

Desinfecção

Efetividade do Pré Tratamento com dióxido de cloro?

Traduzido do Artigo: "Can you have a cake and eat it too" with chlorine dioxide?

Por Douglas D. Rittmann

Este trabalho avalia a efetividade do pré-tratamento com dióxido de cloro em substituição ao uso de cloro livre a fim de atender às regulamentações sobre água potável de 1986, Regulamentação do Fornecimento Seguro de Água Potável com relação às estações de tratamento de água (ETA) de superfície. A pesquisa concentrou-se em:

- 1) Efetividade do dióxido de cloro na redução de trihalometanos totais (TTHM);
- 2) Efetividade da utilização de dióxido de cloro (ClO_2) como desinfetante;
- 3) Efetividade de íons ferrosos na redução de subprodutos nocivos resultante da oxidação do dióxido de cloro.

Baseado em resultados da revisão de extensa literatura e experiências de El Paso, Texas, com tratamento com dióxido de cloro em alta dosagem e cloreto ferroso, conclui-se que o dióxido de cloro possui uma capacidade de desinfecção adequada, reduzindo os trihalometanos (THMs) no sistema de distribuição, obtendo assim níveis de oxidantes residuais totais (cloritos, cloratos e dióxido de cloro) no sistema de distribuição.

Introdução

O mais antigo registro sobre o uso de cloro diretamente para desinfecção de água em caráter experimental, está ligado aos estudos sobre filtração realizados no ano de 1886 em Louisville, KY. Na América do Norte a primeira aplicação contínua de cloro à água ocorreu em 1908 (para desinfecção do reservatório de abastecimento de Boonton com capacidade de 40 MGD ($1,8 \text{ m}^3/\text{seg.}$) da Cidade de Jersey, ETA de New

Jersey). Contestado em juízo, este procedimento foi declarado como uma segurança à saúde pública, este ato abriu caminho para uma larga difusão entre outros distribuidores de água potável através da América do Norte e outras partes do mundo.

A desinfecção com cloro com base científica foi finalmente estabelecida no período de 1917 a 1919, quando a capacidade e segurança do teste de ortotolidina foi demonstrado, mesmo para pequenos fornecimentos de água potável.

Os desenvolvimentos experimentais realizados no decorrer dos últimos 50 anos cristalizaram determinadas práticas e procedimentos de controle que asseguram a efetividade do cloro para desinfecção e outras aplicações de tratamento. Nenhum outro processo de tratamento de água possui tanta popularidade e aceitação praticamente universal, particularmente nos Estados Unidos. Em 1962, um número superior a 10.000 ETAs, abastecendo aproximadamente 135 milhões de pessoas, utilizavam o sistema de desinfecção através do cloro.

Por volta de 1900, a utilização de dióxido de cloro para desinfecção da água foi testada em caráter experimental, porém a aplicação constatou ser impraticável devido à instabilidade dos materiais gasosos e devido a necessidade da geração in loco. Ao mesmo tempo que ocorria a introdução generalizada da cloração, o clorito de sódio era desenvolvido comercialmente como agente de branqueamento. O clorito de sódio seco em flocos ou em pó, com solubilidade instantânea em água, reage imediatamente com o cloro produzindo uma solução aquosa de

dióxido de cloro. O método de geração em campo foi testado experimentalmente e finalmente adotado em larga escala em 1944 em Niagara Falls, N.Y. para controle de odores¹ e gostos fenólicos.

Desde a introdução do dióxido de cloro (1944) para tratamento de água potável, diversas investigações foram feitas para comparar o poder de desinfecção do dióxido de cloro com o do cloro. Os estudos tiveram modestos resultados pois os investigadores não possuíam técnicas analíticas adequadas para diferenciar ClO_2 e os resíduos de cloro lá existentes (clorito, clorato, dióxido de cloro e cloro). Somente em 1965 que uma comparação bactericida crítica entre ClO_2 e cloro foi realizado por Bernarde, Israil, Olivieri e Gransstrom², mostrando ser a eficiência germicida do ClO_2 superior a do cloro.

Com o avanço das técnicas analíticas no campo de traços, Rook, Bellar, Lichtemberg e Kroner³, tiveram sucesso em 1974 em estabelecer a presença de clorofórmio e outros componentes clorados na água potável tratada, principalmente como resultado da cloração. Durante os testes para minimizar os problemas de clorofórmio, clorito e clorato, através da adição simultânea de cloro e dióxido de cloro, descobriu-se que uma pequena dosagem de dióxido de cloro era suficiente para reduzir drasticamente a formação de clorofórmio e outros THMs. Em novembro de 1979, um aditamento a Regulamentação Temporária Nacional de Água Primária, estabeleceu o nível máximo de contaminação em $0,10 \text{ mg/l}$ para T-THM. Isto, em contra partida resultou em alterações das práticas de desinfecção⁴ em muitas ETAs.

Anterior a 1979, diversas unidades de tratamento de água de superfície mantinham um nível residual de cloro livre desde o suprimento de água bruta até a torneira do usuário. Esta prática era vista como necessária à manutenção de uma proteção de desinfecção suficiente. Como as fornecedoras de água potável encontravam-se a partir de agora frente a implicações com os efeitos adversos à saúde, causado por THM formados principalmente no pré-tratamento com cloro livre residual, iniciaram-se as avaliações de outros tipos de oxidantes e esquemas de tratamento.

A partir do momento em que os Aditamentos às Normas de Fornecimento Seguro de Água Potável foram transformados em lei em 1986, a Agência de Proteção Ambiental (EPA) foi obrigada pelo Congresso e Presidência a determinar novas regras de desinfecção, de critério para tratamento de água de superfície⁵, de índices máximos para diversos outros contaminantes na água potável. Em antecipação aos baixos níveis de TTHM e requisitos adicionais de desinfecção, os fornecedores de água potável iniciaram estudos nas respectivas ETAs no sentido de avaliar os oxidantes alternativos de pré-tratamento como o dióxido de cloro.

Revisão de literatura

Um extenso processo de revisão da literatura foi implantado para determinar a possibilidade da utilização do dióxido de cloro como um oxidante de pré-tratamento a fim de atender antecipadamente as regulamentações para fornecimento de água potável de 1986, afetando principalmente as ETAs de superfície. A pesquisa foi concentrada em três áreas de interesse:

- 1) Efetividade do dióxido de cloro na redução de TTHM;
- 2) Efetividade da utilização de dióxido de cloro na desinfecção;
- 3) Efetividade de íons ferrosos na redução de subprodutos noci-

vos resultante da oxidação do dióxido de cloro.

Redução de TTHMs

Em função dos estudos realizados por Rook, Bellar, Lichtenberg e Kroner³ em 1974, estabelecendo a presença de clorofórmio como resultado de uma pré-cloração, diversas ETAs iniciaram a avaliação do dióxido de cloro, bem como outros oxidantes para utilização no tratamento primário de desinfecção. O modo mais comum da utilização de dióxido de cloro para controle de THM é como substituição na pré-cloração. Assim sendo, o dióxido de cloro é adicionado à fonte de fornecimento de água bruta para fins de desinfecção primária e oxidação. O cloro livre é utilizado como um desinfetante residual após a filtração final. Através deste modo operacional os precursores de THMs são oxidados pelo dióxido de cloro e são removidos nos outros processos (coagulação, estabilização e filtração) antes da cloração final. Assim, a maioria dos estudos pilotos e avaliações a nível de tratamento em larga escala foram realizados após 1975.

