

DESINFECÇÃO DE EFLUENTE SANITÁRIO POR RADIAÇÃO UV E CLORAÇÃO COM VERIFICAÇÃO DE FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS

Fátima Resende Luiz Fia⁽¹⁾

Engenheira Agrícola. Mestre e Doutora em Engenharia Agrícola (Recursos Hídricos e Ambientais). Professora Associada do Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Lavras - UFLA. Diretora de Gestão da Qualidade e Meio Ambiente da UFLA.

Débora Ester Santos Fialho⁽²⁾

Bióloga. Mestre em Tecnologias e Inovações Ambientais. Operadora de Estação de Tratamento de Água da UFLA.

Isael Aparecido Rosa⁽³⁾

Químico. Doutor em Química. Atualmente é técnico em química da UFLA.

Gabriela de Luzia Barros Mesquita⁽⁴⁾

Engenheira Ambiental Sanitarista.

Luciene Alves Batista Siniscalchi⁽⁵⁾

Bióloga. Doutora em Saneamento. Professora Adjunta do Departamento de Engenharia Ambiental da UFLA.

Endereço⁽¹⁾: Departamento de Engenharia Ambiental – Escola de Engenharia – Universidade Federal de Lavras, Lavras - MG - CEP: 37.200-900 - Brasil - Tel: +55 (35) 3829-1028 - e-mail: fatimarlf@ufla.br.

RESUMO

Este trabalho avaliou a inativação de coliformes totais e termotolerantes de efluente sanitário tratado pela Estação de Tratamento de Efluentes da Universidade Federal de Lavras (ETE/UFLA) utilizando os tratamentos terciários, radiação UV e cloração, bem como a formação de clorofórmio nas amostras cloradas. Em um reator UV, construído em escala de bancada, testou-se cinco tempos de contato (10, 20, 30, 40 e 50 segundos) com a radiação UV e, no clorador, avaliou-se 3 doses de cloro (10,83; 3,66 e 7,11 mg L⁻¹) a fim de conseguir a melhor dose para um residual mínimo de cloro de 0,5 mg L⁻¹. A formação do trihalometano clorofórmio foi avaliada em diferentes concentrações de matéria orgânica (DQO variando entre 50,3 a 310,9 mg L⁻¹) e tempos de contato (de 30 minutos a 24 horas) considerando também a inativação de coliformes. As amostras cloradas foram submetidas a análises de detecção de clorofórmio por Cromatografia Gasosa e Espectrometria de Massas. A maior inativação de Coliformes totais por UV ocorreu em 40 segundos de exposição. Não foi observada formação do trihalometano clorofórmio em nenhuma das condições de cloração avaliadas e acredita-se que a formação de THM tenha sido suprimida durante a cloração devido a concentração significativa de Namoniacal presente no efluente clorado.

PALAVRAS-CHAVE: Tratamento terciário, clorofórmio, inativação de coliformes.

INTRODUÇÃO

O aumento do consumo de água e a crescente demanda por este recurso têm levado ao desenvolvimento de alternativas que disponibilizem água de qualidade para suprir estas necessidades. O reuso de água é uma das alternativas que tem chamado à atenção neste sentido, pois disponibiliza água principalmente para usos menos nobres aumentando assim a disponibilidade das águas de melhor qualidade para as finalidades mais exigentes.

Neste contexto, para garantir a inativação de microrganismos, ampliando as possibilidades de uso da água servida, a cloração com hipoclorito tem se mostrado uma alternativa economicamente viável e eficiente, utilizada em todo o mundo (MEDEIROS; DANIEL, 2016).

A cloração é um processo de desinfecção amplamente conhecido e utilizado no Brasil para tratamento de águas. Os motivos são a ampla atividade antimicrobiana, ação bactericida rápida, facilidade de uso, solubilidade em água, estabilidade relativa, nenhuma toxicidade relativa em baixas concentrações de uso, capacidade de formar residual, sem coloração e baixo custo (RUTALLA; WEBER, 1997).

Apesar dos benefícios, o uso de hipoclorito de sódio ou de cálcio como desinfetante traz alguns inconvenientes, pois se combinado com compostos halogênicos, constituintes dos ácidos húmicos e fúlvicos presentes na matéria orgânica dissolvida no efluente, pode levar a formação de subprodutos da cloração. Dentre estes subprodutos, encontram-se os trihalometanos (THM) (MEDEIROS; DANIEL, 2016).

Os THM são compostos derivados do metano associado com os halogênios bromo, iodo e cloro, de forma independente ou associados, cuja fórmula geral é CHX_3 (BOŽYM; BAZAN; WZOREK, 2018). A reação de formação dos THM ocorre por meio da substituição dos hidrogênios do metano por um, dois ou pela combinação dos três halogênios supracitados formando triclorometano ou clorofórmio ($CHCl_3$), triiodometano (CHI_3), tribromometano ($CHBr_3$) ou ainda a combinação de dois ou três halogênios formando o bromodiodometano ($CHBrCl_2$), dibromoclorometano ($CHBr_2Cl$), dicloroiiodometano ($CHCl_2I$), clorodiiiodometano ($CHClI_2$), dibromoiiodometano ($CHBr_2I$), bromodiiiodometano ($CHBrI_2$) bromocloroiiodometano ($CHClBrI$) (TOMINAGA e MIDIO, 1999; SILVA; MELO, 2015).

O THM mais facilmente detectável é o clorofórmio (MEYER, 1994), além de ser o THM mais encontrado em pesquisas que avaliam a formação de subprodutos da cloração (SILVA; MELO, 2015; BOŽYM; BAZAN; WZOREK, 2018). Na década de 90 o triclorometano foi a substância mais estudada dos THM mostrando ser carcinogênico em estudos realizados com ratos, e que existe uma considerável suspeita de que essa substância também possa causar câncer nos seres humanos (SILVA; MELO 2015). Os THM são potencialmente carcinogênicos e por esta razão, diversos órgãos pelo mundo limitam as quantidades desses compostos em água potável. A Organização Mundial da Saúde recomenda que não se ultrapasse o limite de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ de THMs presentes em água potável. Órgãos internacionais, como a USEPA são ainda mais restritivos e recomendam concentrações ainda menores ($0,08 \text{ mg L}^{-1}$). No Brasil, não há legislação específica para padrão de qualidade da água de reuso, entretanto, em Minas Gerais, a Deliberação Normativa COPAM/CERH nº 01/2008 apresenta, dentre outros, os padrões de lançamento de efluentes e permite que o lançamento de clorofórmio ocorra na concentração de 1 mg L^{-1} (MINAS GERAIS, 2008).

