cinthiacavalcanti@caesb.df.gov.br

RESUMO

Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de pesquisar o consumo de cloro de uma estação de tratamento de água de manancial de reuso indireto por ultrafiltração, que se apresentou mais elevado em relação às estações convencionais.

Foi adaptado o método proposto na 22ª. Edição do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater[1], juntamente com outras fontes[2], para determinar a demanda de cloro da água logo após a ultrafiltração. Nesse ponto também foram avaliados diversos parâmetros físico-químicos e a presença de algas, que pudessem explicar a demanda de cloro mais elevada. A grande preocupação seria a formação de subprodutos tóxicos, como trihalometanos e ácidos haloacéticos, frente à cloração mais intensa.

Os testes efetuados demonstraram que o consumo de cloro foi decorrente da presença de nitrogênio amoniacal, o qual após a cloração era convertido em cloraminas, que também têm poder desinfetante. A concentração das cloraminas geradas situou-se abaixo do limite estabelecido na legislação de potabilidade[3].

PALAVRAS-CHAVE: Demanda de Cloro, Trihalometanos, Cloraminas.

INTRODUÇÃO

Após 3 anos de seca intensa, o Distrito Federal foi assolado pela maior crise hídrica de sua história.

Frente a esse cenário, dentre as fontes alternativas buscadas pela CAESB para o abastecimento da população, a de maior impacto na mitigação da crise foi a implementação da estação de tratamento de água por ultrafiltração, com captação no Lago Paranoá, em apenas oito meses. Essa estação tem capacidade para a produção de até 700 L/s, tendo entrado em operação em outubro de 2017.[4]

Essa foi uma experiência inovadora no Distrito Federal, tanto pelo tipo de tratamento utilizado, quanto pelo tipo de manancial empregado – já que o Lago Paranoá é um manancial de reuso indireto. Nesse contexto, diversas peculiaridades foram observadas, principalmente em relação ao consumo de cloro, tendo-se como referência as estações convencionais em uso na CAESB.

Dessa forma, foi elaborado um plano de estudo teórico que buscasse representar, o mais fielmente possível, as condições de cloração na estação de tratamento. Esse estudo precisaria contar também com uma caracterização minuciosa da qualidade da água antes da cloração, e com a pesquisa dos subprodutos que poderiam ser gerados, conforme o tipo e o conteúdo do precursor identificado.

Estudos prévios já haviam constatado o baixo potencial de formação de trihalometanos para o Lago Paranoá[5], pela baixa concentração do precursor necessário para essa reação. Mas a formação de subprodutos tóxicos sempre foi uma preocupação, tendo sido avaliadas inclusive condições de cloração em maiores concentrações, para garantir a segurança no consumo da água.

Este trabalho foi desenvolvido na Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (CAESB).

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras analisadas foram retiradas em 20 e 26/06/2018, e posteriormente em 03 e 04/07/2018, na saída do backwash - após ultrafiltração na ETA-UF (Estação de Tratamento de Água por Ultrafiltração), sendo que na primeira foram efetuados todos os ensaios, à exceção de cloraminas, e nas demais apenas a pesquisa de cloraminas/ cloro residual (colorimétrico). Foram incluídas amostras retiradas na ETA-C (Estação de Tratamento de Água Convencional) e em um reservatório, para comparação dos resultados.

A cloração foi efetuada com hipoclorito de sódio, empregado no processo de tratamento.

Para a avaliação do residual de cloro livre/ demanda de cloro ao longo do tempo, as condições de ensaio visaram simular a cloração da ETA, em laboratório, tendo sido utilizados frascos abertos, com agitação ocasional, e mantidos ao abrigo da luz.

