

I-143 - AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO CLORO GERADO A PARTIR DE SAL NAS ETAPAS DE PRÉ E PÓS-CLORAÇÃO DA ÁGUA DO RIO PIRACICABA

Angela Di Bernardo Dantas⁽¹⁾

Engenheira Civil com Mestrado, Doutorado e Pós-doutorado em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Professora da Universidade de Ribeirão Preto - UNAERP. Diretora da Hidrosan.

Luiz Di Bernardo

Professor Titular aposentado do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Diretor da Hidrosan.

Paulo Eduardo Nogueira Voltan

Engenheiro Civil com Mestrado e Doutorado em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Gerente de Projetos da Hidrosan.

Mirian Harumi Koyama

Engenheira Ambiental pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Engenheira da Hidrosan.

Endereço⁽¹⁾: Av. São Carlos, 2205 salas 106/107 - Centro - São Carlos - SP - CEP: 13560-900 - Brasil - Tel: (16) 3371-3466 - e-mail: angela@hidrosanengenharia.com.br

RESUMO

Muitos mananciais tiveram sua qualidade significativamente piorada ao longo dos últimos anos, consequência da escassez hídrica e do lançamento de efluentes domésticos e industriais, passando a apresentar elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal, de carbono orgânico total, de metais e de organismos patogênicos. Uma das alternativas para a remoção de amônia em água é a cloração ao "break point". Em função dos riscos associados ao uso do cloro gás em ETAs localizadas em áreas urbanas, muitas ETAs no Brasil tem optado pelo uso do processo eletroquímico para a geração do hipoclorito de sódio "in situ" a partir de cloreto de sal. O presente trabalho consistiu na execução de ensaios de tratabilidade com a água bruta do rio Piracicaba para avaliação da eficiência do cloro do gerador HIDROGERON nas etapas de pré e pós-cloração na remoção de nitrogênio amoniacal e comparação com o hipoclorito de sódio líquido comercial. Os resultados obtidos mostraram que com o emprego do cloro do gerador HIDROGERON houve redução das demandas de cloro da ordem de 18% na etapa de pré-oxidação e de 30% na etapa de pós-cloração, indicando que este sistema, além de eliminar os riscos da instalação de cloro gás, pode reduzir a dosagem de cloro necessária, com conseqüente redução dos custos operacionais

PALAVRAS-CHAVE: Nitrogênio amoniacal, amônia, cloração ao "break point", cloro do gerador HIDROGERON, hipoclorito de sódio.

INTRODUÇÃO

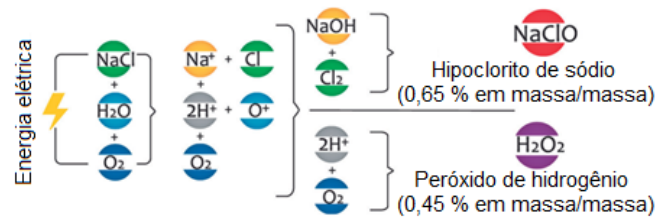
O cloro utilizado nas Estações de Tratamento de Água (ETAs) age como desinfetante, inativando os microrganismos patogênicos, e como oxidante de compostos orgânicos e inorgânicos, além de ocasionar reações químicas com as impurezas presentes na água. No processo de desinfecção, o cloro apresenta designações de acordo com suas variações:

- Cloro residual livre: cloro residual presente na água na forma de ácido hipocloroso (HClO) e de íon hipoclorito (ClO⁻);
- Cloro residual combinado ou cloro combinado: teor de cloro residual na forma de cloraminas presentes na água;
- Demanda de cloro: diferença entre a dosagem de cloro aplicada (dosagem) e a de cloro residual disponível (livre e combinado) em um período de tempo específico.

Em águas contendo impurezas, como amônia e matéria orgânica, o cloro realiza reações secundárias com estas impurezas levando à formação de cloretos inativos e cloraminas orgânicas ou inorgânicas. As cloraminas orgânicas, produto da reação entre cloro livre e amônia de origem orgânica, apresentam baixo poder de desinfecção. A formação das cloraminas é governada pelo pH da água, pela relação cloro/amônia e pelo tempo de contato. Dentre as cloraminas formadas (monocloramina, dicloramina e tricloramina), a dicloramina apresenta maior potencial para desinfecção, entretanto sua formação ocasiona sabor e odor à água, para dosagens de cloro inferiores à do "break-point". A dosagem ao "break point" representa o ponto no qual a dosagem de cloro aplicada realizou a oxidação total da amônia disponível na água, sendo que após este ponto a dosagem de cloro aplicada corresponde à concentração de cloro residual livre.

