

COMPORTAMENTO CINÉTICO DO CLORO LIVRE EM MEIO AQUOSO E FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS DA DESINFECÇÃO

KINETIC BEHAVIOR OF FREE CHLORINE IN THE LIQUID PHASE AND DISINFECTION BY-PRODUCT (DBP) FORMATION

SIDNEY SECKLER FERREIRA FILHO

Engenheiro Civil pela EPUSP. Professor Associado do Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

MARIANE SAKAGUTI

Bacharel em Ciências Biológicas pela Universidade Estadual Paulista (2006)

Recebido: 23/08/07 Aceito: 27/04/08

RESUMO

Uma das formas indiretas de previsão da potencialidade de uma determinada água natural formar subprodutos da desinfecção é mediante a avaliação do comportamento cinético do cloro livre na fase líquida e determinação de sua demanda para diferentes condições de operação do processo de cloração. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento cinético do cloro livre em meio aquoso para diferentes tipos de água bruta, bem como investigar o impacto do processo de coagulação na redução da demanda de cloro e na formação de subprodutos da desinfecção. Observou-se que, quanto maior for a remoção de carbono orgânico total (COT) pelo processo de coagulação menor será a demanda de cloro na fase líquida. A formação de THMs apresentou relação com a demanda de cloro, tendo sido esta da ordem de 28 µg/L para cada 1 mg Cl₂/L de demanda de cloro observada.

PALAVRAS-CHAVE: Cloro, subprodutos da desinfecção, tratamento de água, cinética química.

ABSTRACT

One indirect approach to predict the disinfection by-product (DBP) formation potential for a given water source is by evaluation of the kinetic behavior of free chlorine in the liquid phase and chlorine demand determination for different operation conditions of the chlorination process. The objective of this work was to evaluate the kinetic behavior of free chlorine in water or a number of different raw water sources, as well as to investigate the impact of the coagulation process on chlorine demand reduction and DBP formation. It was observed that the higher the total organic carbon (TOC) removal efficiency through coagulation, the lower the liquid phase chlorine demand. Regarding trihalomethane (THM) formation, a ratio of 28 µg/L formed per mg/L of applied chlorine was observed for the waters employed in the experimental investigation.

KEYWORDS: Chlorine, disinfection byproducts, water treatment, chemical kinetics.

INTRODUÇÃO

Durante o processo de tratamento de água, podem ser utilizados diferentes agentes oxidantes, tendo diferentes propósitos. Dentre os mais utilizados pode-se citar o cloro, cloraminas, dióxido de cloro, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio, ozônio, entre outros. As principais aplicações resultantes da utilização de agentes oxidantes no tratamento de água objetivam a oxidação de ferro e manganês e sua posterior remoção por processos de separação sólido-líquido, controle de odor e sabor, remoção de cor, desinfecção, oxidação de compostos orgânicos sintéticos específicos, redução da formação potencial de trihalometanos, controle

do crescimento e desenvolvimento de biofilmes nas unidades componentes do processo de tratamento, entre outras (Montgomery, 2005). Historicamente, o agente oxidante mais empregado em processos de tratamento de água tem sido o cloro, na forma de cloro gasoso (Cl₂), hipoclorito de sódio (NaOCl) e hipoclorito de cálcio (Ca(OCl)₂).

O cloro como agente oxidante e desinfetante apresenta uma relativa estabilidade na fase líquida e, após um determinado tempo de contato com a fase líquida, as suas concentrações tendem a zero ou a valores aproximadamente constantes, dependendo das dosagens aplicadas na fase líquida e do seu potencial de demanda. Em função disto, sabe-se que um dos problemas

relativo à utilização do cloro livre como agente desinfetante diz respeito ao seu emprego em sistemas de abastecimento compostos por redes de distribuição com tempos de detenção hidráulicos muito elevados. Em função do consumo de cloro livre e decaimento da sua concentração ao longo do tempo, muitas vezes, a estação de tratamento de água (ETA) efetua a aplicação de uma dosagem de cloro relativamente alta a fim de que seja mantida ao longo de toda a rede de distribuição uma concentração de cloro residual livre superior a 0,2 mg Cl₂/L.

Por ser um agente oxidante, o cloro livre pode reagir com compostos orgânicos sintéticos e naturais, participando de reações de oxidação

e substituição, em que moléculas de cloro são adicionadas às moléculas denominadas precursoras. As reações que envolvem o cloro residual livre e os compostos orgânicos naturais (CONs) são extremamente complexas, uma vez que estes apresentam uma elevada diversidade de grupos funcionais aromáticos, carboxílicos, fenólicos, bem como grandes quantidades de duplas e triplas ligações e que são passíveis de serem atacadas pelo agente oxidante. As típicas reações do cloro livre com os CONs presentes em águas naturais são as que permitem a formação dos subprodutos da desinfecção, uma vez que a grande maioria destas reações químicas envolvem a quebras de determinadas moléculas orgânicas e a substituição ou introdução do halogênio em sua estrutura molecular.

Uma vez que o cloro, ao reagir com determinados CONs, tenderá a participar de reações de oxidação química e substituição, as suas concentrações na fase líquida tenderão a diminuir, caracterizando, desta forma, o aparecimento de uma demanda que deverá ser satisfeita a fim de que seja possível o estabelecimento de concentrações relativamente estáveis de cloro residual livre na fase líquida. Como a caracterização dos CONs presentes em águas naturais é bastante complexa, é muito difícil a previsão do comportamento cinético do cloro em meio aquoso, bem como a previsão da formação de subprodutos da desinfecção sem que sejam conduzidos ensaios experimentais específicos.