As análises foram realizadas com os equipamentos e metodologias descritas na tabela 1:

Tabela 1: Equipamentos e métodos empregados por análise

Análise	Equipamento	Método / norma base
Cátions/ Ânions	Cromatógrafo Iônico Metrohm 850 (ION 01)	Cromatografia iônica SM 4110 - SM-22[1]
Demanda de Cloro	Bureta Digital II Brand (BUD 005)	Volumetria de oxi-redução [1], [6]
Cloro Residual Livre/ Cloraminas	Comp. Colorim Hach Pocket (CCL 19)	Colorimétrico - DPD SM 4500 - Cl.G - SM-22
pH	pHmetro Digimed DM21 PHM 06	Potenciométrico - pH SM 4500-B - SM-22 [1]
Análise Qualitativa de Algas	Microscópio Carl Zeiss AxioVert A1 (MIC 07)	Sedimentação por câmara de Utermohl - SM-22[1]
Série de Carbono e Nitrogênio Total	Analisador de Carbono e Nitrogênio Analytik Jena (ACN 01)	Combustão Catalítica[1]
Trihalometanos Totais	Cromatógrafo de Massa Shimadzu QP2010 (CGM 01)	Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massa[1]
Turbidez	Hach - Turbidímetro_2100N TUR 02	Nefelométrico SM 2130.B - SM-22[1]

RESULTADOS

O valor de pH verificado para a amostra foi de 7,3, considerado neutro e em conformidade com os valores de referência estabelecidos na Portaria de Consolidação 5/2017, anexo XX[3].

A amostra apresentou turbidez de 0,3 NTU, em conformidade com o padrão de saída dos filtros, estipulado pela Portaria de Consolidação 5/2017, anexo XX.[3]

Na tabela 2 estão contidos os resultados para a pesquisa de cátions e ânions (mg/L):

Tabela 2: Resultados de cátions e ânions (mg/L)

CÁLCIO	DUREZA	MAGNÉSIO	AMÔNIA	POTÁSSIO	SÓDIO
9,896	24,438	1,148	1,300	2,661	9,749
FLUORETO	CLORETO	NITRITO	NITRATO	SULFATO	FOSFATO
0,090	7,618	0,184	1,506	8,120	Não Detectado

A pesquisa de cátions e ânions não revelou quantidades elevadas de íons, à exceção da amônia, que se encontra próxima do valor máximo permissível (1,5 mg/L), segundo a Portaria de Consolidação 5/2017, anexo XX[3].

Não foram detectadas algas na amostra analisada.

Quanto à determinação da série de carbono e de nitrogênio (mg/L), verificou-se que o percentual de carbono orgânico em relação ao total é baixo, representando apenas 15%. Ou seja, a série de carbono apresenta um conteúdo majoritariamente inorgânico (75%), conforme demonstrado na tabela 3:

Tabela 3: Especificação do carbono presente na amostra retirada Na ETA-UF

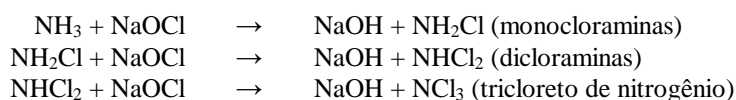
CARBONO TOTAL	CARBONO INORGÂNICO	CARBONO ORGÂNICO TOTAL
9,31	7,94	1,37

A série de nitrogênio também apresenta um conteúdo majoritariamente inorgânico (86%), com um percentual de nitrogênio orgânico similar ao de carbono orgânico (14%), conforme demonstrado na tabela 4:

Tabela 4: Especificação do nitrogênio presente na amostra retirada na ETA-UF

NITROGÊNIO TOTAL	NITROGÊNIO AMONIAL	NITROGÊNIO DE NITRITO	NITROGÊNIO DE NITRATO	NITROGÊNIO ORGÂNICO
1,70	1,069	0,056	0,340	0,240

Em termos de nitrogênio, o componente em maior concentração é o nitrogênio amoniacal (63%), passível de oxidação e de consumo pelo hipoclorito, podendo levar à formação de cloraminas:



Ao longo de um tempo de contato de 60 minutos, a determinação da demanda de cloro para a ETA-UF foi cerca de 10 vezes maior que a demanda para a ETA-C, aplicando-se a mesma dosagem, por 01 hora, como demonstrado na tabela 5:

Tabela 5: Comparação entre a demanda de cloro para a ETA-C e a ETA-UF

PARÂMETRO	FILTRADA ETA-C Dosagem: 5,3 mg/L	ULTRAFILTRADA ETA-UF Dosagem: 5,3 mg/L
Demanda de cloro (mg/L)	0,4	4,5

Não houve formação de trihalometanos para a amostra retirada da ETA-UF, após dosagem de 6 e 10 mg/L de cloro, e 90 minutos de tempo de contato.