Ao contrário da desinfecção com cloro, a utilização de radiação UV não apresenta formação de subprodutos tóxicos para a saúde.

A exposição à radiação UV resulta em danos a nível genético nos microrganismos. Apesar disso, nota-se que muitos microrganismos têm a capacidade de reparar estes danos induzidos por UV sendo denominado como reativação. Quando as lesões induzidas por UV no DNA podem ser reparadas pela utilização da energia da luz ultravioleta, ocorre o fenômeno da fotorreativação (GUO et al., 2009), que é um inconveniente do uso de desinfecção por UV. Além disso, a eficiência da desinfecção UV também pode ser afetada por matéria sólida suspensa e pela formação de incrustação orgânica nas lâmpadas.

Assim, este trabalho avaliou a inativação de coliformes totais e termotolerantes de efluente sanitário tratado pela Estação de Tratamento de Efluentes da Universidade Federal de Lavras (ETE/UFLA) utilizando os tratamentos terciários, radiação UV e cloração, bem como a formação de clorofórmio nas amostras cloradas.

MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi conduzido em três etapas, sendo que na primeira foram realizados testes de desinfecção utilizando um reator UV em escala de bancada. Na segunda etapa foram realizados ensaios de cloração na ETE/UFLA e na terceira etapa avaliou-se a formação de clorofórmio por meio de ensaios de cloração realizados em laboratório.

Para os ensaios utilizou-se amostras de esgoto sanitário após o tratamento preliminar (gradeamento) e efluente após o tratamento biológico por reator UASB seguido de Filtro Biológico Aerado Submerso (FBAS) da Estação de Tratamento de Esgoto da Universidade Federal de Lavras MG (ETE/UFLA).

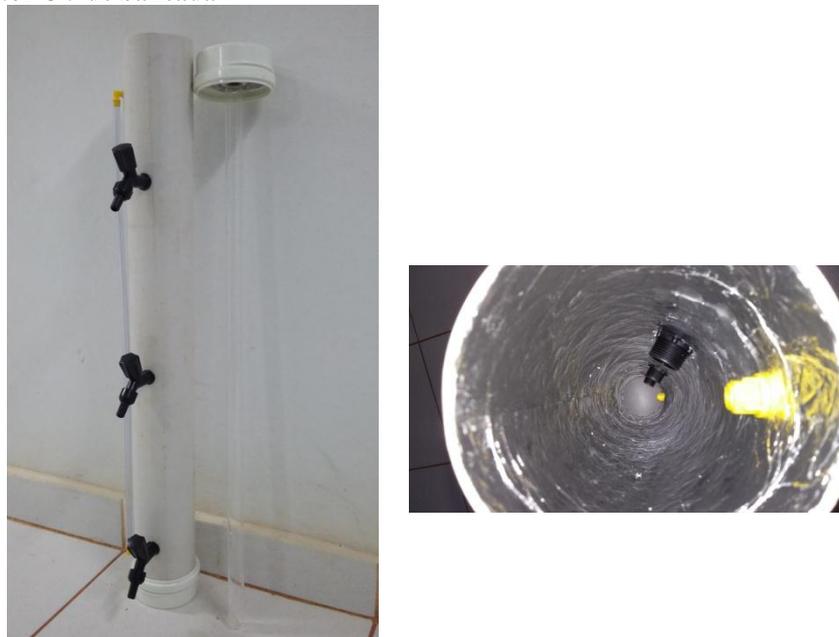
Etapa I - Testes de desinfecção UV em escala de bancada

Pelo fato do sistema UV da ETE/UFLA não estar funcionando no período avaliado, os ensaios de desinfecção

por UV foram realizados em um reator de desinfecção ultravioleta construído com tubo de PVC em escala de bancada, nas dimensões de 100 cm de altura e 10 cm diâmetro e capacidade máxima de 7,8 L (Figura 1). O reator foi revestido internamente com papel alumínio para simular as condições de reflexão presentes no Reator UV da ETE/UFLA que é de aço inox e em sua lateral externa foi instalada uma mangueira de nível transparente que permitisse verificar o volume de efluente adicionado ao reator. Uma lâmpada da marca PHILIPS TUV36T5 HO 4P SE 75 W, idêntica à do reator ETE/UFLA, foi acoplada à tampa do reator de bancada, no interior de um tubo de quartzo que foi submerso ao efluente amostrado. Os ensaios foram realizados com o reator na posição vertical em virtude da necessidade da troca constante do efluente, que foi testado em regime de batelada e pela dificuldade em se encontrar uma forma de vedação na horizontal que não molhasse a extremidade da lâmpada onde se encontravam os plugs elétricos.

Para avaliação, encheu-se o reator UV de bancada com o efluente do FBAS até uma altura de 80 cm e as amostras foram coletadas após o tempo de exposição de 10, 20, 30, 40 e 50 segundos. Com esses valores, simulou-se o aumento em até cinco vezes no tempo de exposição de projeto (10 segundos) visando fornecer informações aos gestores da ETA UFLA quanto a viabilidade de possíveis alterações no TDH dos reatores UV. As amostras foram coletadas na torneira do meio do reator em busca de uma amostra que recebesse maior uniformidade de radiação, e em seguida foram armazenadas em frascos esterilizados de 50 mL e encaminhadas ao Laboratório de Microbiologia do Núcleo de Engenharia Ambiental da UFLA para inoculação imediata nos meios de cultura. Foram realizadas 4 amostragens para os ensaios de desinfecção por UV com a realização de análises de coliformes totais e termotolerantes pelo método de fermentação por tubos múltiplos (NMP) (APHA, 2005).

Figura 1 - Reator UV de bancada



Etapa II - Testes de cloração in situ

Para os testes de cloração, utilizou-se o próprio clorador da ETE/UFLA, não sendo necessário construir um sistema de bancada. Foram realizados três testes de cloração do efluente proveniente do FBAS, por meio do sistema de cloração da ETE/UFLA que é composto por bomba dosadora eletromagnética digital da marca Digital Tekna TPG 600 e tanque de contato com tempo de detenção hidráulica (TDH) de projeto de 30 minutos. Para cada teste, foi utilizada uma condição de cloração buscando um residual mínimo de 0,5 mg L⁻¹ no efluente tratado conforme recomendações da NBR 12209/11 (ABNT, 2011).

