

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SERVIÇO NACIONAL DE APRENDIZAGEM INDUSTRIAL
UNIVERSITÄT STUTTGART

ROSÂNGELA MITIYO HANDA

AVALIAÇÃO DA CLORAÇÃO DE EFLUENTES E OS IMPACTOS PARA A
GERAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS HALOGENADOS

CURITIBA

2012

ROSÂNGELA MITIYO HANDA

AVALIAÇÃO DA CLORAÇÃO DE EFLUENTES E OS IMPACTOS PARA A
GERAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS HALOGENADOS

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Meio Ambiente Urbano e Industrial, Setor de Engenharia Química da Universidade Federal do Paraná, Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial e *Universität Stuttgart*.

Orientador: Prof. Dra. Daniela Neuffer
Co-orientador: Prof. Me. Marielle Feilstrecker

CURITIBA
2012

Handa, Rosângela Mitiyo

Avaliação da cloração de efluentes e os impactos para a geração de compostos orgânicos halogenados / Rosângela Mitiyo Handa. – Curitiba, 2012.

86 f. : il.; 30 cm

Dissertação (Mestrado profissional) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial em parceria com o SENAI-PR e *Universität Stuttgart*, Alemanha.

Orientador: Profa. Dra. Daniela Neuffer

Co-orientadora: Profa. Me. Marielle Feilstrecker

TERMO DE APROVAÇÃO

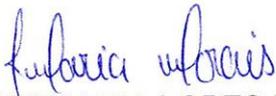
ROSÂNGELA MITIYO HANDA

AVALIAÇÃO DA CLORAÇÃO DE EFLUENTES E OS IMPACTOS PARA A GERAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS HALOGENADOS

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná em parceria com SENAI-PR e a *Universität Stuttgart*, Alemanha, pela seguinte banca examinadora:

Orientador(a):


Prof^a. Dr^a. **DANIELA NEUFFER**
MAUI/Stuttgart


Prof^a. Dr^a. **JOSMARIA LOPES DE MORAIS**
PPGCTA/UTFPR


Prof. Dr. **HAROLDO DE ARAUJO PONTE**
DEQ/UFPR




Prof(a). Dr(a). **MARGARETE CASAGRANTE LASS ERBE**
Coordenadora do TC/MAUI-UFPR

Curitiba, 30 de outubro de 2012.

Dedico esse trabalho à minha mãe, exemplo de fortaleza frente a tantas adversidades que a vida lhe apresentou e que tanto me ensina em todos os momentos que compartilhamos.

AGRADECIMENTOS

À Deus, que sempre está ao meu lado.

À minha mãe, irmãos e irmãs, pelo incentivo e apoio para que eu pudesse realizar essa, e tantas outras, caminhadas.

Ao SENAI Paraná, na pessoa do gerente do SENAI CIC Alaer Cardoso Junior, pelo apoio nesse projeto.

Aos amigos-irmãos Mauricy Kawano, Adilson Luiz de Paula Souza e Luciano Ávila, pelo incentivo e pela ajuda concreta nos momentos difíceis de tantas jornadas.

As amigas-irmãs Jociene Pimentel, Angelica Nogueira e Mônica Marília de Faria, que estão ao meu lado sempre que necessito.

Às amigas Daniela Neuffer e Marielle Feilstrecker, orientadora e co-orientadora, pelo incentivo, pela confiança e pela paciência, e sem as quais não teria conseguido vencer essa jornada .

Aos amigos do Laboratório SENAI CIC, com quem tive muito orgulho de conviver por tanto tempo.

Ao DAAD pela concessão da bolsa que possibilitou a realização dos estudos na Alemanha e ao ISWA que permitiu os experimentos na estação de tratamentos de efluentes da Universidade de Stuttgart, assim como a realização dos ensaios em seus laboratórios. Agradecimento especial ao Engenheiro Peter Maurer, responsável técnico pela estação de tratamento de efluentes, pelo apoio para a realização dos experimentos.

RESUMO

A prática usual do descarte de esgoto tratado em águas superficiais representa um grande risco à saúde pública. Assim, quando existe a possibilidade de contato humano com águas receptoras de esgoto, a desinfecção torna-se um processo necessário. No entanto, desde a década de 70 sabe-se que a desinfecção pode produzir subprodutos que têm sido associados ao aumento de risco de câncer. O presente trabalho objetivou estudar a cloração de efluentes de diferentes características para atendimento ao descarte direto em água superficial de classe 1; os efeitos da cloração nas características físico-químicas do esgoto e a formação de *Adsorbable Organic Halogen* (AOX), orgânico halogenado adsorvível, e trihalometanos (THM). Os resultados demonstram que, para todos os tipos de efluentes estudados, o parâmetro microbiológico desejado foi atendido. Elevadas concentrações de matéria orgânica presentes no efluente impactaram na dosagem do agente desinfetante para atingir o teor de cloro residual estabelecido. Ocorreu formação de THM e AOX em todos os experimentos efetuados, sendo que a concentração de THM excedeu o limite de águas potáveis apenas nas amostras com elevados valores de DQO e COT. Por outro lado, o teor de AOX ultrapassou em quase todas as amostras o limite de 200 µg/L, estabelecido pela Comunidade Europeia para lançamento direto de efluente de indústria têxtil em águas superficiais. A cloração do efluente do disco rotativo e do efluente final após micropeneira apresentaram menor impacto quanto a formação de AOX e THM. Altas concentrações de AOX foram formadas em todos os outros tipos de efluentes analisados e, portanto, a cloração não é recomendada.

Palavra-chave: esgotos, hipoclorito de sódio, desinfecção, subprodutos tóxicos, cloro residual.

ABSTRACT

The common practice of disposing treated sewage in surface waters represents a great risk to public health. Thus, when there is the possibility of human contact with waters that receive sewage, disinfection becomes a necessary process. However, since the 70's it is known that disinfection byproducts have been associated with cancer risk increase. The present work aimed to study the chlorination of effluents with different characteristics in order to meet the requirements for direct discharge into surface waters Class 1; the effects of chlorination on sewage physico-chemical characteristics and the formation of Adsorbable Organic Halogen (AOX) and trihalomethanes (THM). The results showed that the microbiological parameters required were attained for all types of studied effluents. High concentrations of organic matter in the effluent interfered with the dosing of the disinfecting agent in order to meet the required residual chlorine content. THM and AOX were formed in all experiments performed. THM and AOX were formed in all experiments and the THM concentration exceeded the drinking water limits only in the samples with high values of COD and TOC. On the other hand, AOX values were over the 200 µg/L limit established by the European Community for textile effluent release in surface waters. The chlorination of the rotating biological contactor effluent and of the final effluent after the micro-screening drums had a lower impact regarding the AOX and THM formation. High concentrations of AOX were formed in all other types of analyzed effluents and therefore chlorination is not recommended.

Key words: sewage, sodium hypochlorite, disinfection, toxic byproducts, residual chlorine.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – CURVA DE CLORO RESIDUAL EM ÁGUAS COM PRESENÇA DE AMÔNIA	32
FIGURA 2 – FLUXOGRAMA DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DA UNIVERSIDADE STUTTGART COM INDICAÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM	46
FIGURA 3 – STUTTGART COM INDICAÇÃO DO PONTO DE AMOSTRAGEM	47
FIGURA 4 – MATERIAIS EMPREGADOS NOS TESTES	50
FIGURA 5 – CURVA DE CLORO RESIDUAL LIVRE PARA CLARIFICADOR PRIMÁRIO	52
FIGURA 6 – CURVA DE CLORO RESIDUAL LIVRE PARA EFLUENTE DO DISCO ROTATIVO.....	54
FIGURA 7 – CURVA DE CLORO RESIDUAL LIVRE PARA EFLUENTE DO CLARIFICADOR SECUNDÁRIO.....	55
FIGURA 8 – CURVA DE CLORO RESIDUAL LIVRE PARA EFLUENTE FINAL APÓS MICROPENEIRA	56
FIGURA 9 – CURVA DE CLORO RESIDUAL LIVRE PARA EFLUENTE ADENSADOR DO LODO	57
FIGURA 10 – CURVA DE CLORO RESIDUAL LIVRE PARA EFLUENTE CLARIFICADOR PRIMARIO FONTE: O AUTOR (2012)	61
FIGURA 11– CURVA DE CLORO RESIDUAL LIVRE PARA EFLUENTE DISCO ROTATIVO.....	65
FIGURA 12 – CURVA DE CLORO RESIDUAL LIVRE PARA CLARIFICADOR SECUNDÁRIO	67
FIGURA 13 – CURVA DE CLORO RESIDUAL LIVRE PARA EFLUENTE FINAL APÓS MICROPENEIRA	69
FIGURA 14 – CURVA DE CLORO RESIDUAL LIVRE PARA EFLUENTE ADENSADOR DO LODO	70
FIGURA 15 – CORRESPONDÊNCIA ENTRE THM FORMADO E TEORES DE DQO E AMÔNIA ANTES DA CLORAÇÃO	74
FIGURA 16 – CORRESPONDÊNCIA ENTRE AOX FORMADO E TEORES DE DQO E AMÔNIA ANTES DA CLORAÇÃO.....	75

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – CONCENTRAÇÕES USUAIS DE ORGANISMOS EXCRETADOS EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS	20
QUADRO 2 – CONCENTRAÇÕES MÉDIAS PARA ALGUNS POLUENTES DE EFLUENTES.....	22
QUADRO 3 – CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS EM FUNÇÃO DO USO PREPONDERANTE E LIMITES PARA INDICADORES MICROBIOLÓGICOS CONFORME RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005	24
QUADRO 4 – LEGISLAÇÕES NACIONAIS DE PADRÕES DE LANÇAMENTO DE EFLUENTES.....	25
QUADRO 5 – LEGISLAÇÕES INTERNACIONAIS DE PADRÕES DE LANÇAMENTO DE EFLUENTES	26
QUADRO 6 – DISTRIBUIÇÃO DE ÁCIDO HIPOCLOROSO E ION HIPOCLORITO EM FUNÇÃO DO pH, A 20 °C.....	30
QUADRO 7 – CONDIÇÕES PARA A FORMAÇÃO DAS DIFERENTES ESPÉCIES DE CLORAMINAS.	33
QUADRO 8– CARACTERÍSTICAS DO ESGOTO QUE IMPACTAM NA CLORAÇÃO	34
QUADRO 9 – GUIA BÁSICO DE DOSAGEM DE CLORO PARA EFLUENTE DOMÉSTICO	35
QUADRO 10 – DOSAGENS TÍPICAS DE CLORO PARA DESINFECÇÃO DE ESGOTOS BRUTOS E TRATADOS PARA PADRÃO DE LANÇAMENTO DE 1000 NMP/100 ML DE COLIFORMES TERMOTOLERANTES.	35
QUADRO 11 – RESIDUAL DE CLORO NECESSÁRIO PARA DESTRUIÇÃO PATOGÊNICOS A 25°C	37
QUADRO 12 – CRITÉRIO GERAL PARA DESCARTE DE EFLUENTE DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO COM RELAÇÃO A CLORO RESIDUAL TOTAL.....	38
QUADRO 13 – DADOS DE AOX EM DIFERENTES TIPOS DE ÁGUA.....	40

QUADRO 14 – VARIÁVEIS QUE IMPACTAM NA FORMAÇÃO DE THM.....	42
QUADRO 15 – VALORES MÁXIMO PARA OS CRITÉRIOS DE CLASSIFICAÇÃO DA QUALIDADE DE ÁGUA DE SUPERFÍCIE	43
QUADRO 16 – PARÂMETROS PARA CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA ANTES E APÓS A CLORAÇÃO	48

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – CONCENTRAÇÃO E EFICIÊNCIAS MÉDIAS DE REMOÇÃO EM DIFERENTES TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DE ESGOTO	22
TABELA 2– RESULTADOS DE DQO NO PERÍODO DE 02 A 15 DE MARÇO DE 2012	53
TABELA 3– VARIAÇÃO DE PH	57
TABELA 4 – CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS ANTES DA CLORAÇÃO	59
TABELA 5 – RESULTADOS DE DQO E AMÔNIA NO PERÍODO DE 03 A 15 DE MARÇO 2012	59
TABELA 6 - CARACTERIZAÇÃO ANALITICA DO EFLUENTE DO CLARIFICADOR PRIMARIO ANTES E APÓS CLORAÇÃO	61
TABELA 7 – RESULTADOS DE DQO E AMONIA NO PERÍODO DE 12 A 19 DE MARÇO 2012	62
TABELA 8 – CARACTERIZAÇÃO ANALITICA DO EFLUENTE DO DISCO ROTATIVO ANTES E APÓS CLORAÇÃO	65
TABELA 9 – CARACTERIZAÇÃO ANALITICA DO EFLUENTE DO CLARIFICADOR SECUNDÁRIO ANTES E APÓS CLORAÇÃO	67
TABELA 10 – CARACTERIZAÇÃO ANALITICA DO EFLUENTE FINAL ANTES E APÓS CLORAÇÃO	69
TABELA 11 – CARACTERIZAÇÃO ANALITICA DO ADENSADOR DO LODO ANTES E APÓS CLORAÇÃO	71
TABELA 12 – FORMAÇÃO DE AOX E THM E PARÂMETROS RELEVANTES	72

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	17
1.1.1	OBJETIVO GERAL.....	17
1.1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
2	REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1	ORGANISMOS PATOGÊNICOS E INDICADORES DE CONTAMINAÇÃO NO ESGOTO.....	18
2.1.1	Organismos patogênicos presentes no esgoto	18
2.1.2	Indicadores usuais de micro-organismos patogênicos	20
2.1.3	Eficiência das tecnologias usuais de tratamento de esgoto para parâmetros microbiológicos.....	21
2.2	LEGISLAÇÃO REFERENTE A PATOGÊNICOS NO EFLUENTE.....	23
2.3	DESINFECÇÃO DE EFLUENTE ATRAVÉS DA CLORAÇÃO	26
2.3.1	Uso do cloro na desinfecção de efluentes.....	27
2.3.2	Reações dos produtos de cloro usados na desinfecção	29
2.3.3	Mecanismos de inativação dos micro-organismos patogênicos através da cloração.....	30
2.3.4	Outras reações da cloração	31
2.3.5	Dose e tempo de contato para cloração.....	35
2.3.6	Controle do processo de cloração através do cloro residual	36
2.4	SUBPRODUTOS DA CLORAÇÃO DE EFLUENTE	39
2.4.1	Formação de AOX - Orgânico halogenado adsorvível	39
2.4.2	Formação de THM – Trihalometanos.....	41
3	MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1	AMOSTRAS EMPREGADAS PARA OS ESTUDOS.....	45
3.2	DESCRIÇÃO GERAL DO ESTUDO.....	47

3.3	MATERIAIS EMPREGADOS NOS TESTES.....	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	52
4.1	RESULTADOS OBTIDOS NA ETAPA 1	52
4.1.1	Residual de cloro livre para diferentes dosagens testadas no Efluente do Clarificador Primário	52
4.1.2	Residual de cloro livre para diferentes dosagens testadas no Efluente do Disco Rotativo	53
4.1.3	Residual de cloro livre para diferentes dosagens testadas no Efluente do Clarificador Secundário	54
4.1.4	Residual de cloro livre para diferentes dosagens testadas no Efluente Final após Micropeneira	55
4.1.5	Residual de cloro livre para diferentes dosagens testadas no Sobrenadante do Adensador de Disco Rotativo.....	56
4.1.6	Variação do pH do meio para diferentes dosagens de cloro aplicadas para os diferentes tipos de efluentes	57
4.2	RESULTADOS OBTIDOS NA ETAPA 2	58
4.2.1	Caracterização da amostra antes da cloração	58
4.2.2	Impacto da dosagem de hipoclorito com relação a COT, DQO, Amônia, Nitritos, Nitratos e <i>E. coli</i>	60
4.2.2.1	Clarificador Primário.....	60
4.2.2.2	Disco Rotativo.....	64
4.2.2.3	Clarificador Secundário.....	66
4.2.2.4	Efluente final após micropeneira.....	68
4.2.2.5	Sobrenadante adensador do lodo.....	70
4.2.3	Impacto da dosagem de hipoclorito com relação a formação de AOX e THM.....	72
5	CONCLUSÕES.....	77
6	RECOMENDAÇÕES.....	79
	REFERÊNCIAS.....	80

1 INTRODUÇÃO

As bacias hidrográficas urbanas tem sua qualidade deteriorada pela atividade humana e, com isso, tem seu uso preponderante prejudicado assim como podem causar prejuízos à saúde da população em função da presença de organismos transmissores de doenças. Essa situação tende a se agravar, pois com a tendência cada vez maior aos usos múltiplos da bacia hidrográfica, mais complexos são os impactos ambientais observados (SILVA, AURELIANO e LUCENA, 2012)

Para o controle da poluição, padrões de qualidade de água e índices de qualidade para descarte de esgoto são instrumentos legais importantes e que se tornam cada vez mais restritivos com o aumento tanto de volume quanto da complexidade das atividades humanas.

Com isso, o tratamento de esgoto torna-se cada vez mais importante. No entanto, as tecnologias de tratamento e sistema de descarte podem variar muito de país para país, podendo variar também entre áreas rurais e urbanas e, inclusive, entre áreas urbanas de alta renda e de baixa renda (DOORN *et al.*, 2006).

Segundo Jordão e Pessoa (2005), a remoção dos organismos patogênicos através dos diversos processos de tratamento de efluentes é muito pequena uma vez que, mesmo empregando processos secundários de tratamento como, por exemplo, lodos ativados que têm eficiência de 90 a 99% no que se refere aos coliformes, o efluente se mantém com elevada densidade de organismos, pois a redução é na ordem de apenas 1 a 2 ordens logarítmicas.

Portanto, quando existe a probabilidade de contato humano, direto ou indireto, com o corpo receptor do esgoto, a desinfecção torna-se um processo necessário (CHERNICHARO *et al.*, 2001).

A cloração é um processo de desinfecção mundialmente conhecido e largamente utilizado tanto para águas e esgoto, normalmente empregando cloro na forma de cloro gasoso, hipoclorito de sódio ou de cálcio. O hipoclorito de sódio, que é de fácil aplicação, apresenta baixo risco de manuseio e custo reduzido de armazenamento, tem sido empregado em sistemas simples e pequeno. (GONÇALVES, 2003).

Segundo Chernicharo *et al.* (2001), o método de controle do processo de cloração no qual ajusta-se a taxa de aplicação do produto de cloro de modo a atender as condições de cloro residual no efluente final é o método mais usual.

Embora a desinfecção seja um processo importante para a inativação dos micro-organismos patogênicos em águas potáveis e esgoto, desde a década de 70 reconheceu-se que esse processo pode produzir subprodutos que tem sido associado ao aumento de risco de certo tipo de câncer.

AOX refere-se ao termo em inglês *Adsorbable Organic Halogen* e representa a soma de todos os compostos orgânicos halogenados solúveis em água e adsorvíveis em carvão ativado. AOX podem ser produzidos industrialmente ou oriundos do uso do cloro em processos de branqueamento industrial ou na desinfecção, sendo que sua toxicidade refere-se a efeitos cancerígenos e mutagênicos, entre outros efeitos tóxicos (SAVANT, ABDUL-RAHMAN e RANADE, 2006).

No processo de desinfecção e de branqueamento já foram identificados centenas de subprodutos halogenados, dos quais os Trihalometanos (THM) representam mais de 50 %.

Em função da grande importância do processo de desinfecção em esgoto tratado para minimização das doenças de veiculação hídrica, do potencial risco dessa prática quando se emprega produtos de cloro, do procedimento usual de controle do processo de cloração pelo teor de cloro residual e das diferentes características de efluente obtidos por diferentes tecnologias tratamento de esgoto, o presente trabalho propõe-se a estudar a dosagem de hipoclorito a ser empregado em efluentes de diferentes características para obtenção de residual de cloro livre em torno de 0,5 mg/L, após tempo de contato de 30 minutos, e o potencial de formação de AOX e Trihalometanos nessas condições.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o uso de hipoclorito de sódio na cloração de efluentes de diferentes características e os impactos para a formação de compostos orgânicos halogenados.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estabelecer, para efluentes de diferentes características, a dosagem de hipoclorito de sódio que possibilite obtenção de cloro residual livre em torno de 0,5 mg Cl₂/L em 30 minutos de tempo de contato;
- Verificar a eficácia da condição de dosagem para obtenção de cloro residual livre em torno de 0,5 mg Cl₂/L, em 30 minutos de tempo de contato, para que o efluente atenda critério microbiológico de águas de superfície de classe 1;
- Avaliar as consequências da dosagem de hipoclorito de sódio empregada para as concentrações de Carbono Orgânico Total, Demanda Química de Oxigênio, Amônia, Nitritos e Nitratos;
- Discutir os impactos da cloração com hipoclorito de sódio, na condição operacional empregada, para a formação de AOX e THM;
- Analisar a aplicabilidade dos resultados obtidos nos experimentos para o esgoto tratado nas estações de tratamento no Brasil

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 ORGANISMOS PATOGÊNICOS E INDICADORES DE CONTAMINAÇÃO NO ESGOTO

2.1.1 Organismos patogênicos presentes no esgoto

Uma vez que a água representa a maior causa de transmissão de doenças, a Assembléia Geral das Nações Unidas em julho de 2010 reconheceu que água potável e saneamento são direitos humanos, essenciais para o pleno gozo da vida e de todos os outros direitos humanos e, em setembro de 2010 o Conselho de Direitos Humanos das Nações Unidas afirmou que o direito à água e ao saneamento é derivado do direito a um padrão de vida adequado e intrinsecamente relacionado ao direito ao mais alto nível possível de saúde física e mental, bem como o direito de vida e à dignidade humana. (WHO, 2012).

No entanto, infecções intestinais de alta intensidade continuam afetando milhões de pessoas no mundo, especialmente na África (57,6 milhões de pessoas afetadas), Pacífico Ocidental (41,1 milhões de pessoas afetadas) e Sudeste da Ásia (37,7 milhões de pessoas afetadas). Doenças diarreicas afetam muito mais indivíduos que qualquer outra doença, mesmo em regiões de alta renda, e representa 17% das causas de mortalidade de crianças com menos de 5 anos (WHO, 2008). Esses dados estão relacionados com o fato de que, segundo UNEP (2011), metade das pessoas que vivem em regiões em desenvolvimento não tem acesso a saneamento básico, e no ritmo atual de progresso, apenas em 2049 terá 75% da população mundial com vasos sanitários e outras formas de saneamento básico. WHO (2012) informa que, embora 89% da população mundial atualmente tem acesso a fontes de água potável, 780 milhões de pessoas permanecem sem esse tipo de atendimento.

