

## I-253–ALTERNATIVAS PARA MINIMIZAÇÃO DA FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO PÚBLICO: DESAFIOS E APRENDIZADO

**Nilson José Ferreira<sup>(1)</sup>**

Técnico químico pela Escola Padre Augusto Horta - Paraopeba-MG. Biólogo pela Universidade Estadual de Montes Claros-Unimontes-2003. Pós graduação em Engenharia Sanitária pela PUC Minas-2022. Técnico Máster em água na Companhia de Saneamento de Minas Gerais.

**Karina de Meneses Andrade Barros<sup>(2)</sup>**

Engenheira Civil pela Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG – 2003. Pós graduada em: Engenharia Sanitária e Meio Ambiente - Universidade Federal de Minas Gerais UFMG/DESA 2004. Drenagem de Rodovias – FEAMIG – 2009. Aperfeiçoamento em Engenharia Rodoviária – FUMEC – 2011. Engenharia Ambiental - Prominas – 2018. Atualmente Analista de Saneamento na Companhia de Saneamento de Minas Gerais – COPASA, na Unidade de Serviço de Controle Operacional, Padronização e Qualidade, com foco de atuação em processos de tratamento de água.

**Ygor Henrique Dias Ferreira<sup>(3)</sup>**

Engenharia Civil pela Fundação Educacional Monsenhor Messias-Sete Lagoas-2018. Pós graduação em Engenharia Sanitária pela PUC Minas-2022. Mestrando em saneamento, meio ambiente e recursos hídricos – UFMG. Área de concentração saneamento.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Santa Cecília, 9 – B. São Vicente – Sete Lagoas- MG - CEP: 35701-071 - Brasil - Tel: (31) 99538-0941 - e-mail: nilson.ferreira@copasa.com.br

### RESUMO

Alguns dos subprodutos orgânicos halogenados (SOHs), derivados das reações dos compostos clorados com matéria orgânica têm VMPs (valores máximos permitidos) regulamentados pela legislação de potabilidade e são suspeitos de carcinogenicidade. Nos casos em que a concentração destes compostos extrapola os limites definidos pela Portaria, há que se tomar providências para a manutenção dos valores dentro do padrão. Constitui-se um desafio do processo de potabilização a convivência com os precursores de formação de SOHs, uma vez que nem sempre é possível prescindir da utilização de algum composto clorado na pré-oxidação da água bruta, por conter substâncias dissolvidas que só se tornam insolúveis e conseqüentemente precipitáveis no tempo disponível à custa de um oxidante bastante energético. Para fazer frente a este desafio, o presente trabalho objetivou a busca por alternativas de minimização da formação destes subprodutos, notadamente os trihalometanos. Foram utilizadas algumas técnicas descritas na literatura, aplicadas em planta. Dentre as várias tecnologias disponíveis, foram testadas a aplicação de dióxido de cloro em pó, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio e compostos clorados (hipocloritos), além da supressão de pré-oxidante na água bruta. Os resultados estão apresentados na forma de gráficos e tabelas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Trihalometanos, dióxido de cloro em pó, pré-oxidação.

### INTRODUÇÃO

A inativação de patógenos, a oxidação de espécies inorgânicas reduzidas como ferro, manganês, sulfetos e compostos causadores de gostos e odores e a redução da cor pode ser conseguida por meio da utilização de oxidantes químicos aplicados normalmente na água bruta. O principal agente oxidante utilizado nas Estações de Tratamento de Água (ETAs) é o cloro, devido ao seu baixo custo, praticidade de aplicação, residual persistente e efetividade na desinfecção.

A reação do cloro com alguns compostos orgânicos leva à formação de trihalometanos (THMs). A água bruta contém ácidos fúlvicos e húmicos (fórmulas ainda não completamente conhecidas), resultantes da decomposição de folhas da vegetação (Opas, 1987). A maioria desses ácidos contém radicais cetona, que podem causar a formação de halofórmios após a reação com o cloro (Van Breemem, 1984). A formação de trihalometanos em águas de abastecimento público é um desafio enfrentado no processo de potabilização da água para consumo humano, principalmente nos casos em que o cloro é utilizado como pré-oxidante e

