



# /// artigos técnicos

## INFLUÊNCIA DA PRÉ-OXIDAÇÃO COM CLORO E DIÓXIDO DE CLORO DE ÁGUA E NA FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS THE INFLUENCE OF PREOXIDATION WITH CHLORINE AND CHLORINE DIOXIDE AND FORMATION OF HALOGENATED

Angela Di Bernardo Dantas<sup>1</sup>

Cristina Filomena Pereira Rosa Paschoalato<sup>2</sup>

Wagner Alexandre Aparecido Montanha<sup>3</sup>

Márcio Resende Trimailovas<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Engenheira Civil com Mestrado, Doutorado e Pós-doutorado em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP). Professora da Universidade da Associação de Ensino de Ribeirão Preto (UNAERP), email: angeladb@terra.com.br; <sup>2</sup>Engenheira Química, Mestre e Doutora em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP). Professora da Universidade da Associação de Ensino de Ribeirão Preto (UNAERP); <sup>3</sup>Biólogo, Mestre em Tecnologia Ambiental pela Universidade da Associação de Ensino de Ribeirão Preto (UNAERP); <sup>4</sup>Engenheiro Químico da Universidade pela Associação de Ensino de Ribeirão Preto (UNAERP).

**Endereço:** Rua Argeu Fuliotto, 419 Ribeirânia - Ribeirão Preto - Unaerp/ Bloco D/Laboratório de Recursos Hídricos -SP / CEP: 14096-520 - e-mail: angeladb@terra.com.br

### RESUMO

Na presente pesquisa foi verificada a formação de 22 subprodutos orgânicos halogenados (SOH) na pré-oxidação de água bruta com alto teor de substâncias húmicas aquáticas (SHA). Ensaios de filtração direta em jarteste e filtros Whatman 40 foram realizados utilizando-se o sulfato de alumínio como coagulante e o cloro ou o dióxido de cloro como pré-oxidantes. Os resultados indicaram que com o uso da pré-oxidação tanto com cloro como com dióxido de cloro houve formação significativa de SHO, principalmente de ácidos haloacéticos. A formação de SOH com o cloro foi maior que aquela obtida com o dióxido de cloro para todos os SOH estudados.

### ABSTRACT

This study aimed to verify the formation of twenty two halogenated organic byproducts (HOB) when preoxidizing raw water with high content of aquatic humic substances (AHS). Preoxidation-coagulation-filtration tests using the jar test and Whatman 40 filters were carried out using aluminum sulfate as coagulant and chlorine or chlorine dioxide as preoxidants. The results obtained showed that the use of preoxidation with both chlorine and chlorine dioxide caused the formation of HOB, especially haloacetic acids. The concentration of all HOB formed with chlorine resulted higher than those observed with chlorine dioxide.

**Palavras-chave:** Subprodutos orgânicos halogenados; ácidos haloacéticos; trihalometanos; substâncias húmicas; pré-oxidação; cloro; dióxido de cloro.

**Key-words:** halogenated organic byproducts; haloacetics acids; trihalomethanes; humic substances; preoxidation; chlorine; chlorine dioxide.

### INTRODUÇÃO

A maior parte do carbono orgânico presente em ambientes aquáticos naturais está na forma de substâncias húmicas (SH), as quais são encontradas em solos, solos turfosos, sedimentos e águas naturais. As SH são substâncias de coloração escura, de natureza heterogênea, elevada massa molar, estrutura complexa e indefinida, e são formadas pela degradação química e biológica de resíduos de vegetais e de animais e da atividade de síntese de microrganismos. (Thurman, 1985). Thurman e Malcolm (1981) definiram as substâncias húmicas aquáticas (SHA) como a porção não específica, amorfa, constituída de matéria orgânica dissolvida em pH igual a 2 e adsorvente em coluna de resina XAD 8 não iônica. As SHA são classificadas quanto à solubilidade em: ácidos fúlvicos (AF), ácidos húmicos (AH) e humina, apresentam caráter hidrofóbico e são as principais responsáveis pela cor amarela ou marrom das águas naturais.

A presença de SH em mananciais destinados ao abastecimento e o uso de tecnologias de tratamento de água inadequadas para a sua remoção podem ocasionar diversos problemas: as SH podem reduzir a eficiência do processo de desinfecção devido ao aumento na demanda de cloro; servir de substrato para o crescimento de microrganismos na rede de distribuição e/ou reserva de água tratada; complexar alguns metais pesados, como Mn, Pb e Fe, dificultando suas remoções; formar substâncias com sabor e odor desagradáveis; e formar SOH, principalmente quando a pré-oxidação e/ou a desinfecção são feitas com cloro livre (Di Bernardo e Dantas, 2005).

Os principais SOH formados na pré-oxidação e/ou na desinfecção são os trihalometanos (THM), as haloacetonitrilas (HAN), as halocetonas (HK), as halopicrinas (HP), o tricloroacetaldeído (TCA) e ácidos haloacéticos (AHA).

A USEPA (2003) limita em 0,080 mg/L a concentração de THM e em 0,060 mg/L a concentração de AHA na água tratada. Já o padrão de potabilidade de água para consumo humano em vigência no Brasil - Portaria 518 (Brasil, 2004), limita em 0,1 mg/L a concentração de THM e não faz menção aos AHA.

Para reduzir a formação de THM e AHA em águas de abastecimento, Singer (1994) recomenda três opções: remoção dos precursores da formação dos SOH; substituição do cloro por um oxidante alternativo (dióxido de cloro, permanganato de potássio e ozônio, combinado ou não com o peróxido de hidrogênio) e/ou mudança do local de aplicação; e remoção dos SOH quando estes forem formados. Ferreira Filho (2001) afirma que do ponto de vista prático, a melhor alternativa visando à redução da formação de THM e AHA é a remoção dos compostos



## CONTENDO SUBSTÂNCIAS HÚMICAS AQUÁTICAS NA COAGULAÇÃO-FILTRAÇÃO ORGÂNICOS HALOGENADOS

IN WATER WITH AQUATIC HUMIC SUBSTANCES IN COAGULATION-FILTRATION  
ORGANIC BYPRODUCTS

orgânicos precursores pelo processo de coagulação, uma vez que este é um processo unitário integrante do tratamento de água.