Segundo Julião (2003), três milhões de pessoas utilizam água contaminada em função da descarga de esgoto doméstico sem tratamento diretamente nos rios, sendo que 90% dos esgotos dos países em desenvolvimento são lançados in natura

nos cursos de água. Um importante canal de transmissão dos micro-organismos patogênicos para seres humanos ocorre pelo consumo direto da água contaminada, pelo uso de água contaminada na agricultura ou no preparo de alimentos, ou seja, a rota mais comum de transmissão é a denominada rota “fecal-oral” (USEPA, 2004). Outra forma de transmissão pode ocorrer pela invasão desses organismos através do contato da pele com água contaminada (USEPA,1986; GONÇALVES,2003).

Os organismos presentes no esgoto e que causam preocupação do ponto de vista de saúde inclui bactérias, protozoários, vírus e helmintos (USEPA,1999a e WHO,2006)

O esgoto doméstico contém uma grande diversidade e variação de concentração de bactérias, inclusive as consideradas patogênicas causadoras de doenças gastrointestinais, que incluem a diarreia provocada pela *Vibrio Cholera* e pela *Salmonella* sp, a disenteria bacilar causada pela *Shigella* sp e a febre tifoide causada pela *Salmonella typhi*. (TOZE, 1997 e USEPA,1999a)

Esgoto doméstico também é a principal fonte de contaminação por protozoários patogênicos, sendo *Entamoeba histolytica*, *Giardia lamblia* e *Cryptosporidium parvum* os mais comumente encontrados. Consumo de água ou de alimento contaminados com cistos e oocistos desses protozoários patogênicos (formas resistentes ao stress ambiental, informa USEPA (2004) são as causas mais frequentes de infecção por esses três tipos de protozoários (TOZE, 1997).

No esgoto doméstico existe também uma grande diversidade de parasitas helmintos, como *Áscaris*, e outros nematoides, como ancilostomídeos. Os helmintos tem um complexo ciclo de vida que inclui uma etapa em um hospedeiro intermediário. O estágio infeccioso de alguns helmintos ocorre como organismo adulto ou como larva, enquanto que para outros helmintos ocorre como ovos ou ova. Tanto ovos quanto larvas são resistentes ao stress ambiental e sobrevivem aos procedimentos usualmente empregados para desinfecção de águas (USEPA, 2004).

USEPA (2004) relata que vírus entéricos se multiplicam no trato intestinal e são liberados na matéria fecal de pessoas infectadas e que, embora nem todos os tipos de vírus entérico sejam causadores de doença, número superior a 100 tipos diferente de vírus entéricos produzem infecções e outras doenças de veiculação hídrica. Enterovirus, rotavirus e adenovirus entéricos, que reconhecidamente causam doenças respiratórias, gastroenterites e infecções nos olhos, foram isolados em esgoto doméstico. Vírus de Hepatite A e de Hepatite B, associados com o

fornecimento de água imprópria ao consumo e condições pobre de saneamento e saúde, provocam infecção e inflamação do fígado (ASHBOLT, 2004)

O QUADRO 1 apresenta alguns dos organismos excretados em águas residuárias.

Micro-organismo	Número (por litro)
Coliformes termotolerantes	$10^6 - 10^8$
<i>Salmonella</i> spp	$10 - 10^4$
<i>Shigella</i> spp	$10 - 10^4$
<i>Vibrio cholerae</i>	$10^2 - 10^5$
<i>Giardia intestinalis</i>	$10^2 - 10^5$
<i>Entamoeba histolytica</i>	$1 - 10^2$
<i>Cryptosporidium parvum</i>	$1 - 10^4$
<i>Ascaris lumbricoides</i>	$1 - 10^3$
Virus enterico	$10^5 - 10^6$
Rotavirus	$10^2 - 10^5$

QUADRO 1 – CONCENTRAÇÕES USUAIS DE ORGANISMOS EXCRETADOS EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS
 FONTE: ADAPTADO DE WHO, 2006.

2.1.2 Indicadores usuais de micro-organismos patogênicos

Os maiores contribuintes para surtos de doenças infecciosas em todo o mundo continuam sendo os organismos patogênicos de origem fecal (WHO,2010) e, segundo Souza (2006), em função de dificuldades de ordem prática, técnica e econômica para analisar todos os potenciais patogênicos presentes na água, torna-se necessário o emprego de microorganismos que indiquem potencial ocorrência de contaminação fecal.

Os indicadores fecais devem atender determinados critérios como estar presente em grande numero nas fezes de seres humanos e animais de sangue quentes, ser facilmente detectável empregando-se métodos simples, não deve crescer em água natural, sua persistência na água e seu grau de remoção durante o tratamento da água devem ser semelhante aos dos micro-organismos patogênicos. (WHO,1993).

Coliformes totais, empregado anteriormente como um dos indicadores de contaminação fecal pois atende o critério de presença em grande quantidade no intestino de seres humanos e outros animais de sangue quente, são também habitantes normais de solo e muitos ambientes de água que não tenham sido impactados por poluição fecal (STEVENS, ASHBOLT e CUNLIFFE, 2003).

Muitos dos critérios para indicadores fecais são atendidos pela bactéria *Escherichia coli* e, em menor grau, pelas bactérias termotolerantes. *E. coli* é a mais numerosa em fezes de mamíferos e é considerada o indicador mais específico de poluição fecal, pois é o único coliforme que habita exclusivamente o trato intestinal. (MELBOURNE; ASHBOLT e CUNLIFFE, 2003).

Em geral o uso de *E.coli* ou coliformes termotolerantes assegura a qualidade microbiológica da água, no entanto deve-se alertar pelo fato que vírus entéricos e protozários, mais resistentes a condições ambientais ou tecnologias de tratamento convencionais, podem estar presente mesmo na ausência de *E.coli* (WHO, 2011).

2.1.3 Eficiência das tecnologias usuais de tratamento de esgoto para parâmetros microbiológicos

Gonçalves (2003) e Santos, Bastos e Aisse (2006) registram que o principal objetivo dos processos de tratamento de esgoto foca a remoção de matéria orgânica e que, com o aumento das exigências com relação à proteção aos recursos hídricos, houve a necessidade de agregar também a remoção de nutrientes como nitrogênio e fósforo. As tecnologias desenvolvidas para atender esses objetivos atingem atualmente elevadas eficiências, porém verifica-se que ainda não promovem a inativação dos organismos patogênicos.

Oliveira e Von Sperling (2005) apresentam dados sobre a eficiência de 166 Estações de Tratamento de Efluente em operação no Brasil e que empregam diferentes tecnologias de tratamento, em levantamento ocorrido no período de janeiro 1995 a agosto de 2003, conforme apresenta a TABELA 1.

TABELA 1 – CONCENTRAÇÃO E EFICIÊNCIAS MÉDIAS DE REMOÇÃO EM DIFERENTES TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DE ESGOTO

Tecnologia tratamento	DQO (mg O ₂ /L)		DBO (mg O ₂ /L)		NTK (mg N/L)		CF (*) (NMP/100 mL)	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
Fossa séptica + Filtro anaeróbio	1398	730	665	292	78	61	2,6 x 10 ⁷	5,3 x 10 ⁶
Lagoa facultativa	1187	525	553	136	69	38	5,3 x 10 ⁷	1,2 x 10 ⁶
Lagoa anaeróbia + Lagoa facultativa	1095	309	510	89	78	45	2,0 x 10 ⁸	4,3 x 10 ⁵
Lodo ativado	575	92	315	35	47	22	3,7 x 10 ⁷	1,3 x 10 ⁵
UASB(**)	715	251	371	98	43	48	1,2 x 10 ⁸	3,4 x 10 ⁷
UASB** + pós tratamento	713	141	362	42	--	--	1,8 x 10 ⁸	9,7x 10 ⁶

FONTES: ADAPTADO DE OLIVEIRA E VON SPERLING (2005)

NOTAS: (*) média geométrica das concentrações de coliformes ; (**) UASB - reator anaeróbio leito fluidizado e manta de lodo

Von Sperling (2005) também apresenta concentrações médias para principais poluentes de efluentes de diversos processos de tratamento, conforme QUADRO 2.

Tecnologia	Amônia-N (mg N-NH ₃ /L)	N total (mg N/L)	P total (mg P/L)	C Ter (NMP/100 mL)
o Lagoa facultativa o Lagoa anaeróbia + Lagoa facultativa	> 15	>20	> 4	10 ⁶ -10 ⁷
o Lagoa aerada facultativa o Lagoa aerada mistura completa + Lagoa sedimentação	> 20	>30	> 4	10 ⁶ -10 ⁷
o Lagoa anaeróbia + Lagoa facultativa + Lagoa maturação	10-15	15-20	< 4	10 ² -10 ⁴
o Tanque séptico + Filtro anaeróbio	> 15	>20	> 4	10 ⁶ -10 ⁷
o Reator UASB	> 15	>20	> 4	10 ⁶ -10 ⁷
o Reator UASB + Lodo Ativado	5 - 15	>20	> 4	10 ⁶ -10 ⁷
o Reator UASB + Filtro Anaerobio	> 15	>20	> 4	10 ⁶ -10 ⁷
o Reator UASB + Flotação ar dissolvido	>20	>30	1-2	10 ⁶ -10 ⁷
o Reator UASB + Lagoa polimento	10 - 15	15-20	< 4	10 ² -10 ⁴
o Reator UASB + Lagoa aerada facultativa	> 20	>30	> 4	10 ⁶ -10 ⁷

QUADRO 2 – CONCENTRAÇÕES MÉDIAS PARA ALGUNS POLUENTES DE EFLUENTES

FONTES: ADAPTADO DE VON SPERLING, 2005

NOTA : *UASB - REATOR ANAERÓBIO LEITO FLUIDIZADO E MANTA DE LODO

2.2 LEGISLAÇÃO REFERENTE A PATOGÊNICOS NO EFLUENTE

Segundo Pessoa e Jordão (2005), o esgoto lançado no corpo receptor acarreta depleção do oxigênio dissolvido na água em função da presença de matéria orgânica, com conseqüente redução da vida aquática, assim como problemas de saúde pública devido a possível presença agentes transmissores de doenças.

No Brasil é o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) que estabelece as diretrizes e normas aplicáveis à política ambiental brasileira, sendo a Resolução CONAMA 357/2005 que define a qualidade desejada para as bacias hidrográficas em função de seu uso preponderante, assim como estabelece padrão de lançamento de efluentes válidos para todo o território nacional. (VERÓL e VOLSCHAN JR, 2007).

Esses dois critérios estão inter-relacionado uma vez que a condição do efluente dever ser tal que não promova alterações dos parâmetros de qualidade definidos para a região afetada com o lançamento (SANTOS; BASTOS e AISSE, 2006 e CAMPOS JR, 1999).

O QUADRO 3 apresenta as classes das águas em função de seu uso preponderante e os limites para indicadores microbiológicos definidos na Resolução CONAMA 357/2005.

	Classes								
	Doce				Salina		Salobra		
	Especial	1	2	3	4	5	6	7	8
Especificações									
Coliformes Totais (NMP/100 mL)		1000	5000	20000					
Coliformes termotolerantes (a) (NMP/100 mL)		200	1000	4000					
Uso preponderante									
Abastecimento doméstico	X	X (b)	X (c)	X (d)					
Preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas	X								
Recreação e contato primário		X	X			X		X	
Recreação e contato primário		X	X			X		X	
Proteção das comunidades aquáticas		X	X			X		X	
Irrigação		X (e)	X (f)	X (g)					
Aquicultura		X	X			X		X	
Dessedentação de animais				X					
Recreação e contato secundário							X		X
Usos menos exigentes						X			

QUADRO 3 – CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS EM FUNÇÃO DO USO PREPONDERANTE E LIMITES PARA INDICADORES MICROBIOLÓGICOS CONFORME RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005
 FONTE: ADAPTADO DE TONON (2007)

NOTAS: (a) para uso de recreação de contato primário deve-se obedecer Resolução CONANA 274/2005. *E.coli* pode ser determinada em substituição a coliformes termotolerantes em acordo com órgão competente. Observar ainda o número mínimo de amostras, frequência e período total de amostragem. (b) após tratamento simplificado, (c) após tratamento convencional, (d) hortaliças consumidas cruas e frutas que se desenvolvem rente ao solo e são ingeridas cruas sem a remoção da película, (e) hortaliças e plantas frutíferas, (f) culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras

Os estados da federação podem adotar seus próprios padrões de qualidade ambiental, conforme estabelece o artigo 24 da Resolução CONAMA 357/2005 e, sendo assim, o QUADRO 4 apresenta uma compilação dos padrões de lançamento de seis diferente estados brasileiros (Paraná, São Paulo, Rio de Janeiro, Rio Grande do Sul, Bahia e Pernambuco, em comparação com os limites definidos pela Resolução CONAMA 430/2011.

Legislação	Parâmetros de Lançamento Direto				Eficiência remoção de DBO ₅ (%)
	DQO ₅ (mgO ₂ /L)	DBO ₅ (mgO ₂ /L)	Nitrogênio Amoniacal (mgN-NH ₃ /L)	Coliformes Fecais (NMP/100mL)	
BRASIL / CONAMA 430/2011	--	120 (a)	20 (c)		Min. 60% (b)
PR – Resolução SEMA 001/2007	225	90	20	--	--
SP- Decreto Estadual 8.468 / 1976	--	60	--	--	80
RJ- Norma Técnica FEEMA 202 R10 e Diretriz FEEMA DZ 215.R3		180 (C ≤ 5) (d) 100 (5 < C ≤ 25) 60 (25 < C ≤ 80) 40 (C > 80)	5 10 (e)	--	30 (C ≤ 5) (d) 60 (5 < C ≤ 25) 80 (25 < C ≤ 80) 85 (C > 80)
RS – Portaria SSMA 05/1989	360 (Q < 200) (f) 240 (200 ≤ Q < 1000) 200 (1000 ≤ Q < 2000) 160 (2000 ≤ Q < 10000) 100 (1000 ≤ Q)	120 (Q < 200) (f) 80 (200 ≤ Q < 1000) 60 (1000 ≤ Q < 2000) 40 (2000 ≤ Q < 10000) 20 (1000 ≤ Q)	10	300	--
BA – Resolução CEPRAM 2.288/2000	--	--	--	10 ⁶	80-95 (g)
PE- Normas Técnicas CPRH 2002 e CPRH 2007	360 (C ≤ 2) (d) 160 (2 < C ≤ 6) 120 (6 < C ≤ 50) 60 (C > 50)	180 (C ≤ 2) (d) 80 (2 < C ≤ 6) 60 (6 < C ≤ 50) 30 (C > 50)	--	de 10 ⁶ a 10 ⁴ (h)	40 (C ≤ 2) (d) 70 (2 < C ≤ 6) 80 (6 < C ≤ 50) 90 (C > 50)

QUADRO 4 – LEGISLAÇÕES NACIONAIS DE PADRÕES DE LANÇAMENTO DE EFLUENTES

FUNTE: ADAPTADO DE VERÓL E VOLSCHAN JR (2007)

NOTAS: (a) Para lançamento direto de esgoto sanitário; (b) Para lançamento direto de efluente de qualquer fonte poluidora; (c) Exceto para esgoto sanitário; (d) Variável de acordo com carga orgânica diária bruta (C em kg DBO₅/dia); (e) Para lançamento em corpo hídrico contribuinte de lagoas ou lagunas ou estuários; (f) Variável de acordo com vazão diária de lançamento (Q em m³/dia); (g) Variável de acordo com o padrão sócio-econômico do empreendimento imobiliário; (h) Variável de acordo com classes de enquadramento do corpo d'água receptor.

Se considerada a faixa de concentração de coliformes fecais usualmente reportadas em literatura para efluentes de diversos processos de tratamento, caso se pretendesse atingir padrão de 1000 coliformes termotolerantes/100 mL, ou seja para lançamento em águas de classe 2, seria necessário contar com uma diluição do efluente (vazão do rio/vazão do esgoto tratado) superior a 1/1000 (Bassani *et al.*, 2002).

Com relação à legislação internacional referente a padrão de lançamento de efluente, o QUADRO 5 apresenta compilação destas leis.

País - Legislação	Parâmetros de Lançamento				%Remoção DBO ₅
	DQO (mg/L)	DBO ₅ (mg/L)	N (mg/L)	CF (NMP/100 mL)	
Brasil – CONAMA 430/2011 + legislações estaduais ^(a)	60-360	20-180	5-20 ^(b)	300 - 10 ⁶	30 U- 90
Chile – D.S. 90/200	--	35	50	1000	--
Paraguai - Resolução 222/2002	150	50	5 ^(b) 40	4000	--
Equador – Decreto 3516	250	100	15	Remoção > 99,9%	--
CEE- Deliberação 91/271/CEE de 1991	125	25	10-15 ^(c)	--	70 - 90
EUA – EPA 40 Code Federal Regulation- CFR		45 ^(d) 65 ^(e)			65 ^(d)

QUADRO 5 – LEGISLAÇÕES INTERNACIONAIS DE PADRÕES DE LANÇAMENTO DE EFLUENTES

FONTE: ADAPTADO DE VERÓL E VOLSCHAN JR (2007)

NOTAS: (a) considerando valores máximo e mínimo do quadro 4 ; (b) nitrogênio amoniacal; (c) variável de acordo com tamanho da população; (d) média do 30º dia; (e) média do 7º dia

A remoção dos organismos patogênicos através dos diversos processos de tratamento de efluentes é muito pequena uma vez que, mesmo empregando lodos ativados que têm eficiência de 90 a 99% no que se refere aos coliformes, o efluente ainda mantém elevada densidade de organismos, pois a redução é na ordem de apenas 1 a 2 ordens logarítmicas (PESSOA e JORDÃO, 2005).

2.3 DESINFECÇÃO DE EFLUENTE ATRAVÉS DA CLORAÇÃO

Segundo Sawyer (1976) e USEPA (1999a), a desinfecção tornou-se o principal mecanismo para inativação de organismos patogênicos.

Para Gonçalves (2003), a desinfecção possibilita a redução da densidade de micro-organismos de interesse, de forma a atender os limites legais em função dos diferentes tipos de uso da água.

Gross e Farrel-Poe (2004) citam que desinfecção refere-se à destruição e inativação de organismos patogênicos, e que não deve ser confundida com esterilização, uma vez que na esterilização as águas residuais estariam sendo liberadas de todo o tipo de vida.

Para USEPA (1986), a decisão sobre a necessidade da desinfecção de esgoto municipal de uma determinada região envolve a avaliação do tipo de uso do mesmo

e os riscos associados à saúde humana, as opções disponíveis para o controle da contaminação e uma avaliação dos efeitos ambientais que essa medida de controle pode criar.

Pessoa e Jordão (2005) informam que, considerando a concentração típica de Coliforme fecais de 10^8 NMP/100 mL em esgoto bruto, um processo de tratamento deveria reduzir em mais de 99,999% a concentração de Coliformes fecais para atender padrão de reuso agrícola, de balneabilidade, ou de corpo d' água de classe 2 (Coliformes termotolerantes $< 10^5$ NMP/100 mL), ou seja, redução de coliformes de 5 ordens logarítmicas. Portanto, apenas com a prática de um processo complementar de tratamento, como por exemplo, a desinfecção, seria possível atender esse critério.

A efetividade da desinfecção depende de vários fatores, entre os quais o número e o tipo do micro-organismo alvo, a qualidade da água a ser tratada, tempo de contato disponível, o tipo e concentração do desinfetante e outras variáveis ambientais (ESTERHUYSE, BÖHMER e SAAYMAN, 2000; KUMAR, TYAGI e GUPYTA, 2011).

2.3.1 Uso do cloro na desinfecção de efluentes

O emprego do cloro é um dos métodos mais antigo e mais amplamente utilizado no mundo para a desinfecção de patógenos de efluente pela sua capacidade de adequar, de modo mais econômico, o efluente aos limites microbiológicos aplicáveis. (KUMAR; TYAGI; GUPYTA, 2011; SAWER, 1976; USEPA, 1980 e USEPA, 1999)

Segundo USEPA (1986), a cloração é um sistema confiável, flexível e emprega equipamentos de uso simplificado. É relativamente fácil de aplicar e controlar em processos de tratamento de efluentes, sendo o baixo custo uma grande vantagem para o uso do cloro.

Cloro na forma gasosa (Cl_2), forma líquida (hipoclorito de sódio $NaOCl$) e sólida (hipoclorito de cálcio $Ca(OCl)_2$) são empregados para desinfecção de esgoto (GONÇALVES, 2003 e BAAS e THOMAS, 2004).

Quando o cloro gasoso ou uma das formas de hipoclorito é adicionado à água ou água residuária, age de duas formas: como desinfetante, destruindo ou inativando os micro-organismos patogênicos, algas e bactérias, e como oxidante de compostos orgânicos e inorgânicos presentes no meio (CHERNICHARO *et al.*, 2001). Segundo White (1972), os compostos mais significantes que reagem com cloro são amônia, aminoácido, proteína, Carbono Orgânico Total (COT), nitritos, nitratos, ferro, manganês, sulfeto de hidrogênio, cianetos, nitrogênio orgânico.

O Cloro Cl_2 é um composto estável e por isso pode se armazenado por longos períodos, desde que esteja na forma de gás liquefeito sob alta pressão. O gás cloro é tóxico e corrosivo, exigindo que o armazenamento seja realizado em local seguro e que o transporte seja monitorado continuamente (USEPA, 1999c).

O hipoclorito de cálcio é encontrado comercialmente em pó, na forma granular ou de tablete, entre 65 a 75 % de cloro disponível (USEPA, 1991), sendo relativamente estável na forma seca, com perdas de aproximadamente 0,013% em peso por dia (USEPA, 1986). Esse produto apresenta possibilidade de cristalizar-se e provocar danos em tubulações, bombas e válvulas (USEPA, 1999c).

O hipoclorito de sódio é comercializado em solução líquida contendo de 3 a 15% de cloro disponível (USEPA, 1991). A exposição à luz e o aumento de temperatura favorecem o decaimento do produto, que ocorre mais rapidamente quanto maior a sua concentração (USEPA, 1999c) e, segundo White (1972) a solução mais estável é aquela de baixa concentração (10%), com pH de 11 e concentrações de ferro, cobre e níquel menor que 0,5 mg/L, estocada em ambiente escuro e temperatura de cerca de 21°C.

Segundo Gonçalves (2003), o hipoclorito de sódio é de fácil aplicação, apresenta baixo risco de manuseio e custo reduzido de armazenamento, sendo por isso indicado para sistema simples e pequeno.

Quando o cloro gasoso, ou uma das formas de hipoclorito, é adicionado à água que contém quantidades desprezíveis de nitrogênio, matéria orgânica e outras substâncias que demandam cloro, estabelece-se rapidamente um equilíbrio entre as várias espécies químicas em solução. O cloro atua como um agente oxidante poderoso e, frequentemente, se dissipa no meio tão rapidamente que pouca desinfecção é conseguida até que quantidades significativas de cloro tenham sido aplicadas. O termo cloro livre disponível é utilizado para se referir à concentração

total de cloro molecular (Cl_2), ácido hipocloroso (HOCl) e íon hipoclorito (OCl^-) (BAAS e THOMAS, 2004).

