

II-461 - POTENCIAL DE FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS DA OXIDAÇÃO EM EFLUENTES SANITÁRIOS TRATADOS

Amanda Alcaide Francisco Fukumoto⁽¹⁾

Engenheira Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Londrina (UTFPR-Ld). Mestre em Engenharia de Edificações e Saneamento pela Universidade Estadual de Londrina (UEL). Doutoranda em Engenharia Civil pela Universidade Estadual de Londrina (UEL).

Vilson Gomes da Assunção Júnior⁽²⁾

Engenheiro Civil pela Universidade Estadual de Londrina (UEL). Mestrando em Engenharia de Edificações e Saneamento (UEL).

Bárbara Fornaciari⁽³⁾

Bacharel em Química pela Universidade Estadual de Londrina (UEL). Mestranda em Química pela Universidade de São Paulo (USP).

Leticia Ayumi Furuta⁽⁴⁾

Graduanda em Engenharia Civil pela Universidade Estadual de Londrina (UEL).

Cássia Reika Takabayashi Yamashita⁽⁵⁾

Farmacêutica pela Universidade Estadual de Londrina (UEL). Mestre e Doutora em Ciência de Alimentos pela Universidade Estadual de Londrina (UEL). Pós-Doutoranda em do Programa de Pós graduação de Engenharia Civil pela Universidade Estadual de Londrina (UEL).

Endereço⁽¹⁾: Rodovia Celso Garcia Cid, PR 445-Km 380, Bairro Perobal, Campus Universitário. Londrina - PR - CEP: 86057-970 - Brasil - Tel: (43) 3371-5826 - e-mail: amandaalcaide_f@yahoo.com.br

RESUMO

A desinfecção de efluentes sanitários, por meio da cloração, é amplamente utilizada para oxidação de matéria orgânica e inibição de patógenos, entretanto, esta prática promove a formação de subprodutos de oxidação – SPOs, que apresentam elevado potencial tóxico para a malha hídrica, como também para os animais e seres humanos que fazem a ingestão de águas contendo esses compostos. Os principais SPOs observados após a cloração de efluentes sanitários são os trihalometanos – TAMs, os ácidos haloacéticos – AHA, as haloacetoneitrilas – HANs e as haloacetonas – HC. Dessa forma, o objetivo deste estudo foi avaliar o potencial de formação de subprodutos da oxidação – PFSPOs em efluentes sanitários tratados e coletados em lagoas facultativas dos municípios de São Pedro do Ivaí, Rosário do Ivaí, Salto do Itararé, Arapongas e Santa Mariana, no Estado do Paraná. Os ensaios de PFSPOs e a caracterização das amostras foram realizadas de acordo com APHA, AWWA, WEF (2012), já as análises quali-quantitativa dos SPOs formados foi determinada segundo o método 551.1 EPA (1995), por cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons – GC-ECD. Como resultados foi observado o aumento da formação e concentração de SPOs para as amostras com maiores valores de DBO e DQO e detectadas a presença de 1,1-dicloropropano – 1,1-DCP, cloropicrina – CP, 1,1,1-tricloropropano – 1,1,1 TCP e triclorometano – TCM, no qual este foi o mais abundante, apresentando concentrações de 127 a 623 $\mu\text{g L}^{-1}$. A partir destes resultados, pode-se destacar a importância da análise prévia do efluente antes de realizar a cloração, uma vez que para amostras com elevada carga orgânica, observou-se maior concentração de SPOs.

PALAVRAS-CHAVE: Tratamento de efluentes, esgoto sanitário, desinfecção, cloração.

INTRODUÇÃO

O tratamento inadequado dos efluentes sanitários acarreta o aumento da poluição dos recursos hídricos, devido à carga orgânica/inorgânica, além de promover a transmissão de diversas doenças de veiculação hídrica como a cólera, febre tifoide, diarreias, esquistossomose, dentre outras. Sendo assim, para minimizar a concentração de matéria orgânica e o número de organismos patogênicos e indicadores como coliformes fecais e totais presentes em esgotos domésticos, é necessário adotar técnicas complementares ao tratamento convencional, para a efetiva inativação destes microrganismos e atendimento aos padrões de lançamento/emquadramento estabelecidos pelas legislações vigentes.