Conforme relatado por alguns pesquisadores (Clark et al, 2001; Boccelli et al, 2003), se tem observado que a formação e concentração de subprodutos da desinfecção na fase líquida resultantes da reação do cloro residual livre com CONs está diretamente relacionada com a sua demanda em fase aquosa. Assim sendo, quanto maiores forem os valores de demanda de cloro observados para uma determinada água bruta ou tratada submetida ao processo de cloração, também maiores tenderão a ser as suas concentrações de subprodutos da desinfecção, tipicamente quantificadas pelas concentrações de trihalometanos (THMs) na fase líquida. Desta forma, uma das formas indiretas de previsão da potencialidade de uma determinada água natural formar subprodutos da desinfecção quando submetidas ao processo de cloração é a avaliação de seu comportamento

cinético na fase líquida e determinação de sua demanda de cloro para diferentes condições de operação do processo de cloração, podendo esta se dar na forma de pré, inter ou pós-cloração, sob diferentes dosagens aplicadas na fase líquida. Recentemente, Clark et al (2001) e Boccelli et al (2003) propuseram modelos de formação de THMs sendo esta diretamente proporcional a demanda de cloro observada. A reação do cloro com os CONs foi proposta como sendo uma reação química de segunda ordem, podendo a mesma ser escrita da seguinte forma:



C= concentração de cloro residual livre (ML⁻³)

P= concentração de compostos orgânicos precursores de subprodutos da desinfecção (ML⁻³)

S= concentração de subprodutos da desinfecção (ML⁻³)

c, p e s= coeficientes estequiométricos

A taxa de decaimento de cloro livre na fase líquida, por ter sido admitida como uma reação química de segunda ordem, apresenta-se como sendo igual a:

$$\frac{dC}{dt} = -k.C.P \quad (2)$$

k= constante de reação (T⁻¹)

A integração da equação (2), assumindo que seja respeitada a estequiometria apresentada na equação (1), permite que seja avaliada a concentração de cloro residual livre com o tempo, podendo a mesma ser apresentada da seguinte forma (Boccelli et al, 2003):

$$C(t) = \frac{C_0 - a}{1 - (a/C_0) \cdot e^{-\beta(C_0/a - 1) \cdot b \cdot t}} \quad (3)$$

$$a = \frac{c.P_0}{p} \text{ e } b = k.P_0$$

C₀ e P₀= concentrações iniciais de cloro residual livre e CONs, respectivamente (ML⁻³)

α e β= constantes, (ML⁻³) e (T⁻¹), respectivamente.

Portanto, uma vez avaliada a demanda de cloro para um certo tempo específico mediante a equação 3, as concentrações de subprodutos de desinfecção podem ser estimadas da seguinte forma:

$$S(t) = Z.(C_0 - C(t)) \quad (4)$$

S(t)= concentração de subprodutos da desinfecção no tempo t (ML⁻³)

C₀= concentração inicial de cloro residual livre (ML⁻³)

C(t)= concentração de cloro residual livre no tempo t (ML⁻³)

φ= relação entre a formação de sub-

produtos da desinfecção e demanda de cloro (ML⁻³)/(ML⁻³)

A aplicabilidade das equações 3 e 4 para fins de previsão da formação de subprodutos da desinfecção dependem da sua adequação a realidade física e, portanto, da aderência de resultados experimentais de ensaios de demanda de cloro a resultados calculados. Desta forma, se faz necessária estudar a sua viabilidade de uso para diferentes condições de dosagem e forma de aplicação do cloro em águas naturais (pré-cloração e pós-cloração), podendo as mesmas ser águas brutas submetidas ou não a processos de coagulação e floculação para a remoção de compostos orgânicos precursores.

OBJETIVOS

Considerando-se a importância de uma adequada avaliação do comportamento cinético do cloro em meio aquoso para fins de previsão da formação de subprodutos da desinfecção, este trabalho tem como objetivos principais:

- Avaliar o comportamento cinético do cloro em meio aquoso para diferentes tipos de água bruta e verificação da adequação de modelos matemáticos que permitam a sua descrição de forma adequada.

- Estudar o efeito da concentração de material particulado e da combinação dos processos de coagulação e pré-cloração no comportamento cinético do cloro em meio aquoso.

- Investigar o impacto do processo de coagulação no comportamento cinético do cloro em meio aquoso e na formação de subprodutos da desinfecção.

MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi desenvolvida tendo-se empregado três diferentes águas brutas provenientes de mananciais superficiais localizados na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), doravante denominadas de Águas 1, 2 e 3. As Águas 1, 2 e 3 pertencem aos Sistemas Produtores do Cantareira, Alto Tietê e Rio Claro, respectivamente, tendo sido as mesmas selecionadas por apresentarem diferentes características físico-químicas entre si e também por ser águas superficiais típicas empregadas para abastecimento público na Região Sudeste do Brasil. Com relação ao seu

estado trófico, as mesmas podem ser consideradas do tipo mesotrófica (Água 1), eutrófica (Água 2) e oligotrófica (Água 3). As mesmas foram coletadas durante o período de março a agosto de 2006, sendo que suas principais características físico-químicas estão apresentadas na Tabela 1. Todas as análises e determinações foram realizadas de acordo com APHA (1998).

Uma vez tendo sido coletadas, as mesmas foram acondicionadas em bombonas de 20 litros de capacidade e imediatamente transportadas ao Laboratório de Saneamento "Prof. Lucas Nogueira Garcez" para a execução dos ensaios experimentais. Os ensaios conduzidos tendo por finalidade investigar o comportamento cinético do cloro em meio aquoso foram executados em escala de "jar-test", tendo-se preparado quatro diferentes tipos de matrizes aquosas para cada água bruta considerada, a saber: água bruta (AB), água bruta filtrada (ABF), água coagulada pré-clorada (ACP) e água coagulada e filtrada (ACF).

Desta forma, para cada respectiva água bruta coletada, uma alíquota da mesma era submetida à filtração em papel de filtro Whatman 40 e posteriormente em papel de filtro GF/C a fim de que fosse possível a retirada de material particulado e parcela do material coloidal e, assim sendo, pudesse ser preparada à amostra denominada água bruta filtrada (ABF). A execução dos ensaios cinéticos de cloração tendo-se empregado a amostra ABF teve por finalidade avaliar o efeito da concentração de material particulado na demanda de cloro quando comparado com a água bruta.

A partir da água bruta, também foi produzida uma alíquota de água denominada coagulada e filtrada (ACF), mediante a execução de ensaios de "jar-test" tendo-se empregado cloreto férrico como coagulante com uma dosagem igual a 50 mg FeCl₃/L e pH de coagulação em torno de 5,8 a 6,2. A produção de uma água coagulada e filtrada para a execução dos ensaios cinéticos de cloração foi permitir avaliar o impacto dos processos de coagulação e floculação da remoção de CONs e, conseqüentemente, qual a sua interferência na demanda de agente oxidante e na formação de subprodutos da desinfecção.