Muitos mananciais tiveram sua qualidade significativamente piorada ao longo dos últimos anos, consequência da escassez hídrica e lançamento de efluentes domésticos e industriais, passando a apresentar elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal, de carbono orgânico total, de metais e de organismos patogênicos, configurando uma condição de reuso indireto preocupante, em função dos riscos sanitários envolvidos no tratamento de águas desta natureza em ETAs de ciclo completo. Uma das alternativas para a remoção de amônia em água contaminadas é a cloração ao "break point". Di Bernardo et al. (2015) investigaram a pré-oxidação com cloro e dióxido de cloro, associados ou não, visando à obtenção das dosagens mínimas de cloro para destruição total das cloraminas (dosagens ao "break point") na água do rio Piracicaba. A pré-oxidação com dióxido de cloro antecedendo à aplicação do cloro mostrou-se vantajosa, pois houve redução de 18% da dosagem de cloro necessária para a condição de "break point". Os autores recomendaram a investigação da viabilidade do emprego de outras técnicas para remoção do nitrogênio amoniacal ou do cloro combinado (zeólitas, resinas de troca iônica, membranas filtrantes e/ou carvão ativado), visto que mesmo com a aplicação do dióxido de cloro, a dosagem de cloro (na forma de hipoclorito de sódio comercial líquido) resultou elevada, da ordem de 100 mg Cl₂/L, muito acima da capacidade de dosagem dos sistemas de cloro existentes em ETAs.

Em função dos riscos associados ao uso do cloro gás em ETAs localizadas em áreas urbanas (CETESB, 2011), uma alternativa é a geração do hipoclorito de sódio nas ETAs a partir de sal. Há centenas de ETAs no Brasil que utilizam o processo eletroquímico em equipamentos similares aos mostrados na Figura 1, para gerar o hipoclorito de sódio *in situ* a partir da salmoura com cloreto de sódio (sal comum). Observe-se que, além do hipoclorito de sódio, também é formado o peróxido de hidrogênio na produção, de sorte que a solução final resulta em um oxidante mais poderoso que a solução de hipoclorito de sódio comercial, comumente adquirida de fornecedores no Brasil. A salmoura é preparada com concentração máxima possível – no ponto de saturação para a temperatura usual da água no local, a qual é feita de forma contínua e automatizada em um saturador, tanque no qual o sal é adicionado, formando uma coluna, pela qual a água abrandada trespassa, produzindo a solução saturada. A água utilizada deve ser abrandada para evitar a eletrodeposição dos sais de cálcio e magnésio nos eletrodos. Posteriormente, a salmoura é diluída para resultar concentração da ordem de 3,0% (massa/massa), sendo então injetada continuamente na célula eletrolítica. A solução produzida é armazenada em tanques especiais, para atendimento por um tempo mínimo de 24 h.



a) Esquema do processo de produção



b) dois geradores de produção 150 kg/h de solução



c) Dosagem a vácuo com válvula pilotada 4 - 20 mA



d) Gerador de pequena capacidade



e) Gerador de 100 kg/h



f) Analisadores do gerador cloro - 100 kg/d

Figura 1: Gerador de hipoclorito de sódio a partir de sal da HIDROGERON (Di Bernardo et al., 2017)

No contexto apresentado, o presente trabalho consistiu na execução de ensaios de tratabilidade com a água bruta do rio Piracicaba para avaliação da eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal do cloro do gerador HIDROGERON nas etapas de pré e pós-cloração e comparação com o hipoclorito de sódio líquido comercial.

MATERIAIS E MÉTODOS

COLETA E CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRA DE ÁGUA BRUTA PARA O ESTUDO

A amostra de água de estudo (1000 L) foi coletada no rio Piracicaba em outubro de 2014. Nesta ocasião, a vazão do rio Piracicaba atingiu valores próximos a 8 m³/s, muito abaixo da faixa observada em anos anteriores, de 30 a 60 m³/s. A amostra foi caracterizada e os valores comparados aos permitidos para rios Classe 2 - CONAMA 357.