As técnicas de tratamento convencionais comumente empregadas para os efluentes sanitários são a sedimentação, os lodos ativados, as lagoas de estabilização e os filtros aeróbios. Entretanto, além destas, geralmente, é necessário o emprego de processos de desinfecção. Dentre os agentes desinfetantes mais utilizados, tem-se o ozônio, o dióxido de cloro e o hipoclorito de cálcio (YANKO, 1993; DI BERNARDO, PAZ, 2008). Devido a simplicidade de utilização e o custo reduzido quando comparado a outros desinfetantes, os derivados do cloro são os mais empregados nas estações de tratamento de esgoto (PIANOWSKI, JANISSEK, 2003; COSTA, SILVAS e CASTRO, 2015).

Apesar da elevada eficiência para a inativação de microrganismos e oxidação da matéria orgânica, a cloração promove a formação de subprodutos de oxidação - SPOs, potencialmente tóxicos à fauna, flora e à saúde humana. Dentre os principais SPOs tem-se os trihalometanos - TAMs, os ácidos haloacéticos - AHA, haloacetônitrilas - HANs e as haloacetonas - HC (KRASNER et al., 2009, ZANG, CHOI; SEO, 2013). Diversos estudos indicam que os compostos formados podem apresentar toxicidade em ensaios de bioluminescência, como comprovado por Bayo, Angosto e Gomez-Lopez (2009) e Watson et al (2012). Além disso, segundo a literatura, quanto maior a concentração de matéria orgânica presente nos efluentes sanitários, maior será a concentração de SPOs gerados após o emprego da cloração.

Dessa forma, é imprescindível avaliar e quantificar a formação de SPOs antes de realizar o despejo de efluentes tratados e clorados em corpos receptores. Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial de formação de subprodutos da oxidação - PFSPOs em efluentes sanitários tratados e coletados em lagoas facultativas de diferentes cidades do Estado do Paraná.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização dos ensaios de potencial de formação de subprodutos de oxidação - PFSPOs, foram coletadas amostras de efluente sanitário, tratado em lagoas facultativas, em cinco municípios do Estado do Paraná: São Pedro do Ivaí, Rosário do Ivaí, Salto do Itararé, Arapongas e Santa Mariana.

A coleta, preservação e caracterização das amostras, em relação aos parâmetros pH, sólidos suspensos totais - SST, nitrogênio amoniacal, fósforo total, demanda bioquímica de oxigênio - DBO e demanda química de oxigênio - DQO, foram realizadas conforme APHA, AWWA, WEF (2012).

Após a caracterização das amostras, foram realizados ensaios de potencial de formação de subprodutos de oxidação - PFSPOs organohalogenados, de acordo com o método SM 5710C (APHA, AWWA, WEF, 2012). Dessa forma, em um balão de 50 mL, foram adicionados 1,0 mL de solução tampão fosfato pH 7,0, e dosagens de 10 a 50 mg L⁻¹ de cloro, a partir de uma solução de hipoclorito de cálcio com concentração de 500 mg L⁻¹ de cloro livre e completado com a amostra. Após homogeneizar e verificar a concentração inicial de cloro, a amostra foi então acondicionada em um frasco âmbar com batoque, mantido ao abrigo de luz, em temperatura controlada de 25°C por três dias. De acordo com o referido método, foram selecionadas as amostras cujas concentrações residuais de cloro apresentassem entre 3 e 5 mg L⁻¹ ao final do tempo de reação/formação.

Após seleção das amostras ao final do período de reação, estas foram descloradas com tiosulfato de sódio, concentradas e extraídas através da extração líquido-líquido - LLE. Para concentração/extração, em um frasco de 20 mL, foram adicionados 3,00 g de sulfato de sódio, 1,00 g de sulfato de cobre, 10 mL da amostra desclorada, 30 µL de solução de 1,2,3 Tricloropropano 10 mg L⁻¹ em éter terc-metil butílico - MTBE e 1,0 mL de MTBE grau HPLC da marca Panreac, vedado e agitado vigorosamente por 3 minutos. Após esse tempo, a amostra foi acondicionada no freezer (-22°C) para o congelamento da fase inorgânica, remanescendo a fase orgânica líquida no sobrenadante, analisado até o período de 14 dias após extração.