O efluente tratado foi clorado nas seguintes concentrações: 10,83; 3,66 e 7,11 mg L⁻¹ de cloro. Estas variações nas concentrações de cloro no efluente ocorreram em função da variação na vazão de efluente que chegava na ETE/UFLA. A bomba dosadora de cloro permaneceu ajustada na mesma vazão durante todos os ensaios de

cloração, entretanto, a vazão de saída do cloro pela mangueira da bomba dosadora foi aferida por meio de cronômetro e proveta e variou de forma que a vazão de cloro em cada teste de cloração fosse de 15,2; 10,8 e 11,5 L h⁻¹, respectivamente. Para determinação da concentração de cloro no efluente tratado em cada teste, utilizou-se a média da vazão diária efluente da estação no dia do ensaio de cloração, a concentração de cloro da solução e a vazão da bomba dosadora de cloro (TABELA 1).

Todas as soluções estoque de cloração foram preparadas a base de hipoclorito de cálcio 65%. A primeira solução estoque foi preparada com 4 kg de hipoclorito de cálcio 65% em um tanque de solução com 500 L de água resultando em uma solução de cloro na concentração de 5,2 g L⁻¹. A segunda e terceira soluções foram preparadas nas mesmas condições, porém utilizando-se 2 kg de hipoclorito de cálcio que resultou em uma solução de cloro na concentração de 2,6 g L⁻¹. Para o preparo da primeira solução de cloro, observou-se que a solução apresentou-se muito saturada, podendo provocar entupimento na tubulação de dosagem de cloro, portanto, para as demais, decidiu-se reduzir a quantidade de cloro utilizada para o preparo da solução.

Para o primeiro e segundo testes de cloração na ETE/UFLA, o tempo de contato avaliado para formação de THM foi de 30 minutos. No terceiro teste de cloração, repetiu-se o procedimento de cloração com as mesmas condições utilizadas no segundo teste, a fim de avaliar os efeitos do tempo de contato mais longo na formação de THM. Para tal, uma amostra de efluente clorado a 7,11 mg L⁻¹ foi levada ao Laboratório de Águas Residuárias (LAR) do Núcleo de Engenharia Ambiental da UFLA e dividida em 6 porções de 200 mL que foram acondicionadas em frasco de winkler, tampadas com rolha de vidro e mantidas no escuro por 1, 5, 9, 13, 17 e 21 horas respectivamente a 20 ± 1 °C. Estas condições foram estabelecidas com a finalidade de garantir a ação ótima do cloro e padronizar a temperatura, já que a exposição à luz favorece o decaimento do cloro (USEPA, 1999).

Tabela 1 - Condições utilizadas nos testes de cloração realizados na ETE/UFLA

Teste de cloração	Vazão média do efluente (m ³ h ⁻¹)	Vazão da bomba dosadora de cloro (L h ⁻¹)	Cloro da solução estoque (g L ⁻¹)	Cloro no efluente tratado (mg L ⁻¹)
1	7,3	15,2	5,2	10,83
2	7,2	10,8	2,6	3,66
3	4,2	11,52	2,6	7,11

Etapa III - Testes de cloração em laboratório

Dois ensaios de cloração foram realizados no LAR a fim de avaliar a formação de THMs variando a concentração de matéria orgânica e empregando os tempos de contato de 6 e 24 horas.

Para o primeiro ensaio, utilizou-se uma amostra de esgoto bruto após tratamento preliminar na ETE/UFLA. Para esta amostra foi realizado teste de demanda de cloro segundo a metodologia de Determinação da Demanda de Cloro (MACEDO, 2003) com a finalidade de conhecer a concentração de cloro no efluente bruto cujo residual obtido fosse o mais próximo de 0,5 mg L⁻¹ e avaliar os efeitos do aumento de matéria orgânica na formação dos THMs. O teste de demanda de cloro mostrou que, a amostra de esgoto bruto clorada a uma concentração de 5,2 mg L⁻¹ resultava em cloro residual total bem próximo a 0,5mg após 30 minutos de tempo de contato, sendo esta eleita a concentração para o teste de THM. Em frascos Winkler, a amostra de esgoto foi então diluída a 75, 50 e 25% a fim de variar a carga orgânica testada e cloradas a uma concentração de 5,2 mg L⁻¹. Os frascos foram tampados com rolha de vidro e mantidos no escuro por 4 horas a 20 ± 1 °C em uma incubadora.

Para o segundo ensaio, aumentou-se a concentração de cloro no efluente tratado avaliado baseando-se em estudos apresentados por Pianowski e Janissek (2003) que detectaram clorofórmio em efluente semelhante ao proveniente da ETE/UFLA. Sendo assim, as amostras do efluente tratado foram cloradas a uma concentração de 7,8 mg L⁻¹ para avaliar o efeito do aumento da dose de cloro na formação de THM. As amostras foram separadas em duas porções, sendo a primeira mantida por 6 h e a segunda por 24h a 20 ± 1 °C.

Após o período de tempo de contato com o cloro, todas as amostras foram transferidas para os frascos com mistura tampão e decolorante para posterior análise de THMs (USEPA, 1995).

Nos testes de cloração, tanto em situ quanto em laboratório, as amostras cloradas foram submetidas à análise de cloro residual pelo método DPD Colorimétrico (APHA, 2005). Uma porção foi acondicionada em frascos com cloreto de amônio (decolorante) mais mistura tampão fosfato sendo refrigerada até o momento da extração.

Para análise de THMs foi realizada a extração líquido-líquido utilizando o solvente orgânico Methyl-t-butyl ether (MTBE) seguida de análise por cromatografia gasosa e espectrometria de massas (GC-MS) segundo metodologia EPA 551.1 (USEPA, 1995) no Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos da UFLA (LGRQ). Para as análises cromatográficas, utilizou-se equipamento de cromatografia gasosa Agilent 7890A, acoplado a um analisador de massas do tipo quadrupolo Agilent 5975C. A coluna utilizada foi a Agilent HP-5MS e o volume de injeção de amostra foi de 1 µL. As configurações do equipamento utilizadas foram as seguintes: Temperatura do injetor a 210°C, razão de split: 4:1, com hélio como gás de arraste, vazão de hélio na coluna de 1,2 mL min⁻¹ (fluxo constante), temperatura do forno de 35°C por 4 min, rampa de 35 até 115°C a uma taxa de aquecimento de 20°C min⁻¹ mantendo 115°C durante 1 min, rampa de 115 até 245°C a uma taxa de aquecimento de 40°C min⁻¹ mantendo 245°C durante 3 min. O tempo total de cada análise foi de 15 minutos e 15 segundos. A temperatura do capilar de transferência foi de 280°C, temperatura da fonte de ionização de 230°C e temperatura do quadrupolo de 150°C. Utilizou-se modo de aquisição Scan (varredura de massa/carga de 35 até 550). O corte de solvente foi em 2 minutos. O tipo de injeção do equipamento é automático e a voltagem de ionização foi de 70 eV.