2.3.2 Reações dos produtos de cloro usados na desinfecção

Segundo USEPA, 1986, cloro reage com água para formar ácido hipocloroso (HOCl), íon cloreto (Cl^-) e próton (H^+), conforme demonstra a reação abaixo (Equação 2.1)



A extensão da reação diminui com a redução do pH e aumento da salinidade, ou seja, a solubilidade do cloro gasoso é otimizada em condições alcalinas e pelo uso em águas doces, não sendo viável para água salobras .A ionização do ácido hipocloroso forma o íon hipoclorito (OCl^-) conforme demonstra Equação 2.2, porém essa ionização ocorre em condições de pH elevado, ocorrendo muito pouco em pH abaixo de 6 (USEPA,1986).



Sobre a distribuição de HOCl e OCl^- em função do pH, Lechevallier e Keung Au (2004)descrevem que:

- entre pH 3,5 a 5,5, HOCl é a espécie predominante
- entre pH 5,5 e 9,5, tanto HOCl quanto OCl^- existem em proporções variadas
- acima de pH 8, é a espécie OCl^- que predomina

As espécies HOCl e OCl^- são comumente chamadas de cloro livre (LE LECHEVALLIER e KEUNG AU, 2004)

A reação de ionização do ácido hipocloroso é uma função do pH (PESSOA e JORDÃO, 2005) e o QUADRO 6 apresenta a distribuição do ácido hipocloroso e do íon hipoclorito em diferentes valores de pH , a 20°C.

pH	% HOCl	% OCl ⁻
6,0	96,8	3,2
7,0	75,2	24,8
7,5	49,1	50,9
8,0	23,2	76,8
9,0	2,9	97,1

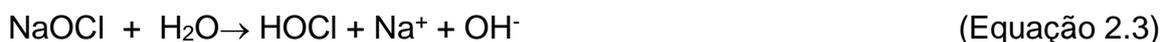
QUADRO 6 – DISTRIBUIÇÃO DE ÁCIDO HIPOCLOROSO E ION HIPOCLORITO EM FUNÇÃO DO pH, A 20 °C

FONTE: ADAPTADO DE PESSOA E JORDÃO (2005)

O termo “cloro livre disponível” é empregado para indicar a concentração de ácido hipocloroso e íon hipoclorito expresso em equivalente de Cl₂. (USEPA, 1986).

Segundo Richter (2009), cloro residual refere-se ao cloro capaz de atuar como oxidante e desinfetante e que se encontra na água após certo tempo de sua aplicação e que é denominado cloro residual livre quando estão presentes as formas de HOCl e/ou OCl⁻.

O hipoclorito de sódio e o hipoclorito de cálcio também formam ácido hipocloroso através da hidrólise conforme reações abaixo (Equação 2.3 e Equação 2.4) que tendem a aumentar o pH do meio (STENSTROM e TRAN, 1984)



O ácido hipocloroso formado estabelecerá equilíbrio com o íon hidrogênio da mesma forma demonstrada na Equação 2.2 (TONON, 2007).

2.3.3 Mecanismos de inativação dos micro-organismos patogênicos através da cloração

Segundo USEPA (1999c), várias teorias são propostas para explicar os efeitos germicidas do cloro, que incluem a oxidação da membrana celular, alteração da permeabilidade da membrana celular, alteração do protoplasma, inibição da

atividade enzimática e danos ao DNA e RNA da célula. Cloro aparentemente reage fortemente com lipídios na membrana celular e, portanto, membranas com altas concentrações de lipídios parecem ser mais suscetíveis a destruição. Essa seria a razão pela qual vírus, cistos e ovos são mais resistentes ao desinfetante do que bactérias.

HOCl é mais efetivo de todas as formas de cloro residual e sua eficiência como germicida refere-se a sua relativa facilidade de penetração através da parede celular, que pode ser atribuída ao pequeno tamanho da molécula (baixo peso molecular) e a sua neutralidade (ausência de carga elétrica). Por outro lado, o íon hipoclorito tem menor poder desinfetante devido a sua dificuldade para penetrar através da parede celular dos micro-organismos, e o obstáculo a essa passagem deve-se a sua carga elétrica negativa (WHITE, 1972).

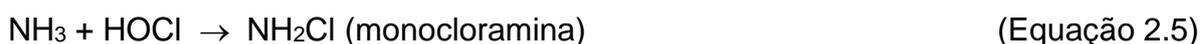
2.3.4 Outras reações da cloração

Por ser um oxidante natural, quando se efetua a cloração do esgoto o cloro reage imediatamente com substâncias oxidáveis presentes, como Fe^{2+} , Mn^{2+} , H_2S e matéria orgânica, resultando na formação de cloro orgânico e cloretos, produtos esses sem nenhuma efetividade como desinfetantes. Esse consumo inicial é denominado demanda de cloro (USEPA, 1980; CHERNICHARO *et al.*, 2001).

Segundo USEPA (1980) a demanda de cloro em um efluente de tanque séptico durante 15 minutos pode consumir de 30 a 35 mg/L de cloro; no caso de efluentes de processos biológicos como lodos ativados, reator sequencial por batelada ou reator de filme fixo, pode ser de 10 a 25 mg/L e para efluente de filtros aeróbios pode ser de 1 a 5 mg/L.

Segundo Metcalf e Eddy (2003), água residuária não tratada contém nitrogênio na forma de amônia e várias formas combinadas de nitrogênio orgânico, assim como o efluente da maioria das plantas de tratamento também apresentam nitrogênio, usualmente na forma de amônia ou íon nitrato. White (1972) menciona que um tipo de reação muito importante e muito complexa na cloração é a que ocorre com as várias formas de nitrogênio presente naturalmente nas águas.

Com relação a reação com formas de nitrogênio, Chernicharo *et al.*(2001) e Morris (1950) informam que, após atender a demanda inicial com as substâncias oxidáveis presentes, o ácido hipocloroso inicia as reações com a amônia para formação das chamadas cloraminas, cujos estudos indicam a seguinte sequencia química para sua formação:



Segundo USEPA (1999c), a adição de mais cloro oxida as cloraminas, resultando na conversão de monocloraminas para dicloraminas e tricloraminas.

As reações de formação das cloraminas são concorrentes, dependentes do pH do meio e da relação entre as concentrações de cloro e de nitrogênio, expresso em $\text{Cl}_2:\text{N}$. Quando ocorrem incrementos da dosagem de cloro em águas residuárias contendo amônia, tipicamente ocorre o aumento do residual total de cloro até um determinado valor, que depende da relação $\text{Cl}_2:\text{N}$, depois o residual de cloro reduz até um valor muito baixo e, na sequencia, aumenta linearmente conforme o aumento da dose aplicada (USEPA,1986), como demonstra a FIGURA 1.

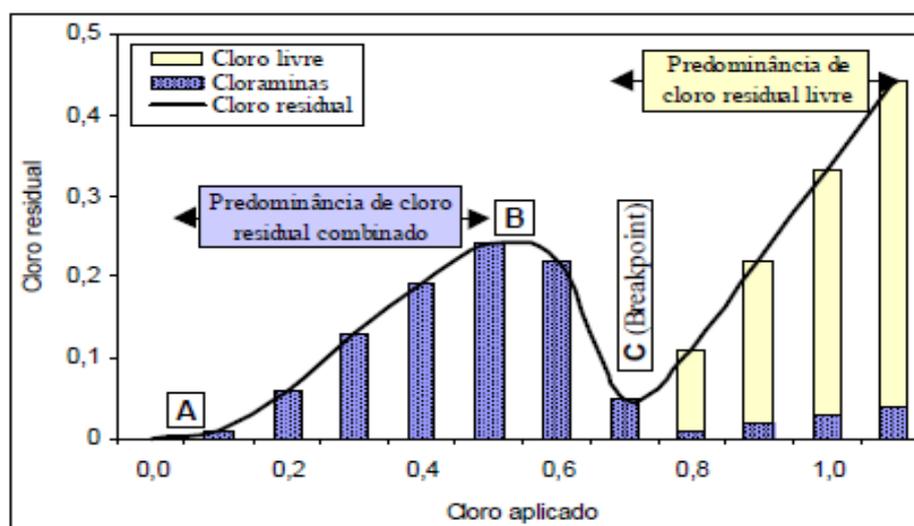


FIGURA 1 – CURVA DE CLORO RESIDUAL EM ÁGUAS COM PRESENÇA DE AMÔNIA
 FONTE: ADAPTADO DE CHERNICHARO *et al.*,2001.

Na FIGURA 1, o ponto A refere-se ao o cloro consumido pela demanda das substâncias facilmente oxidáveis. Entre o ponto A e B, o cloro adicionado é consumido pela reação com amônia para a formação das cloraminas. Entre os pontos B e C, quantidades adicionais de cloro levam a converter parte das cloraminas em tricloreto de nitrogênio e a parte restante é transformada em nitrogênio gasoso e nitrato. Com a continuidade da introdução do cloro, ocorre a destruição quase completa das cloraminas, que refere-se ao ponto C chamado de *Breakpoint*, ou ponto de quebra. A partir desse ponto, as adições de cloro promovem a presença apenas de cloro livre (CHERNICHARO *et al.*,2001).

A relação em peso requerida para atingir-se o *breakpoint*, assumindo que N_2 seja o principal produto final é de 7,6:1, ou em base molar 1,5:1 (BROOKS,1999).

Segundo White (1972), as condições requeridas para a formação das diferentes espécies de cloraminas são as apresentadas no QUADRO 7.

Espécie de Cloramina	pH ótimo	Relação Cl_2 : N-NH ₃	Tempo de reação
Monocloramina	8,3	< 5:1	0,2 a 0,07 seg. para 99% de conversão
Dicloramina	5 -7	5:1 a 10:1	1 hora para 90%de conversão em pH 7
Tricloramina	< 5	10:1 a 15:1	ND

QUADRO 7 – CONDIÇÕES PARA A FORMAÇÃO DAS DIFERENTES ESPÉCIES DE CLORAMINAS.

FONTE: ADAPTADO DE WHITE (1972)

Da dosagem para reação de *breakpoint*, 70% é consumida para produzir gás nitrogênio a partir do íon amônio em pH entre 7 e 8, e 8 a 19% é consumida pela oxidação de íon amônio para nitrato (WHITE, 1972).

USEPA (1986), Chernicharo *et al.*(2001) e Lechevalier e Keung (2004) também informam que processos de cloração com a presença de amônia podem levar a formar outros compostos nitrogenados, especialmente nitratos.

Como é comum denominar-se o conjunto formado por ácido hipocloroso e íon hipoclorito de “cloro residual livre”, as cloraminas são denominadas de “residual de cloro combinado” e a soma das concentrações do cloro livre e do cloro combinado é denominado de “cloro residual total” (CHERCHINARO *et al.*, 2001).

Para USEPA (1999c) pode-se dizer que o termo “cloração *breakpoint*” refere-se ao processo no qual quantidade suficiente de cloro é adicionado para obter cloro livre.

Embora a monocloramina e dicloramina tenham poder desinfetante, essa ação é muito inferior a qualquer um dos produtos que compõem o cloro livre, HOCl e OCl⁻ (GONÇALVES, 2003).

Ainda com relação às substâncias presentes no esgoto e que interferem no processo de cloração, o QUADRO 8 apresenta as características mais comuns do esgoto que impactam a desinfecção com cloro.

Característica	Impacto sobre a Cloração
Amônia	Forma cloraminas
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	Compostos orgânicos podem interferir na demanda de cloro. O grau de interferência depende do grupo funcional e da estrutura química
Dureza, ferro, nitrato	Menor impacto, quando ocorre
Ácidos húmicos	Reduz efetividade do cloro
Nitrito	Sofre oxidação pelo ação do cloro
pH	Afeta distribuição do ácido hipocloroso e do íon hipoclorito e a quantidade de cada espécie de cloraminas
Sólidos suspensos totais	Envolve as bactérias protegendo-as da cloração e interferem na demanda de cloro

QUADRO 8– CARACTERÍSTICAS DO ESGOTO QUE IMPACTAM NA CLORAÇÃO
 FONTE: ADAPTADO DE USEPA (1999c)

Rebhun *et al.* (1974) , Pfeiffer et al. (2008) e Metzger (2008), citam ainda que esgoto contém proteínas, carboidratos, detergentes, taninos, lignina, ácidos húmicos, ácido fúlvicos e muitos outros compostos orgânicos dissolvidos e que, quando o cloro é aplicado para desinfecção nesse tipo de água, modifica notadamente suas características orgânicas. Comentam ainda que o conteúdo orgânico de águas residuárias é tradicionalmente quantificado por parâmetros de somatória como DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), DQO (Demanda Química de Oxigênio) e COT (Carbono Orgânico Total), que não identificam quimicamente a matéria orgânica e que são ligeiramente reduzidos com a cloração.

2.3.5 Dose e tempo de contato para cloração

A dosagem a ser empregada de cloro varia em função das características do efluente e das exigências legais para o descarte do efluente e, usualmente, são realizados estudos de laboratório para definição da concentração ótima para atender determinada eficiência. USEPA (1999), Gross e Farrel-Poe (2004), Lechevallier e Keung (2004) recomendam dosagens de 5 a 20 mg/L.

Wastewater Committe of the Great Lakes (2004) apresenta um guia de dosagens para cloração de efluentes domésticos conforme QUADRO 9.

Tipo de tratamento	Dosagem
Efluente de biofiltro	10 mg/L
Efluente de lodo ativado	8 mg/L
Efluente de filtração terciária	6 mg/L
Efluente de processo de nitrificação	6 mg/L

QUADRO 9 – GUIA BÁSICO DE DOSAGEM DE CLORO PARA EFLUENTE DOMÉSTICO
 FONTE : ADAPTADO DE WASTEWATER COMMITTE OF THE GREAT LAKES (2004) CAP 100-2

Gonçalves (2003) apresenta recomendações de dosagens para atingir 1.000 NMP/100 mL de coliformes termotolerantes, conforme o QUADRO 10.

Aplicação	Cloro e seus compostos (Metcalf & Eddy,2003)	Hipoclorito de sódio – mg/L (PROSAB 3)
Esgoto bruto (pré-cloração)	15 a 40	-
Efluente primário	10 a 30	-
Efluente de tratamento físico-químico	4 a 8	-
Efluente anaeróbio	-	6 a 13
Efluente de filtro biológico percoladores	3 a 10	4 a 9
Efluente de lodos ativados	2 a 10	6 a 13
Efluente de lagoa de estabilização	-	6 a 13
Efluente filtrado (após tratamento em lodo ativado)	1 a 3	-

QUADRO 10 – DOSAGENS TÍPICAS DE CLORO PARA DESINFECÇÃO DE ESGOTOS BRUTOS E TRATADOS PARA PADRÃO DE LANÇAMENTO DE 1000 NMP/100 mL DE COLIFORMES TERMOTOLERANTES.

FONTE: ADAPTADO DE GONÇALVES , 2003

Segundo USEPA (1999a), o grau necessário de desinfecção para o sistema empregado pode ser atingido variando-se a dose e o tempo de contato.

Segundo Gross e Farrel-Poe (2004) o tempo é um fator crítico para o sucesso de toda desinfecção, sendo que o produto da concentração usada do desinfetante pelo tempo de contato entre o efluente e o desinfetante é chamado de valor de CT, ou seja, $CT = \text{Concentração do desinfetante} \times \text{Tempo}$.

Esse mesmo autor observa ainda que o valor de CT é função do tempo de contato no sistema de desinfecção e da vazão do efluente, e que esse produto pode se manter numericamente o mesmo, ou seja, o tempo de detenção pode ser regulado pelo mecanismo de dosagem. USEPA (1999b) comenta que aumentando a dosagem ou o tempo de contato e simultaneamente reduzindo o outro parâmetro, pode-se atingir aproximadamente o mesmo grau de desinfecção.

Com relação ao tempo mínimo de contato, segundo Wastewater Committe of the Great Lakes (2004) necessita-se de pelo menos 15 minutos de contato após a introdução do cloro, com agitação no ponto de mistura.

Para Gross e Farrel-Poe (2004), o processo de migração do desinfetante através das parece celular, para provocar a inativação dos micro-organismos através da destruição das células enzimáticas, requer de 30 a 60 minutos de tempo de contato, dependendo das características e do fluxo das águas residuárias, para típicas concentrações do cloro usado na desinfecção.

Chernicharo *et al.*, 2001 informa que normalmente são adotados de 15 a 45 minutos de tempo de contato, assegurando-se no mínimo 15 minutos para as situações de vazão máxima.

2.3.6 Controle do processo de cloração através do cloro residual

No processo de cloração, assim como em outros processos de desinfecção que empregam agentes oxidantes, uma parte do composto químico dosado poderá reagir com agentes redutores presentes no esgoto em reações relativamente fáceis e preferenciais. Ou seja, a dosagem empregada não estará integralmente disponível para a inativação dos micro-organismos e, por isso, a desinfecção deverá ser

baseada no residual do agente desinfetante que estará efetivamente presente no esgoto após satisfazer a demanda (GONÇALVES, 2003)

USEPA (1986) cita que, teoricamente, os micro-organismos são destruídos quando a demanda de cloro foi satisfeita, e a desinfecção resulta da ação do cloro residual, ou seja, da quantidade de cloro remanescente após a demanda de cloro ter sido satisfeita. Assim, a medição de cloro residual é uma parte importante do processo de cloração.

USEPA (1980) informa ainda que o projeto de um sistema de desinfecção com halogênio baseia-se normalmente na relação dose-tempo de contato, uma vez que o objetivo é atingir um nível desejado de destruição de patogênicos em um período razoável, e com o menor consumo de desinfetante possível. Considerando que reações paralelas não específicas também podem ocorrer, para avaliar o processo de desinfecção é importante distinguir entre a dose aplicada de cloro e o residual do halogênio após um dado tempo de contato, sendo que o QUADRO 11 apresenta informações sobre cloro residual e tempo de contato para alguns organismos.

Tipo de residual	Residual necessário após 10 minutos para obter 99,999 % de destruição (mg/L) a 25 °C		
	Cistos amebianos	Bactéria entérica	Vírus entérico
HOCL - predomina pH < 7,5)	3,5	0,02	0,4
OCL- (predomina pH > 7,5)	40	1,5	100

QUADRO 11 – RESIDUAL DE CLORO NECESSÁRIO PARA DESTRUIÇÃO PATOGENICOS A 25°C
 FONTE: ADAPTADO DE USEPA, 1980.

O limite máximo de residual de desinfetante (MRDL- *Maximum Residual Disinfectant Level*) estabelecido por USEPA Federal Register (1986) para cloro é de 4 mg/L, assumindo que um adulto de 70 kg ingere dois litros de água por dia.

Canadian Council of Ministers of the Environment – CCME (2006) realizou estudo do que era praticado no Canadá e internacionalmente no que se refere a riscos ambientais associados a efluente de águas residuárias municipais. Com relação a valores praticados para cloro residual no efluente descartado, o estudo apresenta dados de algumas jurisdições do Canadá, sendo que nos Estados Unidos apenas Ohio indicou limite para esse parâmetro e na Europa não foram relatados dados a respeito de limite para cloro residual, conforme o QUADRO 12.

Jurisdicção	Fonte	Cloro residual total (mg/L)
Canadá		
British Columbia	Waste Management Act Municipal Sewage Regulation 1999	1,0
Canada (unidades federais)	Environment Canadá (1976)	0,5 – 1,0
New Brunswick		0,3 – 0,7
Newfoundland e Labrador	Newfoundland and Labrador Regulation 65/03, Environmental Control Water and Sewage Regulations 2003	1
Ontario	Ontario Ministry of Environment and Energy (1994b)	0.5
Estados Unidos		
Ohio	OAC Ohio Administrative Code-3745-1-05	0.038 (Max.)

QUADRO 12 – CRITÉRIO GERAL PARA DESCARTE DE EFLUENTE DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO COM RELAÇÃO A CLORO RESIDUAL TOTAL
 FONTE: ADAPTADO DE CCME (2006).

USEPA (1986) alerta que residuais de cloro apresentam toxicidade para algumas espécies de peixes mesmo quando em concentrações reduzidas.

Vários estudos têm demonstrado essa toxicidade do cloro residual, sendo que o efeito letal do cloro livre é mais rápido e ocorre em menores concentrações do que para cloramina e a toxicidade aumenta com o decréscimo do pH e com o aumento da temperatura (USEPA, 1999c).

Brungs (1973) recomenda no máximo descartes intermitentes de efluente com valores inferiores a 0,2 mg/L de cloro residual por um período de duas horas por dia em lugares onde são observados presença de espécies mais resistentes de peixes, ou 0,04 mg/L por um período de 2 horas por dia para locais com presença de truta ou salmão.

O método mais simples para controle do processo de cloração é o manual, onde ajusta-se a taxa de aplicação do cloro de modo a atender as condições de cloro residual no efluente final (CHERNICHARO *et al*, 2001).

2.4 SUBPRODUTOS DA CLORAÇÃO DE EFLUENTE

Os benefícios do cloro como agente desinfetante, tanto para águas potáveis quanto para águas residuárias, passaram a ser questionado na década de 70, quando reconheceu-se que poderia produzir subprodutos nocivos e causar problemas de saúde. Isto porque o cloro reage rapidamente com compostos orgânicos, formando subprodutos que podem estar relacionados com aumento de risco de certos tipos de câncer e efeitos reprodutivos adversos (HUA e YEATS, 2010).

Embora, de maneira geral, águas com maior teor de carbono orgânico total (COT) produzem maior quantidade de subprodutos na cloração (CHANG *et al.*, 2001), o consumo de cloro e a formação de subprodutos sofre influência das características químicas da matéria orgânica presente na água (SIRIVEDHIN e GRAY, 2005)

Portanto, como existem três grupos de matéria orgânica presentes no esgoto: substâncias orgânicas refratárias que são oriundas da água potável e se constituem basicamente de matéria orgânica natural; produtos solúveis derivados de atividade metabólica dos micro-organismos do tratamento biológico e compostos orgânicos sintéticos como, por exemplo, produtos farmacêuticos (CHEN, 2007), a complexidade das reações entre cloro e matéria orgânica dissolvida que ocorrem durante a cloração do esgoto é maior do que as que ocorrem na cloração de águas (SIRIVEDHIN e GRAY, 2005).

2.4.1 Formação de AOX - Orgânico halogenado adsorvível

AOX refere-se ao termo em inglês *Adsorbable Organic Halogen*, orgânico halogenado adsorvível, onde a letra X representa o halogênio e, sendo assim, o parâmetro AOX representa a soma de todos os compostos orgânicos halogenados solúveis em água e adsorvíveis em carvão ativado, cuja produção industrial tem aumentado muito significativamente e, com isso, potencializado efeitos negativos sobre o meio ambiente e a saúde pública (MÜLLER, 2003 e SCHULZ, 1998).