PRODUTOS QUÍMICOS

- Hipoclorito de Sódio Comercial: amostra do produto comercial líquido, 12% NaClO; solução preparada com concentração de cloro livre em torno de 1,2 g Cl₂ /L;
- Cloro do gerador HIDROGERON: solução de hipoclorito de sódio produzida no gerador com concentração de cloro livre em torno de 6,5 g/L Cl₂;
- PAC: amostra do produto comercial líquido com 10,2% Al₂O₃, produzido pela Bauminas; solução preparada com concentração de 20 g/L;

- Cal: amostra do produto comercial sólido; suspensão de cal preparada com concentração aproximada de 10 g/L.

EQUIPAMENTOS E PARÂMETROS ANALISADOS NOS ENSAIOS

Na Tabela 1 são apresentados os principais parâmetros avaliados nos ensaios, seus métodos de medição e limites de detecção.

Tabela 1: Parâmetros físico-químicos, equipamentos, métodos de medição e limites de detecção

Parâmetro/Equipamento	Unidade	Método	Limite de detecção (LDM)
pH/ pHmetro (potenciômetro), modelo 230 - marca Orion	-	Potenciométrico	0,01
Turbidez/ Turbidímetro, modelo 2100P, marca Hach	uT	Nefelométrico	0,01
Cor aparente/ Espectrofotômetro de leitura direta, modelo DR/2000, marca Hach	uH	Espectrofotométrico	1
Nitrogênio Amoniacal/ Espectrofotômetro de leitura direta, modelo DR/2000, marca Hach	mg N-NH ₃ /L	Destilação prévia Espectrofotométrico com reagente de Nessler	0,001
Cloro livre/ Espectrofotômetro de leitura direta, modelo DR/2000, marca Hach	mg Cl ₂ /L	Espectrofotométrico *	0,1
Cloro total/ Espectrofotômetro de leitura direta, modelos DR/2000, marca Hach	mg Cl ₂ /L	Espectrofotométrico *	0,1

* Segundo APHA (2005) – *Standard Methods*.

ENSAIOS DE BANCADA

Ensaio 1: Determinação das demandas de cloro na pré-cloração

Foram realizados ensaios de bancada de pré-cloração com hipoclorito de sódio comercial líquido e cloro do gerador HIDROGERON separadamente, utilizando-se uma mesa agitadora com frascos de 500 mL. Foi fixado o tempo de contato e variada a dosagem de cada oxidante, até se obter a condição de "break point".

- Equipamento: mesa agitadora;
- Oxidante: hipoclorito de sódio comercial líquido e cloro do gerador HIDROGERON;
- Tempo de contato: 15 min;
- Parâmetros: cloro total, cloro livre e nitrogênio amoniacal.

Ensaio 2: Definição das condições de coagulação e produção de água filtrada

Foram realizados ensaios de coagulação, floculação e sedimentação em jarreste, variando-se as dosagens de PAC e de cal para ajuste do pH de coagulação, para a definição das condições de coagulação e posterior produção de água filtrada para a realização dos ensaios de pós-cloração.

- Equipamento: jarreste;
- Coagulante: PAC (dosagens referentes ao produto comercial líquido);
- Alcalinizante: Cal;
- Mistura rápida: $G_{mr} = 300 \text{ s}^{-1}$ e $T_{mr} = 10 \text{ s}$;
- Floculação: $G_f = 25 \text{ s}^{-1}$ e $T_f = 16 \text{ min}$;
- Sedimentação: $V_{s1} = 3,0 \text{ cm/min}$, $V_{s2} = 1,5 \text{ cm/min}$;
- Parâmetros: Amostra de água coagulada: pH de coagulação; amostra de água decantada: turbidez e cor aparente.

Definidas as dosagens dos produtos químicos (coagulante e alcalizante), foram feitos ensaios de coagulação, floculação, sedimentação e filtração em FLAs (filtros de laboratório de areia com areia com grãos entre 0,30 e

0,59 mm; taxa de filtração de 60 m/d), para a produção de 30 L de água filtrada e realização dos ensaios de determinação das demandas de cloro na pós-cloração.