Os procedimentos adotados para a produção da água ACF foram inicial-

Tabela 1 - Características das águas brutas empregadas na investigação experimental. Valores médios e desvio padrão (DP) – Período de amostragem de março a agosto de 2006

| Parâmetro | Unidade | Água 1 | Água 2 | Água 3 |
|-----------------------------------|-------------------------|-----------|-----------|-----------|
| pH | - | 6,2±0,2 | 6,1±0,4 | 5,2±0,4 |
| Turbidez | UT | 1,3±0,4 | 8,7±1,5 | 1,5±0,2 |
| Cor real | UC | N.D | N.D | 2,5±0,5 |
| Cor aparente | UC | 2,5±0,50 | 30,0±5,0 | 10,0±2,5 |
| Alcalinidade | mg CaCO ₃ /L | 11,1±0,9 | 7,7±3,5 | 1,8±0,5 |
| Dureza | mg CaCO ₃ /L | 12,0±2,0 | 13,3±4,4 | 4,2±1,8 |
| Ferro solúvel | mg/L | 0,05±0,01 | 0,39±0,10 | 0,4±0,1 |
| Manganês solúvel | mg/L | N.D | N.D | N.D |
| Sólidos em suspensão totais (SST) | mg/L | 2,0±0,4 | 35,0±12,0 | 3,3±1,0 |
| Carbono orgânico total | mg/L | 2,1±0,3 | 5,0±0,9 | 3,3±0,6 |
| UV 254 nm | cm ⁻¹ | 0,05±0,02 | 0,15±0,03 | 0,13±0,05 |

N.D: Abaixo do limite de detecção

mente a transferência de um volume de 2 litros de amostra para cada um dos jarros do equipamento de "jar-test". A seguir, a rotação do sistema de agitação era acertada para cerca de 200 rpm, o que corresponde a um gradiente médio de velocidade de aproximadamente 500 s⁻¹ e, imediatamente o seu ajuste, era efetuada a adição do coagulante e base para a correção do seu pH de coagulação. A correção do pH de coagulação foi efetuada mediante a adição de volumes pré-determinados de NaOH 0,1 M com base na execução de curvas de titulação específicas para cada água bruta em questão. Após 60 segundos de mistura rápida, a rotação era reduzida para 40 rpm (gradiente médio de velocidade igual a 30 s⁻¹) e procedia-se a etapa de floculação considerando-se um tempo de mistura lenta igual à 15 minutos. Após este tempo, o equipamento era desligado e permitia-se a sedimentação dos flocos previamente formados por, no mínimo, 30 minutos. Efetuava-se a coleta de 1 litro de amostra em cada jarro e procedia-se a sua filtração em papel de filtro Whatman 40 e posteriormente em papel de filtro GF/C a fim de que fosse possível a produção de um volume de amostra coagulada e filtrada.

Por não ser um dos objetivos do trabalho a otimização do ensaio de "jar-test" visando a produção de água decantada, definiu-se uma dosagem de cloreto férrico igual a 50 mg FeCl₃/L por ser esta considerada adequada para

a remoção de compostos orgânicos precursores por processo de coagulação, sendo esta dosagem justificada em função de resultados experimentais obtidos por Frederico et al (1999).

A escolha pelo sal de ferro como coagulante e a faixa de pH de coagulação situado entre 5,8 a 6,2 justifica-se por ser esta considerada adequada para a remoção de CONs por mecanismos de coprecipitação (Semmens et al, 1980; Jacangelo et al, 1995) e por ser o sal de ferro mais efetivo quando comparado com sais de alumínio como agente coagulante com vistas à remoção de compostos orgânicos precursores de subprodutos da desinfecção (Garzuzi et al, 1991; Frederico et al, 1999).

Para todas as águas denominadas AB, ABF e ACF, foram efetuadas as determinações de carbono orgânico total (COT) em equipamento TOC 5050 Shimadzu e absorbância em radiação ultravioleta no comprimento de onda igual a 254 nm (UV-254 nm) de acordo com metodologia apresentada por Garzuzi et al (1999).

Os ensaios cinéticos de demanda de cloro foram efetuados em escala de "jar-test", tendo-se disposto um volume de amostra igual a 2 litros em cada jarro. Após a adição da amostra, a rotação era ajustada para aproximadamente 200 rpm e efetuada a aplicação de diferentes dosagens de cloro por meio da adição de volumes pré-determinados de solução de NaOCl com concentração

igual a 10 g/L, sendo que as dosagens variaram de 2,0 mg Cl₂/L a 6,0 mg Cl₂/L para cada jarro individualmente. Após a adição da solução do agente oxidante, eram efetuadas coletas de amostras em intervalos de tempo iguais a 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90 e 120 minutos, sendo que para cada uma destas eram efetuadas as análises de cloro residual livre pelo método DPD mediante titulação da amostra com sulfato ferroso amoniacal (APHA, 1998).

Tendo por objetivo avaliar o impacto da operação conjunta dos processos de coagulação e pré-cloração no comportamento cinético do cloro em meio aquoso, foram executados ensaios específicos de demanda de cloro, sendo que, 60 segundos após a adição do coagulante e pré-alcalinizante, era efetuada a aplicação de diferentes dosagens de cloro e coletadas alíquotas de água coagulada e pré-clorada em intervalos de tempo iguais a 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90 e 120 minutos para a determinação de suas concentrações residuais de cloro livre.

Como as Águas 1, 2 e 3 apresentam concentrações de ferro e manganês solúvel que poderiam interferir no cál-

culo dos valores de demanda de cloro observados, a parcela referente a reação com ambos compostos inorgânicos foi descontada dos valores de demanda de cloro observados, tendo-se considerado o consumo de 0,64 mg Cl₂ por mg Fe⁺² e 1,29 mg Cl₂ por mg Mn⁺².

Para alguns ensaios específicos, uma vez tendo-se encerrado o ensaio cinético de demanda de cloro, eram dispostas amostras de água clorada em frascos de DBO de cor âmbar, sendo estes incubados a 20°C por 24 horas. Após este intervalo de tempo, eram efetuadas as análises de cloro residual livre na fase líquida, procedia-se a sua decoloração por meio da adição de ácido ascórbico e coletadas alíquotas para a determinação da concentração de THMs na fase líquida. As análises de THMs foram efetuadas por cromatografia gasosa associado a espectrômetro de massa pelo laboratório de Química Orgânica da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo tendo-se empregada a técnica de "purge and trap" como técnica de pré-concentração das amostras (GC-MS-PAT), seguindo as recomendações da APHA (1998).

APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Influência da concentração de sólidos em suspensão totais no comportamento cinético do cloro em meio aquoso

As Figuras 1, 2 e 3 apresentam os valores típicos de concentração residual de cloro livre na fase líquida obtidos para as Águas 1, 2 e 3 respectivamente, considerando a dosagem de cloro aplicada para as águas do tipo AB e ABF. Tendo por base os valores experimentais obtidos de concentração de cloro residual livre na fase líquida em função do tempo e assumindo que estas possam ser descritas matematicamente por meio da equação 3, foram obtidas as constantes α e β para cada ensaio específico utilizando técnicas de otimização numérica (Solver – Excel). De posse de ambas as grandezas (α e β), são apresentados os valores experimentais observados juntamente com os valores calculados por meio da equação 3.

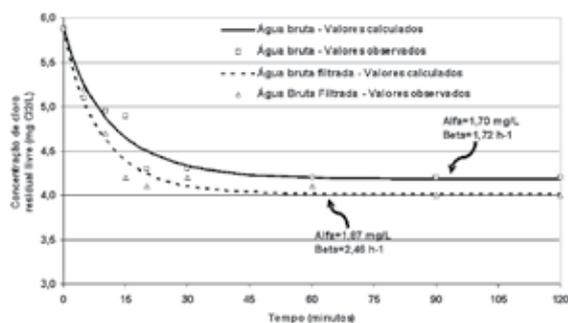


Figura 1 – Concentração de cloro residual livre em função do tempo para Água 1. Dosagem de cloro: 6,0 mg Cl₂/L - COT: 1,87 mg/L

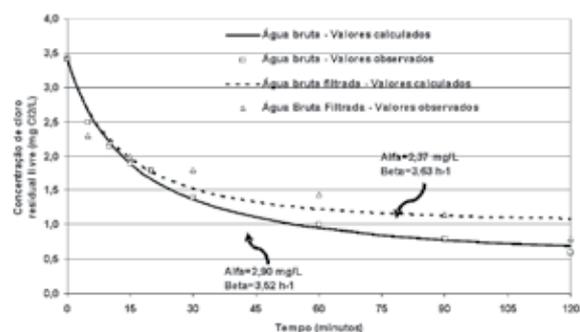


Figura 2 – Concentração de cloro residual livre em função do tempo para Água 2. Dosagem de cloro: 4,0 mg Cl₂/L - COT: 5,76 mg/L

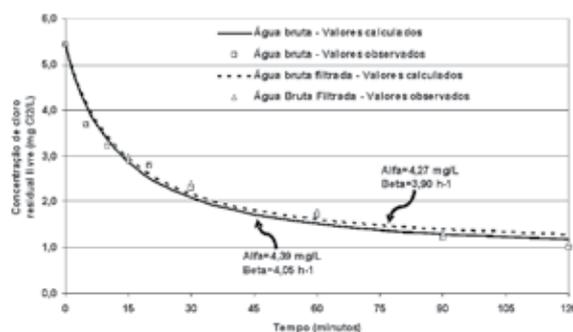


Figura 3 – Concentração de cloro residual livre em função do tempo para Água 3. Dosagem de cloro: 6,0 mg Cl₂/L - COT: 5,73 mg/L

Analisando-se as Figuras 1, 2 e 3, pode-se notar que a aderência do modelo matemático representado pela equação 3 e descrito para representar a cinética de decaimento das concentrações de cloro livre na fase líquida é bastante razoável, uma vez que se observa que os valores calculados são bastante próximos dos valores observados. Um dos aspectos mais interessantes quando se analisa a equação 3 é que o valor limite para a concentração de cloro residual livre para tempo tendendo a infinito é numericamente igual a $C_0 - \alpha$. Desta forma, o valor de α pode ser entendido como sendo uma parcela da dosagem de cloro aplicada que é passível de ser consumida por reações de oxidação e substituição, sendo que quando esta é totalmente utilizada, o valor de cloro residual livre tende a $C_0 - \alpha$. Por sua vez, a constante β deve ser vista como uma constante de reação, isto é, tende a descrever com que velocidade a concentração final de cloro residual livre tende a $C_0 - \alpha$.

Comparando-se as Figuras 1, 2 e 3 entre si, observa-se que as águas 2 e 3 apresentaram maiores valores de demanda de cloro quando comparado com a água 1, uma vez que a sua concentração de COT foi de aproximadamente 2,0 mg/L, enquanto as águas 2 e 3 apresentaram valores de COT em torno de 6,0 mg/L. Desta forma, como era de se esperar, quanto maiores foram às concentrações de COT na fase líquida, maiores também tenderam a ser os seus valores de demanda de cloro.

Como as características físico-químicas dos CONs tendem a ser bastante diversa entre si, a sua capacidade de participarem de reações de oxidação e substituição com o cloro livre é bastante seletiva. Desta forma, os compostos que porventura apresentarem maior capacidade de reagirem com o cloro livre tenderão a fazê-lo com uma maior velocidade de reação e a fração dos CONs com menor reatividade apresentarão menor taxa de reação. Esta diversidade de capacidade de reação dos CONs com o cloro livre pode ser observada nas Figuras 1, 2 e 3, uma vez que nos instantes iniciais dos ensaios de cloração, a taxa de consumo de cloro livre em função do tempo tende a ser máxima, sendo que esta diminui ao longo do tempo, evidenciando a redução da reatividade dos CONs pelo cloro livre. Para tempo tendendo a infinito, dado que não haja mais capacidade de reação dos CONs

com o cloro livre e que este esteja em excesso em relação a fração reativa dos CONs, a concentração de cloro livre na fase líquida tenderá a um valor aproximadamente constante.

Com respeito a eventual influência da concentração de sólidos em suspensão totais (SST) e material particulado na demanda de cloro, os valores de concentração de cloro residual livre observados para as águas AB e ABF foram bastante semelhantes entre si, não se tendo notado diferenças significativas entre si. Assim sendo, como era de se esperar, a demanda de cloro tende a ser mais influenciada pela presença de compostos orgânicos naturais (CONs) na forma dissolvida do que na forma particulada.

IMPACTO DO PROCESSO DE COAGULAÇÃO E DA REMOÇÃO DE COT NA DEMANDA DE CLORO

As Figuras 4, 5 e 6 apresentam os valores típicos de concentração residual de cloro livre na fase líquida obtido para as Águas 1, 2 e 3 respectivamente, considerando a dosagem de cloro para as águas do tipo AB e ACF. Da mesma forma que para as Figuras 1, 2 e 3, também são apresentados os valores experimentais observados juntamente com os valores calculados por meio da equação 3.