Nestas etapas, as amostras foram coletadas em garrafas de vidro âmbar de 5 litros e todas as soluções de cloração foram preparadas a partir de Hipoclorito de Cálcio 65%.

As análises de pH, temperatura, turbidez, coliformes (totais e termotolerantes), DQO, Nitrogênio total Kjeldahl (NTK) e Nitrogênio amoniacal (Nam) foram realizadas conforme metodologia Standard Methods (APHA, 2005) para fins de caracterização do efluente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Etapa I - Testes de desinfecção UV em escala de bancada

A densidade média de Coliformes totais (CT) e termotolerantes (CTerm.) no afluente da estação foi de 9×10^6 e $1,14 \times 10^6$ NMP 100 mL⁻¹, respectivamente. Após passar pelos tratamentos biológicos, observou-se uma eficiência de redução de 92 e 98%, respectivamente. Apesar disso, o número de bactérias restantes permaneceu elevado com valores de $6,5 \times 10^5$ NMP 100 mL⁻¹ para CT e $3,1 \times 10^4$ NMP 100 mL⁻¹ para CTerm.

Os resultados da remoção de coliformes totais e termotolerantes por meio dos ensaios UV encontram-se na Tabela 2:

Tabela 2 - Turbidez da amostra sem a exposição (antes da UV) e valores de NMP (média geométrica) por mL de bactérias em cada tempo de exposição à radiação UV

Grupo de bactérias	Turbidez (UNT)	Tempo de exposição à radiação UV (segundos)					
		0	10	20	30	40	50
CT ⁽⁴⁾	$5,34 \pm 1,42^{*b}$	$6,5 \times 10^5$	$4,1 \times 10^5$	$2,8 \times 10^4$	$7,6 \times 10^4$	$1,3 \times 10^4$	$5,9 \times 10^4$
CTerm. ⁽⁴⁾		$3,1 \times 10^4$	$2,6 \times 10^3$	$1,2 \times 10^3$	$8,5 \times 10^2$	1×10^3	$2,0 \times 10^3$

⁽⁴⁾Total de amostras utilizadas para cálculo da média.

^{*b}Média e desvio padrão.

A eficiência de redução de CT variou de 38 a 98% e para CTerm. de 87 a 96% em relação ao tempo 0 de exposição. Para remoção de coliformes termotolerantes, 30 e 40 segundos apresentaram resultados semelhantes de remoção com 96 e 95%, respectivamente, entretanto, para inativação de Coliformes totais, a eficiência de 40 segundos foi superior à de 30 segundos sendo 98 e 88% de remoção, respectivamente.

Observa-se uma reativação de bactérias no tempo de 50 segundos com o aumento de 7% para coliformes totais e 5% de Coliformes termotolerantes em relação ao removido em 40 segundos.

Vale ressaltar a importância do teor de sólidos suspensos totais na água a ser tratada por radiação UV. As partículas podem difundir a luz e reduzir a transmitância UV da água, ou seja, elas protegem as bactérias da radiação UV impedindo sua inativação. A concentração típica de sólidos suspensos em esgotos domésticos comumente encontra-se na faixa de 120 a 360 mg L⁻¹, mas o ideal é que seja menor que 30 mg L⁻¹ (JORDÃO; PESSOA, 2014). Estudos anteriores mostram valores médios de sólidos suspensos encontrados no afluente e efluente da estação ETE/UFLA de 126,74 mg L⁻¹ e 19,73 mg L⁻¹, respectivamente (FIALHO, 2019), evidenciando um afluente com baixa concentração de sólidos suspensos e boa eficiência de remoção após os tratamentos. Além disso, a NBR 12209/2011 recomenda a utilização de desinfecção UV em efluentes de esgoto tratado com concentração de sólidos suspensos totais inferior a 40 mg L⁻¹ (ABNT, 2011).

Em relação à turbidez, a literatura aponta que valores de turbidez até 5 UNT não diminuem a eficiência da inativação de patógenos por radiação UV (OLIVER; COSGROVE, 1975). Os valores médios encontrados no efluente da ETE/UFLA encontravam-se ligeiramente superiores a 5 UNT podendo ser um dos fatores que interferiram na eficiência do sistema em estudo. Vale ressaltar que o filtro de areia da ETE/UFLA encontra-se apenas com seixos, e que com a adequação dos filtros com os materiais filtrantes, poderia haver uma melhora na remoção de sólidos e consequente aumento da qualidade do efluente gerado, influenciando na remoção de bactérias pelo sistema UV da estação. Além disso, a NBR 13969/97 (ABNT, 1997) menciona que filtros de areia geralmente removem de 99% ou mais de coliformes de efluente tratados biologicamente. Tonetti et al. (2005) avaliaram a remoção de Coliformes totais por filtros com diversos comprimentos de leito de areia no tratamento de efluentes e observaram uma redução de 9,6x10⁴ NMP100 mL⁻¹ para 5,4 NMP100 mL⁻¹ na aplicação de 20 L (m²)⁻¹ no filtro com 1 m de areia.

Etapa II - Testes de cloração in situ

As características das amostras obtidas antes e após o primeiro e segundo testes de cloração realizados na ETE/UFLA estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados do primeiro e do segundo testes realizados em efluente clorado a uma concentração de 10,83 mg L⁻¹ e 3,66 mg L⁻¹ de Cl₂, após 30 minutos de tempo de contato

Variáveis	1º Teste (10,83 mg L ⁻¹)		2º Teste (3,66 mg L ⁻¹)	
	Antes	Após	Antes	Após
pH	4,60	5,70	6,70	7,00
Temperatura	23,40	23,20	20,10	20,30
Turbidez (UNT)	1,95	2,41	4,19	7,60
DQO (mg L ⁻¹)	29,09	8,73	54,19	38,71
NTK (mg L ⁻¹)	21,80	18,60	39,66	31,57
Nam. (mg L ⁻¹)	15,31	13,70	33,99	29,14
Cloro residual total	-	0,80	-	0,59
Clorofórmio	-	n.d	-	n.d
¹ Coliformes totais (NMP/100mL) ^{(3)*}	4,9x10 ⁴	0	4,9x10 ⁵	0

¹Para esta variável foi feita média geométrica

n.d = Não detectado pelo método utilizado

Após a cloração das amostras foi possível notar a redução dos valores de NTK, Nam e de DQO no 1º e 2º teste de cloração. A maior redução de DQO no primeiro teste, provavelmente se deve a maior concentração de cloro dosada no efluente tratado. Ambas as doses de cloro utilizadas (10,83 mg L⁻¹ e 3,66 mg L⁻¹) se mostraram eficientes na inativação de 100% dos Coliformes Totais.