O dióxido de cloro é usado efetivamente em muitas estações de tratamento de água para oxidar ferro e manganês, para desinfecção, para reduzir a formação de THM e AHA, etc. A principal desvantagem do uso do dióxido de cloro como oxidante é a formação do íon clorito, regulamentado pela USEPA (2003) em 1,0 mg ClO<sub>2</sub>/L e em 0,2 mg ClO<sub>2</sub>/L pela Portaria 518 (Brasil, 2004). Este íon está associado ao odor de "urina de gato" em águas, motivo pelo qual a dosagem máxima de dióxido de cloro aplicada em ETA deve ser controlada para que a concentração de clorito não exceda o limite máximo permitido pela legislação. Em torno de 50 a 70% do dióxido de cloro aplicado se converte em clorito (Rittman, 2006), o que limita a dosagem de dióxido de cloro em ETA no Brasil na faixa de 0,30 a 0,50 mg/L. Segundo Rittman (2006), o uso de sais de ferrosos como coagulante reduz a concentração de clorito na água final, sendo que 3,1 mg/L de cloreto férrico ou sulfato férrico reduz em 1 mg/L a concentração de clorito.

A formação dos SHO com utilização dos pré-oxidantes cloro, dióxido de cloro, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio, ozônio e peroxônio foi estudada por Paschoalato (2005). No estudo foi preparada água com cor verdadeira em torno de 200 uH com a adição de substâncias húmicas extraídas de solo turfoso (SHT), e realizados ensaios de pré-oxidação, coagulação, filtração e pós-cloração. Os resultados obtidos mostraram que o uso dos pré-oxidantes permanganato de potássio, dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio, ozônio e peroxônio, associados à coagulação, filtração e pós-cloração, formaram pequenas quantidades de subprodutos, na faixa de 10 a 80 µg/L.

De acordo com Singer (1999), a quantidade e o tipo de SHO que será formado dependem de várias características da água, como temperatura, pH, concentração de bromo e COT, e das propriedades das moléculas que compõem a matéria orgânica. Sloboda et al. (2007) verificaram que existem diferenças e semelhanças entre as SHA e SHT. As SHA foram extraídas de amostras de água bruta do rio Itapanhaú, localizado em Bertioga/SP utilizando-se a resina XAD 8. Os autores concluíram que nas SHA a porcentagem de AF (em torno de 70%) é maior que a de AH (em torno de 30%), em contraposição ao verificado por Campos (2004), com 85% de AH e 15% de AF nas SHT.

Na presente pesquisa foi verificada a formação de 22 SOH no tratamento da água bruta do rio Itapanhaú, no tratamento por filtração direta precedida ou não da pré-oxidação com cloro ou dióxido de cloro.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Coleta e caracterização da água de estudo

Foram coletados 600 L de água do rio Itapanhaú (o mesmo manancial estudado por Sloboda (2007) e Sloboda et al (2007). Este rio está localizado no Parque Estadual da Serra do Mar na sétima UGRHi - Baixada Santista e foi escolhido neste estudo devido ao elevado teor de SHA. Foram analisados no laboratório de Recursos Hídricos da UNAERP os principais parâmetros físico-químicos da água bruta coletada (ver Tabela 1). As análises foram feitas de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA et al, 1998). A medida de carbono orgânico dissolvido (COD) da água bruta foi realizada pelo Laboratório de Saneamento da EESC-USP.

### Fluxograma da parte experimental

Na Figura 1 é apresentado o fluxograma do experimento.

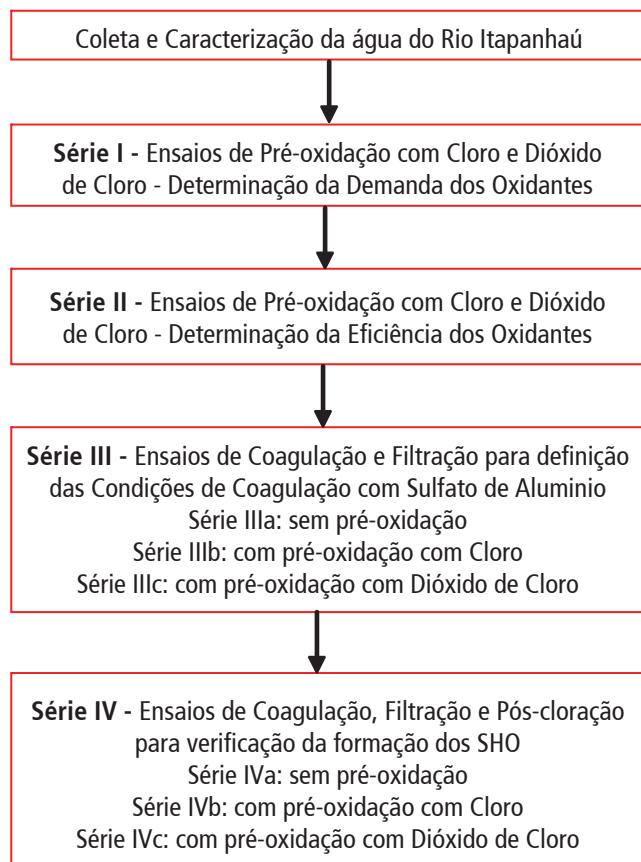


Figura 1 – Fluxograma do experimento

### Série I - Ensaios de pré-oxidação para determinação da demanda dos oxidantes

A solução de cloro foi preparada a partir do produto comercial hipoclorito de cálcio granulado com



# /// artigos técnicos

## INFLUÊNCIA DA PRÉ-OXIDAÇÃO COM CLORO E DIÓXIDO DE CLORO DE ÁGUA E NA FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS THE INFLUENCE OF PREOXIDATION WITH CHLORINE AND CHLORINE DIOXIDE AND FORMATION OF HALOGENATED

concentração de 1g Cl<sub>2</sub>/L. A solução de dióxido de cloro usada nos ensaios foi produzida a partir de clorato de sódio como matéria prima. A concentração da solução era da ordem de 880 mg ClO<sub>2</sub>/L.