Os resultados dos estudos piloto realizados na Estação de Tratamento de Água e Esgoto de Evansville (Evansville, Ind) confirmaram que a pré-desinfecção com dióxido de cloro reduziram a concentração de TTHM sem formar subprodutos orgânicos. Similarmente o Departamento de Águas de Filadélfia reportou em 1986 na "Evolução de uma estratégia modificada de desinfecção para redução da formação de trihalometanos". Análises iniciais realizadas em 1978 na ETA Baxter da cidade revelaram concentrações de pico acima de 300 µg/l com uma média anual de 140 µg/l. A seleção de uma estratégia de desinfecção alternativa, levou em consideração a inibição de bactérias, gosto e cheiro, inibição de algas, formação de THM, controle de corrosão, duração residual e estudos econômicos. Os esforços na Filadélfia para redução

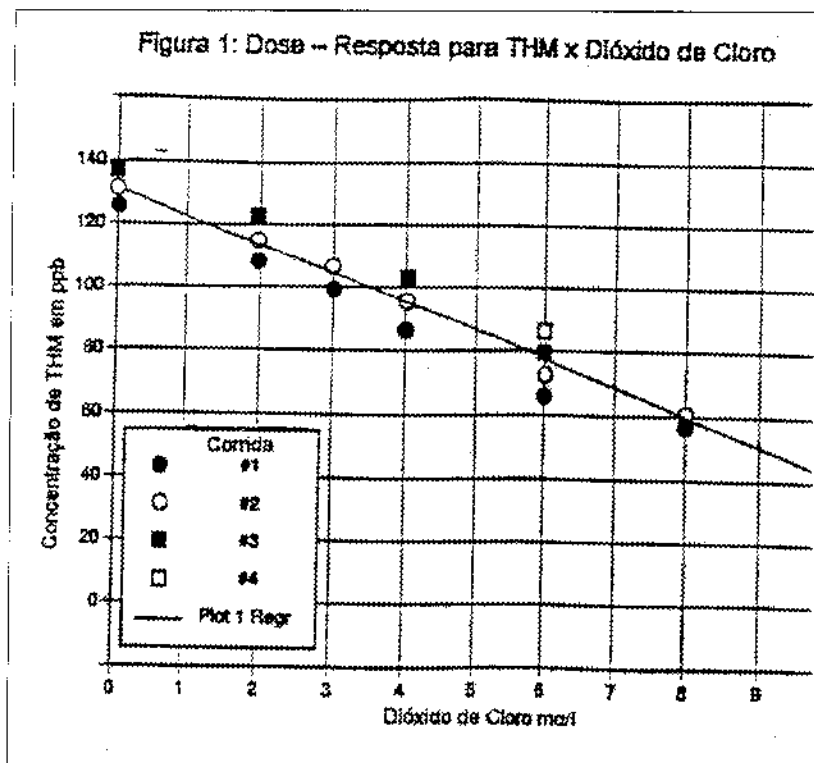
da formação de TTHM concentram-se na redução do tempo de contato do cloro livre.

Antes de 1976, a ETA de Baxter utilizava um sistema de cloração no tanque de água bruta, mantendo a cloração no sistema de distribuição. Da cloração da água bruta até o consumidor final, eram passados um total de 96 horas de contato com o cloro livre. Atualmente, o contato da água com o cloro livre está reduzido para 1 hora. Alterações nas práticas de cloração na ETA, incluem a cloração da água final; redução do tratamento com cloro na bacia de água bruta; utilização de dióxido de cloro na bacia de água bruta, instalação de um novo ponto de aplicação de cloro; e dez minutos de tempo de contato com cloro livre⁷.

Na publicação de 1978 dos Procedimentos para a Vigésima Conferência Anual dos Engenheiros de Fornecimento de Água Potável, foi sugerida que a desinfecção primária "livre de cloro" ou "baixa concentração de cloro", somente com dióxido de cloro ou em combinação com ozônio seriam alternativas aceitáveis para o uso do cloro⁸.

A Companhia de Água de Louisville Kentucky⁹ e a Companhia de Água Kentucky American em Lexington¹⁰, optaram pelo dióxido de cloro como substituto do cloro no pré-tratamento como necessidade de alteração do tratamento para redução da formação de THMs

Os resultados de um programa experimental executado pela American Water Works Service Company, a fim de reduzir os THMs indicaram o seguinte: desinfecção com dióxido de cloro ao invés de pré-cloração podem reduzir os THMs na faixa de 59 a 90 por cento¹¹. Porém, da bancada para os testes pilotos realizados em 5 ETAs nos Estados Unidos utilizando dióxido de cloro e ozônio, onde houve a melhoria da remoção de precursores de



THMs, foram constatadas que estas ETAs eram específicas e periódicas e usualmente 10 a 30 por cento maiores do que a não utilização de pré-oxidantes ou pré-cloração. Embora estes oxidantes podem não resultar em significativa redução de precursores, ainda assim são de grande valia na desinfecção primária, oxidando os compostos causadores de gosto e cheiro, oxidando o ferro e manganês e melhora a remoção da cor. O uso como pré-oxidante também permite a aplicação do cloro em um estágio posterior do tratamento, quando quantidades significativas de precursores foram removidos por coagulação e filtração¹².

Na "Avaliação do dióxido de cloro em laboratório e na ETA para o Controle de THMs" em El Paso, Texas¹³, a relação dose-resposta nos testes de laboratório (figura 1) mostrou um decréscimo da ordem de 10 ppb nos THMs por mg/l de dióxido de cloro aplicado sobre a faixa de 1 a 8 mg/l da dosagem de cloro que precisamente modelou o cenário do pior caso de TTHM em um sistema de distribuição. Embora dosagens acima de 1,4 mg/l de

dióxido de cloro normalmente resultam em excesso de subprodutos de cloritos, cloratos e dióxido de cloro, a utilização de cloreto ferroso em El Paso foi bem sucedida minimizando o total de oxidantes residuais consistentemente menores que 0,2 mg/l, bem como reduzindo os THMs em 25 ppb no sistema de distribuição com uma dosagem de 2,5 mg/l de dióxido de cloro.

Após estabelecer que a utilização de dióxido de cloro puro no tratamento de água não resultaria na formação significativa de THMs, bem como poderiam reduzir os THMs, a questão da formação de compostos organo-halogenados não voláteis (NPOX) permaneceu em aberto. Em 1987 um estudo realizado na Bélgica a respeito da formação em potencial destes compostos por reação exaustiva (i.e., no mínimo 20 mg/l de dióxido de cloro puro) com água bruta não filtrada do Rio Meuse. Baseado nas informações médias a respeito deste tratamento em excesso em 1985, um total insignificante de THMs (< 1 µg/l) formou-se bem como 34 µg/l NPOX. Em

condições similares, cloração excessiva produziu 195 µg/l de THM e 1087 µg/l de NPOX. Assim sendo, os compostos organo-clorados gerados pelo dióxido de cloro totalizaram somente 3 por cento da concentração obtida com cloro-livre. Suas formações são insignificantes quando o dióxido de cloro é utilizado no tratamento de água na concentração de 1 mg/l¹⁴, o qual corresponde ao limite máximo recomendado pela EPA para o total de espécies de cloro residuais (cloritos, cloratos, e dióxido de cloro) na distribuição de água¹⁵. Em outro estudo de 1987 a respeito do Efeito do Dióxido de Cloro sobre THMFP, TOXFP e na Formação de subprodutos Inorgânicos, concluiu-se que as ETAs deveriam estar capacitadas para atender o limite recomendado de 1,0 mg/l para o total residual de espécies de dióxido de cloro não excedendo uma dosagem de 1,2 a 1,4 mg/l. Isto foi encontrado especialmente quando o dióxido de cloro é adicionado à água bruta, permitindo ao mesmo um tempo suficiente para completar as condições de

oxidação antes de fluir pelos tanques de floculação-sedimentação¹⁶.

Este limite foi estabelecido pois uma excessiva quantidade de cloro pode provocar reações em pessoas sensíveis a agentes hemolíticos (i.e., deficiência de glicose-6-fosfato desidrogenase [13 por cento de homens negros]) ou pessoas que utilizam medicamentos que possam produzir uma anemia hemolítica. Atualmente, não existem indicações claras de um desinfetante superior a qualquer outro tomando-se em consideração os riscos toxicológicos. Pesquisas adicionais devem ser conduzidas no sentido de providenciar informações necessárias quanto a avaliação de riscos para desinfetantes alternativos¹⁷⁻²⁰. Projetos melhorados de reatores aumentaram o rendimento do dióxido de cloro na faixa de 65 a 80 por cento para mais que 95 por cento do rendimento teórico, melhorando assim a eficiência germicida e capacidade de remoção do TTHM e minimizando a formação de subprodutos de cloritos e cloratos²¹.