Segundo Rivas e Ribas (1996) e Öller (2007) a maior parte dos compostos organohalogenados produzidos pelo homem são organoclorados, tais como desengraxantes, inseticidas, fluidos hidráulicos, citando ainda que AOX também pode ser originado durante cloração de águas ou uso do cloro no branqueamento em indústria de papel ou na indústria têxtil.

No processo de desinfecção e de branqueamento já foram identificados centenas de subprodutos halogenados, dos quais os Trihalometanos (THM) representam mais de 50 % (VAHALA et al., 1999, *apud* MARTINS, 2009 e SHULZ, 1998).

A toxicidade derivado da presença de AOX refere-se a efeitos cancerígenos, mutanogênicos, assim como lesões no fígado, pulmões e rins, redução de peso, fadiga, perda de apetite e efeitos no sistema nervoso central, em função de exposição crônica. A exposição aguda aos organohalogenados provocam desordens do sistema imunitário e no sistema reprodutor, assim como desenvolvimento fetal anormal (SAVANT, ABDUL-RAHMAN e RANADE, 2006).

Noma, Yamane e Kidas (2001) apresentam valores usualmente encontrados de AOX para diferente tipo de águas conforme QUADRO 13.

Tipo de água	AOX (µg/L)
Água de torneira após cloração	5 a 235
Água de rio	2,8 a 78
Esgoto doméstico tratado	42 a 1530
Esgoto doméstico tratado - tratamento secundário	50,6 a 64,4
Efluente de fábrica de celulose tratado	1,7 a 70

QUADRO 13 – DADOS DE AOX EM DIFERENTES TIPOS DE ÁGUA
 FONTE: ADAPTADO DE NOMA, YAMANE E KIDAS (2001)

MARTINS (2009) salienta que o parâmetro AOX quantifica o teor de compostos orgânicos halogenado, porém não fornece informações, sobre estrutura ou natureza dos compostos orgânicos no qual o halogênio se encontra ligado e tão pouco, fornece informação sobre o tipo de halogênio presente. Com isso, não é possível estabelecer uma relação entre AOX e toxicidade, uma vez que o efeito tóxico de um efluente depende de sua composição (RIVAS e RIBAS, 1996).

Apesar do significado ambiental controverso do parâmetro AOX, alguns países adotam limites legais para o seu descarte, pois pode ser considerado

indicador de níveis de compostos antropogênicos, alguns dos quais de caráter persistente (MARTINS, 2009).

As normativas europeias apontam limites de 0,05 mg/L para AOX em águas para abastecimento público (EUROPEAN COMMUNITY DIRECTIVE, 2000).

A União Europeia, durante a Convenção de Paris em 1994, propôs a definição de limites de concentração para orgânicos halogenados em efluente industrial descartado em sistema público de tratamento ou diretamente no corpo receptor, como por exemplo, nível máximo de 0,5 mg/L de AOX para efluente de indústria têxtil quando descartado em sistema público de tratamento e 0,2 mg/L de AOX em caso de descarte direto (REBHUN, HELLER-GROSSMAN e MANKA, 1997).

No entanto, a maior parte dos países apresentam limites legais para as substâncias organocloradas específicas, assim como no Brasil em que a Resolução CONAMA nº 357/2005 estabelece limites máximos para alguns compostos organohalogenados possivelmente presentes nas águas superficiais. Vários trabalhos técnicos realizados na Alemanha, Ucrânia e Japão sugerem que a análise de AOX seja realizada como um teste prévio em substituição às análises cromatográficas de moléculas específicas, pois a definição de um valor limite para AOX tornaria mais viável o monitoramento rotineiro do que a definição de concentrações de dezenas de substâncias (DUARTE *et al.*, 2009).

2.4.2 Formação de THM – Trihalometanos

Um dos subprodutos da cloração são os Trihalometanos (THM), compostos de fórmula geral CHX_3 onde o X pode ser cloro, bromo, possivelmente iodo, ou combinações dos mesmos, e aparecem na água potável como produtos resultantes da reação entre o agente oxidante e matérias orgânicas (ácidos húmicos e fúlvicos) naturalmente presentes na água (SANTOS, 1988).

Quando um bioensaio sobre carcinogenicidade do clorofórmio foi publicado e constatou-se que clorofórmio e outros THM eram produzidos durante a cloração da

água, levantou-se a preocupação para a definição de valor limite de concentração máxima para esses compostos (TOMINAGA e MIDIO, 1999).

USEPA (1999c) informa que, de maneira geral, os fatores que afetam a formação desses subprodutos halogenados da desinfecção são: tipo e concentração de matéria orgânica natural, forma e dose do cloro empregado, tempo, pH.

Segundo Westerhoff (2006) a concentração de THM é diretamente proporcional à concentração de TOC, dosagem de cloro, concentração de brometo, temperatura, pH e tempo de reação. A concentração de brometo afeta a espécie de THM formado. USEPA (1999c) também cita Carbono Orgânico Total no ponto da cloração como fortemente relacionado com a presença dos produtos secundários halogenados.

Consonorey *et al.* (2012) , assim como Casey, Keaney e Kerr (2012) informam que, como os precursores de subprodutos são difíceis e onerosos de serem mensurados, Carbono Orgânico Total é um dos parâmetros utilizado como um substituto e indicador de precursores, porém salientam que COT não faz distinção entre os variados compostos químicos que compõem os precursores. Consonorey *et al.* (2012) comenta ainda que a reatividade das ligações químicas e grupos funcionais poderiam representar fator significativo para esclarecer porque diferentes fontes de água com COT similar podem formar diferentes concentrações de subprodutos em idênticas condições de desinfecção.

O QUADRO 14 apresenta as principais variáveis que impactam na formação de THM.

Variável	Impacto para a formação de THM
Temperatura	Aumento linear com aumento da temperatura: 10-30 °C, 15-25 % aumento
Carbono Orgânico Total -COT	Aumento com aumento de COT (o precursor contendo ácido húmicos é mais reativo que ácido fulvico)
Tempo de Contato	Aumento não linear com aumento do tempo de contato: 90% formação em 24 horas
Dose desinfetante	Aumento rápido após demanda de COT
pH	Aumento não linear para pH até 7,0. Nenhum efeito positivo em pH 9,5

QUADRO 14 – VARIÁVEIS QUE IMPACTAM NA FORMAÇÃO DE THM
 FONTE: WHO(2004)

Como os quatro tipos mais comuns de Trihalometanos ocorrem usualmente em conjunto, é prática na maioria dos países considerarem THM como um grupo

(Trihalometano total) e adotar diretrizes e normas sobre essa base (WHO,2004). As principais espécies de Trihalometanos são clorofórmio (CHCl_3), bromodiclorometano (CHCl_2Br), dibromoclorometano (CHClBr_2) e bromofórmio (CHBr_3) (MEYER, 1994).

Na Europa, a Diretiva Europeia 98/83 CE de novembro de 1998 referente a qualidade de água destinada ao consumo humano estabelece que, a partir de 2008, o limite da concentração de THM deve ser de 100 $\mu\text{g/L}$.

Nos Estados Unidos a regulamentação sobre THM existe desde 1979, mas seu limite máximo foi reduzido de 100 para 80 $\mu\text{g/L}$ em 1998 (USEPA, 2012).

Para águas superficiais, Huag e Yeast (2010) informam que o Departamento de Proteção Ambiental da Flórida estabeleceu limites legais para concentração de THM em efluente tratado descartado em águas superficiais, conforme apresenta o QUADRO 15.

THMs		CHCl_3	CHBrCl_2	CHBr_2Cl	CHBr_3
Classe 1: Suprimento de água potável		$\leq 5,67 \mu\text{g/L}$	$\leq 0,27 \mu\text{g/L}$	$\leq 0,41 \mu\text{g/L}$	$\leq 4,3 \mu\text{g/L}$
Classe 2: Propagação de marisco ou colheita		$\leq 470,8 \mu\text{g/L}$	$\leq 22 \mu\text{g/L}$	$\leq 34 \mu\text{g/L}$	$\leq 360 \mu\text{g/L}$
Classe 3: Recriação, propagação e manutenção de uma população saudável, bem equilibrada de peixes e animais selvagens	Predomínio Água Doce	$\leq 470,8 \mu\text{g/L}$	$\leq 22 \mu\text{g/L}$	$\leq 34 \mu\text{g/L}$	$\leq 360 \mu\text{g/L}$
	Predomínio Água Salgada	$\leq 470,8 \mu\text{g/L}$	$\leq 22 \mu\text{g/L}$	$\leq 34 \mu\text{g/L}$	$\leq 360 \mu\text{g/L}$

QUADRO 15 – VALORES MÁXIMO PARA OS CRITÉRIOS DE CLASSIFICAÇÃO DA QUALIDADE DE ÁGUA DE SUPERFÍCIE

FONTE: ADAPTADO DE HUAG E YEAST, 2010

No Brasil, a Portaria 2914 de dezembro de 2011, emitida pelo Ministério da Saúde dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano, assim como estabelece o padrão de potabilidade. No que se refere a concentração de Trihalometanos, a Portaria 2914 define para água potável o valor de 0,1 mg/L como VMP, valor máximo permitido, para Trihalometanos total (soma das quatro formas de Trihalometanos) (BRASIL, 2011a).

As condições e padrões de lançamento de efluentes são tratados pela Resolução CONAMA 430, de maio de 2011, sendo que no caso de Trihalometanos é estabelecida a condição de 0,1 mg/L como valor máximo permitido para concentração de clorofórmio para o efluente a ser lançado diretamente no corpo

receptor, não sendo definido limites para as demais espécies de THM (BRASIL, 2011b).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 AMOSTRAS EMPREGADAS PARA OS ESTUDOS

A estação de tratamento de esgoto para educação e pesquisa (LFKW), lotada no campus de Vahingen Pfaffenwaldrin da Universidade Stuttgart, atende a área residencial do entorno e quase todo o campus universitário. A estação trata em média 2000 m³/dia de esgoto e o efluente é lançado no riacho Bandtälesbach e, por se tratar de uma planta com fins didáticos e de pesquisa, combina vários tipos de processos, entre os quais lodo ativado, valo de oxidação, disco rotativo e micropeneira. O lodo gerado nos clarificadores primário e secundário é concentrado e tratado em digestores anaeróbios e o biogás gerado é utilizado na própria unidade.

Para os testes de desinfecção com hipoclorito de sódio foram coletadas amostras em 5 pontos da estação, visando avaliar amostras de esgoto com diferentes características.

Os pontos de tomada de amostras encontram-se descritos a seguir e indicados nas FIGURAS 2 e 3.

1. Efluente do Clarificador primário - após passar pelo tratamento preliminar (gradeamentos e caixa de retenção de areia), parte do esgoto é conduzido para três clarificadores primários que operam em paralelo e que são empregados para remover sólidos em suspensão facilmente sedimentáveis, que na sua maior parte referem-se a matéria orgânica.
2. Efluente do sistema de discos rotativos - paralelamente ao sistema de lodos ativados, parte do efluente do clarificador primário é encaminhado para um reator rotativo, constituído de discos que são montados em um eixo e que giram parcialmente mergulhados no efluente. Os discos servem de suporte para as bactérias que aderem à superfície dos discos formando uma biomassa.
3. Efluente do Clarificador secundário - após o tanque de aeração, o efluente é conduzido para os clarificadores secundário, (03 que operam em paralelo).

4. Efluente final, após Micropeneira - o sistema de lodo ativados conta ainda com sistema de micropeneiras, constituído de duas peneiras de malha de 15-20 mm que se encontram mergulhadas no canal por onde passa o efluente oriundo do clarificador secundário. Nesse local ocorre a adição de floculante para remoção de fósforo e de sólidos suspensos não removidos na clarificação secundária. O efluente desse processo é conduzido para o corpo receptor.

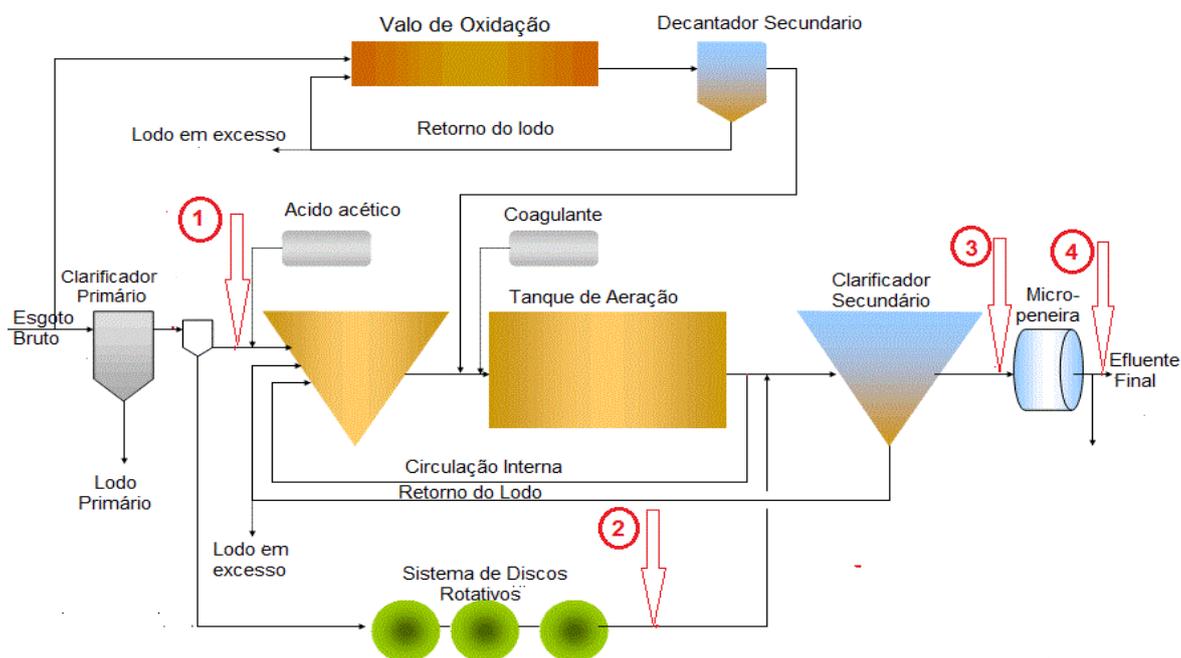


FIGURA 2 – FLUXOGRAMA DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DA UNIVERSIDADE STUTTGART COM INDICAÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM
 FONTE: ADAPTADO DE www.iswa.uni-stuttgart.de/lfkw/fliess_Schema

5. Adensador de lodo - o lodo primário (oriundo da clarificação primária) e o lodo excedente do processo de lodos ativados são conduzidos ao adensador antes de prosseguirem para a centrífuga e digestor anaeróbico aquecido. Nesse adensador, o lodo sedimenta ao fundo e o efluente ainda presente fica sobrenadante – a amostra foi coletada na tubulação que conduz o sobrenadante ao sistema de tratamento.

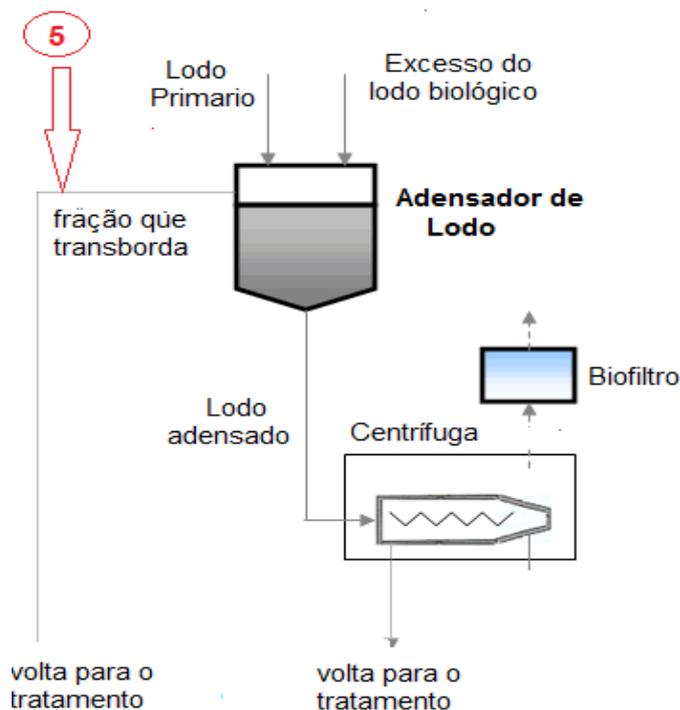


FIGURA 3 – STUTTGART COM INDICAÇÃO DO PONTO DE AMOSTRAGEM
 FONTE: ADAPTADO DE www.iswa.uni-stuttgart.de/lfkw/fliess_Schema

3.2 DESCRIÇÃO GERAL DO ESTUDO

As dosagens de cloro foram inicialmente definidas considerando as recomendações de Gonçalves (2003): 10 a 30 mg Cl_2/L para efluente primário, 3 a 10 mg Cl_2/L para efluente de filtro biológico percolador, 2 a 10 mg Cl_2/L para efluente de lodo ativado e 1 a 3 mg Cl_2/L para efluente final filtrado.

A definição do cloro residual a ser mantido foi realizado a partir do estudo do Canadian Council of Ministers of the Environment – CCME (2006) dos valores praticados em vários países para cloro residual no efluente descartado, que indicou que são mantidos residuais entre 0,3 e 1,0 mg/L (USEPA, 1986 e BRUNGS, 1973).

Para o tempo de contato, considerou-se que Wastewater Committee of the Great Lakes (2004) informa a necessidade de no mínimo 15 minutos de contato após a introdução do cloro, que para Gross e Farrel-Poe (2004) requer-se 30 a 60 minutos para o processo de migração do desinfetante através das paredes celulares e que Chernicharo *et al.*, 2001 informa que normalmente são adotados de 15 a 45

minutos de tempo de contato. Considerou-se também que Léo *et al.*(2005) efetuou estudo de desinfecção de efluente de lagoa anaeróbia seguida de facultativa com aplicação de hipoclorito de sódio com tempo de contato de 30 minutos para avaliar a formação de subprodutos, assim como Pianovwski e Janissek (2003) efetuaram avaliação da formação de Trihalometanos em efluente tratado em Ralf seguido de filtro biológico anaeróbio e posteriormente submetido a cloração com hipoclorito de sódio, com tempo de contato de 30 minutos.

Sendo assim, a primeira etapa do estudo focou a aplicação de diferentes dosagens de cloro, através da introdução de solução de hipoclorito de sódio, para avaliar a dosagem que possibilitasse residual de cloro livre em torno de 0,5 mg/l, durante pelo menos 30 minutos. Para cada ponto de coleta e para cada dosagem, três litros de amostra foram transferidos para um béquer de 4 litros e mantidos em agitação através de um agitador de pás. Após a adição da dosagem definida de cloro, monitorou-se o residual de cloro livre e pH, com leituras periódicas no intervalo de 5 a 30 minutos, pelo menos.

A segunda etapa consistiu em repetir o ensaio para cada tipo de amostra, com a dosagem escolhida na primeira etapa, acrescentando a caracterização analítica de cada amostra antes e depois da cloração, conforme QUADRO 16.

Parâmetro	Antes da cloração	Após cloração	Normas técnicas (preservação e ensaio)
pH	x	x	
Demanda Química de Oxigênio Solúvel (DQO)	x	x	DIN 38409-41
Carbono Orgânico Total Solúvel (COT)	x	x	DIN EN 1484:1997
Compostos Orgânicos Halogenados Adsorvíveis (AOX)	x	x	DIN 38409-14
Trihalometanos (THM)	--	x	DIN 38407-2
Nitrogênio Amoniacal	x	x	DIN 38406-5
Nitrito	x	x	DIN EN 26777
Nitrato	x	x	DIN 38405-9
<i>Escherichia.coli</i>	-	x	DIN 38411

QUADRO 16 – PARÂMETROS PARA CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA ANTES E APÓS A CLORAÇÃO

FONTE: O AUTOR (2012)

Para a caracterização das amostras antes da cloração, logo após a coleta das mesmas, alíquotas foram separadas e preservadas: com ácido sulfúrico e refrigeração para ensaios de DQO, Carbono Orgânico Total e Nitrogênio Amoniacal; com ácido nítrico e refrigeração para ensaios de AOX e apenas refrigeração para os demais ensaios.

Para as amostras cloradas, alíquotas foram separadas e preservadas logo após a conclusão dos testes: com ácido sulfúrico e refrigeração para ensaios de DQO, Carbono Orgânico Total e Nitrogênio Amoniacal; com ácido nítrico, sulfito de sódio e refrigeração para ensaios de AOX; com ácido sulfúrico, sulfito de sódio e refrigeração para Trihalometanos; apenas refrigeração para os demais ensaios. No caso do ensaio de Trihalometanos, para cada amostra foram preparadas duas alíquotas para que uma delas fosse analisada imediatamente enquanto a outra seria analisada após 24 horas, sendo que apenas para a amostra do clarificador primário foi executado determinação de THM apenas imediatamente após conclusão do teste.

O critério para avaliação da eficiência da desinfecção considerou que, segundo Santos, Bastos e Aisse (2006), o descarte do efluente não deve promover alteração dos parâmetros de qualidade definidos pela região afetada. Para fins de estudo considerou-se que o lançamento seria em águas de classe 1, em que o limite para coliforme termotolerante *E. coli* é de 200 NMP/100 ml , conforme BRASIL (2005).

3.3 MATERIAIS EMPREGADOS NOS TESTES

Os estudos foram realizados no laboratório da Universidade de Stuttgart, estando os principais materiais empregados nos testes de dosagem de cloro representados na FIGURA 4 e descritos a seguir.