Na Série I foram efetuados ensaios de pré-oxidação com o cloro e com o dióxido de cloro, nos quais foram variados o tempo de contato (15, 30 e 60 min) e as dosagens dos oxidantes (dosagens de cloro na faixa de 2,0 a 35,0 mg Cl<sub>2</sub>/L e dosagens de dióxido de cloro na faixa de 2,0 a 16,5 mg ClO<sub>2</sub>/L).

Os ensaios foram realizados em jarteste e o gradiente de velocidade foi mantido em torno de 100 s<sup>-1</sup>. Os parâmetros de controle foram pH e residual de cloro (espectrofotometria com DPD para quantificação do cloro livre) e residual de dióxido de cloro (espectrofotometria com DPD e glicina para quantificação do dióxido de cloro livre). O critério para escolha da dosagem dos oxidantes foi o residual do oxidante em torno de 0,1 mg/L após a pré-oxidação. Como neste estudo um dos objetivos era verificar a formação dos SOH na pré-oxidação devido a pré-oxidação, a escolha da dosagem de dióxido de cloro foi feita sem a preocupação com a formação do íon clorito acima do recomendado pela Portaria 518.

### Série II - Ensaios de pré-oxidação para determinação da eficiência dos oxidantes

Foi realizado um ensaio de pré-oxidação para verificar a eficiência de cada oxidante com a dosagem e o tempo de contato fixados na Série I. Os parâmetros de controle foram: pH, residual de dióxido de cloro, cor aparente, absorvância a 254 nm e turbidez.

### Série III - Ensaios de coagulação e filtração com e sem a pré-oxidação

Os ensaios foram executados em jarteste e filtro de papel Whatman 40 para determinação das condições de coagulação sem a pré-oxidação (ensaços da Série IIIa), com a pré-oxidação com cloro (ensaços da Série IIIb) e com a pré-oxidação com o dióxido de cloro (ensaços da Série IIIc). O coagulante utilizado foi o sulfato de alumínio (produto comercial líquido com 7,2% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> massa por massa). A faixa de dosagem do coagulante utilizada foi de 30,0 a 160,0 mg sulfato de alumínio/L do produto comercial e para variação do pH de coagulação foram utilizadas soluções de hidróxido de sódio e de ácido sulfúrico.

As condições dos ensaios foram: pré-oxidação (somente nas Séries IIIb e IIIc); tempo de contato definido na Série I e gradiente de velocidade de 100 s<sup>-1</sup>; mistura rápida: tempo de mistura de 30 s e gradiente de velocidade de 1000 s<sup>-1</sup>; filtração em filtro de papel Whatman 40; parâmetros de controle: pH de coagulação e cor aparente da água filtrada. A temperatura da água bruta foi mantida em 22 ± 1°C.

### Série IV - Ensaios de coagulação, filtração e pós-cloração com e sem a pré-oxidação

A Série IV foi dividida em três etapas: na Série IVa os ensaios foram realizados sem a pré-oxidação nas condições de coagulação definidas na Série IIIa; nas Séries IVb e IVc foram executados os ensaios de pré-oxidação com cloro e dióxido de cloro com as condições fixadas na Série II e com as condições de coagulação fixadas nas Séries IIIb e IIIc, respectivamente.

As condições dos ensaios foram: pré-oxidação: dosagem do oxidante e tempo de contato definidos na Série I e gradiente de velocidade de 100 s<sup>-1</sup> (somente nas Séries IVb e IVc); mistura rápida: tempo de mistura de 30 s, gradiente de velocidade de 1000 s<sup>-1</sup> e dosagens de sulfato de alumínio determinadas nas Séries IIIa, IIIb e IIIc; Filtração em filtro de papel Whatman 40; tamponamento da água filtrada com solução fosfato em pH 7,0, conforme metodologia 57.10 A do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA et al., 1998); pós-cloração com 5 mg Cl<sub>2</sub>/L acondicionado a temperatura de 25°C; coleta de alíquotas para análise cromatográfica nos tempos de 30 min e 24 h (após descloração com ácido ascórbico).

Os parâmetros de controle dos ensaios da Série IV foram: pH de coagulação, cor aparente da água filtrada e quantificação dos SOH da água filtrada pós-clorada.

Os SHO foram determinados por cromatografia a gás com detector de captura de elétrons, de acordo com a metodologia recomendada pelos métodos 551.1 e 552 da USEPA (1995). Os seguintes subprodutos foram investigados: (i) trihalometanos (THM): clorofórmio, bromodíclorometano, dibromoclorometano, bromofórmio; (ii) haloacetonitrilas (HAN): dicloroacetonitrila, tricloroacetonitrila, dibromoacetonitrila, tribromoacetonitrila, bromocloroacetonitrila; (iii) halopicrinas (HP): cloropicrina; (iv) haloacetonas (HK): 1,1-dicloropropanona, 1,1,1-tricloropropanona; (v) tricloroacetaldeído (TCA); (vi) ácidos haloacéticos (AHA): monocloro ácido acético, monobromo ácido acético, dicloro ácido acético, tricloro ácido acético, bromocloro ácido acético, bromodícloro ácido acético, dibromo ácido acético, clorodibromo ácido acético, tribromo ácido acético.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização da Água Bruta

Na Tabela 1 são apresentadas as principais características da água bruta do rio Itapanhaú. Observa-se na Tabela 1 que a água bruta possui elevados teores de matéria orgânica dissolvida, comprovados pelos valores de carbono orgânico dissolvido (COD) e cor verdadeira obtidos. Alguns metais também foram encontrados em concentrações elevadas (ferro, manganês, zinco e cobre).