Efetividade do dióxido de cloro na desinfecção

Estudos publicados nos anos 40 demonstraram a eficiência do dióxido de cloro como bactericida. Em um relatório de 1946, Trakhtman²² mostrou que o dióxido de cloro em uma dosagem de 1-5 mg/l era eficiente contra a *Escherichia Coli* e *Bacillus Anthracoides*, mesmo na presença de turbidez. Mc Carthy²³ em 1944 observou que o aumento da demanda orgânica diminuía a eficiência da desinfecção. Ridenour e Ambruster²⁴ relataram em 1949 no Jornal da Associação das Empresas Tratadoras de Água Americanas que um OTA residual de dióxido de cloro menor do que 1 mg/l era eficiente contra *Eberthella typhosa*, *Shigella dysenterie* e *B. mesentericus*. Pesquisas realizadas por Bedulivich et al²⁵, demonstraram que o dióxido de cloro era igual ou

mais efetivo que o cloro contra *S. typhosa* e *S. paratyphi*.

Nos anos subsequentes, com a melhoria na geração de dióxido de cloro e análises das espécies residuais do dióxido de cloro, revelaram que valores previamente relatados de residuais de dióxido de cloro eram valores extremamente altos em análise iodométrica, assim sendo eram provavelmente bem menores do que os relatados. Nestas situações, a eficiência do dióxido de cloro como germicida deveria diminuir quando comparada ao cloro. Bernarde, Snow e Olivieri e Bernarde et al^{26,27}, fizeram importantes descobertas nos anos 60. Os residuais foram determinados por espectrofotometria utilizando soluções puras de dióxido de cloro as quais permitiram comparações válidas entre o dióxido de cloro e cloro. Resultados similares foram encontrados por Berndt e Linneweh e Sokolava et al nas comparações entre dióxido de cloro e cloro²⁸⁻²⁹.

Com o descobrimento de que os THMs eram causados pela cloração (nos meados dos anos 70) as pesquisas com dióxido de cloro receberam renovada atenção. A maioria dos estudos realizados em laboratório concluíram que:

1. Condições normais de pH em água potável (6 a 8,5) não afetam o dióxido de cloro;
2. O dióxido de cloro é um efetivo bactericida;
3. O dióxido de cloro é extremamente rápido na inibição de bactérias;
4. O dióxido de cloro é superior ou igual ao do cloro na eficiência de desinfecção quando comparados numa mesma base de dosagem de massa³⁰⁻³⁶.

Estudos realizados por Sproul et al em 1983 e por Chen et al em 1985 mostraram que o dióxido de cloro é um excelente desinfetante contra quistos *Naegleria gruberi*³⁷⁻³⁸.

O dióxido de cloro é conhecido há muito tempo como um efetivo virucida. Ridenour e Ingols³⁹ demonstraram sua eficiência na inibi-

ção do vírus *Poliomyelitis* pelo dióxido de cloro no mínimo com a mesma eficiência do cloro livre. Em outras experiências realizadas em laboratórios de livre escolha, resultados similares foram obtidos na inibição do *Polyovirus 1*, *Coxsackie virus A9* e *Coliphage*⁴⁰⁻⁴². Acima de níveis pH neutro, o dióxido de cloro tem eficiência superior a do cloro livre na inibição de *Bacteriophage f2*, *Coliphage*⁴⁰⁻⁴², *Coxsackie Virus B3*, *Echovirus 7*, *Herpes Simplex Virus 1 e 2*, *Vírus da doença de Newcastle*, *Sendai-virus* e *Vaccinia virus*⁴³⁻⁴⁵.

O modo de ação do mecanismo de condução para inibição de microorganismos com o dióxido de cloro também foi alvo de estudos. Noss et al e Olivieri et al⁴⁷, reportaram que o dióxido de cloro reagiu rapidamente com aminoácidos como cisteína, tryptophan e tirosina e não reagiu com o RNA viral (ácido ribonucleico). Provavelmente as proteínas virais foram alteradas, resultando na inibição do vírus. Por outro lado, Alvarez & O'Brien⁴⁸, mostraram que o dióxido de cloro enfraqueceu a síntese do RNA. Não é conhecido quando o dióxido de cloro reage com ácidos nucleicos, estruturas periféricas ou ambos.

Bernarde et al⁴⁹ sugeriram que a interrupção da síntese de proteínas provoca a inibição. Berg et al⁵⁰ escreveram em "Dióxido de cloro nas funções de membranas selecionadas" que o dióxido de cloro interrompeu a permeabilidade da membrana externa medida através de íon de potássio. Em complementação Olivieri et al⁴⁷ e Ghandbari et al⁵¹ mostraram que as proteínas da membrana externa e os lipídios foram suficientemente alterados pelo dióxido de cloro para aumentar a permeabilidade.

Embora este artigo enfatize a comparação da ação do dióxido de cloro versus cloro livre, é de extrema importância comparar a eficiência relativa do dióxido de cloro com outros oxidantes alternativos utilizados na desinfecção da água, Hoff e Akin et al⁵² classi-

ficaram alguns desinfetantes por sua "estabilidade e eficiência biocida". A estabilidade de um desinfetante é a medida da persistência e reatividade com outros constituintes além de microorganismos na água tratada. A eficiência biocida reflete a habilidade do desinfetante na inibição de vírus e bactérias na faixa de pH entre 6 a 9. A classificação quanto a estabilidade foi feita do melhor para o pior: 1) cloraminas; 2) dióxido de cloro; 3) cloro livre; 4) ozônio. A classificação quanto a eficiência biocida do melhor para o pior foi 1) ozônio; 2) dióxido de cloro; 3) cloro livre; 4) cloraminas⁵³⁻⁵⁶.

Como pode ser visto nas classificações acima, o dióxido de cloro é superior ao cloro livre e segundo em relação a ozônio quanto a eficiência biocida. Apesar da preocupação com a toxicidade dos cloritos e cloratos após tratamento com dióxido de cloro e os subprodutos orgânicos das reações do

dióxido de cloro e substâncias orgânicas da fonte de água bruta, o peso das evidências sugerem que o tratamento com dióxido de cloro não apresenta risco agudo ou crônico à saúde. De fato, ele proporciona uma qualidade de água com redução mutagênica e carcinogênica.

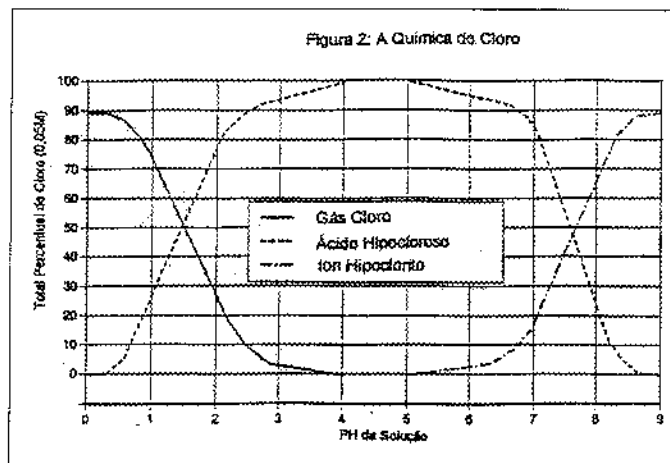
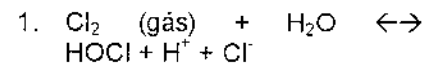
A efetividade do íon ferroso na redução de subproduto perigosos do dióxido de cloro.

É de conhecimento que o dióxido de cloro é um desinfetante efetivo no tratamento de água e é de extrema ajuda no controle de trihalometanos através da destruição dos precursores de THM. Um fator de extrema importância que limita o uso generalizado do dióxido de cloro é formação de subprodutos como cloritos e cloratos. Sem processos para remoção de cloritos ou cloratos, o limite de 1,0 mg/l de nível total de oxidantes determinado pela EPA, restringe a

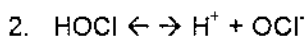
dosagem máxima permitida de dióxido de cloro para cerca de 1,4 mg/l assumindo que cerca de 75 por cento do total de dosagem resultaria em espécies estáveis de cloritos e cloratos. Isto dependeria das condições específicas da qualidade da água do local, a qual teria necessidade de ser verificada. Diversas técnicas de remoção de cloritos e cloratos foram testados, incluindo compostos de enxofre reduzidos e carvão ativado granulado, mas atualmente o mais promissor é o cloreto ferroso⁵⁷⁻⁶¹.