As análises quali-quantitativas dos subprodutos organohalogenados formados foi realizada conforme método 551.1 EPA (1995), por cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons - GC-ECD, da marca Agilent Technologies modelo 7820A com injeção manual. A coluna cromatográfica foi a J&W DB-1, 30m x 0,32 mm ID, 0,25 µm de filme; o gás de arraste foi o nitrogênio 5.0 ECD com fluxo de 1,0 mL min⁻¹ e 10 mL min⁻¹ de *make up*; a temperatura do injetor foi de 160°C e a temperatura do detector foi de 290°C, com taxa de repartição de amostra (*split*) de 1:1 e volume de injeção de 1,0 µL. A configuração da rampa de aquecimento

utilizada foi: 35°C por 22 min; aumento para 145°C a 10°C min⁻¹; manutenção por 2 min; aumento para 225°C a 20° C min⁻¹ e manutenção por 15 min; resultando em aproximadamente 50 min de corrida.

Os subprodutos analisados foram: trialometanos – TAMs: triclorometano (clorofórmio) – TCM, bromodichlorometano – BDCM, dibromoclorometano – DBCM, tribromometano (bromofórmio) – TBM; cloropicrina – CP; haloacetoneitrilas – HANs: tricloroacetoneitrila – TCAN, dicloroacetoneitrila – DCAN, dibromoacetoneitrila – DBAN, bromocloroacetoneitrila – BCAN; Haloacetonas – HCs: 1,1,1-Tricloropropanona – 1,1,1 TCP, 1,1-dicloropropanona – 1,1 DCP.

RESULTADOS

O resultado da caracterização das amostras em relação aos parâmetros pH, sólidos suspensos totais – SST, nitrogênio amoniacal, fósforo total, demanda bioquímica de oxigênio – DBO e demanda química de oxigênio – DQO é apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados da caracterização das amostras

Amostra	pH	SST (mg L ⁻¹)	Fósforo Total (mg L ⁻¹)	Nitrogênio Amoniacal (mg L ⁻¹)	DBO ₅ (mg L ⁻¹)	DQO (mg L ⁻¹)
Efluente 1	7,8	100,0	5,5	27,8	65	227
Efluente 2	7,7	114,3	6,7	41,4	69	241
Efluente 3	7,0	123,1	8,1	32,0	71	286
Efluente 4	7,6	62,5	6,8	63,0	79	189
Efluente 5	7,5	105,3	5,7	44,0	106	274
Efluente 6	7,4	200,0	9,6	43,2	250	577

Na coleta das amostras verificou-se visivelmente a presença de algas, em especial na amostra Efluente 6, sendo esta a que apresentou o maior valor de DBO e DQO, possivelmente, devido à interferência das algas. Isso também pode ser percebido através da alta concentração de sólidos suspensos totais nesta amostra, que foi aproximadamente duas vezes superior as demais.

Na Tabela 2 e Figura 1 estão apresentados os resultados do ensaio de potencial de formação de subprodutos, bem como, a distribuição dos SPOs formados nos ensaios de PFSPOs para os efluentes clorados, após 3 dias de reação, respectivamente. Comparando-se os dados de caracterização das amostras (Tabela 1) com os dados de PFSPOs, apresentados na Tabela 2, é possível perceber que houve um aumento dos SPOs formados para as amostras que apresentaram maior teor de matéria orgânica estimada pela DBO e DQO. Após a análise do PFSPOs, foi observada a formação de apenas quatro espécies de subprodutos organohalogenados em quantidade superior ao limite de quantificação do método cromatográfico, sendo elas triclorometano – TCM, 1,1,1-dicloropropano – 1,1,1-DCP, cloropicrina – CP, 1,1,1-tricloropropano – 1,1,1 TCP. Defang et. al. (2016), que realizaram a cloração de efluentes sanitários, obtiveram resultados semelhantes, identificando a formação de TCM, DCAN, BDCM, 1,1-DCP e 1,1,1-TCP.