desinfetante ou mesmo como desinfetante exclusivamente. Em presença de matéria orgânica natural (MON), ou matéria orgânica algogênica (MOA), o contato com o cloro pode levar à formação de subprodutos orgânicos halogenados (SOHs), tais como os trihalometanos e ácidos haloacéticos (AHAs). Pesquisas indicam potencial carcinogênico destes subprodutos, razão pela qual os limites previstos na legislação de potabilidade são estreitos, com valor máximo permitido (VMP) de 0,1 mg/L para THM total e 0,08 mg/l para AHA total. As condições de escassez hídrica por vezes levam a escolha de mananciais superficiais cuja qualidade de água bruta favorece a formação dos SOHs. Nestes casos, e quando não é possível abrir mão do cloro como pré-oxidante no processo de potabilização da água, torna-se necessária a busca de alternativas para minimização da formação dos SOHs no processo. Em algumas situações, mesmo na ausência de pré-oxidação com cloro há formação de SOHs, desde que o cloro seja utilizado em alguma etapa do processo, como por exemplo a desinfecção.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Serão apresentados testes executados em três Estações de Tratamento de Água (ETA), denominadas A, B e C, e a correspondente marcha de trabalho adotada, com a finalidade de estudar e avaliar alguns produtos químicos utilizados como pré-oxidantes e como desinfetantes, além de variar os respectivos pontos de aplicação e suas interferências na formação dos compostos dos THM:

### 1. ETA A: Variação do tipo de pré-oxidante utilizado e manutenção do cloro como desinfetante.

#### 1.1. Aplicação de cloro como pré-oxidante e desinfetante

Foram aplicadas 2,0 mg/l de cloro, por meio de solução de hipoclorito de sódio na adutora de água bruta, próximo da entrada da calha Parshall da ETA. O tempo de contato do produto antes do início da coagulação foi de 20 seg., seguida de coagulação, floculação, decantação e filtração descendente em leito de areia e antracito. Na etapa final, foram adicionados o ácido fluossilícico e cloro no tanque de contato.

#### 1.2. Aplicação de dióxido de cloro em pó como pré-oxidante e cloro como desinfetante

Foram aplicadas doses variando de 0,9 a 1,2 mg/l de dióxido de cloro na adutora de água bruta próximo da entrada da calha Parshall da ETA. O tempo de contato do produto antes do início da coagulação foi de 20 seg., seguida de coagulação, floculação, decantação e filtração descendente em leito de areia e antracito. Na etapa final, foram adicionados o ácido fluossilícico e cloro no tanque de contato.

#### 1.3. Aplicação de permanganato de potássio como pré-oxidante e cloro como desinfetante

Foram aplicadas 1,05 mg/l de permanganato de potássio na adutora de água bruta próximo da entrada da calha Parshall da ETA. O tempo de contato do produto antes do início da coagulação foi de 20 seg., seguida de coagulação, floculação, decantação e filtração descendente em leito de areia e antracito. Na etapa final, foram adicionados o ácido fluossilícico e cloro no tanque de contato.

## RESULTADOS OBTIDOS NA ETA A

A tabela 1 apresenta os resultados obtidos nos testes com os vários produtos utilizados na pré-oxidação. Foram coletadas amostras na rede de distribuição para análise de THM.