Não houve detecção de ácidos haloacéticos totais, nas amostras retiradas ao longo da rede de distribuição abastecida pela ETA-UF.

Entretanto, houve formação de cloraminas para a amostra retirada na ETA-UF, ao longo do tempo de contato, conforme apresentado na tabela 6. Ressalta-se que o valor de 0,1 mg/L se encontra muito próximo da capacidade de medida para esse tipo de determinação, motivo pelo qual não há uma aritmética perfeitamente fechada:

Tabela 6: Comparação da formação de cloraminas para as ETAS UF e C

PARÂMETRO (mg/L)	FILTRADA ETA-C Dosagem: 5,3 mg/L Tempo (min)			ULTRAFILTRADA ETA-UF Dosagem: 5,3 mg/L Tempo (min)		
	0	30	60	0	30	60
Cloro Residual Livre	5,0	4,8	4,9	2,7	1,0	0,8
Monocloraminas	0	0,1	0	1,8	0	0
Dicloraminas	0,1	0,0	0,1	1,9	0	0,0
Tricloreto de Nitrogênio	0	0	0	0,2	0,4	0,0
Cloraminas Totais	0	0	0	3,9	0,1	0

As figuras a seguir demonstram as concentrações de cloro residual livre e cloraminas ao longo de 60 minutos, para as ETAs estudadas, e a evolução ao longo do tempo de contato:

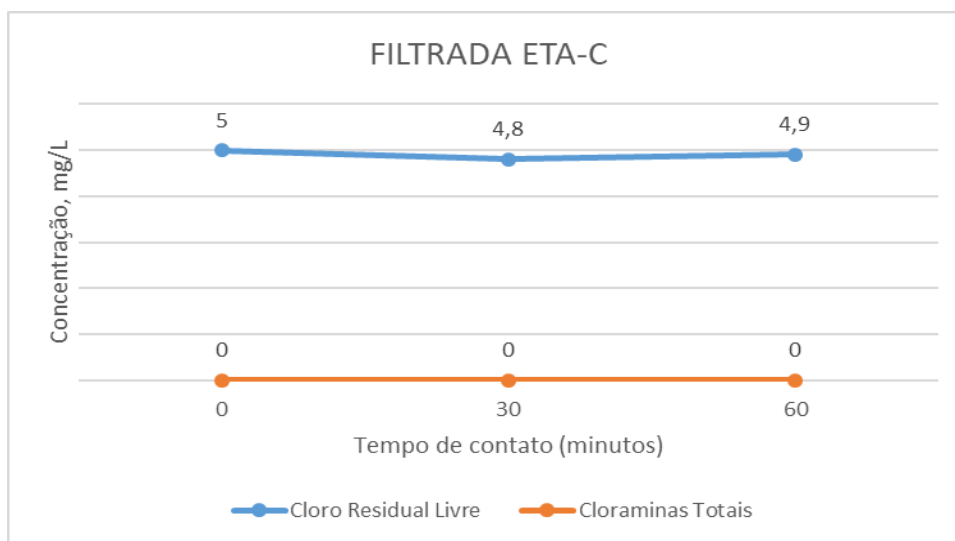


Figura 1: Concentração de cloro residual livre e cloraminas ao longo de 60 minutos, para a ETA-C