CONTENDO SUBSTÂNCIAS HÚMICAS AQUÁTICAS NA COAGULAÇÃO-FILTRAÇÃO  
ORGÂNICOS HALOGENADOS  
IN WATER WITH AQUATIC HUMIC SUBSTANCES IN COAGULATION-FILTRATION  
ORGANIC BYPRODUCTS

Tabela 1 – Características da água do rio Itapanhaú

Parâmetros	Unidade	Valor	Parâmetros	Unidade	Valor
Coliformes Totais	NMP/100 mL	170	Fluoretos	mg F-/L	0,22
Coliformes Termotolerantes	NMP/100 mL	2	Fosfato	mg PO <sub>4</sub> /L	3,05
COD	mg C/L	17,68	Manganês	mg Mn / L	0,257
DQO	mg O <sub>2</sub> /L	46	Mercúrio	mg Hg /L	< 0,001
DBO <sub>5,20</sub>	mg O <sub>2</sub> /L	10	Níquel	mg Ni /L	0,0031
Oxigênio Dissolvido	mg O <sub>2</sub> / L	6,50	Nitrogênio Ammoniacal	mg N-NH <sub>3</sub> /L	0,330
Turbidez	uT	3,75	Nitrogênio-Nitrato	mg N-NO <sub>3</sub> /L	0,141
Cor aparente	uH (PtCo)	256	Nitrogênio-Nitrito	mg N-NO <sub>2</sub> / L	0,01
Cor verdadeira	uH (PtCo)	192	Zinco	mg Zn /L	0,293
pH	adimensional	6,50 a 6,80	Sulfato	mg SO <sub>4</sub> /L	11,53
Alumínio	mg Al /L	0,103	Sulfeto	mg S-2/L	52,71
Bário	mg Ba /L	0,008	Sólidos Totais	mg ST/L	149,0
Boro	mg B /L	0,7	Sólidos Suspensos Totais	mg SST/L	20,0
Cádmio	mg Cd /L	0,042	Sólidos Dissolvidos Totais	mg SDT/L	129,0
Cianeto	mg Cn /L	0,040	Óleos e Graxas	mg/L	28,4
Chumbo	mg Pb / L	< 0,001	Dureza Total	mg CaCO <sub>3</sub> /L	28,03
Cloreto	mg Cl-/L	30,49	Cromo Total	mg Cr /L	<0,001
Co balto	mg Co /L	0,042	Fenóis	mg/L	0,006
Cobre	mg Cu / L	0,321	Ferro	mg Fe /L	2,321

25  
DAE  
set./08

**Série I - Ensaios de pré-oxidação para determinação da demanda dos oxidantes**

Nas Figuras 2 e 3 são apresentados os resultados dos ensaios da Série I para determinação da demanda dos oxidantes. Nota-se nestas figuras que as demandas de cloro e de dióxido de cloro aumentaram pouco com o incremento do tempo de contato de 15 min para 30 min e 60 min. A maior diferença foi obtida entre as demandas nos tempos de 15 e 30 min, razão pela qual foi adotado o tempo de contato de 30 min para a realização das demais séries de ensaio. Para o tempo de contato de 30 min, somente a partir da dosagem de 20,0 mg Cl<sub>2</sub>/L o residual resultou em torno de 0,1 mg

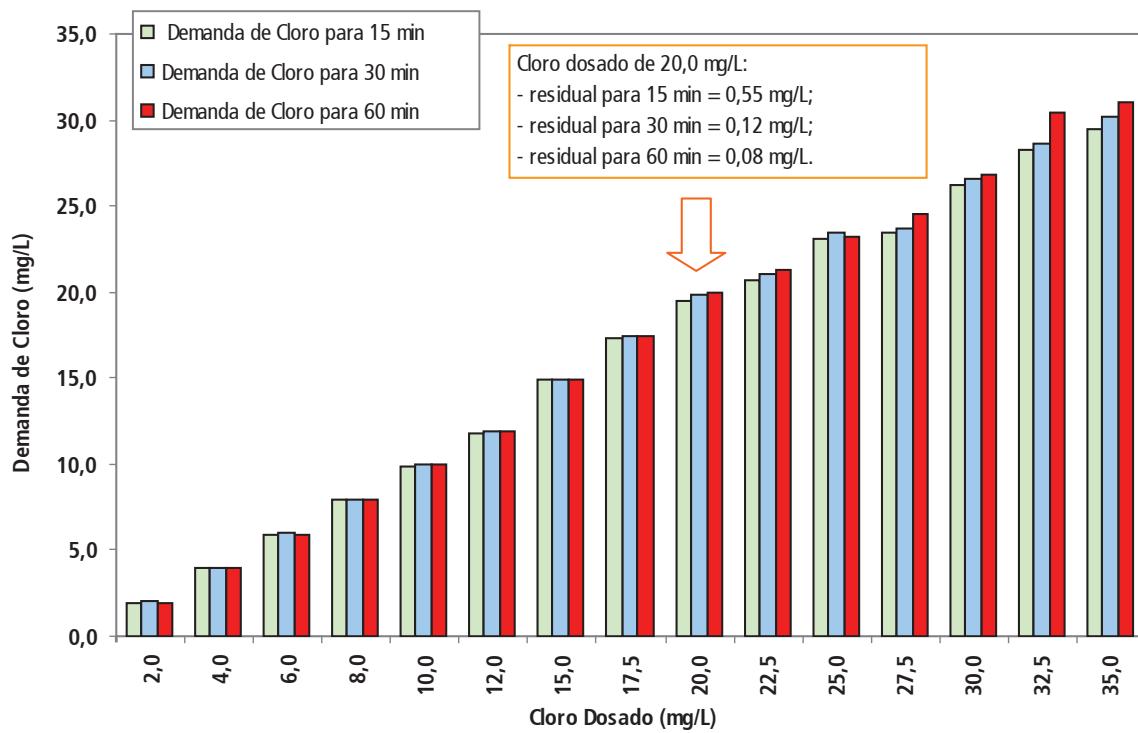
Cl<sub>2</sub>/L, sendo esta dosagem escolhida para a realização dos demais ensaios (Figura 2). Para o dióxido de cloro (Figura 3) e tempo de contato de 30 min, a partir da dosagem de 8,0 mg ClO<sub>2</sub>/L o residual resultou próximo a 0,1 mg ClO<sub>2</sub>/L.

A elevada demanda resultante da pré-oxidação desta água pode ser explicada principalmente pelo elevado teor de substâncias húmicas, além dos de metais, nitrogênio amoniacial presentes, dentre outros. Acredita-se que uma parcela do cloro dosado tenha oxidado a matéria orgânica, os metais e a amônia presentes na água e outra parcela tenha combinado com as substâncias húmicas formando os SHO.