Os resultados experimentais apresentados nas Figuras 4, 5 e 6 para as Águas 1, 2 e 3 respectivamente, oferecem aspectos bastante interessantes com respeito ao impacto do processo de coagulação na demanda de cloro ao longo do tempo. A Água 1 apresentou um valor de COT para a AB igual a 1,94 mg/L e, após a sua coagulação e filtração (ACF), o seu valor de COT foi reduzido para 1,77 mg/L. Uma vez que os valores de COT da água AB e ACF são bastante próximos entre si, tem-se que o impacto da coagulação na remoção dos CONs foi relativamente pequeno e, por sua vez, este comportamento tende-se a se refletir no comportamento cinético da demanda de cloro. Observando-se os resultados experimentais apresentados para a Água 1 e dispostos na Figura 4, tem-se que os valores de concentração de cloro livre ao longo do tempo para a AB e ACF são bastante semelhantes entre si, não se tendo notado diferenças significativas entre ambas às águas.

Por sua vez, nota-se que para as Águas 2 e 3, os seus valores de COT para a água AB foram de 4,01 mg/L e 5,73 mg/L, respectivamente e, uma vez tendo sido submetidas a coagulação e filtração, os seus valores de COT foram reduzidos para 3,38 mg/L e 2,27 mg/L. Nota-se que a remoção de COT observada para as Águas 2 e 3 foram superiores quando comparada com a Água 1 e esta maior remoção traduz-se diretamente em uma diminuição significativa na demanda de cloro para a água ACF quando comparada com a água AB (Figuras 5 e 6). Deve ser observado, no entanto, que este comportamento das Águas 1, 2 e 3 com respeito ao impacto do processo de coagulação na remoção de COT e na demanda de cloro é bastante específico, não se podendo generalizar para diferentes tipos de água bruta. Da mesma forma, o comportamento de cada água bruta com respeito a sua concentração de COT e respectiva capacidade de remoção por processos de coagulação tende a ser variável no tempo e suscetível de influencia de inúmeros fatores, podendo-se citar os aspectos hidrológicos da bacia hidrográfica.

Observa-se que a Água 1 apresenta menores valores de COT para a água bruta do que quando comparado com as Águas 2 e 3 (Tabela 1) e, uma vez que a sua capacidade de remoção de COT por processos de coagulação foi também menor, postula-se que as características dos seus CONs presentes na água bruta seja mais hidrofílica do que quando comparado com os CONs das Águas 2 e 3. Desta forma, como a sua afinidade pelas moléculas da água tendem a ser maiores, menor será a sua capacidade de remoção por processos de coagulação.

É também interessante notar a diversidade de comportamento das águas AB e ACF quando submetidas a ensaios de demanda de cloro. Observando-se os valores de β , tem-se que os valores obtidos para as águas do tipo AB foram de 0,53 h⁻¹, 5,88 h⁻¹ e 4,69 h⁻¹ para as Águas 1, 2 e 3 respectivamente. Os maiores valores de β obtidos para as Águas 2 e 3 quando comparado com o valor de β para a Água 1 evidencia a maior reatividade dos CONs presentes nas águas brutas 2 e 3. Por sua vez, tendo sido submetidas a coagulação e filtração, os valores de β obtidos para as águas do tipo ACF foram de 0,63 h⁻¹, 3,22 h⁻¹ e 0,56 h⁻¹ para as Águas 1, 2

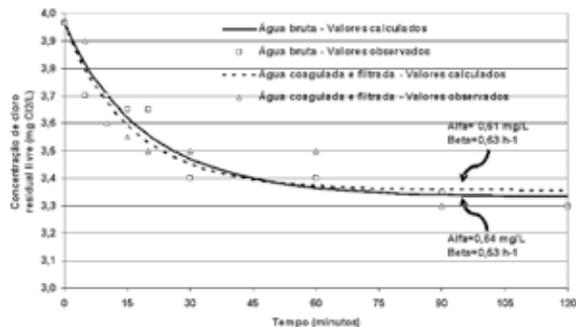


Figura 4 – Concentração de cloro livre em função do tempo para Água 1. Dosagem de cloro: 4,0 mg Cl_2 /L – COT Água bruta: 1,94 mg/L - COT Água coagulada e filtrada: 1,77 mg/L

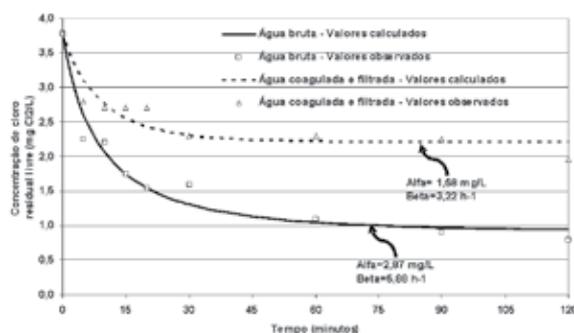


Figura 5 – Concentração de cloro livre em função do tempo para Água 2. Dosagem de cloro: 4,0 mg Cl_2 /L – COT Água bruta: 4,01 mg/L - COT Água coagulada e filtrada: 3,38 mg/L

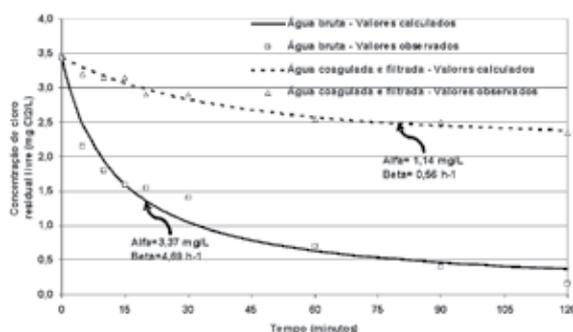


Figura 6 – Concentração de cloro livre em função do tempo para Água 3. Dosagem de cloro: 4,0 mg Cl_2 /L – COT Água bruta: 5,73 mg/L - COT Água coagulada e filtrada: 2,27 mg/L

e 3 respectivamente. Nota-se que os valores de β para as águas AB-Água 1 e ACF-Água 1 foram bastante semelhantes entre si, enquanto para as Águas 2 e 3, observou-se uma significativa redução, sendo esta proporcional a remoção de COT da fase líquida.