Os testes mostraram que concentração de cloro de 3,66 mg L⁻¹ foi suficiente para formação de cloro residual mínima de 0,5 mg L⁻¹ após 30 minutos de tempo de contato. Esta condição foi obtida por meio de uma solução de cloro preparada a uma concentração de 2,6 g L⁻¹ e bomba dosadora de cloro ajustada para clorar o efluente a uma vazão de 10,8 L h⁻¹ em um dia com vazão média efluente na ETE de 7,2 m³ h⁻¹.

A bomba dosadora não sofreu ajuste algum entre os testes de dosagem, entretanto, notou-se uma variação na vazão de aplicação da solução de cloro no efluente tratado. O motivo desta variação é a provável perda ou ganho de carga hidráulica em função do posicionamento e da pulsação da mangueira da bomba dosadora que oscila a cada pulso da bomba.

A amostra clorada no terceiro ensaio de cloração na ETE/UFLA apresentava as seguintes características: pH 7,11; temperatura 21,9°C; turbidez 9,9 UNT; NTK 82,57 mg L⁻¹; e Nam 75,28 mg L⁻¹. As variações de cloro residual obtidas após cada tempo de contato bem como o decaimento da DQO encontram-se na Tabela 4.

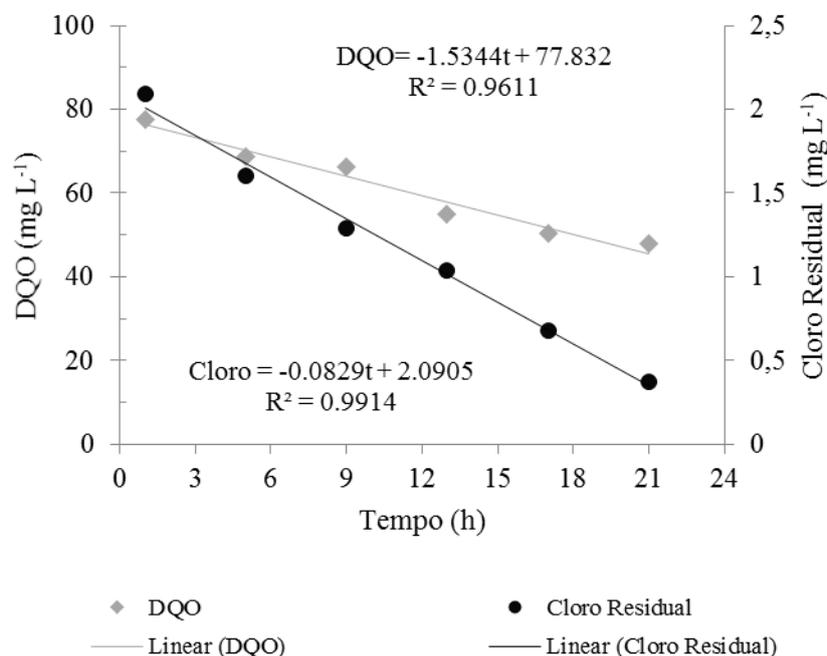
Tabela 4 - Resultados do terceiro ensaio de cloração na ETE/UFLA: Variações de cloro residual e DQO em função do tempo de contato em amostra clorada a uma concentração de 7,11 mg L⁻¹

Tempo de contato	DQO (mg L ⁻¹)	Cloro residual	THM
1	78	2,09	n.d
5	69	1,60	n.d
9	66	1,29	n.d
13	55	1,04	n.d
17	50	0,68	n.d
21	48	0,37	n.d

Por meio da regressão linear realizada com os resultados do 3º ensaio foram obtidas as seguintes equações quanto a DQO e o Cloro residual total, apresentadas na Figura 2.

A análise estatística de regressão apresentou valores superiores a de 0,99 para coeficiente de correlação de Pearson e R-Quadrado, mostrando que há boa correlação positiva entre DQO e o cloro residual em função do tempo e bom ajuste ao modelo estatístico.

Figura 2 - Valores de DQO e Cloro residual total em função do tempo de contato



Após 21 horas de tempo de contato, observou-se redução de 45% no valor de cloro residual. Apesar disso, a dose aplicada manteve um residual superior a $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ até 17 horas de contato. Observou-se também um percentual de 38,2% na redução da DQO após 21 horas de contato.

Ao se comparar os três testes de cloração, observa-se grande variação no cloro residual total, que foi de 0,80, 0,59 e 2,09 no 1º, 2º e 3º testes respectivamente. A diferença ocorreu em virtude da variação da vazão diária de efluente tratado na estação e da carga orgânica do afluente no dia de cada teste.

Foi avaliada a formação de clorofórmio nas amostras dos três testes de cloração, inclusive a cada tempo de contato com o cloro e em nenhuma das amostras foi observada formação de THM.

Etapa III - Testes de cloração em laboratório

Como não foi detectado o clorofórmio no efluente do FBAS clorado na ETE/UFLA (Ensaio realizado na Etapa II), optou-se por realizar a cloração em laboratório para poder avaliar a formação de THM em amostras com concentração de matéria orgânica superior ao encontrado no efluente do FBAS e para isso foi utilizado o esgoto bruto, após passar por tratamento preliminar, diluído em diferentes proporções. Os resultados obtidos no primeiro ensaio de cloração em laboratório do afluente da ETE/UFLA para avaliação da formação de THM em diferentes concentrações de DQO encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados do ensaio para avaliação da formação de THM em diferentes valores de DQO, com tempo de contato de 4 horas e concentração de cloro na amostra de $5,2 \text{ mg L}^{-1}$ (Ensaio I)

Variáveis analisadas (mg L^{-1})	Percentual de efluente na diluição do esgoto			
	100%	75%	50%	25%
Cloro residual	0,47	0,55	0,89	1,28
DQO	310,86	146,29	100,57	50,29
NTK	22,66	-	-	-
Nam.	16,99	12,14	7,28	2,42
Clorofórmio	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

O cloro residual apresentou comportamento condizente com a diluição do efluente, sendo encontradas concentrações maiores onde o efluente estava mais diluído. Os valores de nitrogênio amoniacal encontrados nesta amostra foram menores que os apresentados no esgoto tratado utilizado no ensaio de cloração *in situ* (TABELA 3) evidenciando a grande variabilidade nas características do efluente da ETE/UFLA, entretanto, as amostras não foram coletadas no mesmo dia fato que impede a inferência de alguma relação com a amônia presente no efluente de entrada da ETE com o efluente tratado. Novamente não foi detectada a formação de THM nas condições avaliadas.