**Tabela1: Resultados de THM dos testes com oxidantes na água bruta**

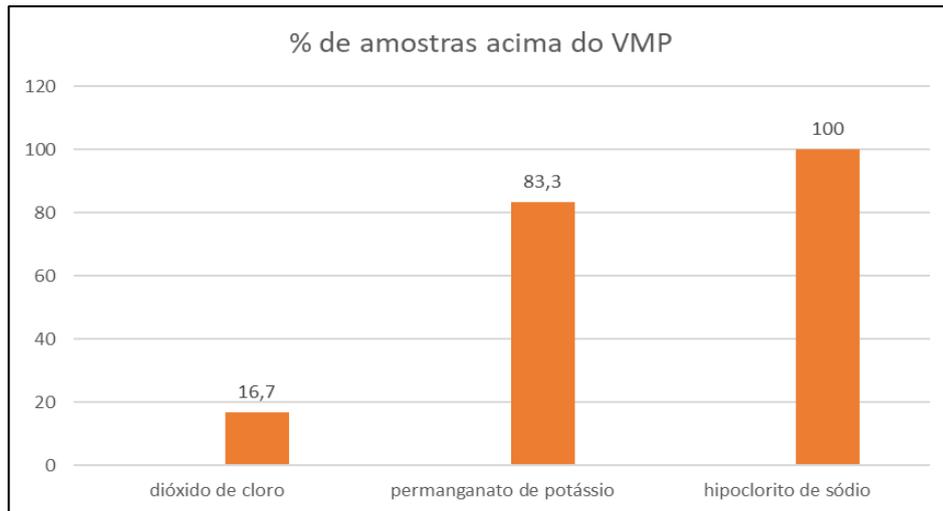
RESULTADOS THM								
DATA COLETA	HORA COLETA	LOCAL	THM TOTAL (µg/L)	PRODUTO DOSADO (PRÉ)	DOSE MG/L	% acima VMP		
16/08/2022	10:00	RSE02	69,18	Dióxido cloro	1,00	16,7		
16/08/2022	08:00	rede	76,83		1,00			
19/08/2022	15:00	rede	73,54		1,03			
23/08/2022	09:00	rede	58,61		1,68			
26/08/2022	09:50	rede	100,48		1,33			
30/08/2022	08:26	rede	24,23		1,11			
01/09/2022	11:00	rede	14,91		0,87			
05/09/2022	09:37	rede	105,00		1,02			
08/09/2022	09:00	rede	70,24		0,88			
09/09/2022	15:00	rede	91,69		0,91			
13/09/2022	07:00	rede	108,55		0,94			
15/09/2022	08:00	rede	68,68		1,16			
17/10/2022	17:00	rede	83,79		Permanganato de potássio		1,05	83,3
18/10/2022	15:30	rede	398,98				1,05	
25/10/2022	18:00	rede	393,94	1,05				
08/11/2022	16:00	rede	424,41	1,05				
11/11/2022	11:50	rede	338,51	1,05				
14/11/2022	09:00	rede	263,52	1,05	Hipoclor. Sódio	100,0		
31/01/2023	16:17	rede	310,50	19,9				
07/02/2023	16:50	rede	121,80	15,5				
10/02/2023	08:50	rede	415,30	15,5				
14/02/2023	07:50	rede	277,50	15,5				
17/02/2023	16:00	rede	188,50	15,5				
24/02/2023	10:00	rede	266,90	15,5				

A figura 1 apresenta o gráfico de resultados de THM com os vários produtos utilizados.



**Fig. 1: Resultados de THM com os produtos aplicados na pré-oxidação**

A eficiência de cada produto aplicado é apresentada na figura 2, onde o menor percentual de amostras acima do VMP indica maior eficiência na minimização da formação de THM.



**Fig. 2: Porcentual de amostras acima do VMP por produto aplicado**

Vale ressaltar que neste teste o ponto de aplicação dos produtos químicos utilizados não foi alterado, sendo aplicado o pré-oxidante sempre no mesmo local (entrada da calha Parshall).

## 2. ETA B: Variação do tipo de pré-oxidante utilizado e respectivo ponto de aplicação e manutenção do cloro como desinfetante.

### 2.1. Aplicação de dióxido de cloro em pó como pré-oxidante e cloro como desinfetante:

Foram aplicadas 3,6 mg/l de dióxido de cloro na adutora de água bruta, próximo da entrada da calha Parshall da ETA. O tempo de contato do produto antes do início da coagulação foi de 1 min., seguido de coagulação, floculação, decantação e filtração descendente em leito de areia e antracito. Na etapa final, foram adicionados o ácido fluossilícico e cloro no tanque de contato.

### 2.2. Aplicação de peróxido de hidrogênio como pré-oxidante e cloro como desinfetante:

Foram aplicadas doses variando de 4,7 a 5,4 mg/l de peróxido de hidrogênio na entrada da adutora de água bruta. O tempo de contato do produto antes do início da coagulação foi de 22 min., seguido de coagulação, floculação, decantação e filtração descendente em leito de areia e antracito. Na etapa final, foram adicionados o ácido fluossilícico e cloro no tanque de contato.

