

APLICAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO COMO PRÉ-OXIDANTE EM SISTEMAS DE TRATAMENTO DE ÁGUA PARA MINIMIZAÇÃO DA FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS HALOGENADOS

Maria Letícia de Abreu Faria Rocha⁽¹⁾

Engenheira Química, Analista de Saneamento da Divisão de Tratamento Norte - Companhia Espírito Santense de Saneamento - CESAN.

Maria de Fátima Dutra Melo⁽²⁾

Técnica em Meio Ambiente, Monitora de Estação de Tratamento de Água da Divisão de Tratamento Norte - Companhia Espírito Santense de Saneamento - CESAN.

Amâncio Mattiello⁽³⁾

Técnico em Saneamento, Monitor de Estação de Tratamento de Água da Divisão de Tratamento Norte - Companhia Espírito Santense de Saneamento - CESAN.

Roni Ivon Pereira de Sousa⁽⁴⁾

Operador de Estação de Tratamento de Água da Divisão de Tratamento Norte - Companhia Espírito Santense de Saneamento - CESAN.

André Luiz de Oliveira Lima⁽⁵⁾

Engenheiro Químico, chefe da Divisão de Tratamento Norte - Companhia Espírito Santense de Saneamento - CESAN.

Endereço⁽¹⁾: Av. Guarapari, 444 - Bairro Santa Luzia - Serra - Espírito Santo - CEP: 29162-702 - Brasil - Tel: +55 (27) 2127-5416 - e-mail: leticia.abreu@cesan.com.br.

RESUMO

A etapa de pré-oxidação é comumente adotada em Estações de Tratamento de Água (ETA) com a finalidade de remover cor, oxidar matéria orgânica e metais, melhorando a eficiência da coagulação. O cloro, por ser um oxidante comumente utilizado nas ETAs para proporcionar a desinfecção é o mais usual também na pré-oxidação, contribuindo para a formação de subprodutos orgânicos halogenados. A aplicação de peróxido de hidrogênio como pré-oxidante foi implementada em uma ETA em substituição à pré-cloração, visando a redução da formação de subprodutos da desinfecção. Testes em escala de bancada e em escala real foram realizados, bem como a avaliação da complexidade de aplicação e o custo de implantação em escala real. Os resultados obtidos respaldaram a aplicação do produto em outras ETAs.

PALAVRAS-CHAVE: peróxido de hidrogênio, pré-oxidação, tratamento de água.

INTRODUÇÃO

O Sistema de Abastecimento de Água (SAA) Reis Magos iniciou sua operação em junho/2018 visando abastecer parte do município de Serra (Espírito Santo). Foi implementada a integração entre as áreas de abastecimento da ETA Carapina e da ETA Reis Magos, de maneira a minimizar impactos no abastecimento do município de Serra e na capital Vitória em momentos de escassez ou de elevada turbidez no rio Santa Maria da Vitória.

O Rio Reis Magos é formado pelo encontro dos rios Timbui e Fundão em uma região de baixada, na divisa dos municípios Serra e Fundão, no Espírito Santo (figura 1). Em seu baixo curso, o Reis Magos atravessa uma planície inundável, marcada por brejos e várzeas que se alagam em períodos de chuva intensa, com solos moles e de origem orgânica.

Analisando a área do entorno da captação da ETA Reis Magos, observa-se que ela está localizada nessa área de baixada, que é inundada nos períodos chuvosos (figuras 2 e 3). Naturalmente a água bruta apresenta-se com cor mais elevada, baixa turbidez e metais (Ferro, Manganês) devido a presença de compostos orgânicos naturais originados da decomposição da matéria orgânica, além da presença de macrófitas e de íons metálicos dissolvidos.

Após períodos de chuva, devido ao escoamento das áreas alagadas, observa-se uma elevação na cor da água bruta enquanto a turbidez se mantém baixa, condição que dificulta a formação de flocos com peso suficiente para realizar uma boa decantação, podendo chegar a inviabilizar a operação do sistema.