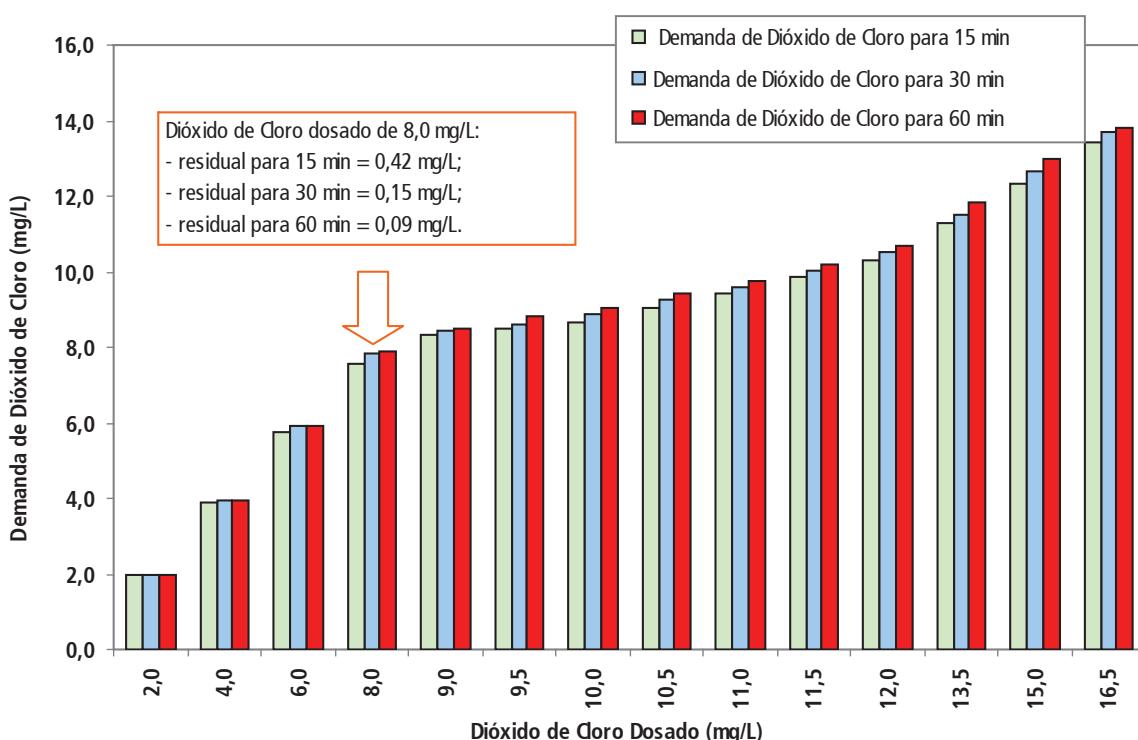


# /// artigos técnicos

## INFLUÊNCIA DA PRÉ-OXIDAÇÃO COM CLORO E DIÓXIDO DE CLORO DE ÁGUA E NA FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS THE INFLUENCE OF PREOXIDATION WITH CHLORINE AND CHLORINE DIOXIDE AND FORMATION OF HALOGENATED



**Figura 2 - Demanda de cloro em função da dosagem aplicada para os tempos de contato de 15, 30 e 60 min – Resultados da Série I**



**Figura 3 - Demanda de dióxido de cloro em função da dosagem aplicada para os tempos de contato de 15, 30 e 60 min – Resultados da Série I**



# CONTENDO SUBSTÂNCIAS HÚMICAS AQUÁTICAS NA COAGULAÇÃO-FILTRAÇÃO ORGÂNICOS HALOGENADOS

## IN WATER WITH AQUATIC HUMIC SUBSTANCES IN COAGULATION-FILTRATION ORGANIC BYPRODUCTS

### Série II - Ensaios de pré-oxidação para determinação da eficiência dos oxidantes

Na pré-oxidação com 20,0 mg Cl<sub>2</sub>/L e tempo de contato de 30 min foram obtidos os seguintes resultados: pH = 7,63; residual de cloro = 0,15 mg Cl<sub>2</sub>/L; absorvância a 254 nm = 0,037; cor aparente = 135 uH; turbidez = 3,59 uT. Na pré-oxidação com 8,0 mg ClO<sub>2</sub>/L e tempo de contato de 30 min foram obtidos os seguintes resultados: pH = 3,42 (resultado devido ao caráter ácido da solução de dióxido de cloro); residual de dióxido de cloro = 0,15 mg ClO<sub>2</sub>/L; absorvância a 254 nm = 0,027; cor aparente = 146 uH; turbidez = 3,62 uT. Os resultados indicaram que os oxidantes foram eficientes para redução da cor e da absorvância a 254 nm da água bruta, com redução em torno de 40% e de 60%, respectivamente.

### Série III - Ensaios de coagulação e filtração com e sem a pré-oxidação

Nos ensaios de filtração direta sem a pré-oxidação – Série IIIa, a condição de coagulação com o sulfato de alumínio que otimizou a remoção de cor foi: dosagem de 130 mg sulfato de alumínio /L (dosagem referente ao produto comercial líquido), pH de coagulação de 5,12 (sem adição de alcalinizante/acidificante) e cor aparente da água filtrada de 8 uH.

Na Figura 4 são apresentados os resultados dos ensaios de filtração direta da Série IIIa, com destaque ao ponto escolhido para a realização dos ensaios da Série IVa. Nesta figura os maiores valores de cor aparente da água filtrada foram representadas por bolhas de maior tamanho e os menores valores de cor por bolhas de menor tamanho.