O emprego do processo de coagulação como técnica de maximização da remoção de compostos orgânicos naturais e precursores da formação de subprodutos da desinfecção é relativamente bem conhecida e documentada na literatura, tendo sido extensivamente estudada e proposta como técnica de tratamento de água objetivando a minimização da formação de subprodutos da desinfecção (Chadik & Amy, 1983; Cheng et al, 1995; Crozes et al, 1995; Krasner & Amy, 1995). No entanto, em função da diversidade das águas naturais empregadas para abastecimento público com respeito à concentração e características físico-químicas dos CONs, o comportamento com respeito aos ensaios de demanda de cloro e remoção de COT por processos de coagulação

são específicos, não podendo os mesmos ser generalizados.

EFEITO DA COMBINAÇÃO DOS PROCESSOS DE COAGULAÇÃO E PRÉ-CLORÇÃO NO COMPORTAMENTO CINÉTICO DO CLORO NA FASE LÍQUIDA

As Figuras 7, 8 e 9 apresentam os valores típicos de concentração residual de cloro livre na fase líquida obtido para as Águas 1, 2 e 3 respectivamente, considerando a dosagem de cloro para as águas coagulada e pré-clorada (ACP) e ACF. Da mesma forma que para as demais Figuras já apresentadas, também são dispostos os valores experimentais observados juntamente com os valores calculados por meio da equação 3.

O objetivo de terem sido executados ensaios de cloração tendo-se considerado a sua aplicação na forma de pré-cloração foi avaliar a eventual

capacidade de redução na demanda de cloro em função da remoção dos CONs presentes na água bruta por processos de coprecipitação pela coagulação. Os resultados experimentais apresentados nas Figuras 7, 8 e 9 indicam que, de um modo geral, para as Águas 1, 2 e 3, quando foi efetuada a pré-cloração da água coagulada observou-se que a demanda de cloro foi superior quando comparada com as águas ACF.

Tradicionalmente, algumas ETAs são operadas considerando o uso da pré-cloração para fins de oxidação de ferro e manganês e para evitar o crescimento e desenvolvimento de biofilmes ao longo das unidades componentes do processo de tratamento, especialmente nos flocculadores, decantadores e unidades de filtração. As opções para a prática da pré-cloração tem sido a sua aplicação a montante ou a jusante da mistura rápida e, considerando a sua aplicação desta última forma, postula-se que a remoção de parte dos CONs presentes na água bruta por processos de coprecipitação quando da formação do hidróxido

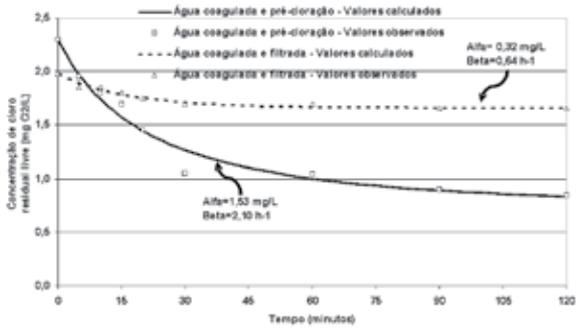


Figura 7 – Concentração de cloro livre em função do tempo para Água 1. Dosagem de cloro: 2,0 mg Cl_2/L – COT Água bruta: 2,39 mg/L – COT Água coagulada e filtrada: 1,10 mg/L

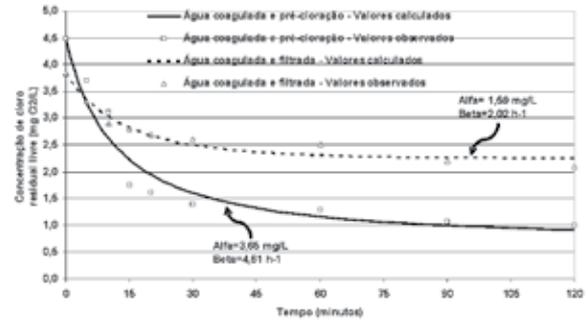


Figura 8 – Concentração de cloro livre em função do tempo para Água 2. Dosagem de cloro: 4,0 mg Cl_2/L – COT Água bruta: 5,95 mg/L – COT Água coagulada e filtrada: 2,99 mg/L

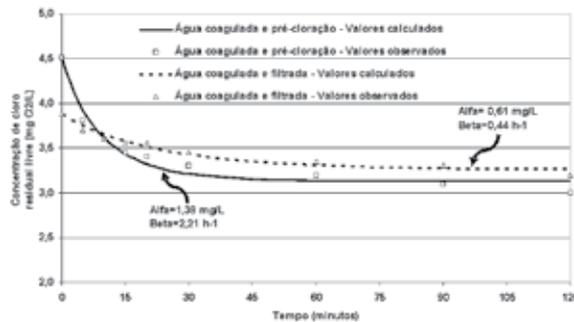


Figura 9 – Concentração de cloro livre em função do tempo para Água 3. Dosagem de cloro: 4,0 mg Cl_2/L – COT Água bruta: 2,29 mg/L – COT Água coagulada e filtrada: 1,20 mg/L

metálico (coagulação) pode torná-los não disponíveis para reagirem com o cloro livre. No entanto, os resultados experimentais apresentados nas Figuras 7, 8 e 9 indicam que a remoção de parte do COT por coagulação não os torna indisponíveis para reagirem com o cloro livre, uma vez que para a maior parte dos ensaios de demanda de cloro executados observou-se maiores valores de demanda de cloro para as águas coagulada e pré-clorada (ACP) quando comparado com as mesmas águas coaguladas e filtradas (ACF).

Uma forma de se interpretar os resultados experimentais apresentados nas Figuras 7, 8 e 9 é a comparação dos valores da grandeza α obtidos para cada ensaio e água bruta específica. Para a Água 1, foram obtidos valores de α iguais a 1,53 mg/L e 0,32 mg/L para as respectivas águas ACP e ACF. Desta forma, a fração potencial do cloro livre passível de reagir na fase líquida para a água ACP foi maior do que quando comparada com a água ACF e, assim sendo, mesmo quando submetida à coagulação e imediatamente pré-clorada, a eventual remoção de parte dos CONs

presentes na fase líquida não impediu-os de reagirem com o cloro livre.

Para a Água 2, a diferença entre os valores de α para as águas ACP e ACF foram mais significativas, tendo-se obtidos valores iguais a 3,65 mg/L e 1,59 mg/L, respectivamente. A menor diferença observada entre os valores de α para as águas ACP e ACF foi notada para a Água 3, tendo sido estes iguais a 1,38 mg/L e 0,61 mg/L respectivamente.

