

I-266 – APLICAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM SUBSTITUIÇÃO AO CLORO NA ETAPA DE PRÉ-OXIDAÇÃO NO PROCESSO DE TRATAMENTO DE ÁGUAS DE ABASTECIMENTO COMO ALTERNATIVA PARA A REDUÇÃO DA FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS

Carla Juliana Perrucci ⁽¹⁾

Engenheiro Químico pela Faculdade Oswaldo Cruz. Especialista em Gestão Ambiental pela Universidade Federal de São Carlos - UFSCar. Engenheiro Químico - SABESP.

Sheila Gozzo Câmara Rodrigues ⁽²⁾

Bacharel em Química pelo Instituto de Química – USP. Mestre em Ciências pelo Instituto de Química - USP (IQ/USP). Doutora em Ciências pelo Instituto de Química - USP (IQ/USP). Especialização em Engenharia de Controle da Poluição Ambiental pela Faculdade de Saúde Pública – USP. Gerente da Divisão das ETAs Baixo e Alto Cotia – SABESP.

Edilson Pereira da Silva ⁽³⁾

Bacharel em Química pela Faculdade Oswaldo Cruz. Especialista em Química pela Faculdade Oswaldo Cruz. Químico – SABESP.

Endereço⁽¹⁾: Estrada do Morro Grande, Km 42,5 – Morro Grande - Cotia - SP - CEP: 06719-500 - Brasil - Tel: (11) 4616-2949 - e-mail: cperrucci@sabesp.com.br.

RESUMO

A aplicação de cloro no processo de tratamento de água para uso potável é um assunto muito discutido entre os órgãos de saúde no mundo todo, devido a esta prática estar associada à formação de subprodutos organoclorados, dentre eles os trihalometanos (THM), de interesse neste estudo. Estes compostos têm sido apontados como potencialmente cancerígenos, afetando diretamente o setor de saneamento, que tem buscado alternativas para contorná-lo. Este trabalho propõe a aplicação de peróxido de hidrogênio na etapa de pré-oxidação em substituição ao cloro como alternativa no controle da formação de THM. Os testes foram realizados inicialmente em escala de laboratório e reproduzidos em escala piloto, com regime de operação contínuo. Verificou-se que a concentração de THM na água tratada foi inferior quando aplicado peróxido de hidrogênio em comparação ao cloro na etapa de pré-oxidação, tendo atingido reduções de até 60 %, mantendo padrões de qualidade equivalentes aos obtidos com aplicação de cloro.

PALAVRAS-CHAVE: Trihalometanos, peróxido de hidrogênio.

INTRODUÇÃO

A aplicação de cloro como oxidante e desinfetante no processo de tratamento de água de abastecimento público é uma prática largamente utilizada, no combate a diversas doenças de veiculação hídrica tais como a cólera, a febre tifoide, a hepatite infecciosa, a leptospirose, entre outras. (Van Bremen, 1984). Entretanto a reação do cloro com os compostos orgânicos presentes na água bruta, formando subprodutos organoclorados, dentre eles os trihalometanos (THM), tem chamado a atenção dos órgãos de saúde e das empresas de saneamento, devido a suspeita de apresentarem efeitos negativos sobre a saúde humana, o que foi estudado pela primeira vez por R. H. Harris, na década de 70 (Santos, 1987), a este estudo seguiram-se outros diversos apontando estes subprodutos organoclorados como potencialmente cancerígenos, e por este motivo esta prática tem caído em desuso ao redor do mundo.

O cloro é aplicado nas etapas de oxidação/desinfecção nas diversas formas oferecidas no mercado, seja na forma gasosa, como gás cloro, ou na forma líquida, como hipoclorito de sódio. O ácido hipocloroso formado pela aplicação de cloro na água reage com os ácidos húmicos e fúlvicos nela presentes, estes compostos são provenientes da matéria orgânica advinda da decomposição da vegetação (Opas, 1987) são encontrados principalmente em mananciais preservados, sendo estes os precursores de maior importância na formação dos THMs (Van Bremen, 1984). Em estudos realizados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), verificou-se que de 113 amostras de água tratada coletadas e analisadas, 27 continham compostos

orgânicos potencialmente causadores de doenças, dentre eles os trihalometanos, como medida preventiva foi fixado em 1978, o limite máximo permitido de 100 µg/l para abastecimento. O valor adotado e regulamentado atualmente no Brasil pela Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde é 0,1 mg/L.