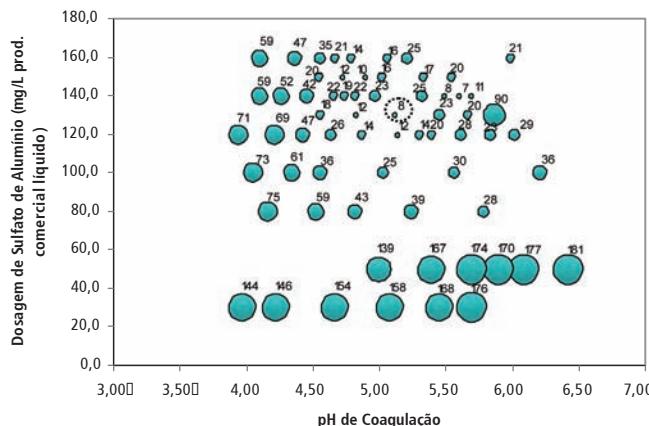


Figura 4 - Cor aparente da água filtrada em função do pH de coagulação e da dosagem de Sulfato de Alumínio – Ensaios da Série IIIa

Nos ensaios da Série IIIb, a condição de coagulação com o sulfato de alumínio que otimizou a remoção de cor

de cor foi: dosagem de 130 mg sulfato de alumínio /L (dosagem referente ao produto comercial líquido), pH de coagulação de 4,92 (com adição de 3,0 mg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> /L) e cor aparente da água filtrada de 3 uH. Neste caso, a pré-oxidação com cloro melhorou a eficiência da coagulação e filtração na remoção de cor aparente, com diminuição de 8 uH para 3 uH na cor aparente da água filtrada, com a mesma dosagem de sulfato de alumínio selecionada na série IIIa (sem pré-oxidação).

Na Figura 5 são apresentados os resultados dos ensaios de filtração direta da Série IIIb, com destaque ao ponto escolhido para a realização dos ensaios da Série IVb. Nesta figura os maiores valores de cor aparente da água filtrada foram representadas por bolhas de maior tamanho e os menores valores de cor por bolhas de menor tamanho.

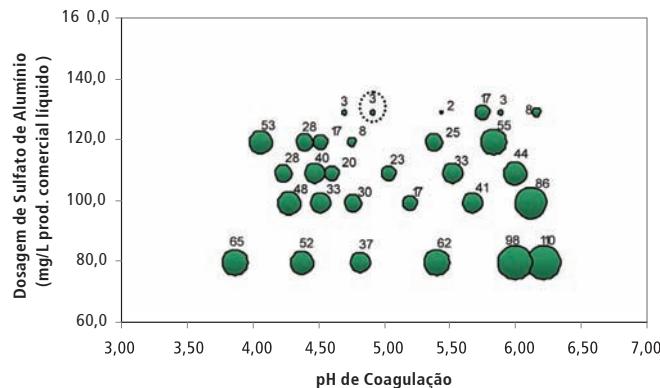


Figura 5 - Cor aparente da água filtrada em função do pH de coagulação e da dosagem de Sulfato de Alumínio – Ensaios da Série IIIb

Nos ensaios da Série IIIc, a condição de coagulação com o sulfato de alumínio que otimizou a remoção de cor foi: dosagem de 150 mg sulfato de alumínio /L (dosagem referente ao produto comercial líquido), pH de coagulação de 5,93 obtido com a adição de 26,0 mg hidróxido de sódio /L e cor aparente da água filtrada de 9 uH.

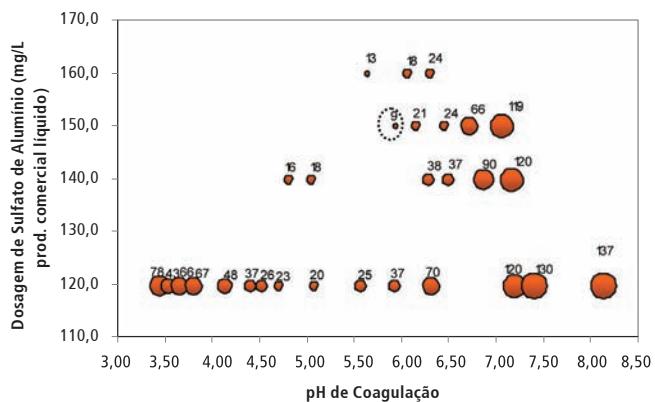
Na Figura 6 são apresentados os resultados dos ensaios de filtração direta da Série IIIc, com destaque ao ponto escolhido para a realização dos ensaios da Série IVc. Nesta figura os maiores valores de cor aparente da água filtrada foram representadas por bolhas de maior tamanho e os menores valores de cor por bolhas de menor tamanho. Embora os resultados da Série II mostrem que houve redução da cor da água bruta em torno de 40% com a pré-oxidação com dióxido de cloro, os resultados desta série indicaram que a uso do dióxido de cloro piorou a eficiência da coagulação-filtração na remoção de cor, visto que resultaram maiores tanto a dosagem de sulfato de alumínio como a cor aparente da água filtrada.



# /// artigos técnicos

# INFLUÊNCIA DA PRÉ-OXIDAÇÃO COM CLORO E DIÓXIDO DE CLORO DE ÁGUA E NA FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS

## THE INFLUENCE OF PREOXIDATION WITH CHLORINE AND CHLORINE DIOXIDE AND FORMATION OF HALOGENATED



**Figura 6 - Cor aparente da água filtrada em função do pH de coagulação e da dosagem de Sulfato de Alumínio – Ensaios da Série IIIc**

Série IV - Ensaios de coagulação, filtração e pós-cloração com e sem a pré-oxidação

As dosagens de coagulante e alcalinizante/acidificante usadas e alguns resultados da Série IV são mostrados na Tabela 2. Nas Figuras 7 e 8 são apresentados os resultados dos SHO dos ensaios da Série IV.

**Tabela 2 – Dosagens de produtos químicos e resultados da Série IV**

	Série IVa	Série IVb	Série IVc
Dosagem de Cloro (mg Cl <sub>2</sub> /L)	-	20,0	-
Dosagem de Dióxido de Cloro (mg ClO <sub>2</sub> /L )	-	-	8,0
Dosagem de Sulfato de Alumínio (mg/L produto comercial)	130	130	150
Dosagem de Alcalinizante (mg NaOH/L)	-	-	26,0
Dosagem de Acidificante (mg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /L)	-	3,0	-
pH de coagulação	5,12	4,92	5,93

Nota-se nas Figuras 7 e 8 que a pré-oxidação tanto com o cloro como com o dióxido de cloro resultou no aumento da concentração dos SOH na água tratada, principalmente dos AHA, com resultados que ultrapassaram o limite máximo permitido pela USEPA (2003) de 0,060 mg/L. Em todos os casos houve um aumento da formação dos SHO quando comparados os tempos de 30 min e 24 h após a pós-cloração.