Tabela 2: Resultado do ensaio do PFSPOs organohalogenados com tempo de reação de 3 dias

Amostra	Concentração de PFSPOs (µg L ⁻¹)										
	TAMs				CP	HANs				HCs	
	TCM	BDCM	DBCM	TBM		TCAN	DCAN	DBAN	BCAN	1,1,1 TCP	1,1- DCP
Efluente 1	328	< 1,0	< 1,0	< 1,0	66	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	15	43
Efluente 2	397	< 1,0	< 1,0	< 1,0	21	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	16	39
Efluente 3	301	< 1,0	< 1,0	< 1,0	18	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	16	46
Efluente 4	127	< 1,0	< 1,0	< 1,0	20	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	14	29
Efluente 5	382	< 1,0	< 1,0	< 1,0	32	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	16	40
Efluente 6	623	< 1,0	< 1,0	< 1,0	48	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	18	56

Dentre os subprodutos formados, é possível observar na Figura 1, que o clorofórmio foi à espécie mais abundante, representando entre 67 e 84% de todos os subprodutos formados. Estes resultados corroboram novamente com os resultados obtidos por Defang et al. (2016), em que o clorofórmio também foi a espécie mais abundante, com formação de $370 \mu\text{g L}^{-1}$ com 1 dia de reação e $1200 \mu\text{g L}^{-1}$ com 7 dias de reação.

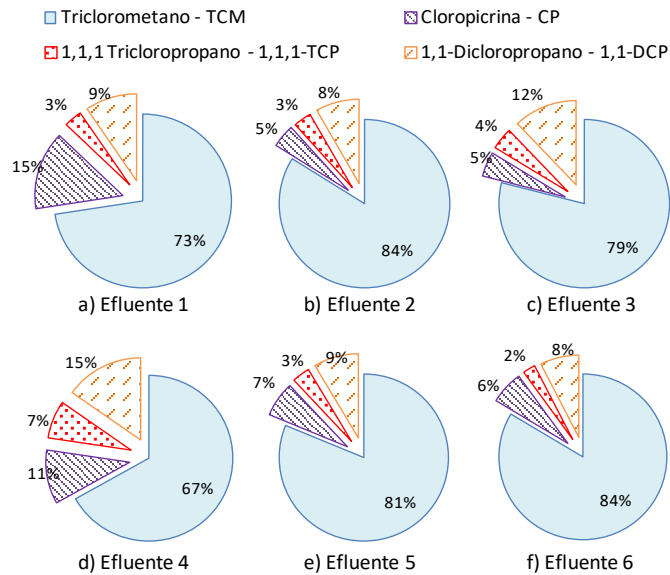


Figura 1: Distribuição do SPOs formados após 3 dias para os efluentes de 1 a 6.

A Figura 2 apresenta as correlações entre os resultados de DQO e SPOs ($R=0,758$) e entre DBO e SPOs ($R=0,630$), evidenciando a relação direta entre a concentração de matéria orgânica presente (biodegradável e oxidável quimicamente) e a concentração de SPOs formados após cloração.