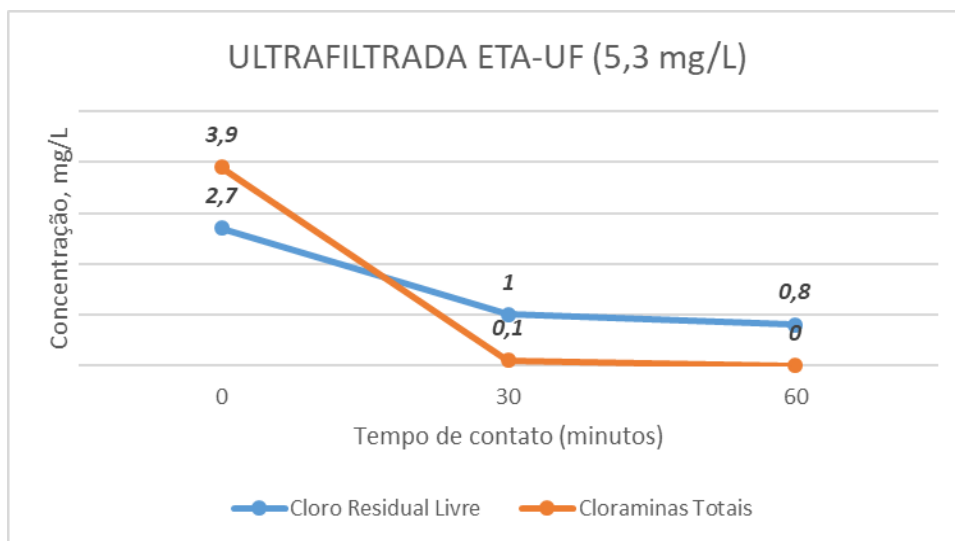


Figura 2: Concentração de cloro residual livre e cloraminas ao longo de 60 minutos, para a ETA-UF

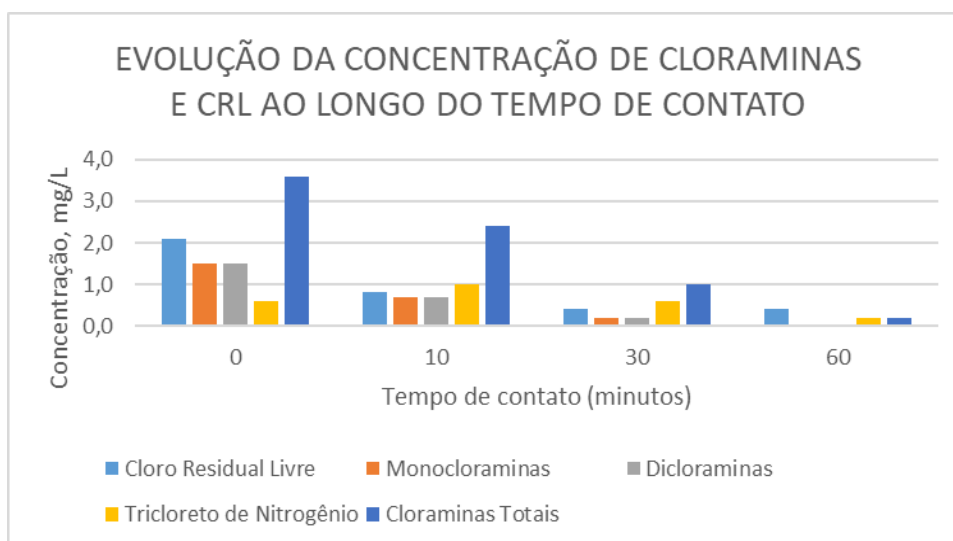


Figura 3: Evolução da concentração de cloraminas e cloro residual livre ao longo do tempo de contato

Nota: Cloraminas são suscetíveis à oxidação e destruição, pela própria presença do cloro, após o máximo de formação. Por essa razão observa-se um decaimento da concentração de cloraminas no tempo de contato de 60 minutos

De maneira a avaliar se a reaplicação de cloro seria uma alternativa viável, efetuou-se nova cloração 60 minutos a partir da primeira. Verificou-se a manutenção dos teores de cloro para as amostras submetidas à nova cloração, com níveis baixos de demanda de cloro, conforme demonstrado nas tabelas e figuras a seguir:

Tabela 7: Especificação de cloraminas após a segunda cloração – amostra retirada na ETA-UF

Parâmetro (mg/L)	ETA-UF - 2a. Cloração após 60 minutos da 1a. Dose: 2,9 mg/L		
	0	30	60
Cloro Residual Livre	2,8	2,5	2,3
Monocloraminas	0,2	0,1	0,0
Dicloraminas	0,3	0,1	0,2
Tricloreto de Nitrogênio	0,2	0,0	0,0
Cloraminas Totais	0,7	0,2	0,2
Demanda de cloro	0,6		