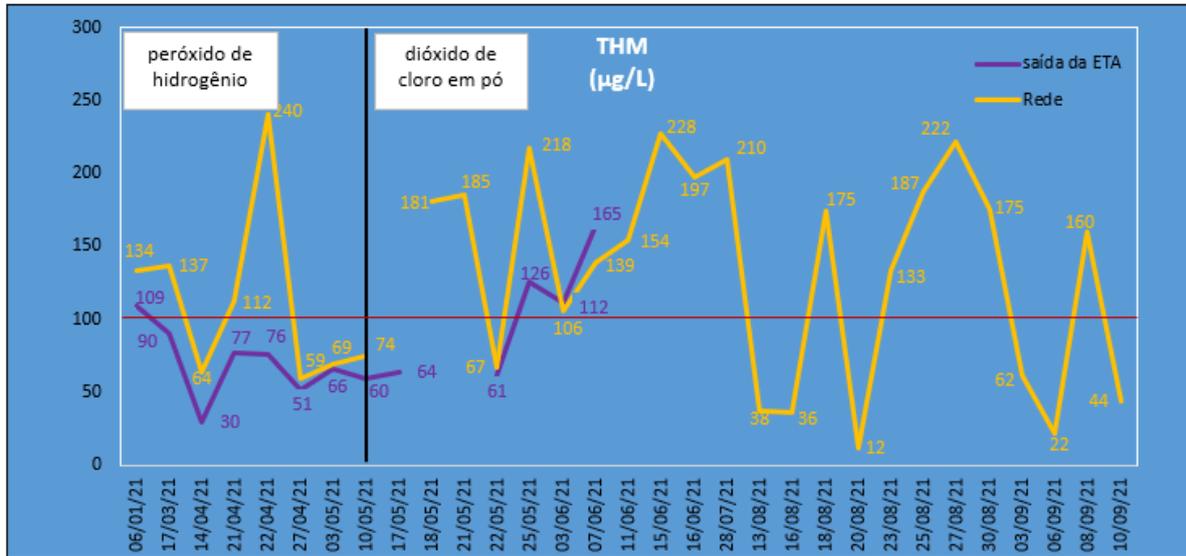
## RESULTADOS OBTIDOS NA ETA B

A tabela 2 apresenta os resultados obtidos nos testes com os produtos utilizados na pré-oxidação. Foram coletadas amostras na saída da ETA e rede de distribuição para análise de THM.

**Tabela 2: Resultados de THM dos testes com oxidantes na água bruta**

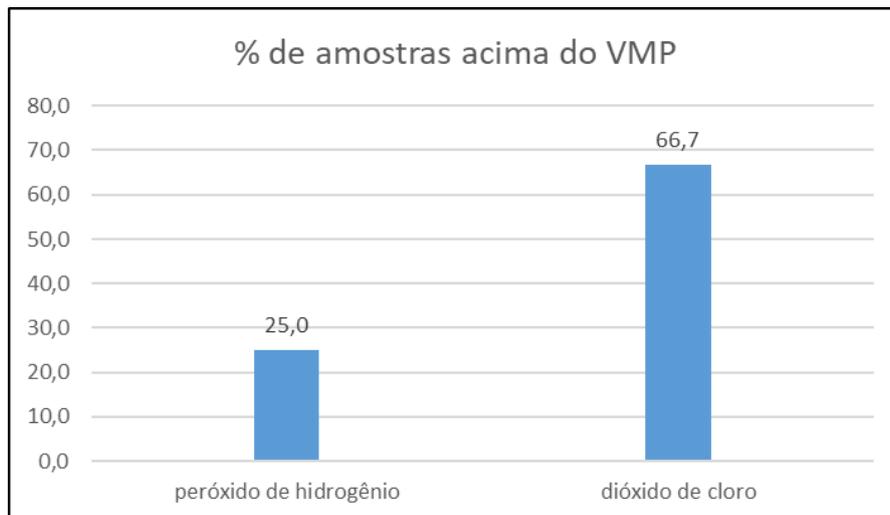
Data	THM (µg/L) - Serranópolis		PRODUTO	%acima do VMP
	saída da ETA	Rede		
06/01/21	<b>109,1170</b>	133,9413	PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	25,0
17/03/21	89,9482	<b>136,8122</b>		
14/04/21	29,8899	64,0783		
21/04/21	77,4177	<b>112,0720</b>		
22/04/21	76,4994	<b>240,1048</b>		
27/04/21	51,3358	59,0878		
03/05/21	65,9109	68,8649		
10/05/21	59,5278	74,3871		
17/05/21	<b>64,2026</b>			
18/05/21		<b>181,2386</b>		
21/05/21		<b>185,1639</b>		
22/05/21	<b>61,2298</b>	67,3495		
25/05/21	<b>125,5570</b>	<b>217,7868</b>		
03/06/21	<b>111,5030</b>	<b>105,5499</b>		
07/06/21	<b>164,8100</b>	<b>139,4053</b>		
11/06/21		<b>154,4314</b>		
15/06/21		<b>227,5545</b>		
16/06/21		<b>197,4184</b>		
28/07/21		<b>209,7241</b>		
13/08/21		37,8695		
16/08/21		36,1676		
18/08/21		<b>174,6104</b>		
20/08/21		12,1092		
23/08/21		<b>133,2536</b>		
25/08/21		<b>187,3683</b>		
27/08/21		<b>221,7315</b>		
30/08/21		<b>175,2505</b>		
03/09/21		61,5390		
06/09/21		21,9489		
08/09/21		<b>159,8049</b>		
10/09/21		44,0442		

A figura 3 apresenta o gráfico de resultados de THM com os vários produtos utilizados.