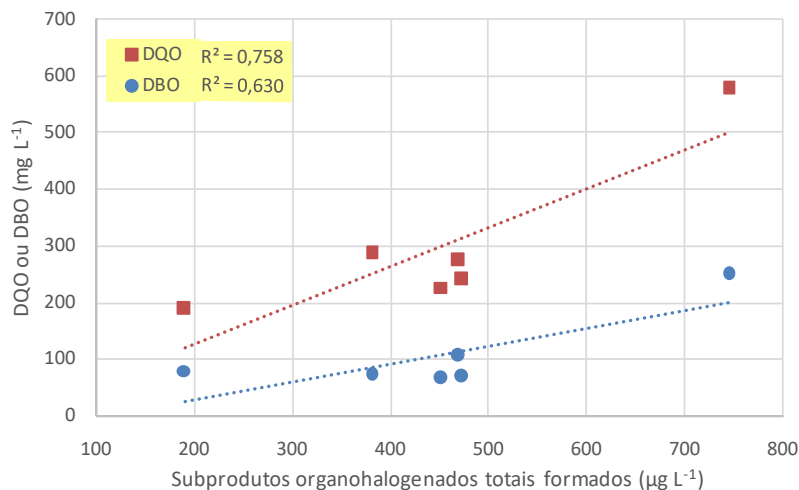


Figura 2: Relação entre os parâmetros DQO e DBO com o PFSPOs

As concentrações de TCM encontradas neste trabalho, com exceção da amostra 4, foram superiores ao potencial de formação médio encontrado por Baiyang e Westerhoff (2010) de $150 \mu\text{g L}^{-1}$. Os autores realizaram ensaios de potencial de formação de subprodutos com efluentes sanitários provenientes de estações de tratamento de esgoto dos Estados Unidos a 25°C , pH de 8,2, tempo de contato de 24 h e cloro em excesso. Os valores distintos de TCM obtidos no presente estudo em relação aos observados na literatura podem ser justificados pelos diferentes tempos de reação e composição dos efluentes avaliados, justificando a necessidade da caracterização do material a ser oxidado.

Watson et al. (2012) realizaram ensaios de potencial de formação de trialometanos com efluentes sanitários tratados em quatro Estações de Tratamento de Esgoto – ETEs da Austrália. Os ensaios de PFSPs foram realizados a 22°C, pH de 7,6, tempo de contato entre 3 e 150 minutos e residual de cloro entre 0,07 e 8,4 mg L⁻¹, no qual os tempos de contato e os residuais de cloro foram estabelecidos em função das condições reais das ETEs de origem dos efluentes. Os autores encontraram potenciais de formação de trialometanos entre 50 e 244 µg L⁻¹, valores relativamente inferiores aos obtidos para os efluentes deste trabalho, principalmente devido às reduzidas concentrações residuais de cloro e ao tempo de contato reduzido.

As resoluções CONAMA n° 357 de 2005 e CONAMA 430 de 2011, que dispõem sobre a classificação dos corpos de água e as condições e padrões para o lançamento de efluentes, respectivamente, não apresentam limites para subprodutos da oxidação, apesar de serem considerados potencialmente carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos, e poderem apresentar um risco à fauna e flora aquáticas.

A CETESB utiliza o potencial de formação de trialometanos – PFTAMs para o cálculo do Índice de substâncias tóxicas e organolépticas – ISTO, que é utilizado para o cálculo do Índice de qualidade das águas brutas para fins de abastecimento – IAP. No cálculo deste índice, considera-se a relação entre o potencial de formação de trialometanos da água bruta e a formação na água tratada, calculados por uma equação de regressão obtida a partir dos dados de monitoramento de mananciais do estado de São Paulo (Guarapinga, Rio Grande, Cantareira, Baixo Cotia, Alto Cotia e Tietê) por um período de 5 anos (1997 a 2002). O limite de PFTAMs para o qual uma água bruta é considerada “ótima” é de 373 µg L⁻¹, valor este que segundo a equação de regressão obtida refere-se a uma água tratada com formação de 80 µg L⁻¹ (estabelecido pelo padrão de potabilidade americano). A partir deste valor limite, há um decréscimo de qualidade até o limite de 461 µg L⁻¹, valor este que segundo a equação regressão obtida refere-se a uma água tratada com formação de 100 µg L⁻¹ (estabelecido pela Portaria vigente 2914 de 2011 do MS).

De acordo com a tabela 2 verifica-se que em pelo menos três amostras – Efluente 2, Efluente 5 e Efluente 6, a concentração de clorofórmio foi superior ao limite de 373 µg L⁻¹ estabelecido pela CETESB, significando que o lançamento destes em corpos receptores pode causar prejuízos para a utilização das águas para fins de abastecimento, apesar de ocorrer possivelmente, o efeito de diluição.

Uma forma de controlar a formação dos subprodutos é controlar a eficiência do tratamento em relação à remoção de matéria orgânica para evitar assim a formação excessiva de subprodutos da oxidação. Além disso, é necessário pesquisar outros agentes oxidantes ou técnicas de desinfecção eficientes e alternativas ao cloro que minimizem a formação de SPOs.