A formação de SOH com o cloro foi maior que aquela obtida com o dióxido de cloro para todos os SOH estudados, sendo a principal diferença obtida com os AHA após 24 h do término da pós-cloracão.

Para o dióxido de cloro, os resultados obtidos da formação dos subprodutos THM, TCA, HP, HAN e HK foram menores que 10  $\mu\text{g/L}$ , valores considerados baixos. Para o cloro, o segundo SOH mais formado foi o TCA, com concentração de 35.4  $\mu\text{g/L}$  no tempo 24 h.



## CONTENDO SUBSTÂNCIAS HÚMICAS AQUÁTICAS NA COAGULAÇÃO-FILTRAÇÃO ORGÂNICOS HALOGENADOS

IN WATER WITH AQUATIC HUMIC SUBSTANCES IN COAGULATION-FILTRATION  
ORGANIC BYPRODUCTS

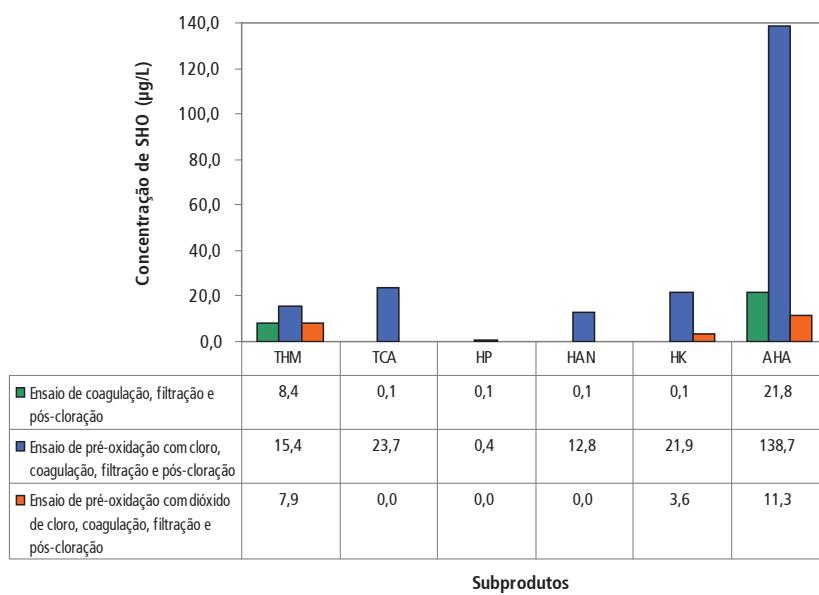


Figura 7 – Concentração dos SHO na água tratada 30 min após a pós-cloração – Comparação entre os ensaios das Séries IVa, IVb e IVc

29  
DAE  
set./08

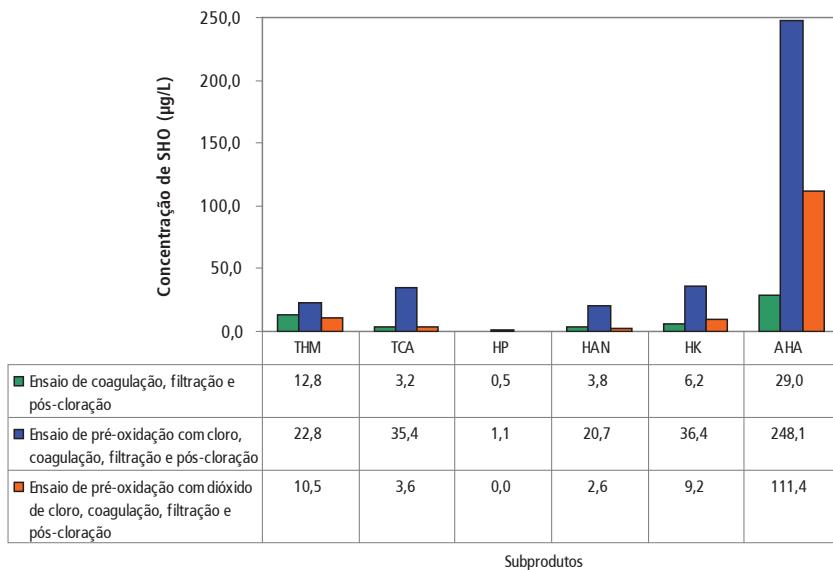


Figura 8 – Concentração dos SHO na água tratada 24h após a pós-cloração – Comparação entre os ensaios das Séries IVa, IVb e IVc

O trabalho realizado por Paschoalato (2005) foi similar ao efetuado neste estudo (água bruta com cor verdadeira e COD da mesma ordem de grandeza e tratamento por pré-oxidação, coagulação, filtração e pós-cloração), com exceção do tipo de SH (maior quantidade de AH em relação aos AF). As concentrações de AHA obtidas pela autora nos ensaios com a pré-oxidação com o cloro e o dióxido de cloro foram menores que as obtidas neste trabalho. Para os demais SOH, as concentrações resultantes foram similares nos dois trabalhos. Nos estudos realizados por Reckhow et al (1990) e por Krasner et al (1996), os AH foram mais reativos com o cloro (maior demanda de cloro) que os AF, e consequentemente formaram mais SOH. Neste sentido, outros fatores podem ter contribuído para a maior formação de AHA neste estudo, com água bruta com elevada concentração de AF.