De qualquer forma, nota-se que a pré-cloração precedida da etapa de coagulação não permitiu uma redução dos valores de demanda de cloro e, desta forma, ainda que parte dos CONs tenham sido adsorvidos no hidróxido metálico formado pela adição do coagulante, estes exerceram uma significativa demanda pelo agente oxidante.

FORMAÇÃO DE SUBPRÓDUTOS DA DESINFECÇÃO EM FUNÇÃO DA DEMANDA DE CLORO

Para alguns estudos específicos de demanda de cloro, foram executados

ensaios de formação de THMs para as Águas 1, 2 e 3, estando os resultados experimentais apresentados na Figura 10 em função da demanda de cloro.

Os resultados experimentais de formação de THMs em função da demanda de cloro apresentados na Figura 10 indicam uma correlação razoável entre ambas as grandezas, reforçando o conceito de que, quanto maiores forem as demandas de cloro observadas, também maiores tenderão a ser a formação de THMs na fase líquida. A equação de regressão linear obtida apresenta um potencial de formação de THMs em torno de 28 $\mu g/L$ para cada 1 mg Cl_2/L de demanda de cloro observada. Desta forma, a existência de uma relação linear proposta entre os valores de demanda de cloro e formação de THMs justifica e valida o emprego da equação 4 para a previsão da formação de subprodutos da desinfecção, oferecendo uma alternativa para fins de gerenciamento das dosagens de cloro aplicados em processos de tratamento de água.

Os resultados experimentais de formação de THMs em função da demanda de cloro apresentados na Figura

10 indicam uma correlação razoável entre ambas as grandezas, reforçando o conceito de que quanto maiores forem as demandas de cloro observadas, também maiores tenderão a ser a formação de THMs na fase líquida. A equação de regressão linear obtida apresenta um potencial de formação de THMs em torno de 28 µg/L para cada 1 mg Cl₂/L de demanda de cloro observada. Desta forma, a existência de uma relação linear proposta entre os valores de demanda de cloro e formação de THMs justifica e valida o emprego da equação 4 para a previsão da formação de subprodutos da desinfecção, oferecendo uma alternativa para fins de gerenciamento das dosagens de cloro aplicados em processos de tratamento de água.

No entanto, é importante observar que a regressão obtida e apresentada na Figura 10 é válida para as águas brutas empregadas na investigação experimental, não podendo a mesma ser extrapolada para demais águas. Desta forma, recomenda-se que estudos semelhantes sejam conduzidos com águas brutas com diferentes características a fim de que possam ser gerados dados

experimentais que possibilitem validar a relação acima apresentada e expandir os limites de sua aplicação. Embora de forma extremamente simples, estudos semelhantes comprovam a relação entre demanda de cloro e formação de subprodutos da desinfecção e, assim sendo, uma vez conhecida, a mesma pode ser empregada para otimização de processos de tratamento de água a fim de possibilitar a minimização da formação de THMs, seja por meio de redução das dosagens aplicadas de cloro ou pela otimização da remoção de compostos orgânicos precursores de subprodutos da desinfecção (Clark et al, 2001; Boccelli et al, 2003).

Algumas correlações têm sido propostas na literatura para a previsão da formação de THMs em função de parâmetros de qualidade da água e das condições de operação dos processos de cloração no tratamento de água (Harrington et al, 1992; Black et al, 1996). No entanto, as mesmas têm sido caracterizadas por apresentarem elevada complexidade e uma grande quantidade de parâmetros de entrada. Assim sendo, com base nos resultados

experimentais, foram obtidas equações de regressão entre as concentrações de THMs observadas em função dos parâmetros demanda de cloro, concentração de COT e UV-254 nm na fase líquida, estando as mesmas apresentadas nas Figuras 11 e 12.

Observando-se os valores calculados em função dos resultados experimentais, nota-se que as equações de regressão linear múltipla propostas a fim de que seja possível a previsão da formação de THMs em função dos parâmetros demanda de cloro, COT e UV-254 nm para a fase líquida apresentaram altos coeficientes de correlação, sendo estes 0,94 e 0,95 respectivamente para a Figura 11 e 12. Desta forma, de posse de alguns parâmetros de qualidade de água que podem ser obtidos com certa facilidade, torna-se possível estimar a formação de THMs para águas naturais submetidas a processos de cloração de forma relativamente simples, sem que seja necessário o desenvolvimento de complexas equações de regressão que necessitem de elevado número de parâmetros de entrada.

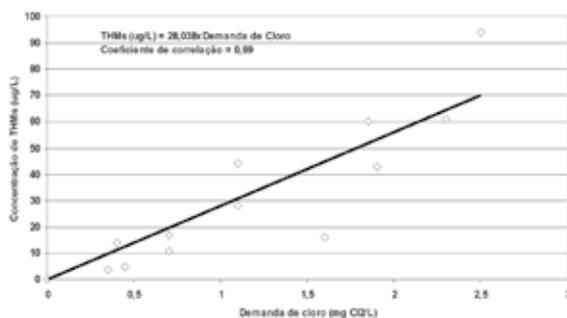


Figura 10 – Formação de THMs para as águas 1, 2 e 3 em função da demanda de cloro na fase líquida

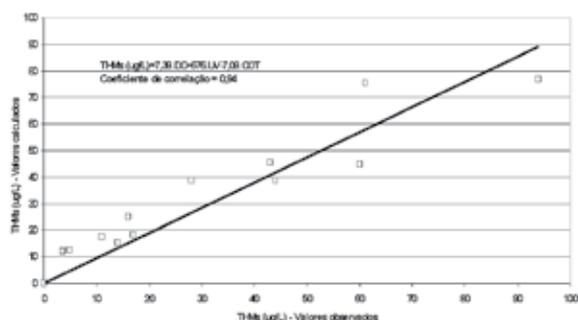


Figura 11 – Formação de THMs para as águas 1, 2 e 3 em função da demanda de cloro na fase líquida, COT e UV-254 nm

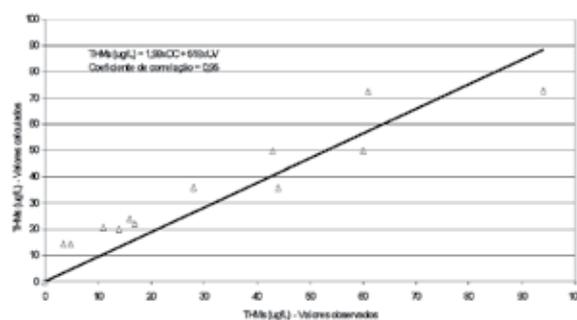


Figura 12 – Formação de THMs para as águas 1, 2 e 3 em função da demanda de cloro na fase líquida e UV-254 nm