Figura 1 – Bacia dos rios Fundão, Timbuí e Reis Magos

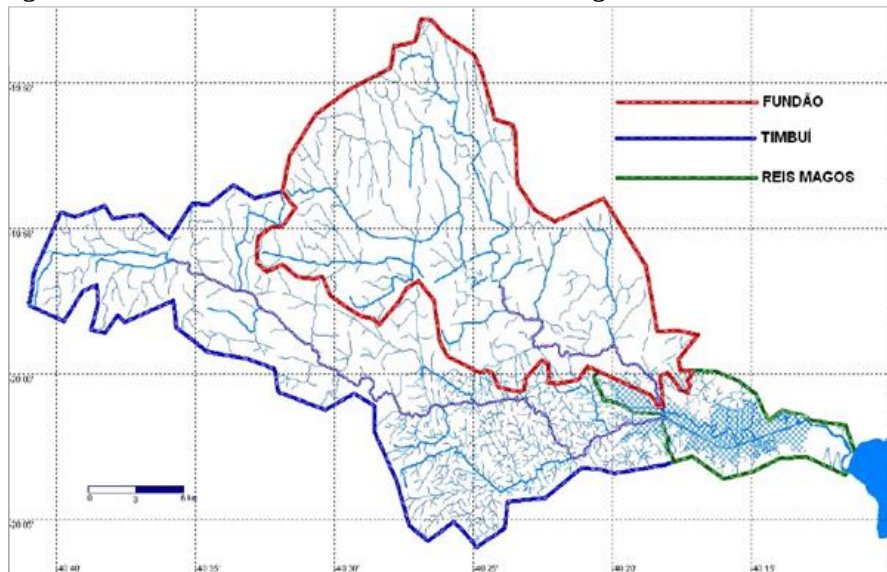


Figura 2 – Área do entorno da captação e da ETA Reis Magos



Figura 3 - Captação da ETA Reis Magos em período seco e chuvoso



Devido às características físico-químicas da água bruta foi necessário realizar a pré-oxidação da água para melhorar a eficiência da coagulação. Inicialmente utilizou-se o cloro como oxidante devido sua facilidade de uso, pois já era utilizado na desinfecção com cloro. Porém, a reação do cloro com a matéria orgânica levou à formação trihalometanos (THM) e ácidos haloacéticos (AHA). Esses subprodutos da desinfecção são considerados prejudiciais à saúde, pois alguns estudos associaram a mortalidade por câncer com a presença desses compostos em água potável.

Quando o histórico de resultados de AHC e THM indicou que os padrões desses parâmetros estavam sendo ultrapassados, ações de curto, médio e longo prazo foram planejadas, como a redução da dosagem de cloro na pré-oxidação, monitoramento da pré-cloração, treinamento de equipe para controle dos resultados, busca de novos produtos químicos utilizados como pré-oxidantes e aplicação em escala real do produto escolhido.

OBJETIVO(S)

Reduzir a formação de THM e o AHA na água tratada da ETA Reis Magos para atender aos padrões da legislação sanitária, através da substituição do cloro dosado na pré-oxidação por peróxido de hidrogênio.

METODOLOGIA UTILIZADA

Foram implementadas ações de curto, médio e longo prazo a serem implantadas para promover a redução da formação dos subprodutos da desinfecção.

- Ações de curto prazo: redução da dosagem de cloro na pré-oxidação, monitoramento do residual de cloro na etapa da coagulação, treinamento de equipe para melhorar o controle dos resultados e para que fosse entendida claramente a necessidade de redução da dosagem de cloro na pré-oxidação bem como o acompanhamento sistemático do residual.
- Ações de médio prazo: busca de novos produtos químicos utilizados como pré-oxidantes para teste em bancada. A premissa era que os produtos fossem de fácil aplicação e controle em escala real. Foram escolhidos dois produtos para teste: permanganato de potássio e peróxido de hidrogênio.
- Ação de longo prazo: aplicar em escala real o produto escolhido no teste de bancada.

O canal de captação da ETA é aberto e possui 500 m de extensão, que garante um excelente tempo de contato para reação do peróxido. Adutora de água bruta (DN 800 mm) possui 200 m de extensão. A ETA Reis Magos é uma ETA convencional compostas por dois módulos de tratamento idênticos de 250 L/s. O residual de

peróxido de hidrogênio foi medido na saída dos decantadores utilizando a fita Quantofix. A ETA possui um reservatório de 5.000 m³ onde foi coletada a água tratada para análise de THM e AHC (figuras 2 e 4). A adutora de água tratada (DN 700 mm), possui 14 Km de extensão e conduz a água para os bairros da sede do município de Serra, onde amostras também foram coletadas para análise de subprodutos da desinfecção.