Na Tabela 6 são apresentados os resultados das análises realizadas após 24h de tempo de contato em amostras coletadas em dias diferentes e cloradas a uma concentração de $7,8 \text{ mg L}^{-1}$, correspondentes ao Ensaio II.

Tabela 6 - Resultados das análises realizadas após 24h de tempo de contato em amostras coletadas em dias diferentes e cloradas a uma concentração de 7,8 mg L⁻¹ (Resultados do Ensaio II)

Variáveis analisadas (mg L ⁻¹)	Amostra 1		Amostra 2	
	Antes cloração	Após cloração	Antes cloração	Após cloração
pH	6,90	-	6,5	-
Temperatura	23	-	23	-
Turbidez (UNT)	8,29	-	5,50	-
DQO	52,57	45,71	32,00	24,00
NTK	38,85	33,99	29,95	20,37
Nitrogênio amoniacal	37,23	33,99	19,42	18,61
Cloro residual	-	1,70	-	2,44
Clorofórmio	-	n.d.	-	n.d.

Apesar das amostras terem sido cloradas com a mesma concentração de cloro e mesmo tempo de contato, foram observados valores diferentes de cloro residual. Nota-se que a amostra cujo cloro residual total foi menor apresentava maior valor de DQO e NTK. Novamente não foi detectado THM nas amostras avaliadas.

Medeiros e Daniel (2016) realizaram ensaios utilizando concentrações de 5, 10 e 15 mg Cl₂ L⁻¹ e tempos de contato de 1, 5, 10, 15, 20 e 30 minutos para analisar a variação de cloro residual e indicação de cloração a breakpoint. Em situação média de DQO de 130 mg L⁻¹ e dose de 5 mg L⁻¹ de cloro, obteve-se um residual de 1,1 mg Cl₂ L⁻¹.

Kassouf et al. (2018) detectaram a formação de clorofórmio em efluente tratado e com concentração de cloro residual total de 6 mg L⁻¹ a partir de 15 minutos de tempo de contato, entretanto o efluente analisado continha 0,13 mg L⁻¹ de Nitrogênio amoniacal.

Pianowski e Janissek (2003) avaliaram o efluente tratado e clorado de uma ETE em Curitiba com DQO de 138,5 mg L⁻¹ e 59,92 mg L⁻¹ de Nitrogênio amoniacal, clorado com doses de 4 e 8 mg L⁻¹ e detectaram a formação de clorofórmio após 30 minutos na concentração de 16,8 mg L⁻¹ (cloro residual total de 1,0 mg L⁻¹), e 48,8 mg L⁻¹ de clorofórmio (cloro residual total de 6,0 mg L⁻¹), respectivamente. Após 21h de tempo de contato e cloro adicionado nas concentrações de 6 e 10 mg L⁻¹, os valores encontrados de clorofórmio foram de 347,6 e 474,9 mg L⁻¹ com cloro residual total de 4 e 6 mg L⁻¹, respectivamente.

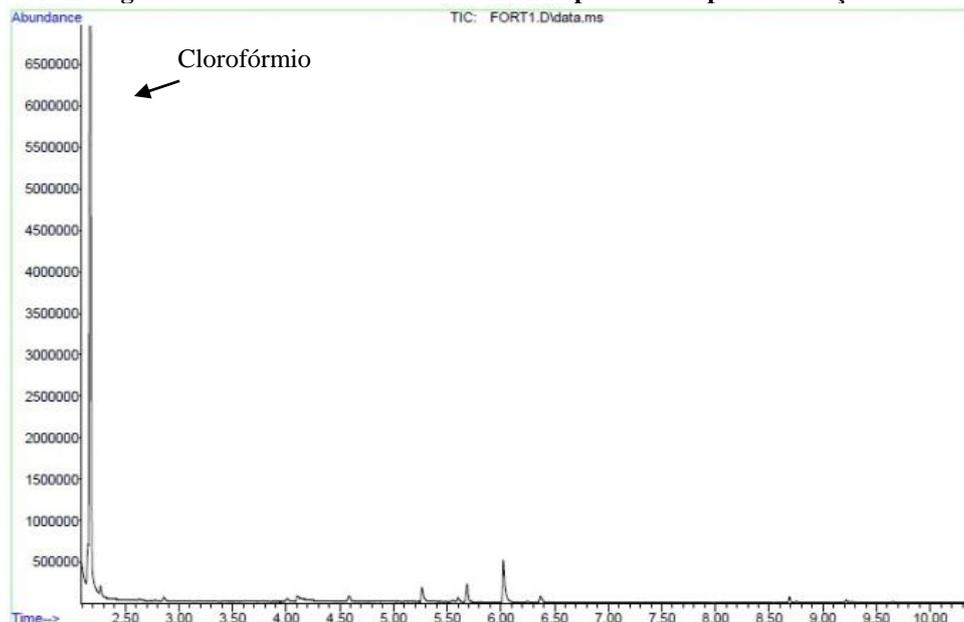
Sum et al. (2009) usaram doses de cloro de 15 e 12 mg L⁻¹ e observou drástica redução na formação de THM com a adição de 5 mg L⁻¹ de amônia.

A maioria dos estudos encontrados na literatura avaliou a formação de THM com concentrações de cloro muito mais altas que as avaliadas neste estudo. Considerando que a intenção inicial da cloração é a inativação de patógenos, e as doses testadas foram eficientes no cumprimento deste requisito, é provável que as baixas concentrações de cloro utilizadas não foram suficientes para formar os THM em até 24h.

Para garantir a eficácia do método de extração e a capacidade de detecção do cromatógrafo sob as condições de ajuste citadas no item Material e Métodos, uma amostra de efluente clorado foi fortificada com 75µL de clorofórmio, conforme metodologia EPA 551.1 (USEPA, 1995).

A análise cromatográfica mostrou no tempo de retenção de 2,175 minutos, um sinal referente ao clorofórmio nesta amostra fortificada conforme observado na Figura 3. Em todas as amostras analisadas, o espectrograma de massas não apresentou um pico com a razão massa carga do clorofórmio em nenhum tempo de retenção.