A concentração final de THM formado é influenciada diretamente pelas variáveis: tempo de contato com o cloro, temperatura, pH, características e concentração dos precursores, concentração de cloro. (Khordagui & Mancy, 1983; Santos, 1987; Van Bremen, 1984)

Outras metodologias têm sido estudadas, como alternativas a aplicação de cloro, como por exemplo o dióxido de cloro, a cloramoniação, o permanganato de potássio, o ozônio, entretanto algumas delas formam outros diferentes subprodutos, sendo que seus efeitos sobre a saúde não foram ainda completamente avaliados, ou outra limitação ao processo de tratamento de água. (Santos, 1989)

O peróxido de hidrogênio possui alto poder oxidante, apresentando vantagens por não introduzir contaminantes a água, decompondo-se espontaneamente em água e oxigênio.

MATERIAIS E MÉTODOS

PRIMEIRA ETAPA: ESTUDOS EM LABORATÓRIO

Na primeira etapa, foram realizados testes em escala de laboratório para verificar a possibilidade da utilização do peróxido de hidrogênio como oxidante alternativo ao cloro, utilizado no processo de tratamento de água convencional. O objetivo foi verificar a potencialidade do peróxido de hidrogênio em substituição ao cloro para atingir concentrações de THM menores na água tratada.

Foi realizado um teste preliminar de demanda de peróxido de hidrogênio, para definir a faixa de concentrações a ser utilizada no teste de jarros.

Em balões volumétricos contendo 100 mL de água bruta foram adicionados volumes de peróxido de hidrogênio a 0,01%, para obtenção das concentrações finais de 0,27 mg/L, 0,50 mg/L, 0,75 mg/L, 1,00 mg/L, 1,50 mg/L e 2,00 mg/L. Amostras da água foram coletadas após diferentes tempos de contato e analisadas para concentrações residuais do oxidante. A determinação de peróxido de hidrogênio foi realizada com auxílio de um reflectômetro RQFlex Plus, da Merck, com leitura na faixa de concentrações entre 0,2 mg/L e 20 mg/L.

Depois de definida a melhor faixa de concentrações de peróxido de hidrogênio a ser utilizada nos testes subsequentes, iniciaram-se os testes de jarros. Os testes foram realizados em um equipamento da Nova Ética que possibilita o ensaio simultâneo em 6 jarros. Foi utilizada água bruta afluenta à estação de tratamento de água (ETA) onde o estudo foi realizado, com cor média de 60 uC, turbidez média de 5,0 uT, pH de 6,3, concentração de carbono orgânico total de 5,8 mg/L.

No primeiro dos 6 jarros, foi ensaiado um branco, simulando o processo de tratamento da planta em estudo, com aplicação de 1,0 mg/L de hipoclorito de sódio na etapa de pré-oxidação; nos demais jarros, foram aplicadas dosagens de peróxido de hidrogênio variando entre 0,4 e 1,2 mg/L, conforme apresentado na tabela 1. Na mistura rápida, foram adicionados 14 mg/L de sulfato de alumínio e ajustado o pH em 5,8 com solução saturada de cal hidratada. Decorrido o tempo de floculação de 11 minutos, em gradiente de velocidade 50 rpm e, posteriormente, 8 minutos para decantação, foram coletadas amostras de água, as quais foram filtradas e cloradas com hipoclorito de sódio, para ajuste dos residuais de cloro em 2,0 mg/L. Após 3 horas de contato, foram coletadas amostras da água clorada para análise de THM e TOC.

As análises dos residuais de cloro das amostras foram realizadas baseando-se no método 4500-Cl descrito no Standard Método for the Examination for water and Wastewater.

As análises de carbono orgânico total (TOC) em amostras de água foram realizadas baseando-se no método 5310B descrito no Standard Método for the Examination of water and Wastewater.

As análises de trihalometanos (THM) em amostras de água foram realizadas baseando-se no método EPA 5021A.