Figura 4 - Vista aérea do canal de captação da ETA Reis Magos

É preciso salientar que a substituição de um produto químico em uma estação de tratamento de água não é uma solução rápida, pois exige testes em escala de bancada e em planta, avaliação de custo da aplicação do produto e da implantação da infraestrutura necessária para sua aplicação, treinamento dos operadores, escolha do melhor ponto de aplicação, implantação de metodologia para análise do residual do produto aplicado e a avaliação dos resultados esperados.

Os testes em bancada iniciaram em 2019, mas como os resultados não foram conclusivos, foram implementadas melhorias no processo de dosagem utilizando bomba dosadora próximo à sala de operação da ETA, facilitando o ajuste da dosagem pelo operador através do sistema supervisório da ETA. A partir de abril de 2020 foi reiniciado o teste na planta e estabelecidos dois possíveis pontos de aplicação. Verificou-se uma melhora nos resultados de THM e AHC que confirmaram possibilidade de aplicação em escala real, estendendo a possibilidade de uso do peróxido de hidrogênio para outras ETAs da CESAN.

Os resultados corroboraram para licitação visando aquisição da infraestrutura e do produto químico peróxido de hidrogênio, prevendo quantidade suficiente para que fosse iniciada em 2021 a dosagem do produto nas ETAs Carapina, Santa Maria e continuidade da aplicação em Reis Magos (figuras 5 a 8).

Figura 5 – Estrutura de dosagem implantada para realização do teste na ETA



Figura 6 - Definição do ponto de dosagem na ETA Reis Magos (canal de captação)



Figura 7 - Instalação de tanque de produto e sala de dosagem na ETA Carapina



Figura 8 - Instalação de tanque de produto e bacia de contenção na ETA Santa Maria



RESULTADOS OBTIDOS

- Resultados do testes em bancada:

Foram realizados ensaios de jar-test no dia 09/05/2019. Os dados de qualidade da água bruta utilizada estão na tabela 1 abaixo.

Tabela 1 - Caracterização da água bruta

Amostra	Cor (Pt/Co)	Turbidez (NTU)	pH
Água bruta	37,6	11,6	6,78

Para a realização dos testes, foram utilizadas soluções de:

- Peróxido de hidrogênio a 1000 mg/L (preparado a partir de uma solução comercial de 50% de H₂O₂;
- Policloreto de Alumínio a 1%;
- Solução de leite de cal.

Para a determinação do peróxido de hidrogênio residual, a leitura quantitativa foi realizada no colorímetro DR 809 da marca HACH na curva instalada utilizando o reagente ALLPER como indicador do peróxido de hidrogênio no programa de número 101.

Nos ensaios de 1 a 3 foi aplicado o peróxido de hidrogênio na pré-oxidação, com tempo de contato 60 minutos e não foi adicionado cloro ao final do tratamento. Nos ensaios de 4 a 6 foi aplicado o peróxido de hidrogênio na pré-oxidação, com 30 minutos de contato e após foi realizado o tratamento convencional adotado pela ETA Reis Magos. Ao final do tratamento, foi adicionado cloro (2,21 mg/L), simulando a pós cloração. Ao final dos ensaios, as amostras foram coletadas para determinação da formação dos subprodutos AHA e THM. Para efeito comparativo, amostra da saída da ETA também foi coletada para análise dos subprodutos da desinfecção. Os resultados dos ensaios estão dispostos na tabela 02.