Figura 3 - Cromatograma da amostra fortificada contendo pico no tempo de retenção do clorofórmio



Os testes de cloração na ETE/UFLA mostram um efluente tratado com valores de DQO reduzidos indicando baixas concentrações de matéria orgânica. Apesar disso, os valores de nitrogênio amoniacal são considerados altos segundo Gonçalves e Souza (1997), principalmente no terceiro teste de cloração onde foram encontrados valores de Nam de $75,28 \text{ mg L}^{-1}$.

Para Von Sperling (1997) as causas de excesso de amônia no efluente de uma ETE podem estar associadas à inibição do crescimento das bactérias nitrificantes pela presença de substâncias tóxicas inibidoras. Considerando que a ETE em estudo recebe efluente proveniente de laboratórios, é possível que alguns resíduos químicos tóxicos às bactérias estejam presentes nesse efluente, interferindo no tratamento. Além disso, a adição de cloro em águas que contenham nitrogênio amoniacal poderá produzir uma série de reações, que dependerão da relação entre o cloro dosado e o nitrogênio amoniacal presente, do pH, da temperatura e do tempo de reação (Neto, 1977).

Meyer (1994) explica que “quando existem, na água, amônia e compostos amoniacais, com a adição de cloro são formados compostos clorados ativos, denominados cloraminas. O cloro sob a forma de ácido hipocloroso combina-se com a amônia presente na água, formando as cloraminas”. Sun et al. (2009) afirmam que a formação de espécies de THM podem inclusive ser suprimida com o aumento na concentração de amônia na cloração de efluentes tratados e o grau de supressão depende da relação Cl_2/N . Para que as cloraminas sejam formadas, o cloro é consumido pelo nitrogênio amoniacal até que não haja mais amônia disponível. Dessa forma, os valores encontrados de nitrogênio amoniacal após a cloração, provavelmente encontrava-se na forma de cloraminas, não levando a formação de THM, como constatado no presente trabalho.

De acordo com Hua e Yeats (2009), a formação de cloraminas ocorre predominantemente quando há menos de 5 mg de cloro por mg de nitrogênio. Em todas as situações testadas, esta condição foi atendida, fortalecendo a teoria da formação das cloraminas no efluente da ETE/UFLA. Assim, o cloro presente provavelmente foi completamente consumido e o residual estava sob a forma de cloro residual combinado (cloramina), justificando assim a ausência na formação de triclorometano nos tempos avaliados.

Durante os eventos de cloração na ETE/UFLA, observou-se que o efluente é ligeiramente ácido (Tabela 2) sendo encontrado um valor de pH mais ácido no primeiro ensaio de cloração (pH 4,6). Segundo Neto (1977), em condições de pH 6,0, temperatura aproximada de 20°C e na presença de amônia no efluente, forma-se predominantemente o HOCl e a forma conjugada de cloro será a dicloramina.

Dentre as cloraminas, apenas a monocloramina e a dicloramina possuem poder de desinfecção, mas ainda assim as dicloraminas têm maior efeito bactericida do que as monocloraminas (MEYER, 1994). Este fato explica a inativação de 100% dos coliformes totais após todos os eventos de cloração.

Além disso, a reatividade do cloro combinado é muito mais fraca e mais lenta que a do cloro livre precisando de mais tempo de reação com a matéria orgânica dissolvida para a formação de THMs (SUN et al., 2009).

Um método de cloração utilizado que possibilita reduzir a formação dos THMs é a amoniocloração, que corresponde à adição de amônia e do derivado clorado ao efluente, formando as cloraminas ou cloro residual combinado que levam a menor formação desses compostos (BRASIL, 2007). Por conter amônia, o efluente da ETE/UFLA reagiu como se a amoniocloração tivesse sido aplicada.

Diante do exposto, vale ressaltar que a UFLA possui um efluente sanitário diferenciado em relação aos efluentes domésticos comuns. Devido ao ambiente universitário e de pesquisa, ela possui dezenas de laboratórios, e ainda que haja um plano eficiente de coleta e tratamento de resíduos químicos de laboratório, não é possível garantir que nenhum resíduo tóxico chegue a ETE, fazendo com que a matriz do efluente seja ainda mais complexa.

Ressalta-se que a formação de THMs depende da interação química com compostos orgânicos presentes no efluente e que a presença de substâncias químicas complexas pode interferir nessas interações podendo inclusive inibir a formação de THMs em até 24h.

Além disso, o efluente da UFLA apresenta valores consideráveis de nitrogênio orgânico e amoniacal, evidenciando deficiências na nitrificação do sistema de tratamento. A amônia atua competindo com a matéria orgânica impedindo ou retardando a formação de THM em baixas concentrações de cloro. O fato do pH do efluente da ETE/UFLA ter se apresentado mais ácido, provavelmente pode ter favorecido a formação de cloraminas com poder desinfetante.

Todos esses fatores reunidos levaram a inativação de coliformes totais mesmo com concentrações de cloro abaixo do usualmente relatado na literatura para desinfecção de efluentes sanitários.

A ETE/UFLA conta com sistema duplo de desinfecção por cloro e UV e ainda que o TDH do sistema UV não possibilite uma remoção de coliformes eficiente, por encontrar-se disposta logo após o sistema de cloração, pode exercer papel fundamental na redução da formação de THM já que a radiação UV é capaz de oxidar THMs (BLATCHLEY et al., 1996). Esta pode ser uma estratégia para reduzir as concentrações de THM possivelmente formados em situações em que o efluente não apresentar valores altos para nitrogênio amoniacal.

CONCLUSÕES

Os testes de inativação de coliformes por radiação UV mostraram que 10 segundos não forneceu resultado expressivo na inativação de Coliformes totais e termotolerantes. Em 40 segundos observou-se melhor resultado na inativação de Coliformes totais, entretanto, em 30 segundos houve a melhor inativação de coliformes termotolerantes produzindo um efluente que não interfere na qualidade de corpos hídricos de classe 2.

Os testes de cloração mostraram que com uma concentração de cloro no efluente de $3,66 \text{ mg L}^{-1}$ foi possível obter um efluente com cloro residual próximo a $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ após 30 minutos de tempo, com 100% de inativação de coliformes e sem formação de THM em 24h de tempo de contato.

Os ensaios de cloração em laboratório serviram para indicar que, mesmo com algumas variações na concentração de cloro e matéria orgânica, foi possível obter bons resultados de cloração com pequenas concentrações de cloro no efluente tratado.