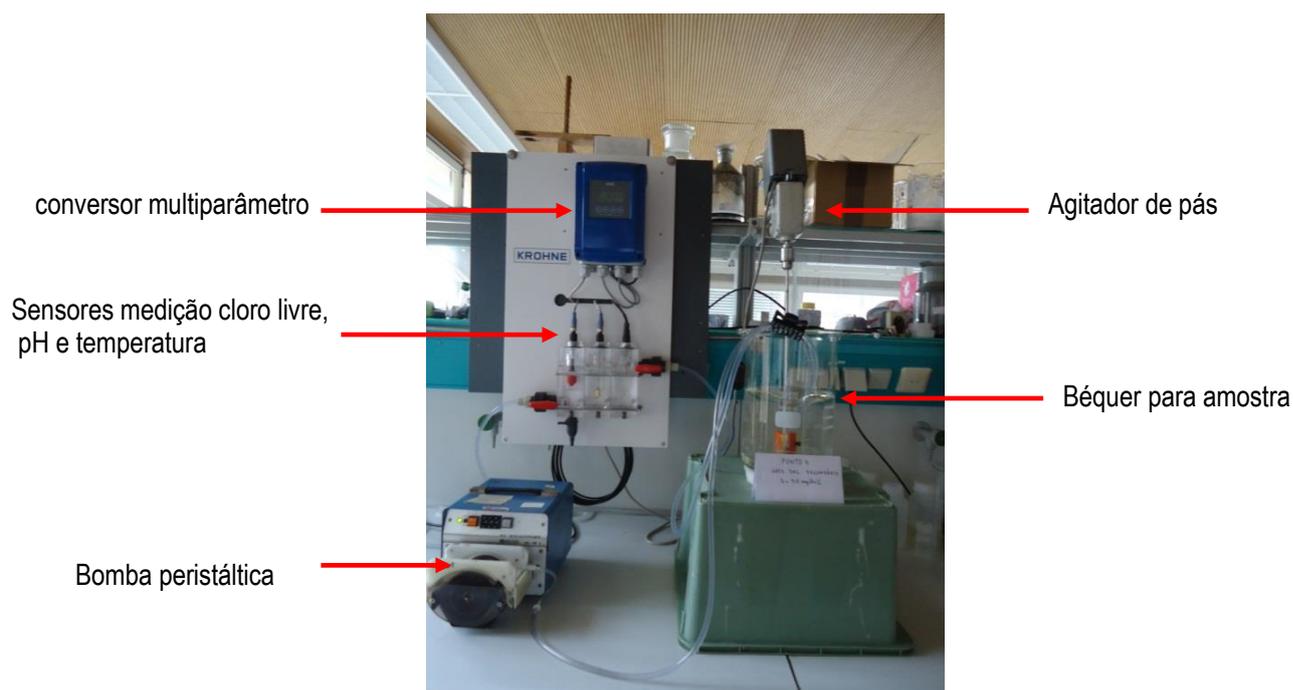


FIGURA 4 – MATERIAIS EMPREGADOS NOS TESTES
 FONTE: O AUTOR (2012)

- Sistema de medição de cloro residual livre: equipamento da marca KROHNE, modelo OPTISYS CL 1100 composto pelo conversor multiparâmetro modelo MAC100, pelo sensor de Cloro modelo OPTISENS CL 1100, sensor de pH modelo OPTISENS PH 8500. O conversor de sinal mede continuamente o potencial entre o eletrodo de medição e de referência do sensor de cloro livre e imediatamente reajusta o potencial assim que começa a mudar: a corrente necessária para manter constante o potencial está diretamente relacionada com a concentração de cloro livre no meio. A compensação de temperatura integrada e controle de fluxo mantém a integridade dos sinais de cloro em todas as condições ambientais e de processo (KROHNE, 2012 a). O sensor de cloro é composto por tres eletrodos, sendo dois deles de ouro e o outro de referência de Ag/Cl, também possuindo sistema ASR *Automatic Sensor Cleaning* (sensor automático de limpeza) para limpeza através de processo eletroquímico, que dissolve até mesmo revestimentos como depósitos de calcário e gordura (KROHNE, 2012 b). O ajuste do sistema de medição de cloro livre foi realizado diariamente, antes do inicio dos testes, empregando-se os resultados da medição do teor de cloro livre através do fotômetro Merck como referencia.

- Bomba peristáltica: equipamento da marca IKA, modelo PAS SK8, empregada para circulação da amostra para o sistema de medição de cloro livre e pH. A vazão durante os experimento foi mantida entre 18,5 a 19,5 litros/horas.
- Agitador de pás: equipamento empregado para manter a amostra em agitação constante durante todo o experimento.
- Fotômetro: equipamento da marca Merck, modelo SQ 118, empregado para determinação fotométrica de cloro livre através do método 1428, faixa de medição de 0,0 a 10,0 mg Cl₂/L.
- Solução de Hipoclorito de sódio: a partir de uma solução de hipoclorito de sódio de concentração de 12 % de Cl₂, efetuaram-se diluições para preparação de soluções com concentrações variando entre 0,5% de Cl₂ a 2,0% de Cl₂ , cujos teores de cloro ativo foram determinadas diariamente empregando método DPD do fotômetro Merck modelo SQ 118

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As dosagens de hipoclorito de sódio foram aplicadas para cada tipo de efluente, a leitura de cloro residual livre e de pH obtidos ao longo do tempo são apresentados a seguir.

4.1 RESULTADOS OBTIDOS NA ETAPA 1

4.1.1 Residual de cloro livre para diferentes dosagens testadas no Efluente do Clarificador Primário

Embora a recomendação de Gonçalves (2003) seja de dosagem entre 10 a 30 mg Cl_2/L para efluente primário, para o efluente do clarificador primário esses valores não foram suficientes para obter residual de cloro livre em torno de 0,5 mg Cl_2/L e, sendo assim, foi necessário aumentar a dosagem até a obtenção do residual desejado no período de 30 minutos. As dosagens de 50, 60 e 80 mg Cl_2/L foram consideradas válidas e as curvas de cloro residual livre obtidas com tais dosagens de hipoclorito de sódio são apresentadas na FIGURA 5 .

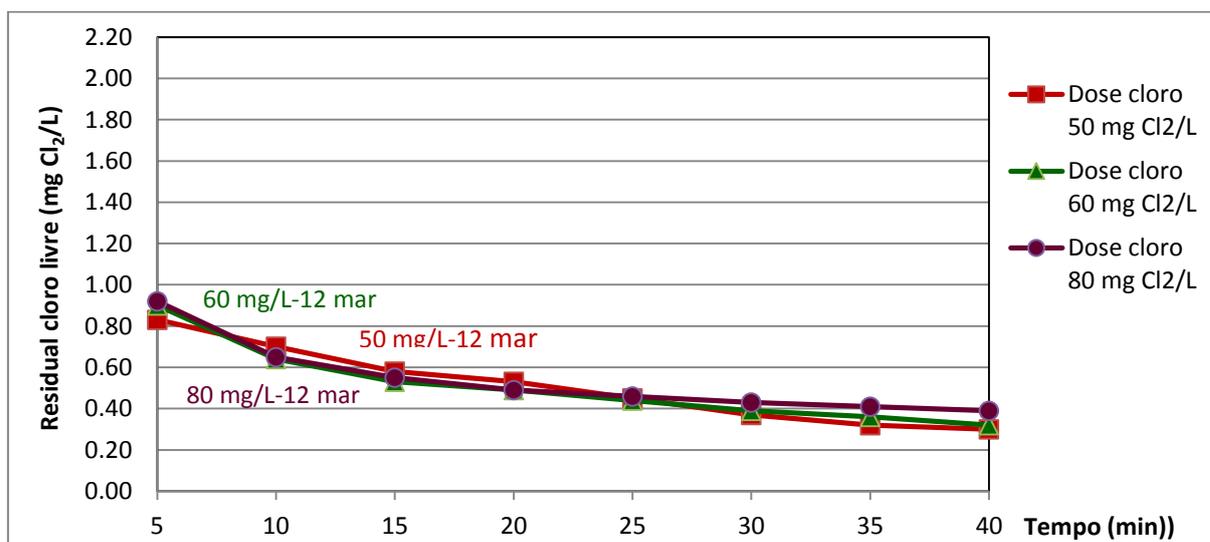


FIGURA 5 – CURVA DE CLORO RESIDUAL LIVRE PARA CLARIFICADOR PRIMÁRIO
 FONTE: O AUTOR (2012)

O comportamento da curva de cloro residual para as três dosagens apresentou decaimento com o tempo, sendo que apenas na dosagem de 80 mg Cl₂/L foi possível obter, aos 30 minutos de tempo de contato, o residual de cloro livre próximo de 0,5 mg Cl₂/L.

Os operadores da estação de tratamento da Universidade Stuttgart, LFKW, executaram ensaios para monitoramento do sistema e a TABELA 2 apresenta resultados de DQO realizados pelos operadores no período próximo ao dos estudos de cloração.

TABELA 2– RESULTADOS DE DQO NO PERÍODO DE 02 A 15 DE MARÇO DE 2012

DQO (mg O ₂ /L)	03/mar	06/mar	09/mar	12/mar	15/mar
Esgoto Bruto	405,5	434	358,85	588	602
Efluente Clarificador Primario	223,5	238	251	306	314,7
Efluente Clarificador Secundario	NE	NE	NE	NE	NE
Efluente Micropeneira	19,3	17,7	18,45	17,2	21

NE: não executado

FONTE: LFKW (2012)

A concentração de DQO do esgoto bruto e do clarificador secundário é elevada e no dia 12 de março sofreu um incremento significativo em relação aos dias anteriores. Portanto, o aumento da concentração de substâncias oxidáveis pode ter ocasionado a elevada demanda de cloro no dia do teste de cloração, o que está de acordo com USEPA (1980) e Chernicharo *et al.* (2001), exigindo a dosagem de cloro acima da faixa recomendada por Gonçalves (2003).

4.1.2 Residual de cloro livre para diferentes dosagens testadas no Efluente do Disco Rotativo

Para o processo de disco rotativo, levou-se em conta a recomendação de Gonçalves (2003) de dosagem de 3 a 10 mg Cl₂/L para efluente de filtro biológico percolador e, sendo assim, efetuou-se testes com dosagens de 8, 10 e 12 mg Cl₂/L e a curva de cloro residual livre obtida ao longo de 40 minutos após introdução da

solução de hipoclorito de sódio é apresentada na FIGURA 6. Observou-se a curva descendente do teor de cloro residual livre para as três dosagens efetuadas.

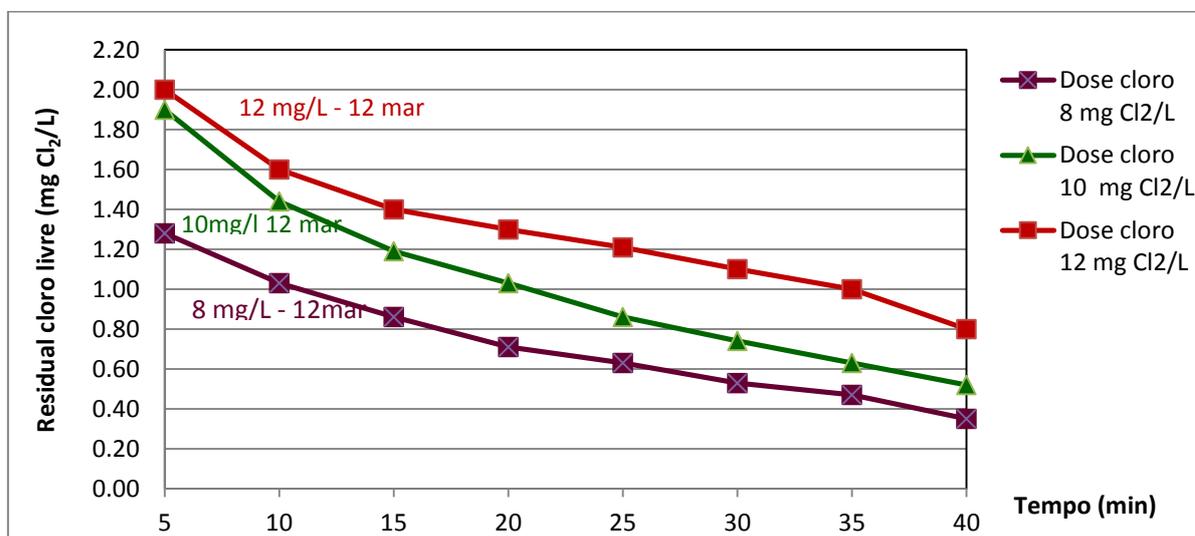


FIGURA 6 – CURVA DE CLORO RESIDUAL LIVRE PARA EFLUENTE DO DISCO ROTATIVO
 FONTE: O AUTOR (2012)

O efluente do clarificador primário alimenta o processo de disco e, portanto, considerou-se que esse processo suportou bem o aumento de carga do dia 12 de março, visto que foi possível manter a dosagem de cloro usualmente empregada para esse tipo de processo (entre 3 e 10 mgCl₂/L). A curva de cloro livre apresentou decaimento acentuado e, embora a curva de cloro livre tenha se mantido descendente, para a dosagem de 8 mg Cl₂/L o cloro residual livre encontrava-se ainda em 0,5 mg Cl₂/L e, por isso, adotou-se essa dosagem para segunda etapa.

4.1.3 Residual de cloro livre para diferentes dosagens testadas no Efluente do Clarificador Secundário

A recomendação de Gonçalves (2003) é de emprego de dosagem de 2 a 10 mgCl₂/L para esse tipo de efluente e, sendo assim, efetuou-se testes com dosagens de 4, 6 e 8 mg Cl₂/L e a curva de cloro residual livre obtida ao longo de 45 minutos após introdução da solução de hipoclorito de sódio é apresentada na FIGURA 7.

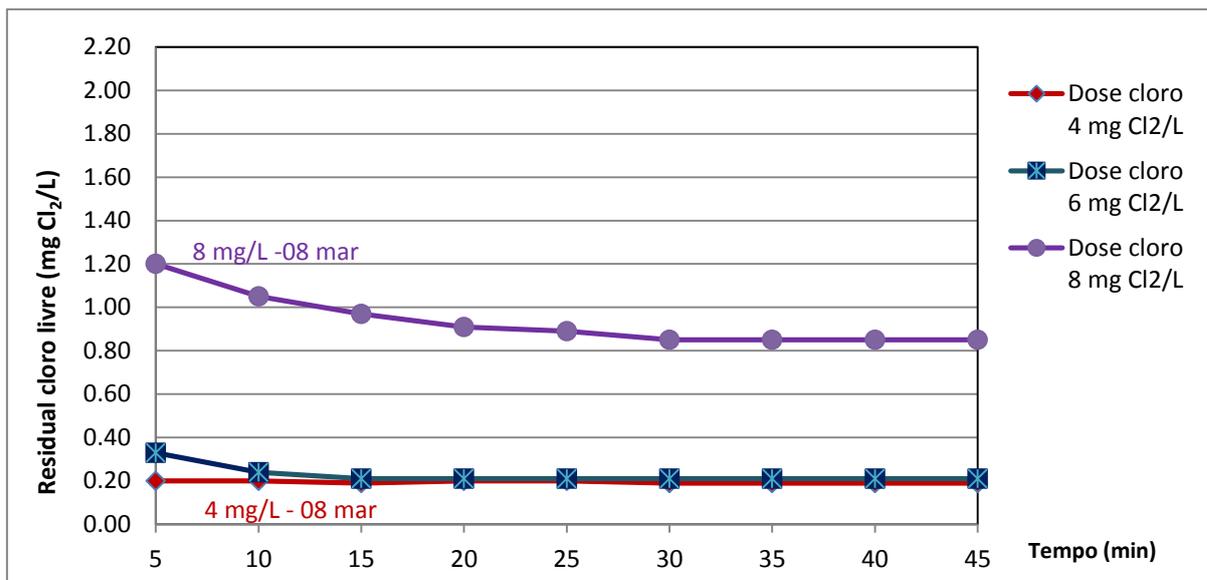


FIGURA 7 – CURVA DE CLORO RESIDUAL LIVRE PARA EFLUENTE DO CLARIFICADOR SECUNDÁRIO
 FONTE: O AUTOR (2012)

Observou-se que as dosagens de 4 e 6 mgCl₂/L foram insuficientes para obtenção de cloro residual livre de 0,5 mgCl₂/L, o que ocorreu com a dosagem de 8 mgCl₂/L. O decaimento do cloro residual estabilizou-se em todas as dosagens efetuadas após cerca de 20 minutos de tempo de contato.

Portanto, adotou-se a dosagem de 8 mg Cl₂/L para a segunda etapa dos estudos.

4.1.4 Residual de cloro livre para diferentes dosagens testadas no Efluente Final após Micropeneira

A dosagem recomendada por Gonçalves (2003) para efluente de filtração após lodo ativado é de 1 a 3 mg Cl₂/L, porém dosagens de 4 e 6 mg Cl₂/L no efluente final após micropeneira não possibilitaram cloro residual próximo de 0,5 mg Cl₂/L, o que foi obtido com a dosagem de 8 mg Cl₂/L, conforme apresenta a FIGURA 8.

Os dados de DQO para o efluente da micropeneira, já apresentados na TABELA 2, indicaram que a característica desse efluente se manteve estável no

período dos testes e, portanto, considerou-se a dosagem de 8 mg Cl₂/L típica para esse efluente, diferente do recomendado por Gonçalves (2003).

A demanda de cloro foi suprida em cerca de 5-10 minutos de tempo de contato, visto que o teor de cloro residual livre se manteve estável a partir desse momento.

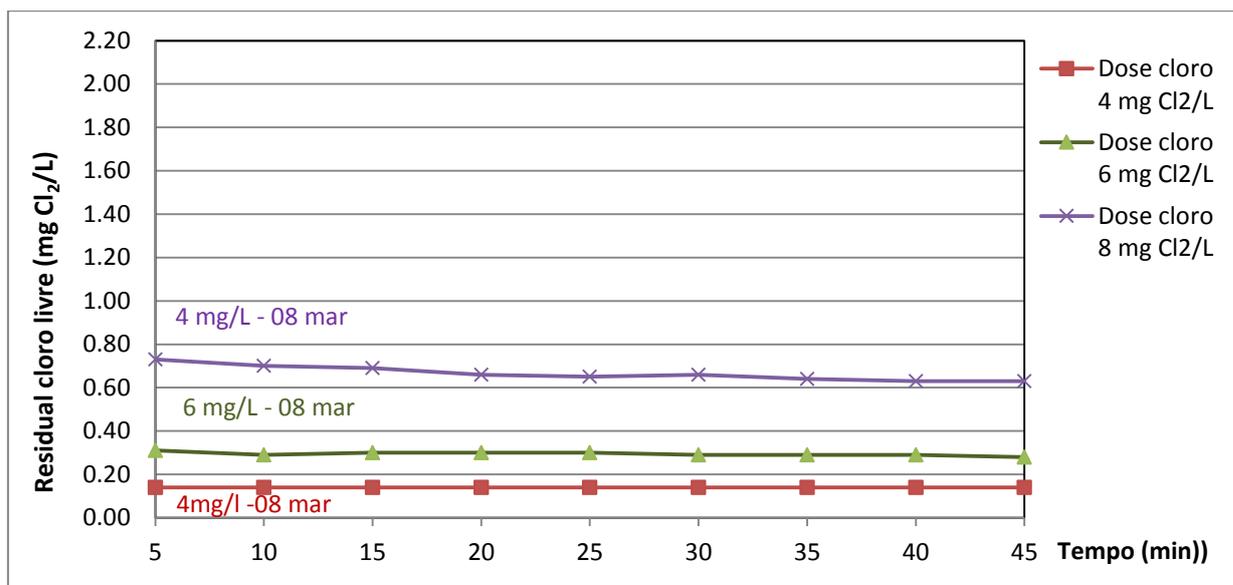


FIGURA 8 – CURVA DE CLORO RESIDUAL LIVRE PARA EFLUENTE FINAL APÓS MICROPENEIRA
 FONTE: O AUTOR (2012)

4.1.5 Residual de cloro livre para diferentes dosagens testadas no Sobrenadante do Adensador de Disco Rotativo

Na ausência de referência de dosagem para esse tipo de efluente, foi adotado inicialmente a recomendação de Gonçalves (2003) para pré-cloração (15 a 40 mg Cl₂/L), porém apenas a partir de dosagem 60 mg Cl₂/L foi obtido cloro residual em torno de 0,5 mg Cl₂/L, conforme demonstra a FIGURA 9, ou seja, a demanda de cloro para esse tipo de amostra foi superior a de esgoto bruto.

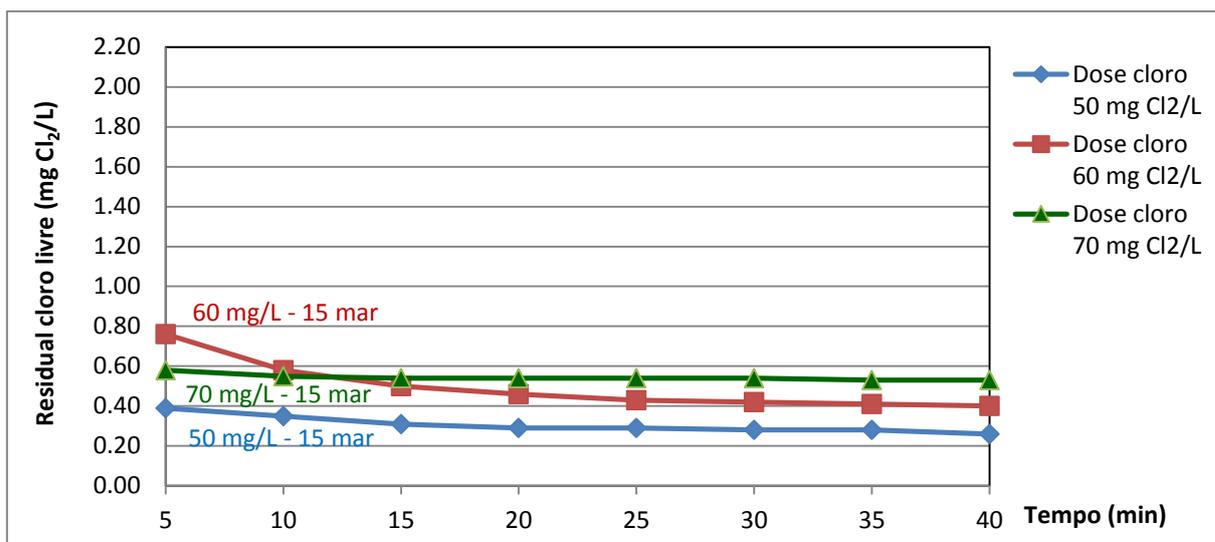


FIGURA 9 – CURVA DE CLORO RESIDUAL LIVRE PARA EFLUENTE ADENSADOR DO LODO
 FONTE: O AUTOR (2012)

Para a dosagem de 70 mg Cl₂/L, foi observado que o teor de cloro residual apresentou-se estável em torno de 0,5 mg Cl₂/L, sendo então essa dosagem selecionada para os testes da etapa 2.

4.1.6 Variação do pH do meio para diferentes dosagens de cloro aplicadas para os diferentes tipos de efluentes

As dosagens citadas no item 4.1.1 a 4.1.6 para os diferentes tipos de amostras, promoveram ligeira elevação do pH em todos os casos, sendo que a TABELA 3 apresenta a variação de pH para as dosagens que proporcionaram cloro residual livre em torno de 0,5 mg Cl₂/L no tempo de 30 minutos.