A química do cloro, dióxido de cloro e cloreto ferroso

Quando o gás cloro é dissolvido na água (figura 2), hidrolisa-se rapidamente (na realidade reage com as moléculas de H₂O) para formação do ácido hipocloroso:

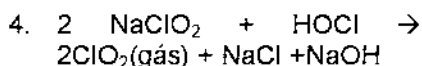
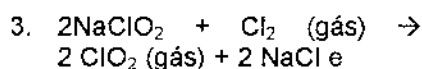


A dissociação do ácido hipocloroso em seguida produz o íon hipoclorito:

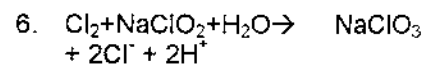
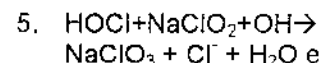


O pH resultante da água na qual o gás cloro é dissolvido determina a evolução de cloro conforme mostrado na figura 2 para uma solução de cloro da ordem de 0,05M (esta é a maior concentração de cloro encontrada em instalações típicas).

As reações que geram o dióxido de cloro a partir do cloro e clorito de sódio são:

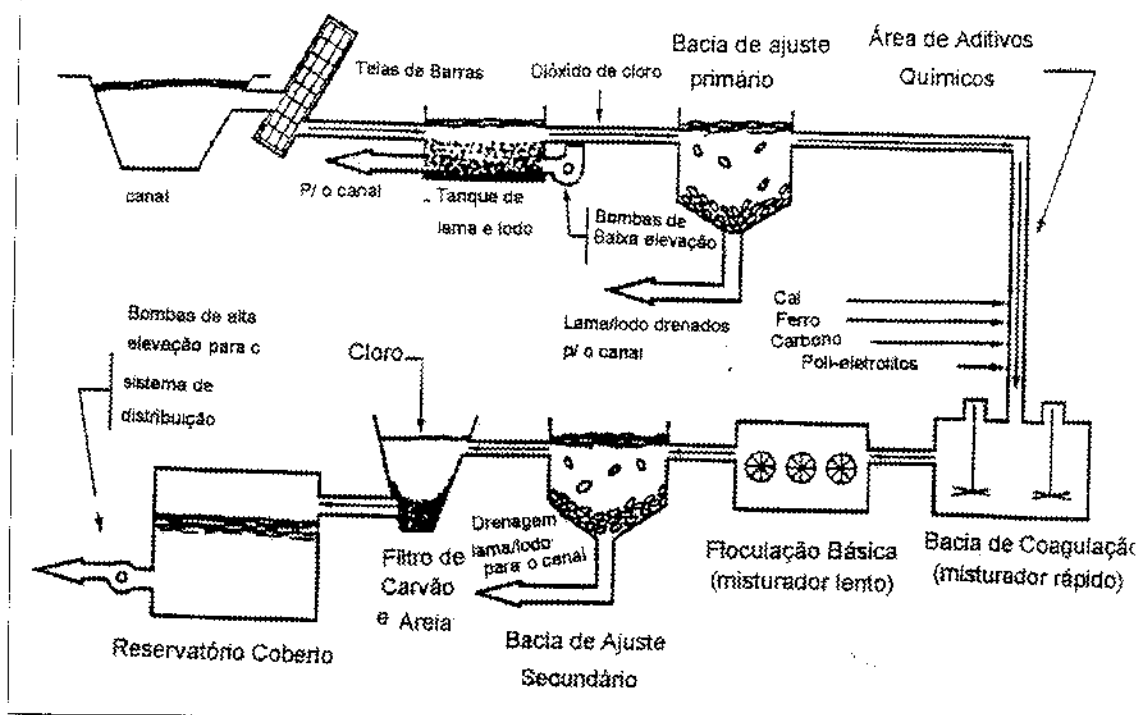


Existem também reações paralelas indesejáveis que podem ocorrer na geração de dióxido de cloro. Estas consomem clorito de sódio produzindo reações de subprodutos, clorato de sódio:

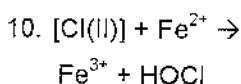
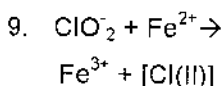
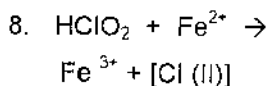
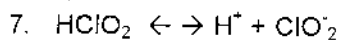


A reação 3 é extremamente rápida, 100 vezes se comparada à reação 4. As reações 5 e 6 tornam-se importantes em soluções diluídas. A situação ideal, a partir do ponto de maximização do rendimento de dióxido de cloro, é a seleção das condições de reação, promovendo a reação 3 e minimizando as reações 5 e 6⁶².

Figura 3: Planta de Tratamento de Água UMBENHAVER/ROBERTSON



O mecanismo para a redução de clorito, ClO_2^- , por ferro reduzido (Fe^{2+}) é:



Reações 8 e 9 são reações lentas, enquanto a reação 10 é uma reação rápida.

O destino do produto HOCl está na reação contínua com o ferro(II) na formação de ferro (III)⁶³.

Experiência com cloreto ferroso

Desde 1995, a ETA do Canal em El Paso, Texas (figura 3) está aplicando 2,5 mg/l de dióxido de cloro à água bruta do Rio Grande com uma qualidade consistente de efluente da ordem de 0,2 mg/l de oxidantes totais (dióxido de cloro e cloritos é < 0,1 mg/l + 0,2 mg/l de cloratos). Isto tornou-se possível pela adição de 6-7 mg/l

de cloreto ferroso como Fe^{2+} após a sedimentação primária (i.e. ~3mg/l de Fe^{2+} é necessário para cada 1 mg/l de dióxido de cloro dosado).

Em 1996 a unidade baixou a dosagem de cal para reduzir o pH da coagulação/floculação de 8,5 para 7,8. Isto foi feito para melhorar a sedimentação da turbidez na bacia secundária. Esta leve alteração do pH permitiu aos operadores eliminar a adição sulfato férrico coagulante suplementar na sedimentação (i.e., o cloreto ferroso era capaz de minimizar os residuais de clorito e dióxido de cloro mas também de substituir totalmente como coagulante primário para ajuste do lodo). Assim sendo, a utilização de cloreto ferroso minimizou com sucesso o problema de oxidantes totais causado pelas reações do dióxido de cloro, enquanto o dióxido de cloro propiciava capacidade superior de desinfecção comparado ao cloro livre reduzindo os índices de THMs no sistema de distribuição para uma média de 25 ppb. É seguro dizer "ter um bolo e também comer" com a utilização de dióxi-

do de cloro como oxidante de pré-tratamento.

Conclusões

Baseado em revisão da literatura e a experiência na prática de El Paso com respeito a utilização do dióxido de cloro, com razoável certeza, as conclusões são as seguintes:

1. O dióxido de cloro, livre ou com baixa concentração de cloro, (i.e., eficiência do dióxido de cloro [95 por cento]) pode substituir o cloro no tratamento primário, na necessária modificação de tratamento para a redução da formação de THM.
2. O dióxido de cloro quando comparado ao cloro livre no tratamento de água bruta, gera menos compostos organohalogenados não voláteis (NPOX).
3. As dosagens de dióxido de cloro não devem exceder 1,2 – 1,4 mg/l para atender o limite de 1,0 mg/l de oxidantes totais conforme determinado pela EPA, quando não há a utilização de cloreto ferroso como meio de redução de oxidantes totais residuais.

4. O dióxido de cloro comprovou ser efetivo na redução do índice de THM no sistema de distribuição em uma faixa de 10 ppb por mg/l de dosagem de dióxido de cloro (i.e., 25 ppb de TTHMs para 2,5 mg/l de dosagem na ETA de El Paso, Texas).

5. A eficiência de desinfecção do dióxido de cloro é superior ao cloro livre, se comparado em massa de dosagem.

6. A dosagem de 6-7 mg/l de cloreto ferroso como Fe^{2+} para uma dosagem de 2,5 mg/l de dióxido de cloro, foi efetivo na redução de oxidantes residuais totais indo para 0,2 mg/l em uma consistente performance na ETA de El Paso, Texas. Desta forma, o total de oxidantes residuais foram menores que quando a dosagem de dióxido de cloro era 1,0 mg/l e sem o tratamento com cloreto ferroso.

7. A utilização de cloreto ferroso para remoção de cloritos pode evitar a necessidade de utilização de qualquer outro coagulante para remoção de turbidez.