**Fig.3: Resultados de THM com os produtos aplicados na pré-oxidação**

A eficiência de cada produto aplicado é apresentada na figura 4, onde o menor percentual de amostras acima do VMP indica maior eficiência na minimização da formação de THM.



**Fig. 4: Percentual de amostras acima do VMP por produto aplicado**

Vale ressaltar que neste teste o ponto de aplicação dos produtos químicos utilizados foi alterado, sendo aplicado o dióxido de cloro na entrada da calha Parshall e o peróxido de hidrogênio na entrada da adutora de água bruta (captação).

**3. ETA C: Teste sem oxidante, variação do tipo de oxidante utilizado, variação do respectivo ponto de aplicação e manutenção do cloro como desinfetante.**

**3.1. Sem aplicação de oxidante e aplicação de cloro como desinfetante:**

Não foi aplicado oxidante, seguindo o tratamento para floculação, decantação e filtração descendente em leito de areia e antracito. Na etapa final, foram adicionados o ácido fluossilícico e cloro no tanque de contato.

3.2. Aplicação de dióxido de cloro em pó como pré-oxidante (variando o ponto de aplicação) e cloro como desinfetante:

Foram aplicadas doses variando de 0,9 a 1,2 mg/l de dióxido de cloro na adutora de água bruta próximo da entrada da calha Parshall da ETA por 20 dias. O tempo de contato do produto antes do início da coagulação foi de 1 min., seguida de coagulação, floculação, decantação e filtração descendente em leito de areia e antracito. Na etapa final, foram adicionados o ácido fluossilícico e cloro no tanque de contato. Após 20 dias, a aplicação de dióxido de cloro passou a ser feita na entrada da adutora de água bruta (captação), com tempo de contato em torno de 7 minutos.

3.3. Aplicação de permanganato de potássio como pré-oxidante (variando o ponto de aplicação) e cloro como desinfetante:

Foram aplicadas doses variando de 2,2 a 2,8 mg/l de permanganato de potássio na adutora de água bruta próximo da entrada da calha Parshall da ETA por 15 dias. O tempo de contato do produto antes do início da coagulação foi de 1 min., seguida de coagulação, floculação, decantação e filtração descendente em leito de areia e antracito. Na etapa final, foram adicionados o ácido fluossilícico e cloro no tanque de contato. Após 15 dias, a aplicação de permanganato de potássio passou a ser feita na entrada da adutora de água bruta (captação), com tempo de contato em torno de 7 minutos.