TABELA 3– VARIAÇÃO DE PH

Tempo	Clarificador primário	Disco Rotativo	Clarificador Secundário	Após Micropeneira	Adensador do Lodo
	D:50 mg Cl ₂ /L	D:8 mg Cl ₂ /L	D:8 mg Cl ₂ /L	D:8 mg Cl ₂ /L	D:70 mg Cl ₂ /L
Antes cloração	8,30	7,30	7,12	7,21	7,10
5 min.	8,68	7,98	7,17	7,29	7,16
10 min.	8,66	8,00	7,25	7,36	7,20
15 min.	8,60	8,02	7,34	7,38	7,26

Continua

TABELA 3 – VARIAÇÃO DE pH

Tempo	Clarificador primário	Disco Rotativo	Clarificador Secundário	Após Micropeneira	Adensador do Lodo	Conclusão
	D:50 mg Cl ₂ /L	D:8 mg Cl ₂ /L	D:8 mg Cl ₂ /L	D:8 mg Cl ₂ /L	D:70 mg Cl ₂ /L	conclusão
20 min.	8,61	8,05	7,43	7,44	7,35	
25 min.	8,60	8,07	7,48	7,48	7,37	
30 min.	8,60	8,09	7,57	7,56	7,45	
35 min.	8,61	7,98	NE	NE	7,49	

FONTE: O AUTOR (2012)

D: dosagem empregada ; NE :não executado

A elevação do pH observada é esperada quando se emprega hipoclorito de sódio como agente desinfetante pois sua hidrólise promove a liberação de íon OH⁻ (STENSTROM e TRAN, 1984).

4.2 RESULTADOS OBTIDOS NA ETAPA 2

4.2.1 Caracterização da amostra antes da cloração

A repetição do teste para a posterior caracterização analítica, a partir das curvas de cloro residual livre obtidas para as diferentes dosagens de cloro aplicado, foi realizadas selecionando-se, para cada tipo de efluente, a dosagem que apresentou residual de cloro livre em torno de 0,5 mg Cl₂/L após 30 minutos de contato.

Amostras de cada ponto foram novamente coletadas, sendo que uma porção da mesma amostra foi encaminhada para caracterização analítica e a outra porção foi empregada para os estudos.

A TABELA 4 apresenta os resultados da caracterização das amostras antes da cloração

TABELA 4 – CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS ANTES DA CLORAÇÃO

Parâmetro	Efluente Clarificador Primário (19 março)	Efluente Disco Rotativo (14 março)	Efluente Clarificador Secundário (14 março)	Efluente Final após Micro peneira (14 março)	Sobrenadante Adensador Lodo (19 março)
pH	8,3	6,6	7,12	7,21	7,16
Demanda Química de Oxigênio (mgO ₂ /L)	466	54	23	23	683
Carbono Orgânico Total (mg/L)	132	12,9	8,68	9,35	235
Compostos Orgânicos Halogenados Adsorvíveis (µg/L)	35	41	29	24	44
Nitrogênio Amoniacal (mg N-NH ₄ ⁺ /l)	38,2	0,32	6	7,2	28
Nitrito (mg N-NO ₂ ⁻ /L)	0,16	<0,16	0,19	0,31	<0,16
Nitrato (mg N-NO ₃ ⁻ /L)	<1,0	26,9	9,25	9,58	<1,0
Fósforo total (mg P-PO ₄ ³⁻ /L)	3,6	4,1	< 0,05	< 0,05	0,9
Sólidos Totais (mg/L)	770	880	780	720	1100

FONTE: O AUTOR (2012)

Para monitoramento da estação LFKW, os operadores realizam alguns ensaios periodicamente, sendo apresentados na TABELA 5 os resultados dos ensaios realizados nos dias 03, 06, 09, 12 e 15 de março.

TABELA 5 – RESULTADOS DE DQO E AMÔNIA NO PERÍODO DE 03 A 15 DE MARÇO 2012

	03/mar		06/mar		09/mar		12/mar		15/mar	
	DQO	Nitrogênio	DQO	Nitrogênio	DQO	Nitrogênio	DQO	Nitrogênio	DQO	Nitrogênio
Esgoto Bruto	405	NT: 39,8	434	NT: 46,8	358,5	NT: 49,3	588	NT: 56,1	602	NT: 57,2
Efluente Clarificador Primário	398	N. Amon: 29,5	NE	N. Amon: 34,4	251	N. Amon: 37,6	306	N. Amon: 38,5	314,7	N. Amon: 43,8
Efluente Micropeneira	19,3	NT : 9,5 N. Amon: 0,07	23	NT : 10,5 N. Amon.: 0,4	18,45	NT : 16,7 N. Amon: 5,0	17,2	NT : 13,7 N. Amon: 3,9	21	NT : 16,5 N. Amon: 4,7

FONTE: LFKW (2012)

NE: Não Executado; DQO : Demanda Química de Oxigênio (mg O₂/L) ; NT: Nitrogenio Total (mg N/L) ; N. Amoni: Nitrogenio amoniacal, (mg N-NH₄⁺/L) .

Considerando os dados das amostras antes da cloração e os dados do monitoramento da LFKW, e comparando-os com os dados do estudo de Oliveira e Von Sperling (2005) referentes às 166 estações de tratamento avaliadas, verificou-se que o efluente do clarificador primário tem características compatíveis com efluente de Lagoas facultativas (dados médios de DQO 525 mg/L, Nitrogênio total 38 mg/L, Fósforo total 4 mg/L), assim como com efluentes do sistema Lagoa anaeróbia + Lagoa facultativa (dados médios de DQO 309 mg/L, Nitrogênio total 45 mg/L, Fósforo total 7 mg/L).

O sobrenadante de adensador de lodo apresentou DQO compatível com efluente de sistemas Fossa Séptica + Filtro Anaeróbio, cuja média de DQO foi de 730 mg/L, embora os dados de Nitrogênio total e Fósforo total encontrados para esse sistema (61 mg/L e 7 mg/L, respectivamente) foram superiores as concentrações encontradas no sobrenadante do adensador de lodo.

O efluente do clarificador secundário, do disco rotativo e da micropeneira apresentaram DQO, assim como nitrogênio, inferiores ao efluente do lodo ativado (que apresenta média de 92 mg/L de DQO e 22 mg/L de NTK).

Com relação ao valor de nitrogênio amoniacal, destacaram-se as alterações ocorridas a partir do dia 06 de março e detectadas pelo monitoramento do LFKW, sendo que a entrada de esgoto com carga de nitrogênio não usual impactou o sistema microbiológico do sistema de lodo ativado, o que refletiu-se inclusive no efluente final após micropeneira.

4.2.2 Impacto da dosagem de hipoclorito com relação a COT, DQO, Amônia, Nitritos, Nitratos e *E. coli*.

4.2.2.1 Clarificador Primário

Os testes da Etapa 1 para o efluente do clarificador primário foram realizados no dia 12 de março 2012 e, ao repetir-se a dosagem de 40 mg Cl₂/L no dia 19 de março de 2012 não foi possível obter residual de cloro. Sendo assim, foi necessário aumentar a dosagem de hipoclorito de sódio e, somente com dosagem de 95 mg

Cl_2/L foi obtido residual de cloro livre de $0,3 \text{ mg Cl}_2/\text{L}$, conforme apresenta FIGURA 10.

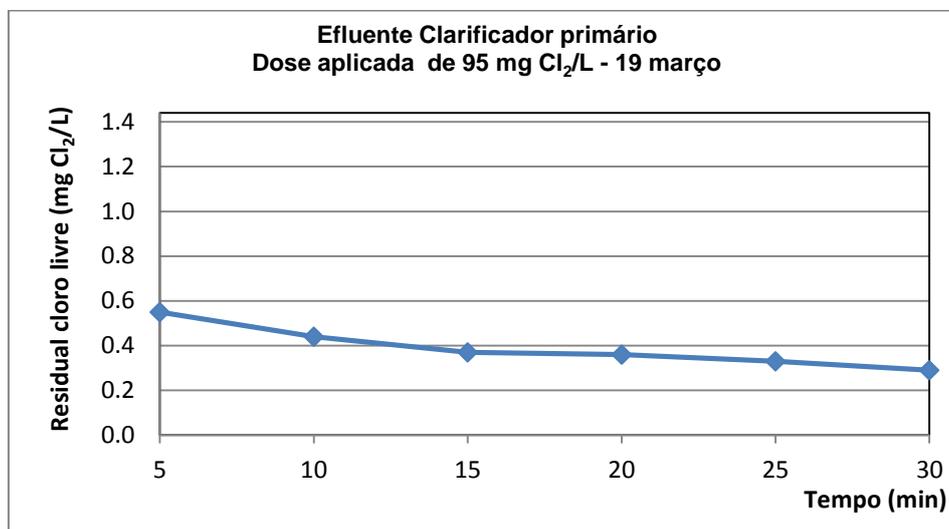


FIGURA 10 – CURVA DE CLORO RESIDUAL LIVRE PARA EFLUENTE CLARIFICADOR PRIMARIO
FONTE: O AUTOR (2012)

Amostras do efluente do clarificador primário antes da cloração e após a cloração foram encaminhadas para caracterização analítica e os resultados encontram-se na TABELA 6.

TABELA 6 - CARACTERIZAÇÃO ANALITICA DO EFLUENTE DO CLARIFICADOR PRIMARIO ANTES E APÓS CLORAÇÃO

Parâmetro	Antes da Cloração	Após a Cloração (dose aplicada: $95 \text{ mg Cl}_2/\text{L}$)
pH	8,3	8,83
Demanda Química de Oxigênio ($\text{mg O}_2/\text{l}$)	466	407
Carbono Orgânico Total (mg/L)	132	148
Nitrogênio Amoniacal ($\text{mg N-NH}_4^+/\text{L}$)	38,2	31,4
Nitrito ($\text{mg N-NO}_2^-/\text{L}$)	0,16	<0,16
Nitrato ($\text{mg N-NO}_3^-/\text{L}$)	<1,0	1,84
<i>E. coli</i> (NMP/100 mL)	NE	< 100

FONTE : O AUTOR (2012)

NE : não executado

Para avaliação dos resultados do estudo para o clarificador primário, apresentados na TABELA 7 os resultados dos ensaios realizados pelos operadores do LFKW nos dias 12 e 15 março, assim como os resultados das caracterizações das amostras antes dos testes de cloração efetuados nos dias 14 e 19 de março.

TABELA 7 – RESULTADOS DE DQO E AMONIA NO PERÍODO DE 12 A 19 DE MARÇO 2012

	12/mar Monitoramento LFKW		14/mar Testes cloração		15/mar Monitoramento LFKW		19/mar Testes cloração	
	DQO (a)	Amônia (b)	DQO (a)	Amônia (b)	DQO (a)	Amônia (b)	DQO (a)	Amônia (b)
Esgoto Bruto	588	NE	NE	NE	602	NE	NE	NE
Efluente Clarificador Primário	306	38,5	NE	NE	314,7	43,8	466	38,2
Efluente Clarificador Secundário	NE	NE	23	6	NE	NE	52	3,9
Efluente Micropeneira	17,2	3,9	23	7,2	21	4,7	NE	NE

FONTE: LFKW (2012)

(a) : mg O₂/L ; (b) : mg N-NH₃/L ; NE : não executado

O valor usual de DQO verificado para o efluente de clarificador primário é inferior a 320 mg/L e , como já comentado, o aumento não usual no dia 19 de março justificou o aumento da demanda de cloro, como citado por USEPA,1980 e Chernicharo *et al.*, 2001.

El-Rehaili (1994) efetuou estudos de cloração com hipoclorito de sódio em amostras de efluente de clarificador primário, com tempo de detenção de 30 minutos, o qual apresentou DQO de 306 mg/L e de 106 mg/L de COT antes da cloração, compatível com os valores de DQO obtidos na condição rotineira da estação LFKW e com o valor inferior a 132 estimado para COT. O estudo de El-Rehaili (1994) concluiu também que a cloração nesse tipo de amostra provoca nenhum efeito, ou efeito mínimo, sobre DQO e COT.

A variação de DQO e COT nos ensaios executado no efluente do clarificador primário antes e após a cloração foi de redução de 12,7% para o primeiro e aumento de 10,8% para o segundo parâmetro. AQS Baden-Württemberg, 2012, apresentou resultados dos programas interlaboratoriais nos quais, para efluente, a incerteza de medição para DQO dissolvida em efluente foi de 5,3% e para TOC foi de 4,9%. Portanto, considerando a incerteza dos métodos, a variação de DQO e de TOC da amostra do clarificador primário antes e após cloração possivelmente não seria superior a 5%, ou seja, muito pequena.

Harris, 2001, que estudou diferentes condições de cloração com dióxido de cloro em amostras de água de abastecimento, também verificou que a variação de TOC foi muito pequena durante todo o estudo e, adicionalmente, que o teor de TOC

remanescente após os vários cenários de tratamento empregados também não apresentou variação estatística. Mamba *et al.* (2009) realizou estudo em duas plantas de tratamento de água para avaliar eficácia na remoção de matéria orgânica natural e concluiu que a cloração promoveu uma baixa redução de TOC.

Com relação a compostos nitrogenados, observou-se que o cloro adicionado consumiu amônia e oxidou nitritos formando nitratos, conforme citado por USEPA (1986), Chernicharo *et al.*, (2001) e Lechevalier e Keung (2004).

A dosagem de 95 mg Cl₂/l, que proporcionou cloro residual de 0,3 mg/l após 30 minutos de contato nesse efluente, promoveu uma relação Cl₂ : N-NH₄⁺ de 2,5:1. O estudo realizado por Pressley, Bishop e Cassel (1972), no qual efetuaram cloração com hipoclorito de sódio em água residuária não clarificada, após clarificação primária e efluente de tratamento secundário, indicou que a demanda de cloro requerida para o *breakpoint* decresce e aproxima-se da quantidade estequiométrica à medida que aumenta o grau de pré-tratamento da água residuária, e que o efluente oriundo de clarificação primária necessitou da relação 10:1 de Cl₂:N para atingir o *breakpoint*. Sendo assim, a relação 2,5:1 para Cl₂ : N-NH₃ empregada para o efluente do clarificador primário da estação LFKW teria sido insuficiente para proporcionar o *breakpoint*.

Considerando que o ajuste do equipamento de medição de cloro residual livre foi realizado antes de cada estudo, com medição paralela através de método fotométrico DPD, assim como ao final do estudo, as causas possíveis da leitura de cloro residual livre antes do atingimento do *breakpoint* foram:

- segundo Jansen e Beier (2012), embora cloro livre não possa existir se amônia estiver presente, em vários estudos empregando método DPD para quantificação do cloro residual foram encontradas pequenas quantidades de cloro livre nas fases anteriores ao *breakpoint* (fase de consumo de cloro para a demanda inicial, fase de formação de monocloramina assim como na fase em que monocloramina é convertida para dicloramina ou tricloramina). Isso é causado pelo fato de que o indicador DPD reage com monocloramina ocasionando também uma cor rosa, com coloração instável e que se intensifica com o tempo.

- segundo HACH (2012), formas oxidadas de manganês (Mn⁴⁺, Mn⁷⁺) também reagem imediatamente com indicador DPD, formando uma cor rosa estável e não possível de distinguir da cor formada pelo cloro livre.

Uma vez que o pH durante o estudo variou de 8,3 a 8,83 e a relação Cl_2 : N- NH_3 foi inferior a 5:1, a cloramina presente estava na forma de monocloramina conforme cita White (1972), indicando a possível interferência e a leitura falsa positiva de cloro residual livre quando empregado o método DPD.

Water Quality Research Australia Limited, 2010, realizou avaliação em laboratório com nove analisadores de cloro livre *on line*, empregando alimentação com água de abastecimento. Dos nove equipamentos testados, três utilizam o mesmo princípio potencioestático do equipamento KROHNE, modelo OPTISYS CL 110, empregado por este estudo. Os demais equipamentos empregam método colorimétrico ou amperométrico ou polarográfico. A avaliação indicou que dois dos equipamentos que empregam o princípio potencioestático apresentaram os melhores resultados para limite de quantificação, repetibilidade e alteração detectável. No entanto, nos quesitos linearidade, coeficiente de variação, percentual de dependência do pH e da condutividade, esses mesmos equipamentos ocuparam sempre classificação superior ao 5º lugar.

Sobre esse mesmo tema, Phelan, 1996, apresentou estudo que concluiu que o tempo de resposta é minimizado quando o pH se situa entre 4,0 a 4,5. Outro parâmetro que demonstrou influencia é a taxa de fluxo, sendo muito importante a rápida reposição da amostra na superfície do eletrodo.

Portanto, o pH da amostra do clarificador primário que manteve-se na faixa de 8,0 e a baixa taxa de fluxo, entre 18,5 a 19,5 litros/horas, podem ter influenciado na leitura do cloro livre do equipamento empregado.

4.2.2.2 Disco Rotativo

Os testes da Etapa 1 para o efluente do disco rotativo foram realizados no dia 12 de março 2012 e, ao repetir-se a dosagem de 8 mg Cl_2 /L no dia 14 de março de 2012, o comportamento foi semelhante conforme apresenta a FIGURA 11.

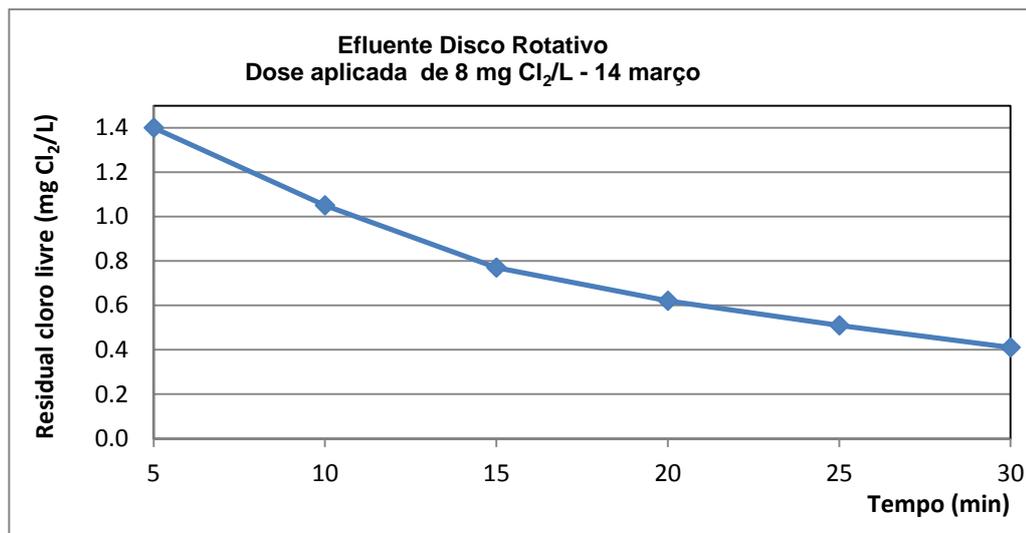


FIGURA 11– CURVA DE CLORO RESIDUAL LIVRE PARA EFLUENTE DISCO ROTATIVO
FONTE: O AUTOR (2012)

Amostras do efluente do disco rotativo antes da cloração e após a cloração foram encaminhadas para caracterização analítica e os resultados encontram-se na TABELA 8.

TABELA 8 – CARACTERIZAÇÃO ANALÍTICA DO EFLUENTE DO DISCO ROTATIVO ANTES E APÓS CLORAÇÃO

Parâmetro	Antes da Cloração	Após a Cloração (dose aplicada: 8 mg Cl ₂ /L)
pH	6,6	7,95
Demanda Química de Oxigênio (mg O ₂ /L)	54	48
Carbono Orgânico Total (mg/L)	12,9	14,9
Nitrogênio Amoniacoal (mg N-NH ₄ ⁺ /L)	0,32	0,1
Nitrito (mg N-NO ₂ ⁻ /L)	<0,16	<0,16
Nitrato (mg N-NO ₃ ⁻ /L)	26,9	25,6
<i>E. coli</i> (NMP/100 mL)	NE	< 100

FONTE: O AUTOR (2012)
NE : Não Executado

O comportamento da dosagem de 8 mg Cl₂/L manteve-se semelhante entre a etapa 1 e etapa 2 dos estudos no efluente do disco rotativo, indicando a estabilidade desse processo.

A variação de DQO e COT nesse estudo foi de redução de 11,1 % para o primeiro e aumento de 15,5% para o segundo parâmetro. Considerando o estudo de

incerteza realizado por AQS Baden-Württemberg, 2012, a variação de DQO possivelmente seja de cerca de 5% enquanto que a de TOC seria da ordem de 10%. Esses resultados são compatíveis com o estudo executado por EL-REHAILI (1994) em efluente final com característica semelhante ao do efluente de disco rotativo, no qual a dosagem de 5 mg Cl₂/l não alterou o valor de DQO e promoveu incremento no teor de COT.

Em função da reduzida concentração de amônia no efluente do disco rotativo, a dosagem empregada de 8 mg Cl₂/l representou relação Cl₂:N-NH₃ de 25:1, ou seja, suficiente para atingir-se o *breakpoint* e obter cloro livre. No entanto, observou-se que a curva de cloro residual continuou descendente após 30 minutos de contato, quando o esperado é de que o cloro residual livre sofra incrementos proporcionais ao aumento de dosagem após atingir o *breakpoint*. Possivelmente o tempo de contato empregado não tenha sido suficiente para a formação e destruição da dicloramina, uma vez que sua conversão exige tempo superior a 1 hora (WHITE, 1972).

O ensaio de *E. coli* na amostra clorada indicou que a ação do residual de 0,54 mg Cl₂/l aos 30 minutos de contato foi suficiente para reduzir os micro-organismos patogênicos para atendimento a corpo de água doce de classe 1 (máximo de 200 NMP/100 mL), conforme BRASIL (2005).

4.2.2.3 Clarificador Secundário

Na Etapa 1 empregou-se dosagem de 8 mg Cl₂/L no dia 12 de março 2012 para o efluente do clarificador secundário porém ao repetir-se a dosagem Cl₂/L no dia 19 de março de 2012 foi necessário aumentar a dosagem para 23 mg Cl₂/L para obter residual de 0,59 mg Cl₂/L, conforme apresenta a FIGURA 12.