Ensaio 3: Determinação das demandas de cloro na pós-cloração

Foram realizados ensaios de bancada de pós-cloração com hipoclorito de sódio comercial líquido e cloro do gerador HIDROGERON separadamente, utilizando-se uma mesa agitadora com frascos de 500 mL. Foi fixado o tempo de contato e variada a dosagem de cada oxidante, até se obter a condição de "break point".

- Equipamento: mesa agitadora;
- Oxidante: hipoclorito de sódio comercial líquido e cloro do gerador HIDROGERON;
- Tempo de contato: 30 min;
- Parâmetros: cloro total, cloro livre e nitrogênio amoniacal.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DE ÁGUA BRUTA

Na Tabela 2 é apresentada a caracterização físico-química da água bruta do rio Piracicaba, com destaque para alguns parâmetros que evidenciam o elevado nível de contaminação deste manancial.

Tabela 2: Parâmetros Caracterização físico-química da água bruta do rio Piracicaba

Parâmetro	Unidade	Resultados
pH	adimensional	7,52
Cor aparente	uH	239
Cor verdadeira	uH	111
Turbidez	uT	19,2
Condutividade Elétrica	µS/cm	566
Dureza Total	mg/L CaCO ₃	87
Alcalinidade Bicarbonato	mg/L CaCO ₃	218
Nitrogênio Amoniacal	mg/L N-NH ₃	8,5
Oxigênio Consumido	mg/L O ₂	17,6
Fósforo	mg/L P	0,50
Absorbância em 254nm	cm ⁻¹	0,4058
Sólidos Totais	mg/L	873
Sólidos Suspensos Totais	mg/L	20
Sólidos Dissolvidos Totais	mg/L	853
DQO	mg/L O ₂	62
DBO 5 dias a 20°C	mg/L O ₂	17
COT	mg/L C	16,85
Alumínio	mg/L Al	0,02
Ferro	mg/L Fe	0,92
Manganês	mg/L Mn	0,18
Coliformes Totais	NMP/100mL	4,0 x10 ⁴
Coliformes Termotolerantes (E. coli)	NMP/100mL	1,3 x10 ³

De modo geral, os valores encontrados são típicos de mananciais que recebem efluentes domésticos e industriais não tratados. Além da elevada concentração de nitrogênio amoniacal, a elevada concentração de outros parâmetros apresentados, principalmente de COT e de metais pesados, acarreta em maiores demandas de cloro para a oxidação total desses compostos, aumentando a dosagem de cloro necessária ao "break point".

DEMANDAS DE CLORO NA PRÉ-CLORAÇÃO E NA PÓS-CLORAÇÃO

Nas Figuras 2 e 5 são apresentados os resultados dos ensaios de pré-cloração da água bruta do rio Piracicaba com cloro HIDROGERON, e nas Figuras 4 e 5 os resultados com o hipoclorito de sódio comercial.

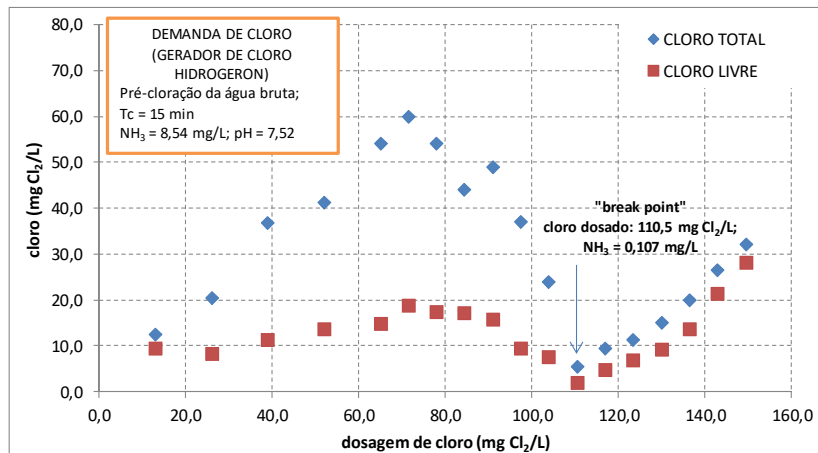


Figura 2: Resultados do ensaio de demanda de cloro (cloro do gerador **HIDROGERON**) na etapa de pré-cloração da água bruta - Curvas de cloro total e de cloro livre