# /// artigos técnicos

## INFLUÊNCIA DA PRÉ-OXIDAÇÃO COM CLORO E DIÓXIDO DE CLORO DE ÁGUA E NA FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS THE INFLUENCE OF PREOXIDATION WITH CHLORINE AND CHLORINE DIOXIDE AND FORMATION OF HALOGENATED

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

#### As principais conclusões deste trabalho são:

- a) com a pré-oxidação tanto com o cloro como com o dióxido de cloro, seguida da coagulação, filtração e pós-cloração, houve a formação significativa de SHO, principalmente de ácidos haloacéticos, quando comparada com a coagulação, filtração e pós-cloração;
- b) as concentrações de THM na água filtrada pós-clorada para as três condições estudadas (sem pré-oxidação, com pré-oxidação com cloro ou dióxido de cloro) não excederam 0,1 mg/L;
- c) as concentrações dos SOH formados com o cloro foram maiores que às obtidas com o dióxido de cloro para todos os SOH estudados;
- d) a pré-oxidação com o cloro melhorou a eficiência de remoção de cor aparente por coagulação-filtração, com diminuição da cor aparente da água filtrada de 8 uH para 3 uH, com a mesma dosagem de sulfato de alumínio usada nos ensaios sem a pré-oxidação (130 mg/L);
- e) para água bruta com elevada concentração de SHA, a pré-oxidação com o dióxido de cloro acarretou aumento da dosagem de sulfato de alumínio na coagulação de 130 mg/L (sem pré-oxidação) para 150 mg/L (com pré-oxidação), além da necessidade do uso de alcalinizante, para obtenção da mesma eficiência de remoção de cor (água filtrada com cor menor que 10 uH);
- f) as concentrações de tricloroacetaldeído, cloropicrina, haloacetonotriila e halocetonas foram menores que 10 µg/L em todos os ensaios, valores considerados baixos;

#### As principais sugestões deste trabalho são:

- a) verificação da formação do íon clorito quando o dióxido de cloro é usado como agente oxidante;
- b) verificação da concentração de alumínio residual na água tratada;
- c) análises de COD nos ensaios para quantificação da matéria orgânica oxidada;
- d) realização de estudos da formação de SOH utilizando-se cloro e dióxido de cloro na pré-oxidação de água com elevada concentração de SHA quando o cloreto férrico é utilizado como coagulante;

- e) realização de ensaios toxicológicos com os ácidos haloacéticos e com o tricloroacetaldeído.

### ABREVIATURAS

- AF: ácidos fúlvicos  
AH: ácidos húmicos  
AHA: ácidos haloacéticos  
COD: carbono orgânico dissolvido  
DPD: n,n-dietil-p-fenileno-diamina  
EPA: Environmental Protection Agency  
ETA: Estação de Tratamento de Água  
EESC-USP: Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo  
HAN: haloacetonitrilas  
HK: haloacetonas  
HP: halopicrinas  
SH: substâncias húmicas  
SHA: substâncias húmicas aquáticas  
SHT: substâncias húmicas de turfa  
SOH: subprodutos orgânicos halogenados  
TCA: tricloroacetaldeído  
THM: trialometanos  
UGRH: Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos  
UNAERP: Universidade de Ribeirão Preto

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environmental Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19th edition, Washington, USA. APHA, 1998.
2. BRASIL. Normas e padrão de potabilidade das águas destinadas ao consumo humano. Portaria no. 518 de 25 de março de 2004. Brasília, p.11. 2004.
3. CAMPOS, S. X. Influência de diferentes características das substâncias húmicas na coagulação, floculação sedimentação no tratamento de água. 2004. 123 f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
4. DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. Métodos e Técnicas de Tratamento de Água. 2<sup>a</sup> Edição. São Carlos, RiMa.1600p. 2005.
5. FERREIRA FILHO, S. S. Remoção de compostos orgânicos precursores de subprodutos da desinfecção e seu impacto na formação de trialometanos em águas de abastecimento. Engenharia Sanitária e



## CONTENDO SUBSTÂNCIAS HÚMICAS AQUÁTICAS NA COAGULAÇÃO-FILTRAÇÃO ORGÂNICOS HALOGENADOS

### IN WATER WITH AQUATIC HUMIC SUBSTANCES IN COAGULATION-FILTRATION ORGANIC BYPRODUCTS

Ambiental. Rio de Janeiro, v.6, 53-60. 2001.

6. KRASNER, S.W.; CROUÉ J-P, BUFFLE, J.; PERDUE, E.M. Three Approaches for Characterizing NOM. Jour. AWWA. 88(6):66. 1996.
7. PASCHOALATO, C. F. P. R. Efeito da pré-oxidação, coagulação, filtração e pós-cloração na formação de subprodutos orgânicos halogenados em água contendo substâncias húmicas. São Carlos, 2005, 148 p. Tese (Doutorado), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
8. RECKHOW, D.A.; SINGER, P.C.; MALCOLM, R.L. Chlorination of Humic Materials: Byproducts Formation and Chemical Interpretations. Environ. Sci. & Tech., 28(4):592.1990.
9. RITTMAN, D. Advantages of Chlorite Reduction with Ferrous Iron. Bulletin EKA CHEMICALS. 1996.
10. SINGER, P. C. Control of disinfection by-products in drinking water. Journal of Environmental Engineering. ASCE, 727-744. 1994.
11. SINGER, P. C. *Formation and Control of Disinfection By-Products in Drinking Water*. American Water Works Association, USA. 1999.
12. SLOBODA, E. Influência do Tamanho Molecular Aparente das Substâncias Húmicas Aquáticas na Eficiência da Coagulação com Sulfato de Alumínio e Cloreto Férrico, São Carlos, 2007. Dissertação de mestrado- Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos, 2007..
13. SLOBODA, E.; DANTAS, A. D. B; VIEIRA, E. M; DI BERNARDO, L. Caracterização das Substâncias Húmicas Aquáticas e Comparação com as Substâncias Húmicas de Turfa. 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Set. 07. Belo Horizonte, MG.2007.
14. THURMAN, E. M. *Organic geochemistry of natural waters*. Dordrecht: Nihoff, M.; Junk, W. 489 p. 1985.
15. THURMAN, E. M.; MALCOLM. R. L. Preparative isolation of aquatic substances. Environmental Science Technology. 15, 463-466. 1981.
16. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 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. CD-ROM Revisão 1. Set., Ohio, USA. 2005.
17. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 552.2 Determination of haloacetic acids and dalapon in, in drinking water by liquid-liquid extraction, derivatization and gas chromatography with electron-capture detection. CD-ROM Revisão 1. Set., Ohio, USA. 2005.
18. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. National Primary Drinking Water Standards. USA, 2003.