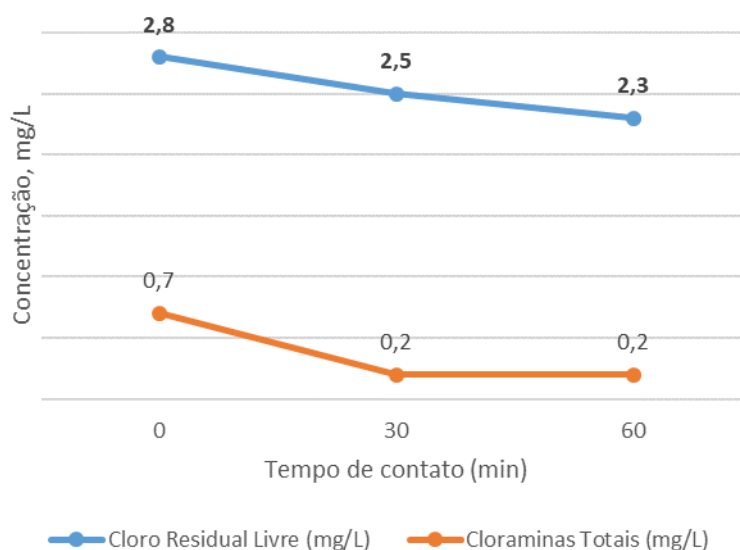


Figura 4: Evolução de cloraminas e cloro residual livre após a segunda cloração – ETA-UF

Tabela 8: Especificação de cloraminas após a segunda cloração – amostra retirada no reservatório

Parâmetro (mg/L)	RESERVATÓRIO - 2a. Cloração Dose: 1,8 mg/L		
	0	30	60
Cloro Residual Livre	1,9	1,8	1,8
Monocloraminas	0,0	0,0	0,0
Dicloraminas	0,1	0,0	0,0
Tricloreto de Nitrogênio	0,0	0,1	0,1
Cloraminas Totais	0,1	0,2	0,1
Demanda de cloro		0,1	

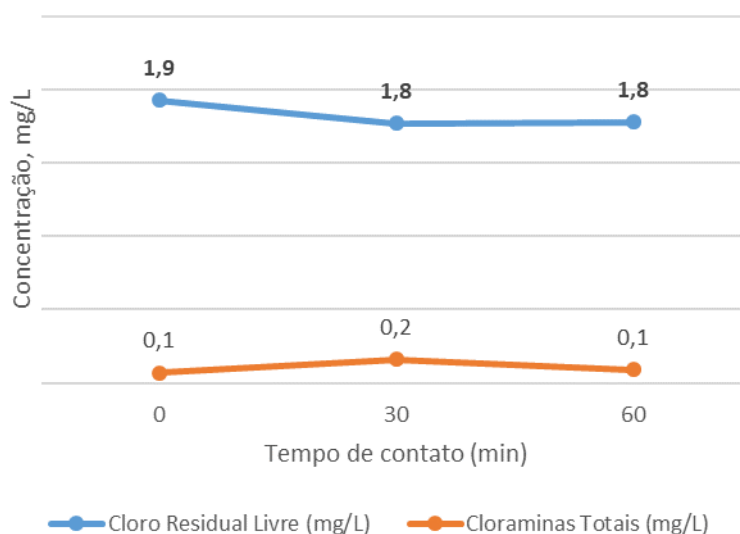


Figura 5: Evolução de cloraminas e cloro residual livre após a segunda cloração – reservatório

CONCLUSÕES

Não foi verificado um conteúdo de matéria orgânica significativo, evidenciado pelas baixas concentrações de carbono orgânico e nitrogênio orgânico. E esse material orgânico, pela avaliação microscópica efetuada, não se mostrou proveniente de algas.

Entretanto, os testes efetuados indicaram a necessidade de aplicação de cloro em dosagens mais elevadas, em comparação com outras estações de tratamento de água. Para o consumo de todo o conteúdo oxidável na água foi necessário aplicar uma dosagem de cloro da ordem de 6 mg/L.