Recomendações

1. Considerando que o potencial de formação de THM depende do pH, recomenda-se que novas pesquisas sejam realizadas para

determinar os efeitos da redução do pH no sentido de atingir baixos índices de THMs no sistema de distribuição.

2. Considerando que a redução do pH através de baixas doses de cal deveria reduzir os níveis de THM no sistema de distribuição como relatado na literatura, recomenda-se que os efeitos na eficiência da desinfecção e a demanda de coagulante sejam avaliadas bem como os índices de THM no sistema de distribuição em 1997.

3. Se baixos índices de pH resultam em benefícios sinérgicos em termos de baixos índices de THM, dosagens baixas de cal, e baixa demanda de coagulantes, recomenda-se que os níveis de 9 espécies de ácido haloacéticos (HAA) sejam avaliados no sentido de determinar a existência de relação inversa entre os índices de THM e as espécies de ácidos halogenados, especialmente em índices baixos de pH conforme relatado na literatura.

4. Como baixos índices de pH com baixas dosagens de cal resultam em índices de espécies de HAA abaixo do índice contaminante determinado pela EPA, uma avaliação do custo-benefício deve ser realizada a respeito dos efeitos de índices de alta dureza em sistemas de aquecimento de água para os consumidores de El Paso.

5. Não obstante, a atual capacidade de desinfecção na ETA de Canal Water atender aos requisitos regulamentares até o ano 2000, caso reduções adicionais de níveis de THM tornarem necessárias por determinações da EPA, recomenda-se que uma análise de custo-benefício de outras opções de tratamento (carvão ativo granulado, ozônio, dosagem adicional de dióxido de cloro) seja efetuada.

Dados do autor:

Douglas D. Rittmann é gerente da Divisão do Sistema de Águas na El Paso Water Utilities, El Paso, Texas. É também estudante de doutorado em Ciência e Programa de Engenharia Ambiental na Universidade de Texas em El Paso

Traduzido na Eka Chemicals do Brasil, por ACV, SMN; NF, do trabalho "Can you have a cake and eat it too" with chlorine dioxide? Publicado na revista Water / Engineering Management, Abril 1997

Purate®



EKA CHEMICALS

Impacto na Geração de THM com a Aplicação de Cloro e de Dióxido de Cloro em Água Potável

Douglas Rittmann, Ph.D., P.E.

Antony Tarquin, Ph.D., P.E.

Water Engineering & Management

Janeiro 2002

INTRODUÇÃO

Desde de 1986, com atualização constante da legislação para Água Potável nos EUA (Safe Drinking Water)⁽¹⁾ muitas Estações de Tratamento Água sofrem desafios para atender as exigências mais rigorosas para qualidade de água Tratada para consumo humano.

As duas legislações referentes, a de Tratamento de Água de Superfície (Surface Water Treatment Rule - SWTR)⁽²⁾ e a de Sub-Produtos da Desinfecção (Disinfection-Disinfection By-Products, D-DBP)⁽³⁾, requerem que as Estações de Tratamento, adotem tecnologias mais avançadas nos processos de tratamento de água para atender as exigências.

Os limites para o Tratamento de Água de Superfície enfatizam a necessidade das estações alcançarem os níveis mínimos de desinfecção, e os limites de Desinfecção e de Sub-Produtos de Desinfecção limitam os sub-produtos gerados com a desinfecção. Consequentemente, as unidades de tratamento são obrigadas a implementar uma abordagem de tratamento que equilibre os benefícios da desinfecção com os sub-produtos da desinfecção.

Após o surto de *Cryptosporidium* em Milwaukee em março de 1993⁽⁴⁾, muitas estações começaram imediatamente a investigar o possível uso de desinfetantes mais avançados tais como o ozônio e do Dióxido de Cloro a fim combater a ameaça do *Cryptosporidium* protozoan. O Cloro sozinho não era adequado para exterminar o novo organismo.

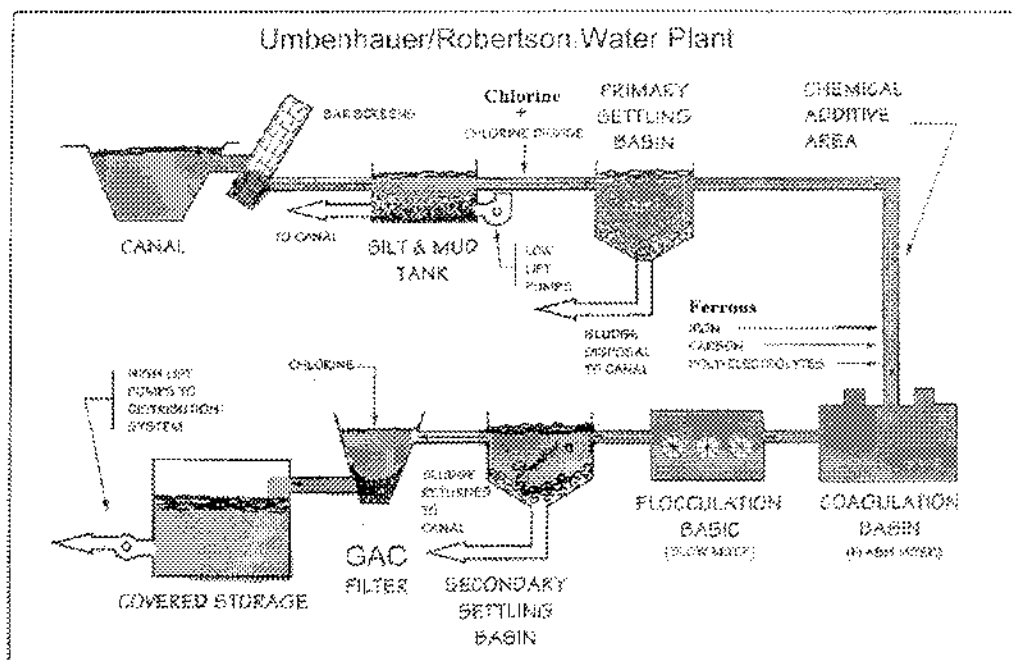
A maioria dos desinfetantes geram sub-produtos que causam potencial impacto a saúde em longo prazo que são considerados fatores causais de câncer. Embora a aplicação de Cloro atenda satisfatoriamente a desinfecção no tratamento de água, salvaguardando a saúde pública por aproximadamente um século, é relativamente ineficaz contra o *Cryptosporidium* e pode gerar níveis excessivos de trihalometanos (THM) nos sistemas da distribuição⁽⁵⁾ de água potável.

Em 1979, o limite de THM na água potável foi limitado a 100 ppb (legislação de sub-produtos) pelas potenciais propriedades cancerígenas⁽⁶⁾. Embora o ozônio seja um desinfec-tante mais forte e o mais capaz contra a *Cryptosporidium*, tem seu lado negativo pois pode gerar bromatos, outro produto potencialmente cancerígeno⁽⁷⁾.

Se a escolha recair no Dióxido de Cloro, que também é capaz de inativar o *Cryptosporidium* mas nem tanto quanto o ozônio deve-se considerar que existem considerações sobre seus sub-produtos de desinfecção tais como o Clorito, identificado como causador de anemia hemolítica, especialmente em 13% dos homens negros⁽⁸⁾.

Em "El Paso", Texas, EUA, a estação de tratamento de água potável de Umbenhauer / Robertson está adicionando 2 mg/L de Cloro com 3 mg/L de Dióxido de Cloro na mesma zona de desinfecção a fim de minimizar a formação de THM e maximizar a capacidade de desinfecção (Figura 1).

Figura 1 - Diagrama esquemático da planta de tratamento de água de Umbenhauer/Robertson



A finalidade preliminar deste artigo é examinar o impacto da aplicação do Cloro com o Dióxido de Cloro na geração de THM. Os estudos em laboratório e na estação de tratamento são apresentados para determinar o impacto da adição do Cloro sozinho e em combinação com o Dióxido de Cloro na formação de THM.