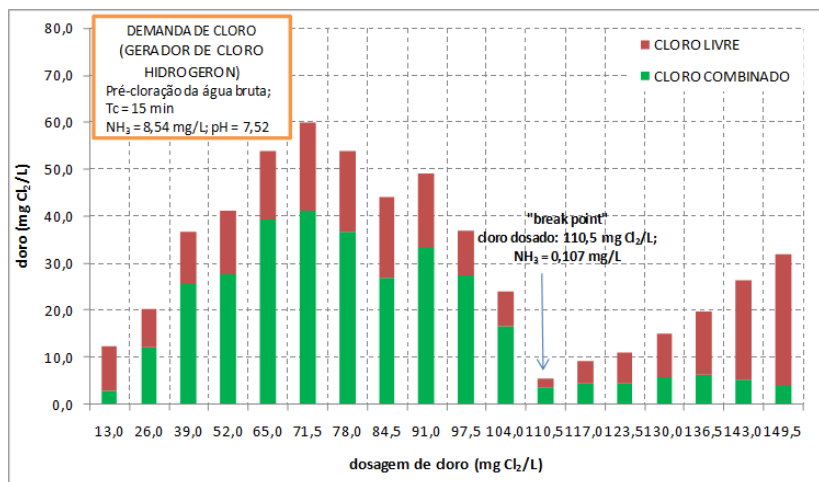


Figura 2: Resultados do ensaio de demanda de cloro (Hipoclorito de Sódio líquido comercial) na etapa de pré-cloração da água bruta - Curvas de cloro combinado e de cloro livre

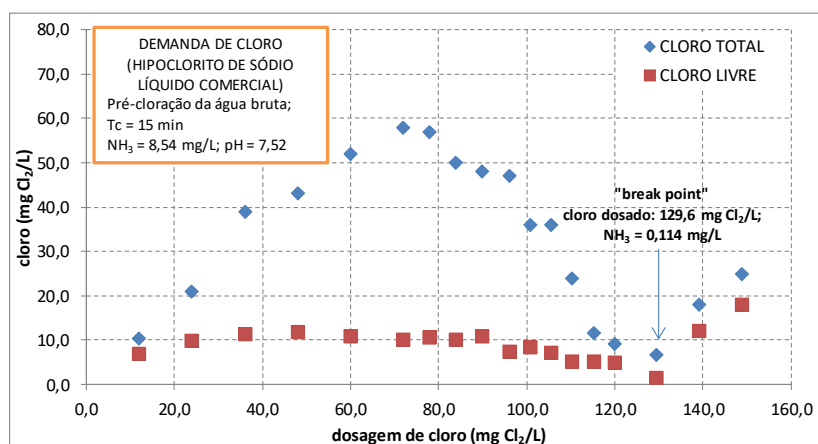


Figura 3: Resultados do ensaio de demanda de cloro (Hipoclorito de Sódio líquido comercial) na etapa de pré-cloração da água bruta - Curvas de cloro total e de cloro livre

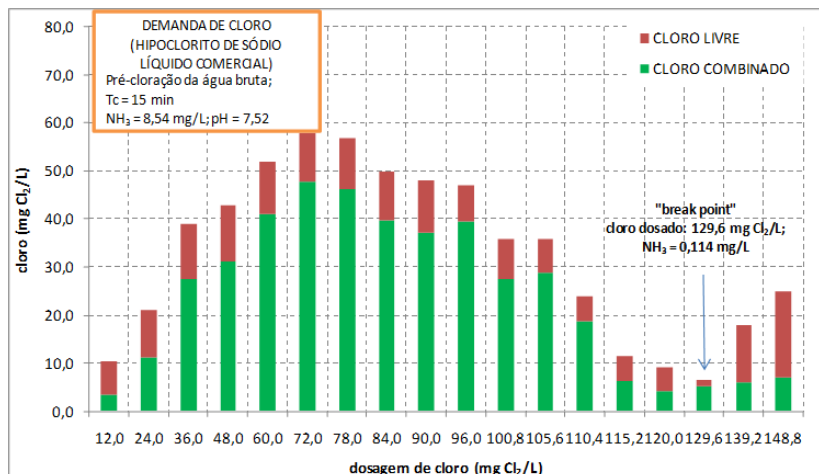


Figura 4: Resultados do ensaio de demanda de cloro (Hipoclorito de Sódio líquido comercial) na etapa de pré-cloração da água bruta - Curvas de cloro combinado e de cloro livre