Tabela 1: Resumo dos testes de jarros realizados na primeira etapa.

Jarro	1	2	3	4	5	6
Oxidante utilizado	Cloro	Peróxido de hidrogênio				
Dosagem de oxidante (mg/L)	1,0	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2
Mistura rápida	Floculação	Decantação	Coagulante aplicado	Dosagem de coagulante	pH de floculação	Residual de cloro na água tratada e tempo de contato
100 rpm 1 minuto	50 rpm 11 minutos	7 cm 8 minutos	Sulfato de alumínio	14 mg/L	5,8	2,0 mg/L 3 horas

RESULTADOS DA PRIMEIRA ETAPA

Os resultados do teste de demanda de peróxido de hidrogênio são apresentados na tabela 2. As concentrações de peróxido de hidrogênio e tempos de contato ensaiados no teste de demanda foram definidos com o intuito de conhecer o comportamento do produto quando aplicado em água para estabelecer as condições para os testes subsequentes. Os resultados dos residuais de peróxido de hidrogênio nas amostras analisadas mostraram que a dosagem de 0,50 mg/L foi suficiente para manter um residual mensurável ao final de um período de até 20 horas.

Tabela 2: Resultados do teste preliminar de demanda de peróxido de hidrogênio em água bruta.

Balão		1	2	3	4	5	6
Dosagem de peróxido (mg/L)		0,27	0,50	0,75	1,00	1,50	2,00
Residual de peróxido de hidrogênio (mg/L) e tempos de contato	30 minutos	0,30	-	0,80	-	-	1,90
	3:20 h	0,20	-	0,70	-	-	1,70
	20 h	0,00	0,30	0,60	0,80	1,00	1,70

A partir dos resultados obtidos no teste de demanda, foram programadas as dosagens de peróxido de hidrogênio a serem aplicadas nos testes de jarros.

Na tabela 3, pode-se verificar os resultados típicos de um dos testes realizados. Pode-se observar que o consumo de peróxido de hidrogênio foi baixo nos tempos de contato utilizados nos testes. Os resultados de turbidez da água decantada variaram entre 2,23 e 2,65 uT em todos os jarros, a cor da água filtrada permaneceu menor que 5 uC e a turbidez da água filtrada ficou abaixo de 0,50 NTU em todas as amostras. Analisando-se esses dados, verifica-se que a substituição do cloro por peróxido de hidrogênio como pré-oxidante não levou a perturbações no processo de tratamento ou alterações nas características da água tratada, pelo menos no que se refere aos parâmetros associados a padrões estéticos. Esse é um resultado desejável quando se promove qualquer alteração no processo de tratamento convencional.

Tabela 3: Resultados típicos de testes de jarros com aplicação de peróxido de hidrogênio

Jarro	1	2	3	4	5	6
Turbidez da água decantada (uT)	2,42	2,53	2,23	2,36	2,42	2,65
Cor da água filtrada (uC)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Turbidez da água filtrada (uT)	0,42	0,46	0,25	0,33	0,27	0,33
Residual de peróxido de hidrogênio (mg/L)	-	0,3	0,4	0,7	0,8	1,1

Os resultados de THM e TOC são apresentados na tabela 4. As concentrações de THM obtidas nas amostras mostraram redução da formação de THM em torno de 50% quando se aplica peróxido de hidrogênio como pré-oxidante. Quanto ao TOC, não se observam grandes variações nos resultados da água final, à exceção do jarro 2, indicando que não houve remoção adicional de carga orgânica pela aplicação de peróxido de hidrogênio.

Tabela 4: Resultados de concentração de THM e TOC em amostras coletadas no teste de jarros.

Jarro	1	2	3	4	5	6
Concentração de THM (mg/L)	0,025	0,013	0,012	0,014	0,013	0,012
Concentração de TOC (mg/L)	3,0	4,4	2,7	3,2	3,3	2,8

Pelo exposto, verifica-se que a aplicação de peróxido de hidrogênio em substituição ao cloro na etapa de pré-oxidação produz água nos mesmos padrões de qualidade obtidos com cloro, no tocante à turbidez e cor, sendo, portanto, uma alternativa viável como pré-oxidante. No que diz respeito à formação de THM, as reduções observadas foram significativas, indicando o potencial desse oxidante alternativo no controle da concentração de THM em águas de abastecimento. Esses resultados viabilizaram a continuidade dos testes em escala piloto visando avaliar a reprodutibilidade do processo.