THMs = 7,39.DC + 676.UV - 7,09.COT
(Figura 11) (5)

THMs = 1,99.DC + 518.UV
(Figura 12) (6)

THMs = concentração de THMs na fase líquida para 24 horas de tempo de contato ($\mu\text{g/L}$)

DC = demanda de cloro ($\text{mg Cl}_2/\text{L}$)

UV = absorvância em 254 nm da fase líquida (cm^{-1})

Sabe-se, no entanto, que a maior parte das Companhias de Saneamento não possui a sua disposição de equipamentos que permitam a obtenção de valores de concentração de COT para as suas águas brutas e tratadas e, desta forma, como alternativa, procurou-se eliminar esta variável tendo-se considerado tão somente os parâmetros demanda de cloro e UV-254 nm (Figura 12). Uma vez que o parâmetro UV-254 nm é de mais fácil obtenção do que quando comparado com o COT e dado que é possível estabelecer uma correlação entre ambos os parâmetros (Ferreira Filho, 2001), o uso alternativo de equações de regressão linear múltipla explicitada em (5) e (6) revelam-se bastante promissoras como formas de previsão da formação de subprodutos da desinfecção em função dos parâmetros de qualidade da água bruta ou coagulada.

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Com base no exposto, pode concluir-se que:

- Em face dos resultados experimentais e calculados obtidos, o modelo matemático proposto por Boccelli et al (2003) apresentou-se bastante adequado a fim de descrever o comportamento do cloro livre e seu decaimento na fase líquida para diferentes tipos de águas submetidas a diferentes condições de cloração, podendo a mesma ser empregada para fins de modelação matemática de processos de oxidação química e desinfecção.

- Não foram observadas diferenças significativas nos valores de demanda de cloro para as águas bruta e bruta filtrada. Desta forma, tem-se que a demanda de cloro tende a ser mais influenciado pela presença de compostos orgânicos dissolvidos na fase líquida do que na forma particulada.

- O impacto do processo de coagulação na cinética de decaimento do cloro na fase líquida tende a ser maior quanto maior for a sua capacidade de

remoção de compostos orgânicos naturais, isto é, quanto maior for a remoção de COT por processos de coagulação, tanto menores tenderão a ser os valores de demanda de cloro.

- A pré-cloração precedida da etapa de coagulação não permitiu uma redução dos valores de demanda de cloro e, ainda que parte dos CONs tenham sido adsorvidos no hidróxido metálico formado pela adição do coagulante, estes exerceram uma significativa demanda pelo agente oxidante.

- Observou-se a existência de uma relação praticamente linear entre a formação de THMs e valores de demanda de cloro, sendo esta da ordem de 28 $\mu\text{g/L}$ para cada 1 $\text{mg Cl}_2/\text{L}$ de demanda de cloro, o que oferece uma alternativa para fins de gerenciamento das dosagens de cloro aplicados em processos de tratamento de água objetivando a minimização da formação de subprodutos da desinfecção.

- Recomenda-se que estudos semelhantes sejam conduzidos com águas brutas com diferentes características a fim de que possam ser gerados dados experimentais que possibilitem validar o uso das equações 3 e 4 e expandir os limites de sua aplicação.

REFERÊNCIAS

- APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. EUA: 1998.
- BLACK, B.D., HARRINGTON, G.W., SINGER, P.C. *Reducing cancer risks by improving organic carbon removal*. Journal American Water Works Association, pag 40-52, June, 1996.
- BOCCELLI, D.L. et al. *A reactive species model for chlorine decay and THM formation under rechlorination conditions*. Water Research, pag 2654-2666, vol 37, 2003.
- CHADIK, P.A.; AMY, G.L. *Removing trihalomethane precursors from various natural waters by metal coagulants*. Journal American Water Works Association, pag 532-536, October, 1983.
- CHENG, R.C., et al. *Enhanced coagulation: a preliminary evaluation*. Journal of American Water Works Association, pag 91-103, February, 1995.
- CLARK, R.R. et al. *Predicting the formation of chlorinated and brominated by-products*. Journal of Environmental Engineering, pag 493-501, June, 2001
- CROZES, G., WHITE, P., MARSHALL, M. *Enhanced coagulation: its effect on NOM removal and chemical costs*. Journal of American Water Works Association, pag 79-89, January, 1995.
- FERREIRA FILHO, S.S. *Remoção de compostos orgânicos precursores de sub-produtos da desinfecção e seu impacto na formação de trihalometanos em*

águas de abastecimento. Revista Engenharia Sanitária e Ambiental, v.6, n.1 e 2, 2001.

FREDERICO, E.A. et al. *Remoção de compostos orgânicos naturais no processo convencional de tratamento de água: influência do pH e da dosagem de coagulante na eficiência do processo*. In: 20^o CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 1., RIO DE JANEIRO, 1999.

GARZUZI, M.P. et al. *Remoção de compostos orgânicos naturais no processo convencional de tratamento de água: monitoramento da Estação de Tratamento de Água do Alto da Boa Vista (ETA-ABV)*. In: 20^o CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 1., RIO DE JANEIRO, 1999.

HARRINGTON, G.W., CHOWDHURY, Z.K., OWEN, D.M. *Developing a computer model to simulate DPB formation during water treatment*. Journal of American Water Works Association, pag 78-87, November, 1992.

JACANGELO, J.G., et al. *Select processes for removing NOM: an overview*. Journal American Water Works Association, pag 64-77, January, 1995.

KRASNER, S.W., AMY, G. *Jar-test evaluations of enhanced coagulation*. Journal of American Water Works Association, pag 93-107, October, 1995.

MONTGOMERY, J. *Water treatment: principles and design*. New York, John Wiley & Sons, 2^a Edição, 1.948 p., 2005.

SEMMENS, M.J.; FIELD, T.K. *Coagulation: experiences in organic removal*. Journal American Water Works Association, pag 476-483, August, 1980.

Endereço para correspondência:

Sidney Seckler Ferreira Filho
Departamento de Engenharia
Hidráulica e Sanitária
Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo
Av. Prof. Almeida Prado, travessa
2, nº 271
Prédio de Engenharia Civil
Cidade Universitária
05508-900 São Paulo - SP - Brasil
Tel.: (11) 3091-5220
E-mail: ssffilho@usp.br