Neste trabalho, não foi detectada a formação de THM em até 24h de tempo de contato com o cloro e acredita-se que a formação de THM tenha sido suprimida durante a cloração devido a concentração significativa de

Namoniacoal no efluente clorado. Neste caso, o cloro foi consumido pelo nitrogênio amoniacoal resultando na formação de cloraminas e não de clorofórmio, como esperado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 13969/97: Tanques sépticos - Unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos - Projeto, construção e operação*: Rio de Janeiro, p. 60, 1997.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 12209/11: Elaboração de projetos hidráulico-sanitários de estações de tratamento de esgotos sanitários*: Rio de Janeiro, p. 53, 2011.
3. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION/AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION/WATER ENVIRONMENT FEDERATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th, Washington DC, USA, 2005.
4. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th, Washington: APHA, 1998.
5. BLATCHLEY, E. R.; BASTIAN K. C.; DUGGIRALA, R. K.; ALLEMAN, J. E. Ultraviolet irradiation and chlorination/dechlorination for municipal wastewater disinfection: assessment of performance limitations. *Water Environment Research*, v. 68, n. 2, p. 194-204, 1996.
6. BRASIL. Fundação Nacional de Saúde. Potenciais fatores de risco à saúde decorrentes da presença de subprodutos de cloração na água utilizada para consumo humano. - Brasília: *Funasa*, 2007. 126 p.: il.
7. BOŻYM, M.; BAZAN, I. K.; WZOREK, M. Analyzing THM Concentrations in Selected Indoor Swimming Pool Waters in the Opole Region. *Pol. J. Environmental Study*, v. 27, n. 3, p.1001-1008, 2018.
8. FIALHO, D. E. S. Identificação e remoção de perturbadores endócrinos, fármacos e cafeína em estação de tratamento de efluentes da Universidade Federal de Lavras. Lavras, 2019. Dissertação de mestrado – Programa de Pós-Graduação em Tecnologias e Inovações Ambientais. Universidade Federal de Lavras, 2019, 98p.
9. GONÇALVES, F. B., SOUZA, A. P. *Disposição oceânica de esgotos sanitários: história e prática*. Rio de Janeiro: ABES, 1 ed. 1997.
10. GUO, M.; HU, G.; BOLTON, J. R.; EL-DIN, M. G. Comparison of low- and medium-pressure ultraviolet lamps: Photoreactivation of *Escherichia coli* and total coliforms in secondary effluents of municipal wastewater treatment plants. *Water Research*, v. 43, n. 3, p. 815-821, 2009.
11. HUA, G; YEATS, S. Control of Trihalomethanes in Wastewater Treatment. *Florida Water Resources Conference*. April, 2009.
12. JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. *Tratamento de esgotos domésticos*. 7. ed. Rio de Janeiro, RJ: ABES, 2014. vixx 1087 p.
13. KASSOUF, H.; CUNNINGHAM, J.; MULFORD, L.; IRANIPOUR, G. Chlorine Demand and Trihalomethane Formation during Chlorination of Wastewater in Hillsborough County, Florida: Effects of Temperature and Chlorine Dose. *J. Environ. Eng.*, 2018, v.144, n.8, 8 p., 2018.
14. MACEDO, J. A. B. *Métodos Laboratoriais de Análises Físico-Químicas e Microbiológicas*: 2ª ed. Belo Horizonte - MG: CRQ, 2003, 450p.

15. MEDEIROS, R. C.; DANIEL, L. A. Cloração de esgoto sanitário: variação de cloro residual e o uso de parâmetros facilmente mensuráveis na indicação de breakpoint. *DAE*, n. 206, p. 87-98, 2017.
16. MEYER, S.T. O Uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. *Caderno de Saúde Pública*, v. 10, n.1, p. 99-110, 1994.
17. MINAS GERAIS. Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG N.º 1, de 05 de maio de 2008. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Executivo, Belo Horizonte, 2008.
18. NADDEO, V.; LANDI, M.; BELGIORNO, V.; NAPOLI, R. M. A. Wastewater disinfection by combination of ultrasound and ultraviolet irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, n. 2-3, p. 925-929, 2009.
19. NETTO, J. M. A. Critérios de Desinfecção de Água Utilizando o Cloro. Tecnologia de Tratamento de Água para Países em Desenvolvimento. *CEPIS*, Lima, 14 p., 1977.
20. OLIVER, B. G.; COSGROVE, E. G. The disinfection of sewage treatment plant effluents using ultraviolet light. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 53, p. 170-174, 1975.
21. PIANOWSKI, E. H.; JANISSEK P. R. Desinfecção de efluentes sanitários com uso de cloro: avaliação da formação de trihalometanos. *Sanare*, v.20, n.20, p.6-17, 2003.
22. RUTALA, W. A.; WEBER, D. J. Uses of Inorganic Hypochlorite (Bleach) in Health-Care Facilities. *Clinical Microbiology Reviews*, Oct. 1997, p. 597-610.
23. SILVA, B. H. L.; MELO, M. A. B. Trihalometanos em água potável e riscos de câncer: simulação usando potencial de interação e transformações de bäcklund. *Química Nova*, v.38, n. 3, p.309-315, 2015.
24. SUN, Ying-Xue; WU, Qian-Yuan; HU, Hong-Ying; TIAN, Jie. Effect of ammonia on the formation of THMs and HAAs in secondary effluent chlorination. *Chemosphere*, V. 76 (5), 631-637, 2009.
25. TOMINAGA, M. Y; MIDIO, A. F. Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada. *Revista de Saúde Pública*, 33 (4), p. 413-21, 1999.
26. TONETTI, A. L.; FILHO, B. C.; STEFANUTTI, R.; FIGUEIREDO, R. F.; SÃO PEDRO, C. C. O. Remoção de matéria orgânica, coliformes totais e nitrificação no tratamento de esgotos domésticos por filtros de areia. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.10, n.3, p.209-218, 2005.
27. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY- USEPA. Combined Sewer Overflow. Technology Fact Sheet. Chlorine Disinfection. EPA 832-F-99-034. Cincinnati,OH. 1999.
28. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY- USEPA. Method 551.1. Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection. Ohio, USA, Set, 1995.
29. VALCKE, M.; KRISHNAN, K. Evaluation of the impact of the exposure route on the human kinetic adjustment factor. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, v.59, p.258-269, 2011.
30. VON SPERLING, M. *Lodos ativados- Princípios do tratamento biológico de águas residuárias*. Belo Horizonte, UFMG. 416 p. 1997.