A dosagem de cloro do gerador de cloro HIDROGERON necessária para atingir a condição de "break point", com oxidação quase que total do cloro combinado e consequente eliminação do nitrogênio amoniacal (residual de 0,107 mg NH₃/L) foi de 110,5 mg Cl₂/L.

A dosagem de cloro na forma de hipoclorito de sódio líquido comercial (expressa em mg Cl₂/L) necessária para atingir a condição de "break point", com oxidação quase total do cloro combinado e, consequente eliminação do nitrogênio amoniacal (residual de 0,114 mg NH₃/L) foi de 129,6 mg Cl₂/L.

CONDIÇÃO DE COAGULAÇÃO

Com base no diagrama de coagulação construído e apresentado na Figura 5, foi selecionada a dosagem de PAC de 360 mg/L (dosagem referente ao produto comercial líquido) e pH de coagulação de 6,88 (sem adição de cal), com a qual foi produzida água com turbidez decantada inferior a 5 uT para a velocidade de sedimentação de 1,5 cm/min, e água filtrada com turbidez inferior a 0,5 uT.

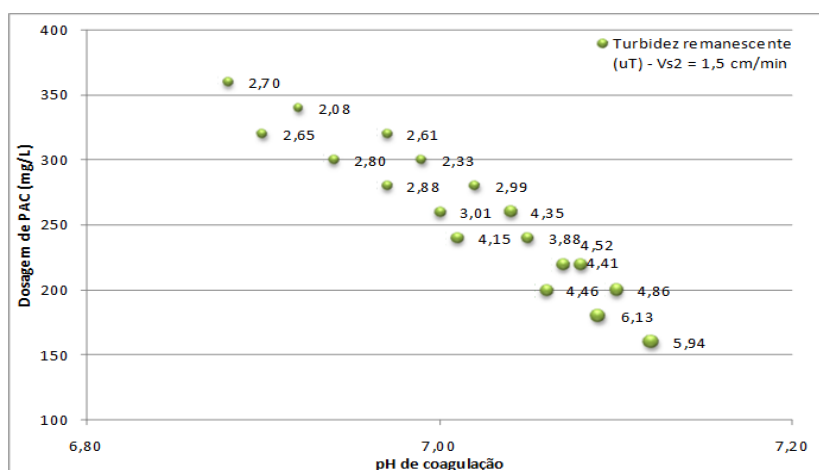


Figura 5: Resultados do ensaio para definição das condições de coagulação - Turbidez remanescente da água decantada em função da dosagem de PAC e do pH de coagulação para a velocidade de sedimentação de 1,5 cm/min

Nas Figuras 6 a 9 são apresentados os resultados dos ensaios de pós-cloração da água filtrada produzida após coagulação com PAC, floculação, sedimentação e filtração em FLAs.

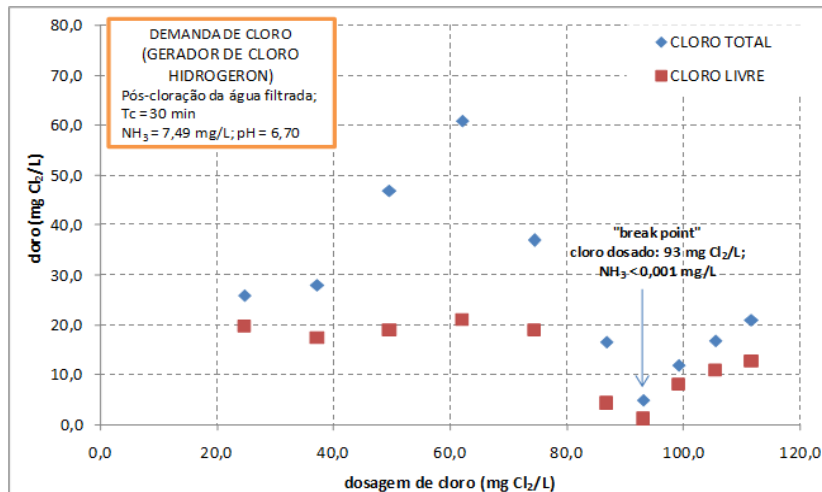


Figura 6: Resultados do ensaio de demanda de cloro (cloro do gerador HIDROGERON) na etapa de pós-cloração da água bruta - Curvas de cloro total e de cloro livre