Tabela 2 – Ensaios de bancada com dosagem de peróxido de hidrogênio na pré-oxidação com e sem pós cloração

Ensaio	H ₂ O ₂ (mg/L)	Tempo contato (min)	PAC (mg/L)	Cor (Pt/Co)	Turb (NTU)	H ₂ O ₂ residual após decantar (mg/L)	Mn total (mg/L)	Fe total (mg/L)	AHA (mg/L) *	THM (µg/L) **
1	1.0		13	25.1	9.06	0.67	< 0.05	< 0.1	< 10	< 2
2	1.5		13	17.6	3.70	1.03	< 0.05	0.1	< 10	2.87
3	2.0		13	17.7	5.40	1.15	-	-	-	-
4	1.0		13	18.0	3.83	0.82	< 0.05	0.1	< 10	< 2
5	1.5		13	16.1	3.43	1.21	< 0.05	0.1	< 10	2.64
6	2.0		13	15.0	2.44	1.28	< 0.05	< 0.1	< 10	< 2
Água saída ETA***	-	-	13	1,0	0,38	-	< 0,05	< 0,1	31	101

* limite da legislação (Portaria GM/MS N° 888, de 4 de maio de 2021): 0,08 mg/L

** limite da legislação (Portaria GM/MS N° 888, de 4 de maio de 2021): 100 µg/L

*** cloro residual da amostra: 2,28 mg/L

- Resultados em escala real:

A partir dos resultados de bancada foram calculados os custos para aquisição do produto e montado o sistema de dosagem conforme apresentado nas figuras 5 e 6.

O tempo de contato mínimo entre peróxido e água recomendado pelo fabricante do produto é de 30 minutos. A partir dessa informação foi calculado o tempo de contato considerando a dosagem em dois pontos de aplicação do produto e medição do residual do peróxido na saída dos decantadores da ETA: um ponto mais distante, no canal de captação, usado no período seco e um ponto mais próximo da ETA, no poço de sucção das bombas, para ser usado nos momentos de cheia (ver figura 3).

Os custos do quantitativo necessário para promover a oxidação desejada em escala real foi calculado e comparado com o custo do cloro aplicado, conforme tabela 3.

Tabela 3 – Custo comparativo entre cloro gás e peróxido de hidrogênio 50% na pré-oxidação da ETA Reis Magos - 2019

Dados avaliados	Peróxido	Cloro gás
Vazão tratamento (L/s)	400	400
Dosagem H ₂ O ₂ (mg/L)	1,00	1,25
Conc. solução dosada (%)	50	100
Consumo solução (mL/min)	48,0	30,0
Consumo solução (L/dia)	69	43
Consumo H ₂ O ₂ (Kg/dia)	35	43
Consumo (Kg/mês)	1.037	1.296
Custo (R\$/mês)	3.877,63	6.220,80
Consumo (Kg/ano)	12.442	15.552
Custo (R\$/ano)	46.532,00	74.650
Custo do produto (R\$/kg) - ano 2019	3,74	4,8

A tabela 4 abaixo apresenta os resultados medidos durante o teste em escala real da aplicação de peróxido de hidrogênio na água bruta captada na ETA Reis Magos.

Tabela 4 – Resultados de AHA e THM durante o período de teste em escala real

Componente	Bairro	DATA	AHA mg/L	THM mg/L	Dosando Peróxido (S ou N)	Observações
ETA	Zona Rural	25/05/2020	0,03	0,076	N	Paralisação da dosagem entre 22 e 27/05 para solução de problemas
Rede de Distribuição	Potiri	25/05/2020	0,04	0,114	N	Paralisação da dosagem entre 22 e 27/05 para solução de problemas
ETA	Zona Rural	08/06/2020	0,03	0,073	S	
Rede de Distribuição	Potiri	08/06/2020	0,04	0,080	S	

Rede de Distribuição	Nova Carapina II	15/06/2020	0,05	0,081	S	
ETA	Zona Rural	17/06/2020	0,03	0,051	S	
ETA	Zona Rural	22/06/2020	0,05	0,137	N	Paralisação da dosagem entre 21 e 22/06 para solução de problemas
Rede de Distribuição	Potiri	22/06/2020	0,03	0,037	N	Paralisação da dosagem entre 21 e 22/06 para solução de problemas
Rede de Distribuição	Nova Carapina II	30/06/2020	0,039	0,143	S	
ETA	Zona Rural	30/06/2020	0,031	0,096	S	
Rede de Distribuição	Potiri	14/07/2020	0,033	0,068	S	
ETA	Zona Rural	14/07/2020	0,032	0,040	S	
ETA	Zona Rural	20/10/2020	0,012	0,043	S	
Rede de Distribuição	Potiri	20/10/2020	0,013	0,054	S	

Com os resultados positivos alcançados no teste em escala real a aplicação do produto foi mantida. Nas figuras 9 e 10 abaixo, os gráficos demonstram os resultados alcançados até o período de novembro de 2021.