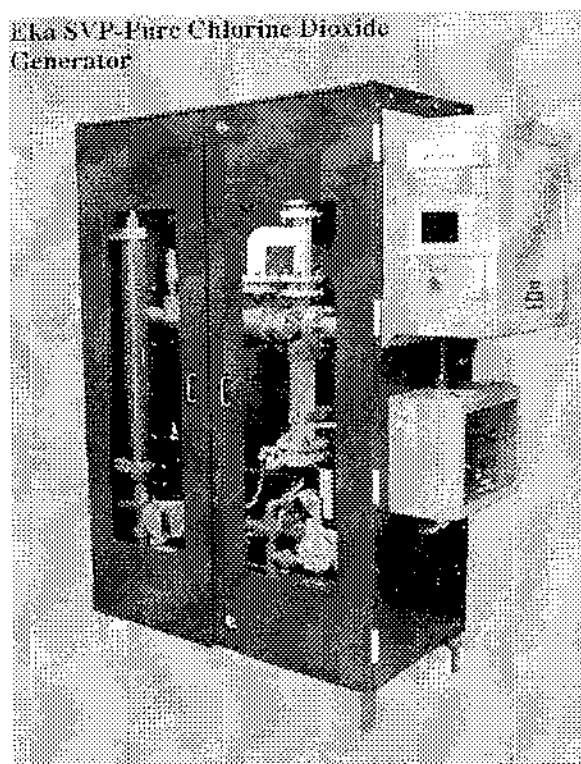
Considerando que o sistema de geração de Dióxido de Cloro SVP-Pure® da Eka Chemicals é uma tecnologia baseada em Clorato de Sódio e não utiliza Cloro nem Clorito de Sódio na solução inicial a ser dosada no gerador de Dióxido de Cloro, proporcionando identificar de maneira eficaz, os efeitos da ação conjunta do Cloro com o Dióxido de Cloro na geração de THM⁽⁹⁾.

Procedimentos Adotados para os Estudos em Laboratório

O projeto foi realizado usando estudos em laboratório conforme apresentado a seguir. As análises químicas obedeceram procedimentos apropriados de CQ/AQ, no Laboratório Central das Estações de Água de "El Paso", Texas, EUA, e em laboratório independente aprovado pelo EPA dos EUA.

A água superficial analisada nos estudos era proveniente do Rio Grande, que é a fonte disponível para o tratamento de água potável no período de março até setembro na cidade de "El Paso", Texas. As amostras de água bruta foram dosadas com soluções de Dióxido de Cloro obtidas do gerador de Dióxido de Cloro SVP-Pure® que opera através de um sistema com dois químicos, Purate® composto 40% de Clorato de Sódio e de 10% de Peróxido de Hidrogênio e o Ácido Sulfúrico em 78% (Figura 2).

Figura 2 – Gerador de Dióxido de Cloro SVP-Pure[®] da Eka Chemicals



Para avaliar o impacto da aplicação de Cloro com Dióxido de Cloro na geração de subprodutos de desinfecção, nas amostras de água bruta foram dosadas 1, 2 e 3 mg/L de Dióxido de Cloro e dosadas várias quantidades de Cloro variando de 0% (Dióxido de Cloro sozinho) até 200% da dosagem de Dióxido de Cloro. Depois que os conjuntos de amostras foram dosadas inicialmente com Dióxido de Cloro e Cloro, aguardou-se por aproximadamente 45 minutos. A seguir, todo o conjunto de amostras foram dosadas igualmente com 7 mg/L de Cloro e aguardou-se o período de contato de 1 hora a fim comparar os efeitos de várias combinações de Dióxido de Cloro e de Cloro na formação de THM.

Comparação da Geração de THM com Dosagens de 1mg/L de ClO_2 e de Cloro

A Figura 3 mostra-se a geração de THM com dosagens fixas de 1mg/L de Dióxido de Cloro (usando uma solução do gerador baseado em Clorato de Sódio), com a adição de Cloro variando entre 0% e 200% da dosagem fixa de Dióxido de Cloro. A Figura 3 mostra que a amostra bruta dosada com 7 mg/L de Cloro (sozinho), com o tempo do contato de 1 hora, forma aproximadamente 42 ppb de THM. A dosagem de 1mg/L de Dióxido de Cloro com 0% de Cloro teve uma redução insignificante de THM.

Isto era de se esperar porque a demanda inicial de Dióxido de Cloro (< 1 minuto) para a água do Rio Grande é geralmente entre 1,5 e 2,0 mg/L de ClO_2 , isto é, parece haver uma dosagem insuficiente para causar um suficientemente longo tempo de contato do Dióxido de Cloro com os precursores de THM para causar uma redução significativa nos THM.

1 MG/L Chlorine Dioxide & % Chlorine Doses

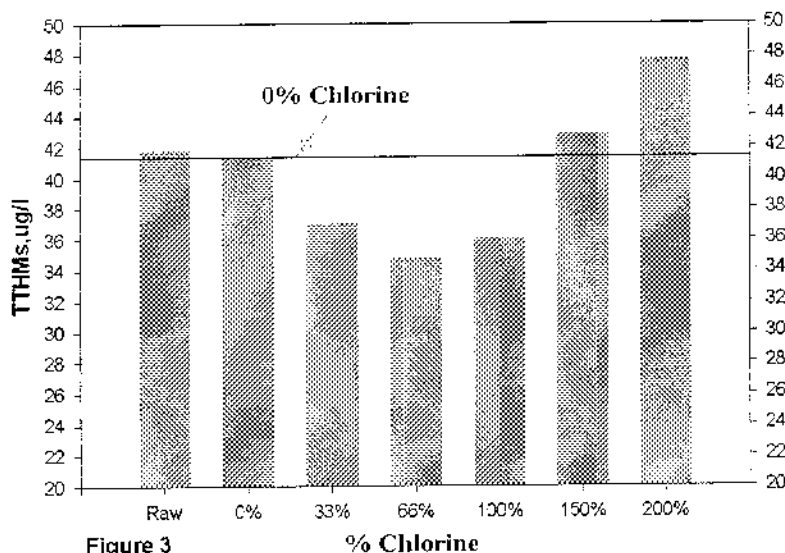


Figure 3

Entretanto, quando diferentes dosagens de Cloro são adicionadas junto com a dosagem de 1mg/L de Dióxido de Cloro, os valores de THM gerados são menores para os níveis de 33%, 66% e 100% de Cloro. Nas dosagens de 150% e de 200%, os THM gerados são mais elevados do que 0% de Cloro e de THM bruto (7mg/L de Cloro). Os resultados indicam que o Cloro com 1mg/L de Dióxido de Cloro está participando na redução do THM, possivelmente formando novamente Dióxido de Cloro a partir do Clorito, gerado da degradação do Dióxido de Cloro.

Considerando, que a maioria das estações de tratamento de água dosam próximo de 1mg/L de Dióxido de Cloro, a percepção da maioria de profissionais da água, é de que o Dióxido de Cloro nesta concentração serve somente para "prevenir" a formação de THM, e que não pode reduzir de modo significativo o THM. Entretanto, neste teste foi mostrado que a redução de THM pode ser alcançada adicionando o Cloro com o Dióxido de Cloro, até mesmo ao nível da dosagem de 1 mg/L.

Quando o nível de sub-produto Clorito é excedido pela quantidade de Cloro necessário para formar novamente o Dióxido de Cloro, o excesso de Cloro participará na formação de THM mais elevados. Isto implica também, que o Cloro pode reduzir os níveis de sub-produto do Clorito a fim de formar o Dióxido de Cloro.

Como mostrado na seção seguinte, os níveis de Clorito e de Clorato foram analisados em várias % de dosagens de Cloro, para determinar se o Clorito estava sendo reduzido pelo Cloro.

Efeito do Cloro no Clorito e no Clorato na Dosagem de 1mg/L de Dióxido de Cloro

Na figura 4, são apresentados os valores de Clorito e de Clorato em relação as dosagens de Cloro de 0% a 200% para as mesmas amostras descritas na Figura 3. Para Cloro 0%, o nível do Clorito é o mais elevado de 0,46 mg/L enquanto para o Clorato é 0,19 mg/L. Quando as dosagens de Cloro são aumentadas, os níveis de Clorito diminuem e os níveis do Clorato são quase constantes em toda a escala de 0% a 200% de Cloro.