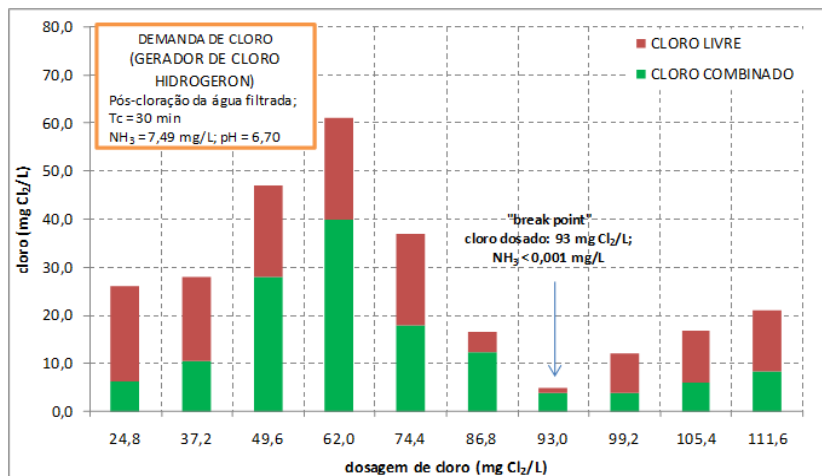


Figura 7: Resultados do ensaio de demanda de cloro (cloro do gerador HIDROGERON) na etapa de pós-cloração da água bruta - Curvas de cloro combinado e de cloro livre

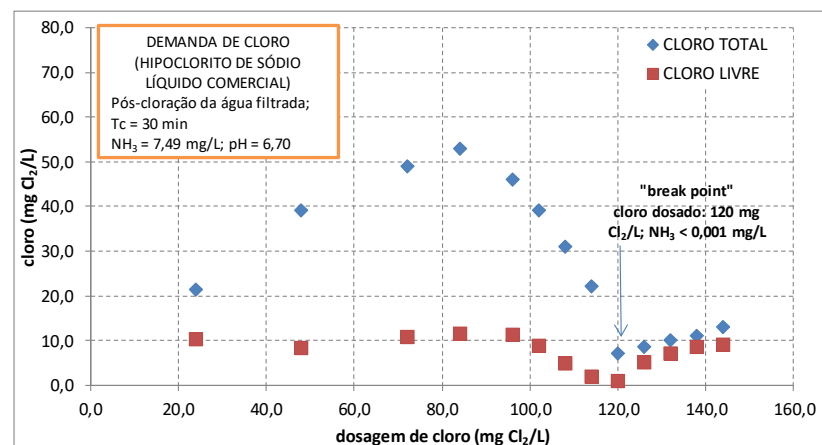


Figura 8: Resultados do ensaio de demanda de cloro (Hipoclorito de Sódio líquido comercial) na etapa de pós-cloração da água bruta - Curvas de cloro total e de cloro livre