Figura 9 – Resultados de média móvel de AHA na água tratada da ETA Reis Magos - 03/18 a 11/21

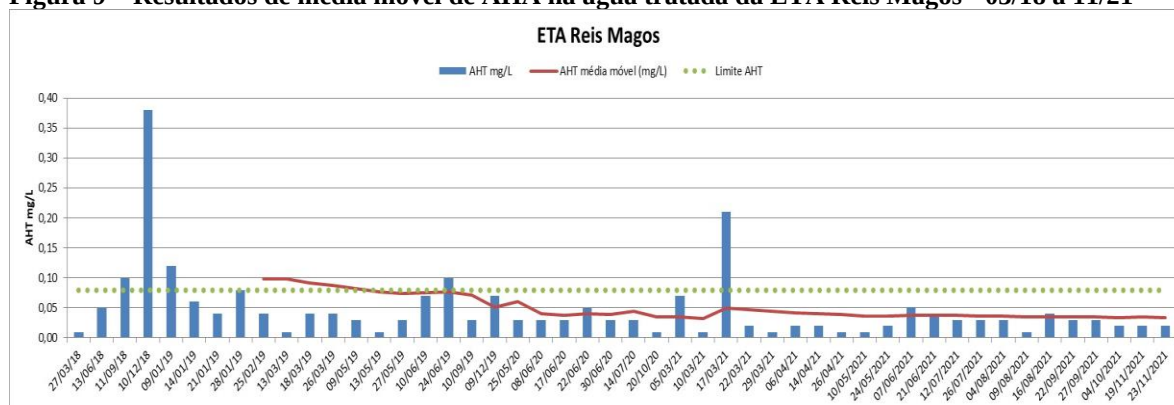
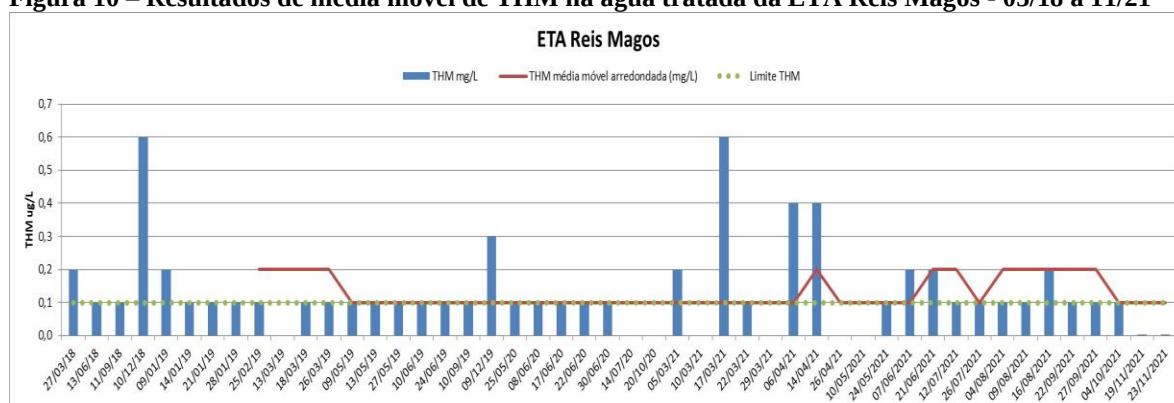


Figura 10 – Resultados de média móvel de THM na água tratada da ETA Reis Magos - 03/18 a 11/21



ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Como pode ser observado nos resultados apresentados, foram alcançados efeitos positivos com a aplicação do peróxido em substituição do cloro na pré-oxidação. Os resultados do monitoramento dos subprodutos da desinfecção não apontaram a formação destes compostos em quantidades significativas.