CONCLUSÕES

Para os efluentes sanitários analisados e os SPOs formados, pode-se concluir que:

- Para todos os efluentes sanitários, houve formação de subprodutos organohalogenados com 3 dias de reação, com formação preferencial (em ordem decrescente) dos SPOs: triclorometano – TCM, 1,1-dicloropropano – 1,1-DCP, cloropicrina – CP, 1,1,1-tricloropropano – 1,1,1 TCP;
- Entre os subprodutos formados, o clorofórmio foi o composto mais abundante, representando entre 67 e 84% de todos os subprodutos formados;
- A DQO mostrou ser um bom indicador da formação de subprodutos organohalogenados, com correlação de R=0,758, na oxidação com hipoclorito de cálcio de efluentes sanitários tratados;
- Existe a necessidade de monitorar a qualidade do efluente antes da cloração, assim como, de se realizar pesquisas com agentes oxidantes ou técnicas de desinfecção alternativas que minimizem a formação de subprodutos;
- Considera-se ainda importante a inclusão de parâmetros de controle, em relação aos subprodutos da oxidação, nas legislações de lançamento de efluentes, visando reduzir a prática inadvertida da cloração de efluentes sanitários.

AGRADECIMENTOS

À Companhia de Saneamento do Paraná – SANEPAR, pela colaboração para viabilização do trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. (2012) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22. ed. Washington, DC: **APHA, AWWA, WPCF**. 1082 p.
2. BAIYANG, C.; WESTERHOFF, P. Predicting disinfection by-product formation potential in water. **Water Research**, v 44, p. 3755-3762, 2010.
3. BAYO, J.; ANGOSTO, J.M.; GÓMEZ-LÓPEZ, M.D. Ecotoxicological screening of reclaimed disinfected wastewater by *Vibrio fischeri* bioassay after a chlorination-dechlorination process. **Journal of Hazardous Materials**. v. 172, p. 166-171, 2009.
4. BRASIL. Portaria MS nº 2.914, 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, DF: **Ministério da Saúde**, 2011.
5. _____. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial**, Brasília, 2005.
6. _____. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução CONAMA 357 de 17 de março de 2005. **Diário Oficial**, Brasília, 2011.
7. COSTA, A. M.; SILVAS, B. P. C.; CASTRO, R. R. O. **Análise da concentração de cloro livre, cloro total, pH e temperatura em alguns pontos de consumo abastecidos pela rede pública de distribuição na cidade de Curitiba/PR**. Trabalho de conclusão de curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Curitiba. 92f. 2015.
8. DEFANG, M.; CHUFAN, X.; BAOYU, G.; QINYAN, Y; YAN, W. C-, N-DBPs formation and quantification by differential spectra in MBR treated municipal wastewater exposed to chlorine and chloramine. **Chemical Engineering Journal**, v. 291, p. 55-63, 2016.
9. DI BERNARDO, L.; PAZ, L. P. S. Seleção de tecnologias de tratamento de água. São Carlos: **LDiBe**, 2008.
10. KRASNER, S.W.; WESTERHOFF, P.; CHEN, B.; RITTMANN B.E.; AMY, G. Occurrence of disinfection byproducts in United States wastewater treatment plant effluents. **Environmental Science. Technology**. v. 43, p. 8320–8325, 2009.
11. WANG, Z.; CHOI, O.; SEO, Y. Relative contribution of biomolecules in bacterial extracellular polymeric substances to disinfection byproduct formation. **Environmental Science. Technology**. v. 47, p. 9764–9773, (2013).
12. WATSON, K.; SHAW, G.; LEUSCH, F. D. L.; KNIGHT, N.L. Chlorine Disinfection by-products in wastewater effluent: Bioassay-based assessment of toxicological impact. **Water Research**, v. 15, p. 6069-6083, 2012.
13. YANKO, W.A. Analysis of 10 years of virus monitoring data from los angeles county treatment plants meeting California Wastewater Reclamation Criteria. **Water Environment Research**, v. 3, p. 22 – 65, 1993.