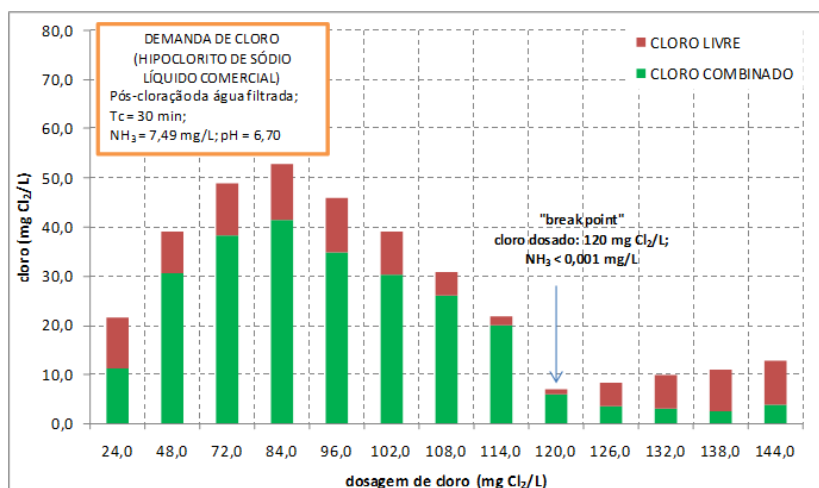


Figura 9: Resultados do ensaio de demanda de cloro (Hipoclorito de Sódio líquido comercial) na etapa de pós-cloração da água bruta - Curvas de cloro total e de cloro livre

A dosagem de cloro do gerador de cloro HIDROGERON necessária para atingir a condição de "break point", com oxidação quase total do cloro combinado e conseqüente eliminação do nitrogênio amoniacal (residual de NH₃ abaixo de 0,001 mg/L) foi de 93,0 mg Cl₂/L.

A dosagem de cloro na forma de hipoclorito de sódio líquido comercial necessária para atingir a condição de "break point", com oxidação quase total do cloro combinado e conseqüente eliminação do nitrogênio amoniacal (residual de NH₃ abaixo de 0,001 mg/L) foi de 120,0 mg Cl₂/L.

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os resultados obtidos mostraram que com o emprego do cloro do gerador HIDROGERON houve redução das demandas de cloro da ordem de 18% na etapa de pré-oxidação e de 30% na etapa de pós-cloração, indicando que este sistema, além de eliminar os riscos da instalação de cloro gás, pode reduzir a dosagem de cloro necessária, com conseqüente redução dos custos operacionais.

As elevadas dosagens de cloro necessárias alertam para a necessidade de preservação das águas dos mananciais, para que as ETAs em ciclo completo existentes na maioria das cidades do Sudeste, tenham condições de produzir água que não irá oferecer riscos à saúde da população. Além do nitrogênio amoniacal, o carbono orgânico total e os organismos patogênicos representam um risco para fins potáveis. Ressalta-se que nestas condições, mesmo que a água produzida esteja em conformidade com a Portaria 2914 (BRASIL, 2011), existe um risco envolvido nos usos para fins potáveis em função das elevadas concentrações de COT, parâmetro indireto dos compostos orgânicos presentes na água, incluindo os microcontaminantes como fármacos, agrotóxicos e seus subprodutos/metabólitos, também denominados de disruptores endócrinos, comprovadamente tóxicos aos seres humanos.

Recomenda-se que seja estudada a formação de subprodutos orgânicos halogenados e levantados os custos de aquisição e/ou implantação e operação dos geradores em substituição aos sistemas de cloro gás e de hipoclorito de sódio comercial líquido nas ETAs.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA, AWWA, (2005). American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environmental Federation.. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th edition, Washington, USA.
2. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA (2005). Resolução nº 357, 17 de março de 2005. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 18 março de 2005. Seção 1, p. 58-63.

3. BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria 2914 de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial (da) República Federativa do Brasil. Poder executivo, Brasília, DF, 14 dez. 2011.
4. CETESB (2011). Norma Técnica P4.261, “Risco de Acidente de Origem Tecnológica -Método para decisão e termos de referência”2ª Edição, Dez/2011.
5. DI BERNARDO, L. DANTAS, A. D. B., VOLTAN, P. E. N. (2017) Métodos e Técnicas de Tratamento de Água. 3a Ed. , Editora LDiBe, São Carlos, Brasil (no prelo).
6. DI BERNARDO, L. DANTAS, A. D. B., PASCHOALATO, C. F. R; VOLTAN, P. E. N., GARCIA, J. (2015). influência da estiagem prolongada na qualidade da água de mananciais e seus efeitos no tratamento. 28 Congresso de Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro, ABES.
7. HIDROSAN (2014). EFICIÊNCIA DO CLORO DO GERADOR HIDROGERON NAS ETAPAS DE PRÉ-CLORAÇÃO E PÓS-CLORAÇÃO DA ÁGUA BRUTA DO RIO PIRACICABA. Relatório Técnico