Objetivando complementar esclarecimentos sobre o THM e sobre o AHA, é importante informar que durante o processo de revisão da Portaria de Potabilidade da água foram realizados estudos para o Ministério da Saúde sobre desinfetantes e produtos secundários da desinfecção que subsidiaram a manutenção dos VMPs de THM e AHA do Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5 de 28 de setembro de 2017, para elaboração da Portaria GM/MS Nº 888, de 4 de maio de 2021.

Os cálculos realizados para chegar ao VMP levaram em conta: o consumo médio diário de 4 litros de água por dia durante toda vida (70 anos); o nível mínimo de exposição associado ao efeito adverso observado (LOAEL); um fator de incerteza como margem de segurança no valor de 2.100; a dose abaixo da qual as pessoas poderiam estar expostas sem que ocorram danos à saúde (IDT); o peso corpóreo médio de 60 kg; a viabilidade de atendimento ao padrão nas ETAs; a eficácia da desinfecção e o pouco impacto sobre os riscos à saúde.

Este cálculo da Portaria tem um caráter preventivo, pois permite que sejam tomadas providências para resolução do problema antes que de fato haja risco concreto para a população. Pois com este cálculo, o risco de uma pessoa nestas condições contraírem alguma doença decorrente desta substância é de 10^{-5} , ou seja: 0,00001.

Considerando o caráter preventivo da legislação sanitária no estabelecimento dos VMPs, podemos ter segurança que a ocorrência de algumas amostras fora do padrão não trará comprometimento à saúde da população devido ao pouquíssimo tempo de exposição. Por outro lado, o desabastecimento pode causar mais danos à saúde, prejudicando a manutenção da higiene básica da população.

Ressalta-se que o quantitativo de anomalias registrado no SAA é pequeno em relação ao número de análises realizadas. Não obstante, é feito acompanhamento sistemático dos resultados para identificação das anomalias que são tratadas para garantir que a água oferecida à população esteja potável e para assegurar a manutenção desta condição.

Por isto é importante que as amostras fora do padrão observadas sejam avaliadas conforme recomenda o artigo 40 da Portaria GM/MS Nº 888, de 4 de maio de 2021: “O cumprimento do padrão de potabilidade de subprodutos da desinfecção deve ser verificado com base na média móvel dos resultados...nos últimos doze meses.”. O inciso 5 do artigo 44 da mesma Portaria reforça a importância de não avaliar os resultados pontualmente, mas no contexto do histórico dos dados: “Na verificação do atendimento ao padrão de potabilidade ... eventuais ocorrências de resultados acima do VMP deve ser analisada em conjunto com o histórico do controle de qualidade da água.”. Sendo assim, não há que se falar em anomalias pontuais, mas sim deve-se avaliar a média móvel frente ao VMP estabelecido.

É importante dizer que quando o controle da qualidade detecta alguma anomalia, ou seja, quando as amostras coletadas na rede de distribuição apresentam resultados fora dos limites estabelecidos pela Portaria GM/MS Nº 888, de 4 de maio de 2021, ações corretivas como vistoria no local e descarga na rede são tomadas e novas amostras são coletadas e analisadas até que a qualidade da água seja restabelecida. Caso a anomalia seja reincidente, um processo de investigação é iniciado para avaliar e tratar as causas.

CONCLUSÕES/RECOMENDAÇÕES

O peróxido de hidrogênio se mostrou eficiente como pré-oxidante quando aplicado em sistema de tratamento de água que possua tempo de contato suficiente para promover as reações de oxidação.

A aplicação do produto é simples e sua homogeneização se dá facilmente, podendo ser usado tal e qual sem a realização de diluições.

Os resultados obtidos corroboraram a licitação para aquisição de peróxido hidrogênio prevendo quantidade suficiente para realizar a dosagem em outras ETAs da CESAN.

Recomenda-se uma nova etapa de testes com a avaliação de outros produtos que possam ser utilizados como pré-oxidantes tal como dióxido de cloro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRASIL. PORTARIA GM/MS Nº 888, DE 4 DE MAIO DE 2021 - Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; FILHO, P. L. C. *Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água*. São Carlos, RiMa, 2002.

Pré-Oxidação na Água Utilizada na ETA Reis Magos Utilizando Peróxido de Hidrogênio - Relatório de teste elaborado pelas empresas Peróxidos do Brasil, Cesan e Sumatex Produtos Químicos, maio 2019.