SEGUNDA ETAPA: ESTUDOS EM ETA PILOTO

Na segunda etapa, os testes foram conduzidos em ETA piloto, construída de forma a reproduzir as etapas da ETA convencional, a saber, pré-alcalinização, pré-oxidação, mistura rápida, floculação, decantação e filtração. A vazão nominal da ETA é de 370 L/h e ela funciona quase que totalmente de forma hidráulica, exceto pela água bruta, que é bombeada até a caixa de entrada, passando posteriormente pela calha Parshall (mistura rápida), onde os produtos químicos são aplicados por gravidade com o auxílio de caixas dosadoras; em seguida, a água atravessa o floculador, de fluxo vertical, o decantador, com tempo de detenção aproximado de 7,5 h, e os três filtros de areia de camada única.

Foram aplicados na ETA piloto 5,0 mg/L de peróxido de hidrogênio como pré-oxidante, 12 mg/L de sulfato de alumínio como coagulante e hidróxido de sódio com alcalinizante para se atingir o pH de floculação de 5,8 aproximadamente. Verifica-se que a dosagem de peróxido de hidrogênio aplicada na ETA piloto foi bastante superior às dosagens experimentadas nos testes de jarros. Cabe explicar que este valor foi adotado devido à limitação da metodologia empregada para análise do residual de peróxido de hidrogênio. Nesta etapa, foi utilizado um kit da Merck (fitas por comparação visual), cujos intervalos de leitura são 0 - 2,5 mg/L -

5,0 mg/L, obrigando a aplicação de uma dosagem maior para que fosse possível determinar algum residual na água decantada.

A ETA piloto utilizada nos testes pode ser visualizada na figura 1.



Figura 1: ETA piloto utilizada no estudo.

A ETA piloto operou em regime contínuo e foram realizados os acompanhamentos rotineiros dos parâmetros de qualidade ao longo do processo de tratamento, a saber, cor, turbidez e pH da água bruta, pH da água floculada, pH, cor, turbidez, pH e residual de peróxido de hidrogênio da água decantada, cor, turbidez e alumínio da água filtrada, e residual de cloro e pH da água final. Os parâmetros médios de qualidade da água bruta e de amostras coletadas no processo durante o período de testes estão resumidos na tabela 5.

Tabela 5: Qualidade da água bruta e do processo da ETA piloto.

Água bruta			Água floculada	Água decantada		Água filtrada	
Cor	Turbidez	pH	pH	Cor	Turbidez	Cor	Turbidez
80 uC	7,20 uT	5,8	5,65	25 uC	3,32 uT	< 5 uC	0,16 uT

A comparação entre as concentrações de THM obtidas com aplicação de peróxido de hidrogênio e cloro foi feita a partir da coleta e análise de amostras de água final da ETA em estudo e da ETA piloto. As amostras foram preparadas ajustando-se manualmente o residual de cloro para 2,0 mg/L com hipoclorito de sódio e o pH para 8,0 com hidróxido de sódio a partir da água filtrada; após 2,5 h de contato com o cloro, foram coletadas alíquotas para determinação de THM.

RESULTADOS DA SEGUNDA ETAPA

Os processos de tratamento com aplicação de peróxido de hidrogênio (ETA piloto) ou aplicação de cloro (ETA convencional, 1,0 mg/L de cloro na etapa de pré-oxidação) foram operados em paralelo de forma a garantir as mesmas características físico-químicas da água bruta e permitir a comparação de resultados.

Os parâmetros de qualidade da água acompanhados durante a operação da ETA piloto reproduziram os bons resultados obtidos nos ensaios de jarros e na ETA em estudo, confirmando que a utilização do peróxido de hidrogênio no processo de tratamento não altera os demais parâmetros de qualidade de água, tornando-o uma opção ao cloro como pré-oxidante.