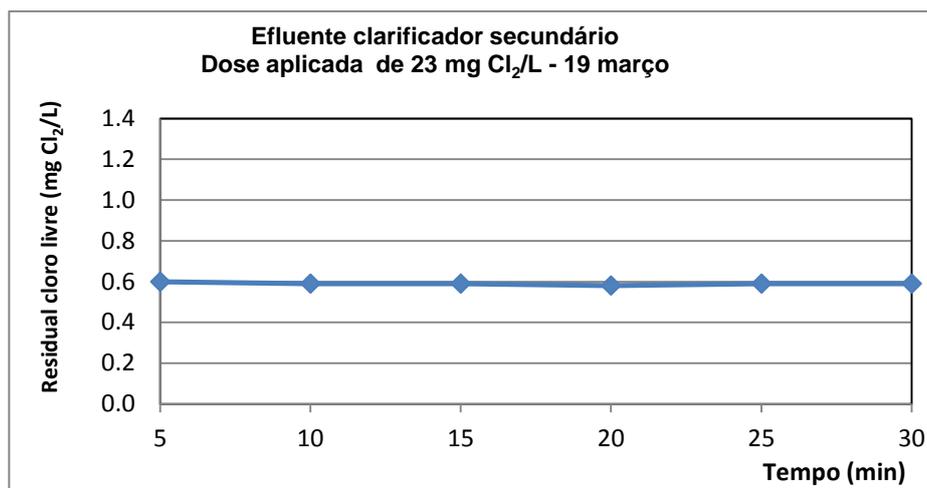


FIGURA 12 – CURVA DE CLORO RESIDUAL LIVRE PARA CLARIFICADOR SECUNDÁRIO
FONTE: O AUTOR (2012)

Amostras do efluente do clarificador secundário, antes da cloração e após a cloração, foram encaminhadas para caracterização analítica e os resultados encontram-se na TABELA 9

TABELA 9 – CARACTERIZAÇÃO ANALÍTICA DO EFLUENTE DO CLARIFICADOR SECUNDÁRIO ANTES E APÓS CLORAÇÃO

Parâmetro	Antes da Cloração	Após a Cloração (dose aplicada: 23 mg Cl ₂ /L)
pH	7,2	7,71
Demanda Química de Oxigênio (mg O ₂ /L)	22	21
Carbono Orgânico Total (mg/l)	8,57	9,09
Nitrogênio Amônia (mg N-NH ₄ ⁺ /L)	3,9	2,4
Nitrito (mg N-NO ₂ ⁻ /L)	0,21	<0,02
Nitrato (mg N-NO ₃ ⁻ /L)	6,07	6,44
<i>E. coli</i> (NMP/100 mL)	NE	< 100

FONTE: O AUTOR (2012)

NE: não executado

Os resultados apresentados para DQO e COT após a cloração indicam que, considerando o estudo de incerteza de medição efetuado por AQS Baden-Württemberg, 2012, esses teores mantiveram-se inalterados, como ocorreu nos estudos efetuados por Harris, 2001, com aplicação de dióxido de cloro em amostras de água de abastecimento.

A dosagem empregada de 23 mg Cl_2/L representou relação $\text{Cl}_2 : \text{N-NH}_4^+$ de 5,9:1, ou seja, suficiente para formação de dicloramina, embora o tempo de 30 minutos possa não ter sido suficiente para conversão total de monoclорamina para dicloramina (WHITE, 1972). Sendo assim, com monoclорamina ainda presente, a determinação de cloro residual livre pelo método DPD continuou sendo afetado.

Conforme estudos efetuados por Water Quality Research Australia Limited, 2010, e Phelan, 1996, o pH da amostra do clarificador secundário que manteve-se na faixa de 7 a 8 e a baixa taxa de fluxo, entre 18,5 a 19,5 litros/horas, podem ter influenciado na leitura do cloro livre do equipamento empregado.

O ensaio de *E. coli* na amostra clorada indicaram que a ação do residual de cerca de 0,59 mg Cl_2/L aos 30 minutos de contato foi suficiente para reduzir os micro-organismos patogênicos para atendimento a corpo de água doce de classe 1 (máximo de 200 NMP/100 mL), conforme BRASIL (2005).

4.2.2.4 Efluente final após micropeneira

Na Etapa 1 empregou-se dosagem de 8 mg Cl_2/L no dia 08 de março 2012 para o efluente final após micropeneira, porém ao repetir-se a dosagem Cl_2/L no dia 14 de março de 2012 foi necessário aumentar a dosagem para 14 mg Cl_2/L para obter residual de 0,5 mg Cl_2/L , conforme apresenta a FIGURA 13.

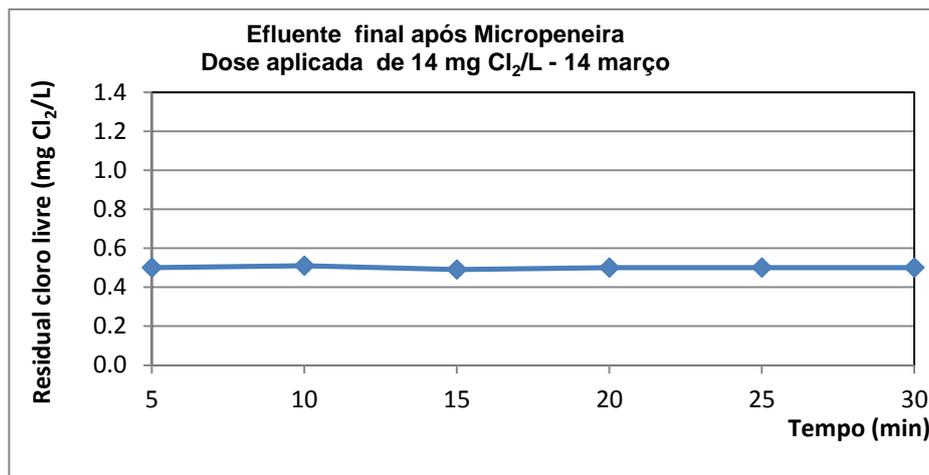


FIGURA 13 – CURVA DE CLORO RESIDUAL LIVRE PARA EFLUENTE FINAL APÓS MICROPENEIRA
FONTE: O AUTOR (2012)

Amostras do efluente final, antes da cloração e após a cloração, foram encaminhadas para caracterização analítica e os resultados encontram-se na TABELA 10.

TABELA 10 – CARACTERIZAÇÃO ANALÍTICA DO EFLUENTE FINAL ANTES E APÓS CLORAÇÃO

Parâmetro	Antes da Cloração	Após a Cloração (dose aplicada: 14 mg Cl ₂ /L)
pH	7,21	7,76
Demanda Química de Oxigênio (mg O ₂ /L)	23	22
Carbono Orgânico Total (mg/L)	9,35	9,09
Nitrogênio Amoniacoal (mg N-NH ₄ ⁺ /L)	7,2	6,9
Nitrito (mg N-NO ₂ ⁻ /L)	0,31	<0,16
Nitrato (mg N-NO ₃ ⁻ /L)	9,58	9,36
<i>E. coli</i> (NMP/100 mL)	NE	< 100

FONTE : O AUTOR (2012)

NE: não executado

Os resultados apresentados para DQO e COT após a cloração indicam que, considerando o estudo de incerteza de medição efetuado por AQS Baden-Württemberg, 2012, esses teores mantiveram-se inalterados, como ocorreu nos estudos efetuados por Harris, 2001, com aplicação de dióxido de cloro em amostras de água de abastecimento.

A dosagem empregada de 14 mg Cl₂/L representou relação Cl₂ : N-NH₄⁺ de cerca de 2 :1, ou seja, ainda insuficiente para atingir o *breakpoint*, conforme citado por White (1972).

Conforme estudos efetuados por Water Quality Research Australia Limited, 2010, e Phelan, 1996, o pH da amostra do efluente final que manteve-se na faixa de 7 a 8 e a baixa taxa de fluxo, entre 18,5 a 19,5 litros/horas, podem ter influenciado na leitura do cloro livre do equipamento empregado.

O ensaio de *E. coli* na amostra clorada indicou que a ação do residual de 0,5 mg Cl_2/L aos 30 minutos de contato foi suficiente para reduzir os micro-organismos patogênicos para atendimento a corpo de água doce de classe 1 (máximo de 200 NMP/100 mL), conforme BRASIL (2005).

4.2.2.5 Sobrenadante adensador do lodo

A dosagem de 70 mg Cl_2/L empregada na Etapa 1 foi mantida, obtendo-se na segunda etapa curva semelhante para o cloro livre, conforme apresenta a FIGURA 14.

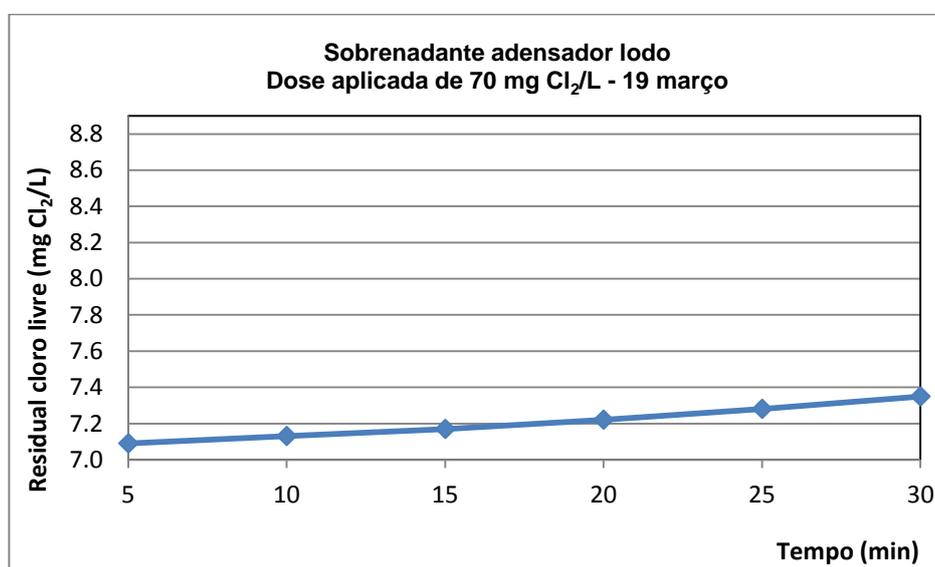


FIGURA 14 – CURVA DE CLORO RESIDUAL LIVRE PARA EFLUENTE ADENSADOR DO LODO
FONTE: O AUTOR (2012)

Amostras do Sobrenadante do Adensador do Lodo, antes da cloração e após a cloração, foram encaminhadas para caracterização analítica e os resultados encontram-se na TABELA 11.

TABELA 11 – CARACTERIZAÇÃO ANALÍTICA DO ADENSADOR DO LODO ANTES E APÓS CLORAÇÃO

Parâmetro	Antes da Cloração	Após a Cloração (dose aplicada: 70 mg Cl ₂ /L)
pH	7,16	7,35
Demanda Química de Oxigênio (mg O ₂ /L)	683	456
Carbono Orgânico Total (mg/L)	235	188
Nitrogênio Amoniacoal (mg N-NH ₄ ⁺ /L)	28	23
Nitrito (mg N-NO ₂ ⁻ /L)	<0,16	<0,16
Nitrato (mg N-NO ₃ ⁻ /L)	<1,0	<1,0
<i>E. coli</i> (NMP/100 mL)	NE	< 100

FONTE: O AUTOR (2012)

NE: não executado

Segundo Chowdhury e Champagne, 2008, no estudo de cloração que efetuou com água de abastecimento de quatro sistemas de tratamento de água, a demanda de cloro aumenta com o aumento do teor de matéria orgânica natural, a qual é medida através dos ensaios de carbono orgânico total ou carbono orgânico dissolvido. Tais dados são compatíveis com a elevada dosagem de cloro requerida por essa amostra do adensador de lodo.

A cloração desse tipo de amostra provocou redução de 33 % de DQO e de 20% de COT, diferente do que foi encontrado por El-Rehaili (1995) quando em seus estudos de cloração nos quais, à medida que aumentava o conteúdo orgânico da amostra, reduzia-se o efeito da cloração sobre a DQO e COT apresentava insignificantes incrementos após cloração. Salientamos, no entanto, que El-Rehaili (1995) realizou estudos com amostras de no máximo 306 mg/l de DQO de 106 mg/L de COT.

A dosagem de 70 mg Cl₂/L, que possibilitou cerca de 0,5 mg mg Cl₂/L de cloro residual livre em 30 minutos de contato, representou relação Cl₂ : N-NH₄⁺ 2,5:1, ou seja, ainda insuficiente para atingir o *breakpoint*, conforme citado por White (1972). Possivelmente o pH da amostra do efluente final que manteve-se na faixa de 7 a 8 e a baixa taxa de fluxo, entre 18,5 a 19,5 litros/horas, podem ter influenciado

na leitura do cloro livre do equipamento empregado WATER QUALITY RESEARCH AUSTRALIA LIMITED (2010) e PHELAN (1996)

O ensaio de *E. coli* na amostra clorada indicou que a ação do residual de cerca de 0,5 mg Cl₂/L aos 30 minutos de contato foi suficiente para reduzir os micro-organismos patogênicos para atendimento a corpo de água doce de classe 1 (máximo de 200 NMP/100 mL), conforme BRASIL (2005).

4.2.3 Impacto da dosagem de hipoclorito com relação a formação de AOX e THM

A TABELA 12 apresenta os resultados dos ensaios de AOX antes e após a cloração, de THM após a conclusão dos testes (30 minutos de tempo de contato) e após 24 horas, assim como concentrações de DQO, COT e Nitrogênio Amoniacal antes da cloração.

TABELA 12 – FORMAÇÃO DE AOX E THM E PARÂMETROS RELEVANTES

Parâmetro	Clarificador Primário	Disco Rotativo	Clarificador Secundario	Final após Micropeneira	Sobrenadante Adensador Lodo
Trihalometanos após 30 minutos (µg/L)					
• Clorofórmio	• 173	• 46	• 40	• 3,4	• 72
• Bromofórmio	• < 5	• < 5	• < 5	• < 5	• < 5
• Bromodiclorometano	• 22	• 4,7	• 3,6	• < 3	• 8,4
• Dibromoclorometano	• < 4	• < 4	• < 4	• < 4	• < 4
TTHM (total THM)	195	50,7	43,6	3,4	80,4
Trihalometanos após 24 horas (µg/L)					
• Clorofórmio	NE	• 53	• 50,8	• 4	• 106
• Bromofórmio		• < 5	• < 5	• < 5	• < 5
• Bromodiclorometano		• 5,3	• 4,2	• < 3	• 8,5
• Dibromoclorometano		• < 4	• < 4	• < 4	• < 4
TTHM (total THM)		58,3	55	4	114,5
AOX antes da cloração (µg/L)	35	41	28	24	44
AOX após cloração (µg/L)	6120	429	640	125	2840
pH após cloração	8,83	7,95	7,76	7,76	7,35
Dosagem de cloro	95	14	23	14	70
DQO antes da cloração (mgO₂/L)	466	54	23	23	683

COT antes da cloração (mg/L)	132	12,9	8,7	9,3	235
Nitrogênio Amoniacal antes da cloração (mg N-NH ₄ ⁺ /L)	38,2	0,32	6	7,2	28

FONTE: O AUTOR (2012)

O clorofórmio foi identificado em todos os estudos como a espécie mais abundante entre os compostos THM, compatível com dados apresentados por Schuck (2004) que realizou estudos com variações de dosagem de hipoclorito de sódio em 4 tipos de efluentes e aguardando 1 hora, 24 horas e 168 horas de tempo reacional para a execução dos ensaios na amostra clorada. Em outro trabalho, Sirivedhin e Gray (2005) realizaram estudos em 5 amostras coletadas em pontos diferentes ao longo de um rio, efetuaram cloração com excesso de cloro livre, estocaram as amostras por 7 dias ao final dos quais efetuaram as determinações de cloro livres residual e por Sun *et al* (2009) que coletaram efluentes de duas estações de tratamento de esgoto municipal, cloradas com diferentes dosagens com tempo de contato de 30 minutos.

A concentração de THM aumentou após 24 horas de contato, conforme citado por USEPA (setembro 2009) e relatado nos experimentos de Schuck (2004) e de Hua e Yeats (2010), que efetuou experimentos com águas naturais, com diferentes dosagens de cloro, realizando variação de pH e tempo de contato.

No experimento de Hua e Yeats (2010), a concentração de THM aumentou de um fator de 2,8 a 1,6 quando o pH aumentou de 5 para 7 assim como o aumento da dosagem de cloro exerceu influencia direta na concentração de THM. Nos estudos realizados com efluentes da estação LFKW, o efluente do clarificador primário apresentou pH diferenciado (e superior) em relação as demais amostras e também apresentou maior concentração de THM, porém as demais amostras apresentaram pH semelhante e concentrações diferenciadas de THM. Quanto a dosagem, o aumento proporcionou elevação da concentração de THM, porém não se observou a relação direta citada por Hua e Yeats (2010).

Sun *et al.*(2009) relata que existe tendência a decaimento de THM com aumento da concentração de amônia, devido a formação de cloraminas menos reativa do que cloro livre, o que pode observar nos efluentes do disco rotativo, clarificador primário e efluente final após micropeneira, e que porém não se refletiu para o efluente do clarificador primário e do sobrenadante do adensador do lodo.

Nesses dois casos possivelmente o fator que impactou na formação de THM foi a elevada concentração de matéria orgânica, conforme relatado por Sirivedhin e Gray (2005) que, através de seus experimentos, registraram que o potencial de formação de subprodutos da cloração é duas a três vezes maior em águas com significativo impacto antropogênico, que é avaliado primariamente pelo conteúdo de Carbono Orgânico Dissolvido. No caso do experimento com efluentes da LFKW, observou-se elevados valores para DQO e COT no efluente do clarificador primário e sobrenadante do adensador do lodo, indicando a alta concentração de matéria orgânica dissolvida.

A FIGURA 15 ilustra essas considerações: a curva de THM formado segue a tendência do teor de DQO antes da cloração, sendo inversa em relação a concentração de nitrogênio amoniacal.

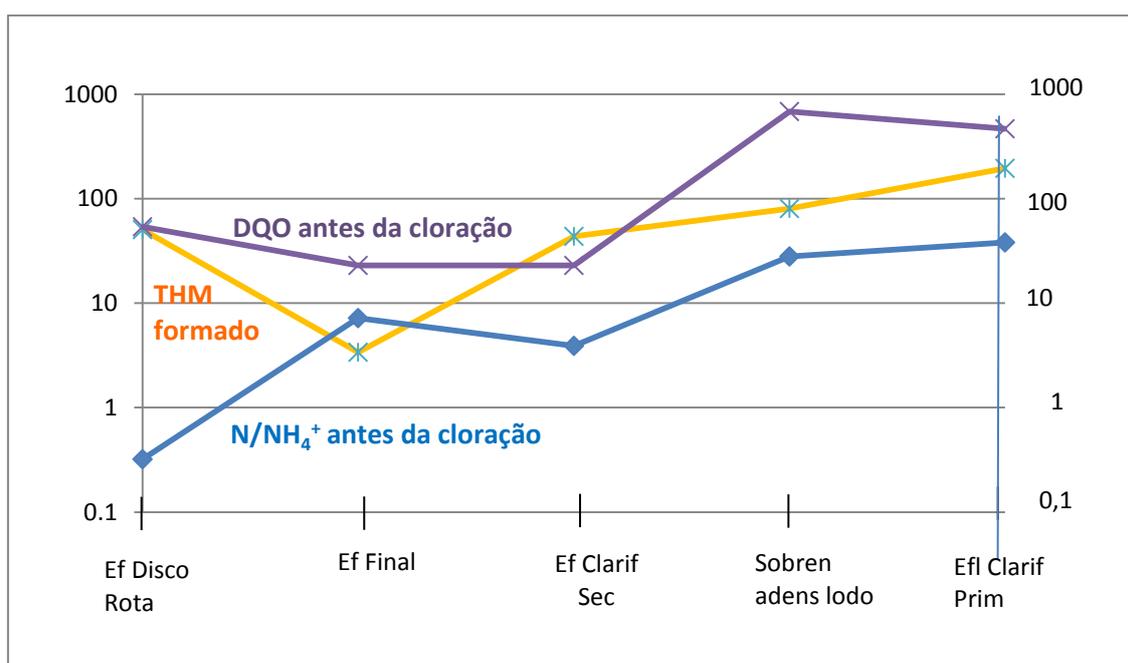


FIGURA 15 – CORRESPONDÊNCIA ENTRE THM FORMADO E TEORES DE DQO E AMÔNIA ANTES DA CLORAÇÃO
 FONTE: O AUTOR (2012)

A formação de THM ultrapassou o limite de 100 µg/L definido para águas potáveis apenas nas amostras com elevados valores de DQO e COT (clarificador primário e sobrenadante do adensador do lodo), sendo que todas as amostras atenderam o parâmetro de lançamento para clorofórmio, que é de 1 mg/L.

Com relação a formação de AOX, foi observado que as amostras que exigiram maior dosagem de hipoclorito apresentaram maior concentração de AOX, e

que essa tendência está também relacionada com os teores de DQO e COT, compatível com os dados do estudo efetuado por Emmanuel *et al* (2004) que empregou amostras de efluentes de hospital, contendo hipoclorito de sódio em função do seu uso rotineiro na limpeza, para avaliar a presença de AOX e a toxicidade do efluente. Os ensaios de caracterização das amostras indicaram que, à medida que aumenta a concentração de DQO, COT e de cloro, aumenta a concentração de AOX, conforme indica a FIGURA 16

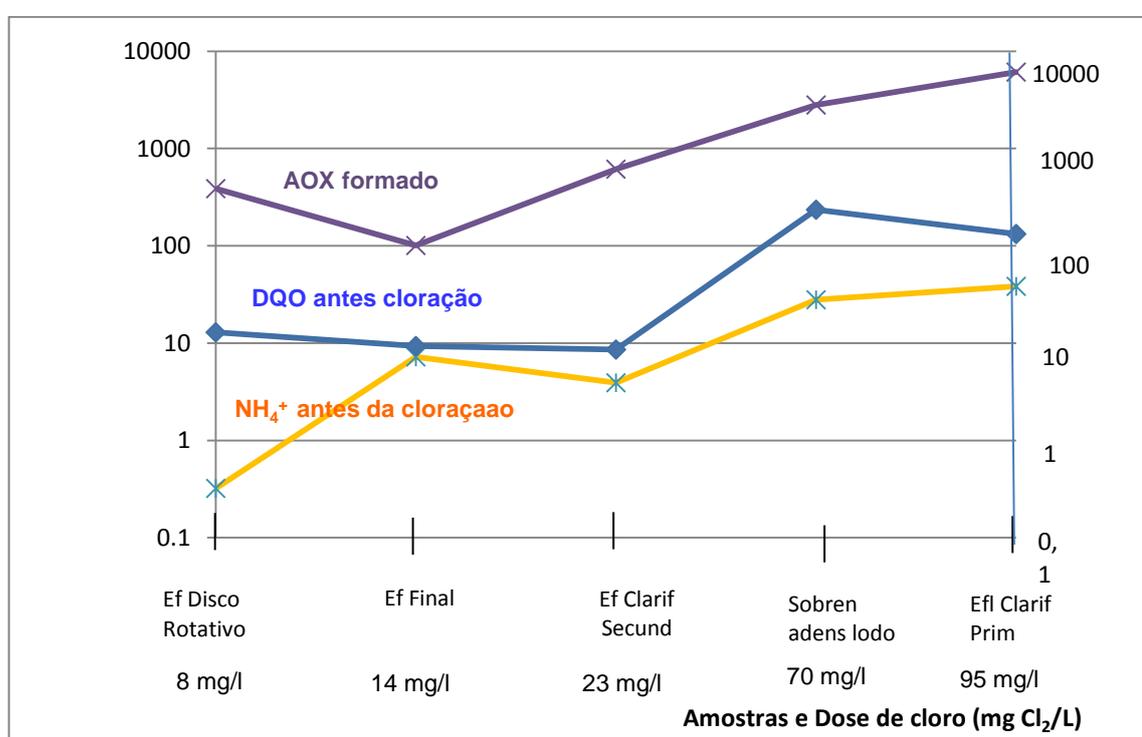


FIGURA 16 – CORRESPONDÊNCIA ENTRE AOX FORMADO E TEORES DE DQO E AMÔNIA ANTES DA CLORAÇÃO
 FONTE: O AUTOR (2012)

Nos casos em que a dosagem de cloro assim como o teor de COT são semelhantes, a amostra com menor concentração de amônia apresentou maior formação de AOX, compatível com estudos de Rebhun *et al.* (1997) com efluentes de diversas estações de tratamento cloradas com hipoclorito de sódio – o autor observou que concentração de AOX obtida na presença de cloro livre é maior do que a que ocorre na presença de cloramina.