Chlorine Effect on Chlorite & Chlorate at 1 MG/L Chlorine Dioxide Dose

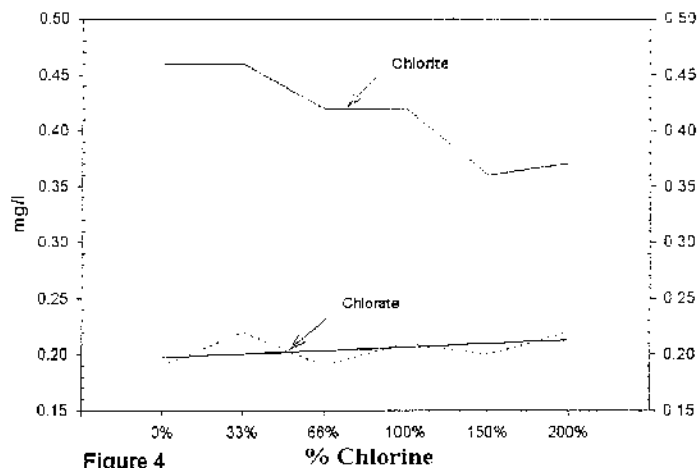


Figure 4

A redução total de Clorito foi de aproximadamente 0,10 mg/L (de 0,46 mg/L para 0,36 mg/L). O aumento do nível do Clorato foi irrisório em aproximadamente 0,03 mg/L (0,19 mg/L a 0,22 mg/L). É razoável que a redução do Clorito foi causada principalmente pela seqüência das reações com Cloro formando novamente Dióxido de Cloro, e finalmente reduzindo a cloreto.

Se a quantidade de Cloro exceder à necessitada pelo nível de Clorito para formar Dióxido de Cloro novamente, o Cloro excedente para a oxidação do Clorito, participará na formação de THM. Esta pode ser a explicação para o nível de THM mais baixo para aproximadamente 66% de Cloro e o aumento THM nas dosagens subsequentes de Cloro de 100%, 150% e 200%.

Comparação da Geração de THM com Dosagens de 2mg/L de ClO₂ e de Cloro

A Figura 5 mostra-se a geração de THM com a dosagem fixa de 2mg/L de Dióxido de Cloro com as dosagens de Cloro variando de 0% a 200%. A amostra de 0% de Cloro mostra uma redução de 15 ppb do nível bruto de 42 ppb de THM. A dose de 2mg/L de Dióxido de Cloro é aparentemente mais suficiente para exceder a demanda imediata de Dióxido de Cloro do que a dose de 1mg/L. Nas doses de 33% e 66% de Cloro em relação a Dióxido de Cloro, os THM são significativamente menores do que na dosagem de 1mg/L de Dióxido de Cloro com os níveis comparáveis do Cloro, indicando que mais Dióxido de Cloro está sendo formado da reação entre o subproduto Clorito e o Cloro puro.

Como descrito antes, as dosagens de 100%, 150% e 200% estão mostrando níveis crescentes de THM, mas menores que os níveis de Cloro semelhantes com a dosagem de 1mg/L de Dióxido de Cloro.

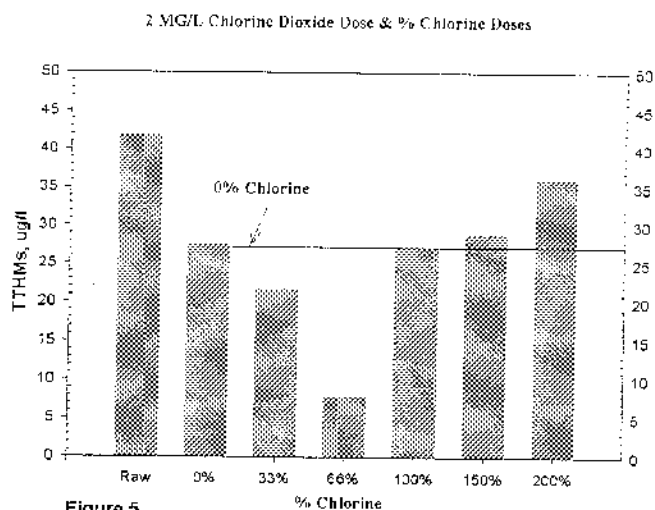


Figure 5

Efeito do Cloro no Clorito e no Clorato na Dosagem de 2mg/L de Dióxido de Cloro

A Figura 6 mostra os níveis de Clorito e de Clorato determinados para os de Cloro variando de 0% a 200% para as mesmas amostras descritas na figura 5. Como antes, os níveis de Clorito estão diminuindo enquanto o nível de Clorato aumenta numa taxa menor. A variação de níveis de Clorito de 0,90 a 0,69 ou 0,21mg/L de diferença em comparação à diferença do Clorato de 0,11mg/L.

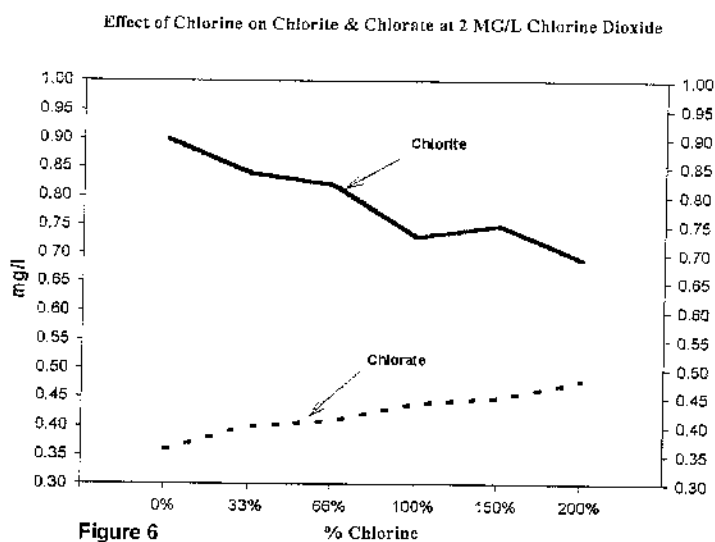
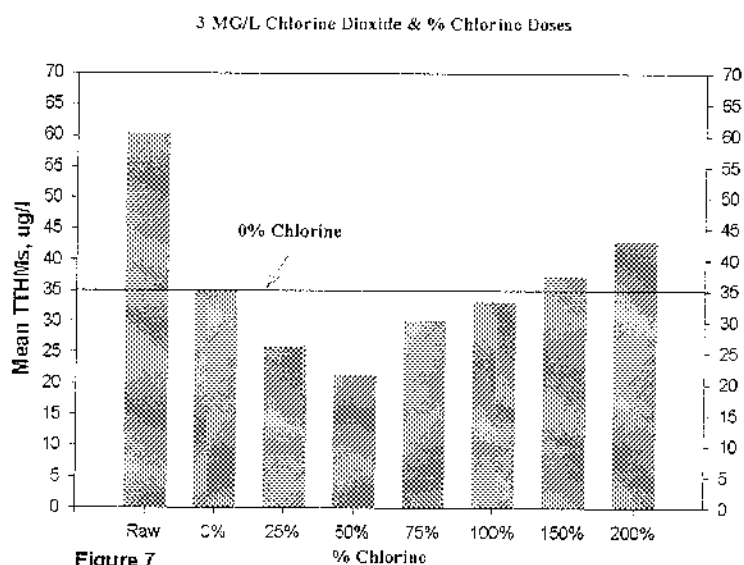


Figure 6

A diferença na variação dos valores do Clorito é duas vezes superior quando comparada a variação referente a dose de 1mg/L de Dióxido de Cloro, indicando que mais Dióxido de Cloro é possível de se formar quando se possui uma quantidade maior de Clorito disponível resultante da degradação da aplicação mais elevada de Dióxido de Cloro. Conseqüentemente, as reações de doses de Dióxido de Cloro de 2mg/L com o Cloro parecem seguir padrão similar e consistente às de dosagens de 1mg/L de Dióxido de Cloro.

Comparação da Geração de THM com Dosagens de 3mg/L de ClO₂ e de Cloro

A Figura 7 apresenta o efeito médio na formação em THM de dois conjuntos de dados com dosagens de 3mg/L de Dióxido de Cloro e dosagens de Cloro variando de 0% a 200% da dosagem de Dióxido de Cloro. A redução se apresentou em 25 ppb de THM iniciando a correlação com o valor bruto com dosagem de 7mg/L de Cloro para a dose de 0% de Cloro. Este valor é maior do que a redução de 15 ppb obtida na dosagem anterior de Dióxido de Cloro em 2mg/L.