Quanto à concentração de THM das águas finais resultantes dos dois processos, verificou-se uma redução na formação de THM de aproximadamente 60%, em média, pela aplicação de peróxido de hidrogênio, confirmando também os bons resultados do teste de jarros.

CONCLUSÕES

Neste estudo foi proposto a aplicação de peróxido de hidrogênio como oxidante alternativo em substituição ao cloro na etapa de pré-oxidação, visando reduzir a concentração de THM em águas de abastecimento.

O experimento foi realizado em duas etapas, sendo a primeira etapa em escala de laboratório, utilizando-se um equipamento de jarros, e a segunda etapa em escala piloto, ambas reproduzindo as características do processo de tratamento de água convencional.

A aplicação de peróxido de hidrogênio não interferiu na remoção de cor e turbidez da água bruta, produzindo água de qualidade equivalente à aplicação com cloro, sendo essa uma indicação positiva para sua utilização como pré-oxidante. Somado a isso, esse oxidante mostrou-se eficaz na redução da formação de THM, principal objetivo desse estudo, quando comparado ao cloro. Os resultados obtidos foram relevantes, tanto no teste em jarros quanto no teste em ETA piloto, tendo alcançado valores de redução de até 60%.

Tradicionalmente, as técnicas mais empregadas para a redução dos subprodutos da desinfecção são a aplicação de permanganato de potássio, cloroamoniação, dióxido de cloro ou ozônio. Algumas delas apresentam alto custo de implantação ou dificuldades operacionais de aplicação e até mesmo a formação de outros subprodutos que também oferecem riscos à saúde.

Dentre as vantagens da aplicação de peróxido de hidrogênio pode-se apontar a facilidade de aplicação, por necessitar de um sistema de dosagem extremamente simples, composto de um tanque de armazenamento, tubulações e bombas dosadoras, e os baixos custos de implantação e operação.

Os resultados do TOC apresentados comparando-se as duas metodologias foram praticamente os mesmos, tanto para água adicionada de cloro quanto para água tratada com peróxido de hidrogênio na etapa de pré-oxidação, indicando que a aplicação de peróxido de hidrogênio não apresenta vantagens em relação ao cloro quanto à remoção de carga orgânica; sugere-se que a redução na formação dos trihalometanos ocorra pela menor concentração de precursores em contato com o cloro aplicado na água final, visto que eles podem ser removidos pela floculação/ decantação antes da adição final de cloro.

Pelo exposto, infere-se que o processo estudado é bastante favorável à aplicação em escala industrial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRASIL. Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011. Ministério do Estado da Saúde. 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, Brasília, DF, 14 dez. 2011. Disponível em: < http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em: 02 jan. 2013.

2. KHORDAGUI, H. K. & MANCY, H. K., 1983. Formation of Trihalomethanes During Disinfection of Drinking Water. *Water Quality Bulletin*, 8: 37-43.
3. LAUBUSCH, E. J., 1971. Chlorination and other disinfection processes. In: *Water Quality and Treatment: A Handbook of Public Water Supplies* (American Water Works Association), pp. 158-224, New York: McGraw-Hill Book Company.
4. OPAS (Organización Panamericana de la Salud), 1987. *Guias para la Calidad Del Agua Potable*. Volumes I, II e III. Genebra: Opas.
5. PERRY, R., 1983. Materiais Orgânicos Importantes no Ciclo da Água Escoamento de Resíduos Industriais. I Seminário Anglo-Brasileiro de Controle Ambiental. São Paulo: British Council.
6. SANTOS, C. L., 1987. Trihalometanos Resumo Atual. *Engenharia Sanitária*, 26: 190-194.
7. VAN BREMEN, J., 1984. *Water Quality*. International Course in Sanitary Engineering. Delft: IHE/International Institute for Infrastructural, Hydraulic and Environmental Engineering.
8. PASCHOLATO, Cristina Filomena Pereira Rosa, Márcio Resende Trimailovas, and Luiz Di Bernardo. "Formação de subprodutos orgânicos halogenados nas operações de pré-oxidação com cloro, ozônio e peroxônio e pós-cloração em água contendo substância húmica." *Engenharia Sanitária e Ambiental* 13.3 (2008): 313-322.