O teor de AOX em todas as amostras ultrapassou o limite de 50 µg/L estabelecido pela Comunidade Europeia para águas potáveis, assim como o limite de 200 µg/L para lançamento direto de efluente em corpo receptor, com exceção apenas do efluente após micropeneira.

5 CONCLUSÕES

O processo de cloração empregado nos experimentos, com hipoclorito de sódio dosado de modo a possibilitar residual de cloro próximo de 0,5 mg Cl₂/L e com tempo de contato de 30 minutos, mostrou-se suficiente para que todos os tipos de efluente testados atendessem ao parâmetro de qualidade microbiológica para águas superficiais de classe 1, ou seja, o efluente clorado poderia ser descartado diretamente em corpo receptor cujo uso preponderante se refira a abastecimento para consumo humano após tratamento simplificado.

Os experimentos demonstraram que para atender a condição operacional de cloração estabelecida o aumento da concentração de matéria orgânica requer aumento de dosagens do agente desinfetante.

Com relação à matéria orgânica, os estudos demonstraram que na maioria das situações a cloração tem atuação muito pequena sobre os teores de DQO e de COT.

Outro fator que se verificou importante para a dosagem do hipoclorito foi a concentração de amônia, já que amostras de efluente do clarificador primário, do clarificador secundário e do sobrenadante do adensador de lodo, que apresentaram altos teores de amônia, exigiram aumento da dosagem do desinfetante. Uma vez que o cloro dosado reage rapidamente com amônia para formar cloraminas, e a obtenção de cloro residual livre somente é possível quando todo teor de amônia tiver sido consumido, os experimentos com as amostras citadas não possibilitaram a obtenção de cloro residual livre. Considerando que na presença de amônia a cloração com cloro livre somente ocorre com dosagens que propiciem a relação Cl₂:NH₃ de, no mínimo 7,6:1 (*breakpoint*). Cabe salientar que no Brasil o parâmetro de lançamento para nitrogênio amoniacal total é de 20 mg N/L (BRASIL, 2011), o que requereria elevada dosagem de cloro para obtenção de cloro livre. De maneira geral, nas amostras estudadas não houve alteração significativa dos teores de nitrato, visto que a cloração foi executada com dosagem antes da obtenção do *breakpoint*. No entanto, é um parâmetro a ser observado quando se opera com cloração *breakpoint*, pois a eliminação da amônia ocorre com a formação de nitrato e nitrogênio.

Em todos os experimentos foi verificada a formação de THM e AOX, sendo que altas concentrações de DQO e COT provocam maiores concentrações desses

compostos. Portanto, a cloração de efluentes de sistemas que produzem efluentes com teores ainda elevados de matéria orgânica merece cuidado especial.

Cuidado adicional deve ser considerado quanto à formação de THM, visto que os estudos demonstraram que sua concentração aumentou com o tempo de contato e, portanto, a medição encontrada em amostra coletada na saída da estação poderia ter seu valor incrementado durante o trajeto até o descarte do efluente.

Os valores de AOX encontrados nas amostras cloradas, que variaram de 102 a 6.120 $\mu\text{g/L}$, também foram preocupantes visto que na Europa o limite para lançamento direto de efluente têxtil, por exemplo, é de 200 $\mu\text{g/L}$.

As características do efluente do clarificador primário da estação de tratamento da Universidade Stuttgart (LFKW) foram compatíveis com a de efluentes de sistemas de tratamento por lagoas facultativas e de sistema lagoa anaeróbia+lagoa facultativa, empregados no Brasil. No entanto, os efluentes do clarificador secundário, do disco rotativo e da micropeneira apresentaram DQO e nitrogênio inferiores ao efluente do lodo ativado. Ou seja, efluentes de processo intermediários estudados apresentam melhores características em relação ao efluente final de processos brasileiros.

Em função dos resultados obtidos nos experimentos, considera-se importante que a cloração em processos de tratamento que mantém amônia no efluente, ou que produzem efluentes com elevados teores de matéria orgânica, sejam cuidadosamente operados e monitorados visto a necessidade de grande consumo do agente desinfetante, assim como a pequena atuação da cloração para redução do teor de matéria orgânica e a formação de subprodutos tóxicos nessas condições.

Entre os tipos de amostras estudadas, o efluente final após micropeneira e o efluente do disco rotativo apresentaram – se como de melhores condições para o processo, ou seja, com menor demanda do agente desinfetantes e menor formação de AOX e de THM. Para os demais tipos de amostras, que apresentam características compatíveis com efluentes de processo como lagoas facultativas, sistema lagoa anaeróbia + lagoa facultativa, sistema fossa séptica + filtro anaeróbio, a cloração promoveu a formação de elevadas concentrações de AOX e não sendo, portanto recomendada essa prática.

A legislação brasileira não estabelece limites para concentração de AOX, tanto em águas quanto em efluentes, exigindo que o monitoramento dos compostos

orgânicos halogenados seja realizado através de ensaios específicos para cada tipo de composto, cujos custos inviabilizam sua realização, principalmente para sistemas de tratamento de pequeno porte. Recomenda-se assim a definição de limites de lançamento para AOX , que possibilitaria a realização dos ensaios específicos para cada tipo de composto apenas quando o monitoramento com AOX indicar essa necessidade.

6 RECOMENDAÇÕES

A partir dos resultados do presente trabalho, recomenda-se para a condução de trabalhos futuros:

- a. avaliação do processo de cloração em efluentes de diversos processos brasileiros de tratamento, comparando sistemas que atuem com cloraminas e com cloro livre
- b. incluir a avaliação da toxicidade do cloro residual e dos subprodutos da cloração
- c. efetuar estudo comparativo entre método colorimétrico, amperométrico e potencióstático para medição de cloro livre em amostras de efluentes de diferentes processos de tratamento de esgoto doméstico.

REFERÊNCIAS

AQS Baden-Württemberg. **Charakteristische Funktionen aus deutschen Ringversuchsdaten.** Disponível em :<<http://www.iswa.uni-stuttgart.de/ch/aqs/mu/cf.php#table>>. Acesso em 20 nov. 2012.

ASHBOLT, N.J. **Microbial contamination of drinking water and disease outcomes in developing regions.** Toxicology 198. Elsevier Ireland Ltd. 2004.

BAAS, B. e THOMAS C. **Chlorierung von Trinkwasser.** Seminar Grundwasserschutz Übung. Freiberg, 2004.

BASSANI, L. ;HASSEMER, M.E.N.; DAMÁSIO, D.L.; LAPOLLI, F.R. **Utilização do ozônio na desinfecção de efluentes sanitários.** 28º Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. México. 2002.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº. 357 de 17 março 2005.** Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, Diário Oficial da União, 17 de março 2005.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº. 2914, de 12 de dezembro de 2011.** Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, Diário Oficial da União, Brasília DF, 12 de dezembro de 2011 a.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução CONAMA número 430, de 13 de Maio de 2011.** Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes , complementa e altera a Resolução nº 357 de 17 março de 2005 do Conselho Nacional de Meio Ambiente-CONAMA . Brasília, Diário Oficial da União, 13 de maio de 2011 b.

BROOKS, M.A. **Breakpoint Chlorination as an Alternate Means of Ammonia-Nitrogen Removal at a Water Reclamation Plant.** Dissertação Mestrado em Environmental Sciences and Engineering da Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University. Falls Church, Virginia. 1999.

BRUNGS, W. **Effects of Residual Chlorine on Aquatic Life**. Journal of the Water Pollution Control Federation, Vol.45, No. 10. 1973.

CAMPOS, J.R. **Tratamento de Esgoto Sanitário por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo**. Projeto PROSAB. ABES.1999.

CASEY,T.;KEARNEY,P.;KERR,H. **The chlorine demand characteristics of Irish water supplies. Process design implications for disinfection and THM formation**. Engineers Ireland Water and environment. CWEM, 2012.

CCME- Canadian Council of Ministers of the Environment. Environmental Risk-Based Approaches for Managing Municipal Wastewater Effluent (MWWWE). Prepared for Minnow Environmental Inc. Winnipeg. 2005.

CHANG,E.E.;CHIANG,P; KO,Y;LAN,W. **Characteristics of organic precursors and their relationship with disinfection by-products**. Chemosphere.44. 2001.

CHEN,B. **Impact og Wastewater of Disinfection Byproduct Formation in Drinking Water** . Tese Doutorado em Filosofia. Arizona State Universtiy. Maio 2007

CHERNICHARO,C; DANIEL,L.A.; SENS,M.; CORAUCCI FILHO,B.. **Pós-tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios. Capítulo 7 Pós tratamento de efluentes de anaeróbios por sistema de desinfecção**. PROSAB. 2001

CHOWDHURY,S.; CHAMPAGNE,P. **An investigation on parameters for modeling THMs formation** . Global NEST Journal, Vol 10, No 1. 2008.

DOORN, R. J.; TOWPRAYOON,S.; VIEIRA, S.M.M.; IRVING,W.; PALMER,C.; PIPATTI,R. e WANG,C. **Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Chapter 6: Wastewater Treatment and Discharge**. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC).2006

DUARTE,A.C.E.; RÖRIG,L.R.; AMARAL,M.D.; VIEIRA,M.G.V.; DADAM,L. **Compostos organo-halogenados adsorvíveis (AOX) na água de abastecimento público dos municípios de Itajaí e Navegantes-SC**. Brazilian Journal of Aquatic Sciences and Technology. 2009.

EL-REHAILI, A. M. **Response of BOD, COD and TOC of secondary effluents to chlorination** . Water Research. Vol. 29, No. 6.1995

ESTERHUYSE,C.M; BÖHMER,I.D.; SAAYMAN,G.B. **Studies of Alternative Disinfections for Wastewater Effluent.** WISA 2000 Biennial Conference. Pretoria,Africa do Sul. 2000

GONÇALVES, R.C. **Desinfecção de efluentes sanitários, Remoção de organismos patogênicos e substâncias nocivas. Aplicações para fins produtivos como agricultura, aquicultura e hidroponia.** Prosab - Edital 3-Rio de Janeiro, 2003,422p.

GROSS, M.e FARREL-POE,K. **Disinfection Module Text.** Universal Curriculum Development for Decentralized Wastewater Management. University of Arkansas. Fayetteville. 2004.

HACH. **Hach Disinfection series.Step 7.** Disponível em [www. http://www.hach.com/Disinfection Series 08](http://www.hach.com/Disinfection%20Series%2008). Acesso em 21 outubro 2012.

HARRIS, C.L. **The effect of pre-disinfection with chlorine dioxide on the formation of haloacetic acids and trihalomethanes in a drinking water supply.** Dissertação de mestrado em Engenharia Ambiental apresentada à Virginia Polytechnic Institute and State University . 2001.

HUA,G.; YEATS,S. **Control of Trihalomethanes in Wastewater Treatment.** Florida Water Resources Journal. 2010

JANSEN, A., BEIER, A. **Groundwater Chlorination: Where do you fit on the curve?** Alberta Environment. Disponível em: <https://awwoa.ab.ca/home/pdfs/Groundwater> . Acesso em 10outubro 2012.

JORDÃO,E.P., PESSOA,C. **Tratamento de Esgotos Domésticos.** SEGRAC.Rio de Janeiro,2005.

JULIÃO, F.C. **Água para consumo humano e saúde: ainda uma iniquidade em área periférica do município de Ribeirão Preto – SP.** Dissertação de Mestrado apresentada à Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto. USP.2003

KROHNE. **Handbook OPTISENS CL 1100. Free chlorine/chlorine dioxide/ozone sensor .** KROHNE Messtechnik GmbH. 2012 a

KROHNE. **Handbook OPTISYS CL 1100. Free chlorine/chlorine dioxide/ozone measuring systema . KROHNE Messtechnik GmbH. 2012 b**

KUMAR,D;TYAGI,N;GUPYTA,A.B. **Selective Action fo Chlorine Disinfection on Different Coliforms and Pathogens Present in Secondary Treated Effluente of STP.**2o Internacional Conference on Environmmental Science and Developmente – IPCBEE. Vol.4.Singapura.2011

LECHEVALLIER,M.W.;KEUNG AU,K. **Water Treatment and Pathogen Control. Process Efficiency in Achieving Safe Drinking Water.** WHO-World Health Organization. 2004

LÉO, L.F.R.; PIVELLI,R.P.; FABRETTI, A.A.; MACEDO, M.F.. **Avaliação da formação de trihalometanos na desinfecção de esgotos brutos, anaeróbios, facultativos e pós tratados com hipoclorito de sódio .** 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental..ABES 2005.

MAMBA, B.B.; KRAUSE, R.W.; MATSEBULA, B . e HAARHOFF, J. **Monitoring natural organic matter and disinfection by-products at different stages in two South African water treatment plants.** *Water SA (Online)*]. 2009, vol.35, n.1.

MARTINS,M .B.O. **Avaliação do Potencial de Formação de AOX na Indústria de Detergentes.** Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia do Ambiente. Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa LISBOA. 2009

MÜLLER, G. **Sense or no-sense of the sum parameter for water soluble adsorbable organic halogens (AOX) and absorbed organic halogens (AOX-S18) for the assessment of organohalogenes in sludges and sediments.** *Chemosphere*, V.52. 2003.

MEYER, S. T. **O uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de Trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública.** Caderno Saúde Pública. Rio de Janeiro. 1994.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal,Reuse.** Ed Mc-Graw-Hill. N.York.2003.

METZGER,J.W. **Anthropogene Spurenstoffe im Wasserkreislauf - Gefahr für die Wasserversorgung?** Stuttgarter Berichte der Siedlungswasserwirtschaft Band 192, 41-47.2008.

MORRIS, J.C. **The formation of chloramine and dichloramine in water chlorination.** 117th Meeting, Am. Chem. Soc., Detroit, Mich.1950.

NOMA, Y; YAMANE,S;KIDA,S. **Adsorbable organic halides (AOX), AOX formation potential, and PCDDs/DFs in landfill leachate and their removal in water treatment processes.** J Mater Cycles Waste Manag. 2001.

ÖLLER,H.J. **Verringerung der AOX-konzentration im Abwasser zur Einhaltung vom AOX-grenzwerten bei der direkt und indirekt einleitenden papierfabrieken.** PTS-Forschungsbericht. 2007.

OLIVEIRA, S.M.A; VON SPERLING,M. **Avaliação de 166 ETEs em operação no País, compreendendo diversas tecnologias.Parte 1- Análise de desempenho.** Revista Engenharia Sanitária Ambiental. Vol.10, Nº 4 . 2005. p.347-357

PFEIFFER, J.A.; KUCH, B.; HETZENAUER, H.; LÖFFLER, H.; METZGER, J. W. **Organische Schadstoffe im Bodensee.** Labor Praxis 4, 30-32. 2008.

PHELAN,D.M. **Direct amperometric measurement versus ORP for residual control- a comparative study.** Water Environment Federation Specialty Conference, Disinfecting Wastewater for Discharge and Reuse. Oregon.1996

PRESSLEY, T.A.; BISHOP, D.F., ROAN, S.G. **Ammonia-Nitrogen Removal by Breakpoint Chlorination.** Environmental Science & Technology, Volume 6, Number 7, July 1972.

REBHUN,M; MANKA.J.; MANDELBAUM,A.;BORTILINGER,A. **Characterization of Organics in Secondary Effluents.** Environmental Science & Technology, Vol. 8, No. 12. Pg 1017-1020. 1974.

REBHUN, M;HELLER-GROSSMAN.L; MANKA.J. **Formation of disinfection byproducts during chlorination of secondary effluent and renovated water.** Water Environment Research, Vol. 69, No. 6 . Pg 1154-1162. 1997.

RICHTER, C.A. **Água: métodos e tecnologia de tratamento.** Editora Edgard Blucher, São Paulo.2009

RIVA,M.C.; RIBAS,D.L. **AOX y Medio Ambiente.** Boletín Intertexter (U.P.C), nº 109.1996

SANTOS, C.L. **O controle de trihalometanos (THM) nas águas de abastecimento público.** Dissertação de mestrado - Faculdade de Saúde Pública da USP.1988

SANTOS,M.L.F.; BASTOS,R;K;X.; AISSE,M.M. **Reuso das águas de esgoto sanitário, inclusive desenvolvimento de tecnologias para esse fim. Tratamento e utilização de esgoto sanitário.** PROSAB, ABES.2006.

SAVANT, D.V.; ABDUL-RAHMAN,R.; RANANDE, D.R. **Anaerobic degradation of adsorbable organic halides (AOX) from pulp and paper industry wastewater.** Bioresource Technology . Vol. 97. 2006.

SAWER,C.M. **Wastewater Disinfection: A State-of-the-Art Summary.** Department of Civil Engineering Virginia. Military Institute. 1976.

SCHUCK,C.A. **Ocorrência de trihalometanos e ácidos haloacéticos na desinfecção de efluentes tratados biologicamente.** Dissertação mestrado curso Pós Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2004.

SCHULZ.S. **AOX in n Klärschlamm: Quellen, Frachten, Elimination.** Institut für Siedlungswasserwirtschaft der Universität Karlsruhe.1998.

SILVA, G. L.; AURELIANO, J. T.; LUCENA, S. V. **Proposição de um índice de qualidade de água bruta para abastecimento público.** REGA - Revista de Gestão de Água da América Latina .Vol. 9, no. 1. 2012

SIRIVEDHIN,T.; GRAY,K.A. **Comparison of the disinfection by-product formation potentials between a wastewater effluent and surface waters.** Water Research n.39 .2005.

SOUZA, J.B. **Avaliação de métodos para desinfecção de água, empregando cloro, ácido peracético, ozônio e o processo de desinfecção combinado ozônio/cloro.** Tese apresentada para obtenção de título de Doutor em Hidráulica e Saneamento.Escola Engenharia São Carlos. Universidade de São Paulo. 2006

STEVENS,M; ASHBOLT,N; CUNLIFFE,D; **Review of Coliforms As Microbial Indicators of Drinking Water Quality.** Australian Government National Health and Medical Research Council. April 2003.

STENSTROM, M.K; TRAN, H.G. **A Theoretical and Experimental Investigation Dynamics Breakpoint Chlorination in Dispersed Flow Reactors.** Universidade of California. 1984.

TOMINAGA, M.Y.; MIDIO,A.F. **Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada.** Revista Saúde Pública, V. 33 ,1999.

TONON, D. **Desinfecção de efluentes sanitários por cloração visando o uso na agricultura.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, área de concentração Saneamento e Ambiente, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas. São Paulo. 2007

TOZE.S.**Microbial Pathogens in Wastewater.**CSRIO LAND AND WATER.Australia.1997

UNEP - UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME -**Keeping Track of Our Changing Environment: From Rio to Rio+20 (1992-2012).** Outubro 2011

U.S.EPA. **Design Manual: Onsite Wastewater Treatment and Disposal Systems.** EPA 625/1-80-0012., Cincinnati,OH.1980

U.S.EPA. **Design Manual: Municipal Wastewater Disinfection.** EPA/625/1-86/021. Cincinnati,OH. 1986.

U.S.EPA. **Manual of Individual an Non-public Water Suply Systems.** EPA/570/9-91-004. Cincinnati,OH. 1991

U.S.EPA. **National Primary Drinking Water Regulations: Disinfectants and Disinfection Byproducts.** Federal Register 69390. 1998

U.S.EPA. **Waste Water Technology Fact Sheet . Chlorine Disinfection.** EPA 832-F-99-062. Cincinnati,OH. 1999 a

U.S.EPA. **Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual.** EPA 815-R-99-014. Cincinnati,OH. 1999 b

U.S.EPA. **Combined Sewer Overflow. Tecnology Fact Sheet. Chlorine Disinfection.** EPA 832-F-99-034. Cincinnati,OH. 1999 (c)

U.S.EPA. **2004 Guideline for Water Reuse** , Cincinnati,OH.2004

USEPA. **2012 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories.**
EPA 822-S-12-001. 2012

VERÓL,A.P; VOLSCHAN JR, I. **Inventário e análise de padrões de lançamento de esgotos sanitários: visão nacional e internacional. XVII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos.**São Paulo.2007.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias – Volume1: Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** UFMG.2005

YANG,X.; SHANG,C; HUANG,J. **DBP formation in breakpoint chlorination of wastewater.** Water Research .2005

WATER QUALITY RESEARCH AUSTRALIA LIMITED-WQRA. **Development of Tools for Improved Disinfection Control within Distribution Systems. Research Report No 71.**Australia.2010

WASTEWATER COMMITTEE OF THE GREAT LAKES - UPPER MISSISSIPPI RIVER. **Recommended Standarts for Wastewater Facilities.** 2004

WESTERHOFF,P. *Chemistry and treatment of disinfection byproducts in drinking water.* Southwest Hydrology. 2006.

WHITE, G.C. **The handbook of chlorination and alternativas disifectants.** 2. ed. New York., 1972.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION- **Guidelines for Drinking-Water Quality.** 2nd edition. 1993.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION- **Trihalomethanes in Drinking-water.** Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. WHO/SDE/WSH/03.04/64. 2004.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION- **Guideline for the safe use of the wastewater, excreta and greywater. Volume 3 Wastewater and excreta use in aquaculture .**2006

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION- **Global Burden of Disease 2004 Update.2008.**

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION- **Safe Management of Shellfish and Harvest Waters. Identification of primary sources of faecal pollution . 2010.**

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION- **Guidelines for Drinking-Water Quality.** Fourth edition. 2011

WHO– WORLD HEALTH ORGANIZATION- **Progress on Drinking Water an Sanitation 2012 Update.2012^r**