Novamente, as dosagens de Cloro em 25% e 50% em relação a de Dióxido de Cloro mostram THM decrescendo quando comparadas as dosagens de Cloro em 75%, 100%, 150% e 200% quando os valores se apresentam cada vez mais elevados em THM. Parece visível que o Cloro na dosagem em 66% é o que apresenta mais benefício para a redução de THM em todas as três dosagens de Dióxido de Cloro.

ESTUDOS EM ESCALA REAL

Os estudos de laboratório precedentes indicaram que o Cloro aplicado com o Dióxido de Cloro é benéfico para reduzir a formação de THM. Assim, verificou-se a importância de verificar os resultados em escala real, em uma Estação de Tratamento. Pelo fato da planta do Canal de "El Paso" possuir duas linhas de tratamento de 20MGD (880L/s) concluiu-se ser ideal para o estudo de comparação, testando o Dióxido de Cloro sozinho e a sinergia da mistura de Dióxido de Cloro com dosagens variadas de Cloro.

A Figura 8 apresenta os resultados de THM para amostras coletadas dos efluentes secundários da Planta 1 e da Planta 2. As amostras em planta obedeceram a mesma disposição e preparação das amostras anteriores da estudo realizado em laboratório, com 7mg/L de Cloro e aguardava-se pelo tempo de contato de 1 hora com a finalidade de gerar THM.

Na primeira rodada de testes em planta, a água bruta da Planta 1 recebeu a dosagem de a-

proximadamente 2,5 mg/L somente de Dióxido de Cloro. Ao mesmo tempo, a Planta 2 recebeu também 2,5 mg/L de Dióxido de Cloro, mas com a dosagem de aproximadamente 50% de Cloro, ou seja 1,2mg/L.

Os resultados no gráfico a seguir mostraram que a Planta 2 com a aplicação de Cloro resultou em uma redução superior, em aproximadamente 12ppb de THM em comparação à Planta 1 que recebeu Dióxido de Cloro sozinho.

Em seguida, foi decidido repetir a experiência invertendo-se os tratamentos para cada planta. Caso, existissem outros fatores interferindo os resultados nos processos da planta, os resultados não se repetiriam.

Na segunda rodada de testes nas plantas, a Planta 1 recebeu o Cloro com o Dióxido de Cloro enquanto a Planta 2 recebeu somente o Dióxido de Cloro. Os resultados de THM se apresentaram similares aos testes anteriores, mostrando uma redução significativamente maior na Planta 1 que estava recebendo o Dióxido de Cloro com Cloro.

Plant 1 & 2 Studies of Chlorine Dioxide and with Chlorine

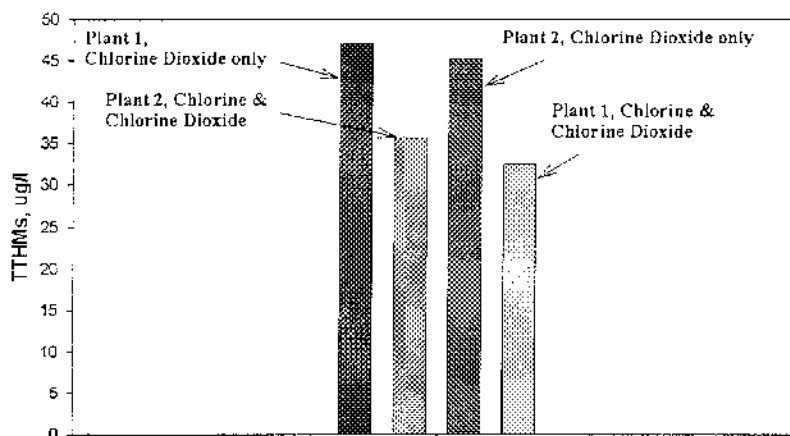


Figure 8

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Conclusões:

Baseando-se nos estudos em laboratório e na estação de tratamento conduzidos nesta investigação as seguintes conclusões podem ser extraídas com razoável precisão:

- 1). Para a dosagem de Dióxido de Cloro em 1mg/L sozinho, o Dióxido de Cloro não reduziu THM significativamente. Entretanto, para a dosagem de 1 mg/L de Dióxido de Cloro com 66% de Cloro (aproximadamente 0,66mg/L), os THM foram reduzidos em 7 ppb ou seja cerca de 15%.
- 2). As dosagens de 2mg/L e de 3mg/L de Dióxido de Cloro com 0% de Cloro reduziram a geração de THM. Entretanto, a dosagem em 66% de Cloro combinada com estas dosagens mais elevadas de Dióxido de Cloro reduz consideravelmente a formação de THM.
- 3). As doses crescentes do Dióxido de Cloro com 66% de Cloro mostraram uma taxa mais elevada da redução de THM, talvez, porque níveis de subprodutos de Clorito mais elevados estão disponíveis para a reação com níveis mais elevados de Cloro gerando novamente o Dióxido de Cloro.
- 4). Os dados obtidos em laboratório e na estação de tratamento sugerem que aproximadamente 66% de Cloro da dosagem de Dióxido de Cloro misturado com o Dióxido de Cloro reduz a geração de THM de modo mais eficiente que o Dióxido de Cloro sozinho em todas as três dosagens de Dióxido de Cloro estudados nesta investigação.
- 5). A redução do Clorito ocorre em uma taxa superior que a formação do Clorato com doses crescentes de Cloro adicionados ao Dióxido de Cloro.
- 6). O Gerador de Dióxido de Cloro SVP-Pure® da Eka Chemicals foi capaz de obter uma redução adicional de THM quando ocorria a adição de Cloro.

Recomendações para os Estudos Futuros:

Com base nos resultados apresentados neste artigo justificam-se outras investigações adicionais, como:

- 1). Determinar se são possíveis os benefícios da desinfecção sinérgica com 66% de Cloro misturado com o Dióxido de Cloro.
- 2). Determinar se o crédito da desinfecção CT pode ser determinado tanto para o Cloro quanto para o Dióxido de Cloro na mesma zona de desinfecção.
- 3). Determinar se a oxidação do ferro e do manganês ocorre com 66% de Cloro misturado com o Dióxido de Cloro e se a redução de THM não se alterada de modo significativo quando estes elementos estiverem presentes.

Agradecimentos:

Os agradecimentos são estendidos às Estações de Tratamento de Água de "El Paso" / Diretoria de Serviço Público por financiar e disponibilizar as suas instalações para completar este estudo.

Agradecimentos especiais para Richard Wilcox por suas contribuições inestimáveis e ao importante trabalho de laboratório para analisar as nossas amostras.

REFERÊNCIAS:

1. Safe Drinking Water Act as Amended by the Safe Drinking Water Act Amendments of 1986, Camp Dresser and McKee Inc., One Center Plaza, Boston, Mass., Third Printing, 1987.
2. USEPA. Guidance Manual for Compliance With the Filtration and Disinfection Requirements for Public Water Systems Using Surface Water Sources. Available from the AWWA, Denver, Colorado, (1989).
3. Holmes, T., "D-DBP Rule, ESWTR Issued by USEPA," AWWA Mainstream, Vol.38, no. 7, (July 1994).
4. Fox, K. R. & Lytle, D. A., "Milwaukee's Crypto Outbreak: Investigation and Recommendations," JAWWA, Vol 88, no. 9, (Sept., 1996).
5. Korich, D.G. et al. Effects of Ozone, Chlorine Dioxide, Chlorine and Monochloramine on *Cryptosporidium parvum* oocyst Viability, Appl. Environ. Microbiol. 56:1423-1428(1990).
6. Federal Register, USEPA. National Interim Primary Drinking Water Regulations; Control of Trihalomethanes in Drinking Water; Final Rule 44(231): 68624-68707, (1979).
7. Siddiqui, M. S., Amy, G. L. & Rice, Rip G., "Bromate Ion Formation", JAWWA, (October, 1995)
8. Condie, Lyman W., Toxicological Problems Associated With Chlorine Dioxide, United States E.P.A., Health Effects Research Laboratory, Toxicology and Microbiology Division, J. AWWA, vol. 78, no. 6, p. 73-78, June, 1986.
9. Rittmann, D., Impact of Cl_2 in the Generation of ClO_2 on DBPs in Drinking Water. Doctoral Dissertation, University of Texas at "El Paso", "El Paso", Texas, July, 1999.