Com relação ao potencial de formação de trihalometanos, essa dosagem mais elevada pode ser utilizada com segurança, pois não foi observada a ocorrência desse subproduto até a aplicação de 10 mg/L de cloro – o que evidencia o baixo potencial da matéria orgânica presente na água do Lago Paranoá para a formação de trihalometanos.

Entretanto, o mesmo não foi observado com relação ao potencial de formação de cloraminas. Verificou-se que a formação desse subproduto, ao longo do tempo de contato com o hipoclorito de sódio, foi significativa. Dessa forma, a causa para a elevada demanda de cloro está associada ao conteúdo de nitrogênio amoniacal determinado na amostra, que consome o cloro e gera produtos secundários de desinfecção. Diferentes dos trihalometanos, que são tóxicos, as cloraminas são desinfetantes, e funcionam como uma reserva de cloro ativa (cloro combinado). O anexo XX da Portaria de Consolidação MS 5/2017 determina a concentração mínima de 2,0 e máxima de 4,0 mg/L, para essa classe de compostos, na rede de distribuição.

Verificou-se que logo após a dosagem acima de 5 mg/L de cloro houve formação de cloraminas em concentração próxima ao valor máximo permitido, mas que decaiu para próximo do valor mínimo permitido após somente 10 minutos de contato. Ou seja, é uma reação rápida, seguida de decomposição das cloraminas.

Como o cloro aplicado foi consumido quase totalmente, foi avaliada a recloração da água. Para a amostra da ETA-UF, a demanda de cloro ficou em 0,6 mg/L, mantendo um residual de 2,3 mg/L após 01 hora de contato, com uma dose aplicada de 2,9 mg/L. Para a amostra retirada no reservatório, foi efetuada uma nova cloração com uma dosagem de 1,8 mg/L, que se manteve por 01 hora. Ou seja, os valores após nova cloração foram bem promissores.

Mesmo que os testes realizados buscassem simular as condições operacionais ao máximo, é inevitável a ocorrência de condições de contorno para esse tipo de estudo, visto as pequenas diferenças entre os dados obtidos em laboratório e os reais. Ainda assim, é possível estabelecer uma boa correspondência com os processos estudados, principalmente pela sobreposição da dosagem de cloro aplicada na estação com os valores de demanda de cloro obtidos em laboratório, e o perfil de decaimento do cloro residual livre. A diferença entre os valores de demanda de cloro para a ETA-C e a ETA-UF, e o comportamento similar entre as amostras retiradas na ETA-UF e o reservatório foram bastante evidentes, reforçando a aplicabilidade da metodologia em uso. A título de confiabilidade analítica, foram efetuadas leituras do padrão ao longo das análises, para validação dos resultados.

Ressaltamos que as membranas de ultrafiltração apresentam boa eficiência para a remoção de matéria orgânica e algas, mas não para compostos de baixa massa molar e íons. Dessa forma, para manter o residual de cloro livre/ cloraminas de acordo com as disposições legais, recomenda-se avaliar medidas no sentido de remover a amônia antes da entrada na estação (métodos oxidativos que não ameacem a integridade das membranas), dosagens mais elevadas de cloro (acima de 5 mg/L), ou a reposição do cloro, após a saída da ETA-UF.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AWWA, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22nd ed. Washington, DC: AWWA/ APHA/ WEF, 2012.
2. J. M. T. Adad, *Controle Químico de Qualidade*. Belo Horizonte (MG), 1969.
3. Ministério da Saúde, *Portaria de Consolidação nº 5, Anexo XX*. 2017, pp. 443–449.
4. CAESB - Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal, *A superação da crise hídrica* :

- Planejamento, investimento e criatividade*, 1ª. São Paulo: BB Editora, 2018.
5. B. C. Capelete, “Emprego da quitosana como coagulante no tratamento de água contendo *Microcystis aeruginosa* - Avaliação de eficiência e formação de trihalometanos,” Universidade de Brasília, 2011.
 6. J. M. T. Adad, *Controle Químico de Qualidade. Método XII*. Belo Horizonte (MG), 1969.