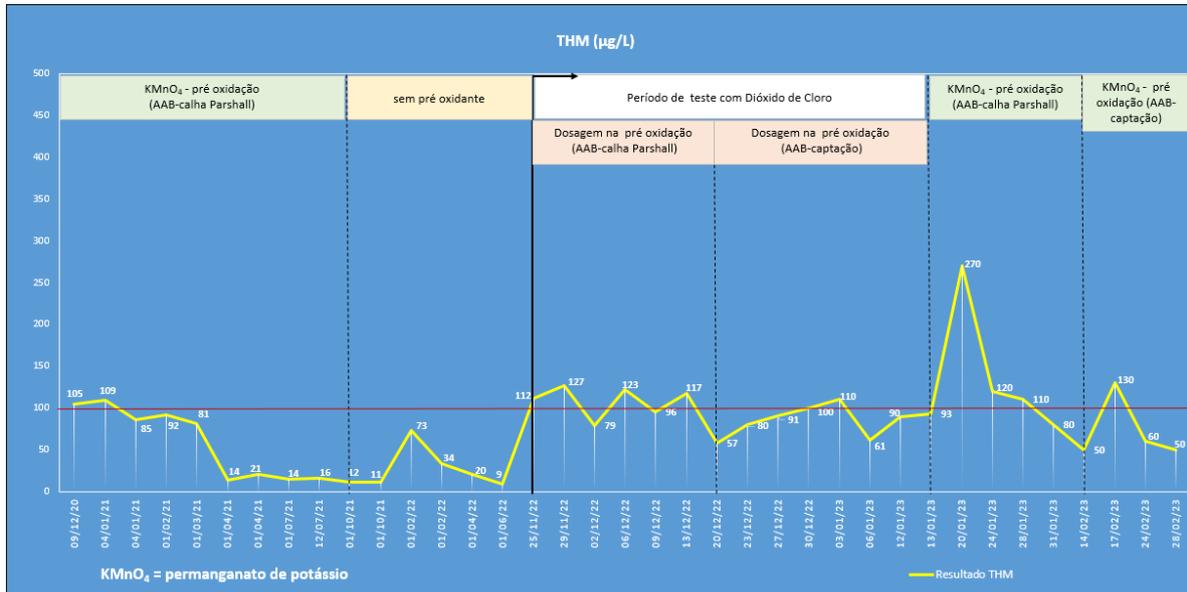
## RESULTADOS OBTIDOS NA ETA C

A tabela 3 apresenta os resultados obtidos nos testes sem oxidante, com os produtos utilizados na pré-oxidação e a variação dos respectivos pontos de aplicação. Foram coletadas amostras na rede de distribuição para análise de THM.

**Tabela 3: Resultados de THM dos testes com oxidantes na água bruta**

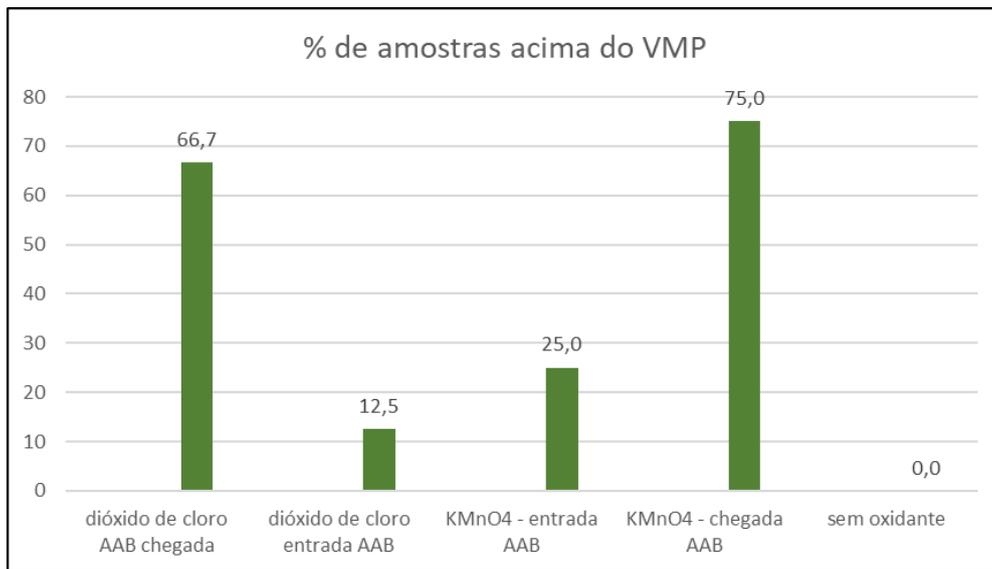
DATA COLETA	THM (µg/L)	pré oxidante	Local aplicação	% acima do VMP
01/07/2021	14,40	sem oxidante		0,0
12/07/2021	16,03			
01/10/2021	11,54			
01/10/2021	10,87			
01/02/2022	73,15			
01/02/2022	33,78			
25/11/2022	120,00	Dióxido em pó	AAB entrada da calha Parshall	66,7
29/11/2022	130,00			
02/12/2022	80,00			
06/12/2022	120,00			
09/12/2022	95,60			
13/12/2022	120,00			
20/12/2022	60,00	Dióxido em pó	AAB captação	12,5
23/12/2022	80,00			
27/12/2022	90,00			
30/12/2022	100,00			
03/01/2023	110,00			
06/01/2023	60,00			
12/01/2023	90,00			
13/01/2023	90,00			
20/01/2023	270,00	Permang. Potássio	AAB entrada da calha Parshall	75,0
24/01/2023	120,00			
28/01/2023	110,00			
31/01/2023	80,00			
14/02/2023	50,00	Permang. Potássio	AAB captação	25,0
17/02/2023	130,00			
24/02/2023	60,00			
28/02/2023	50,00			

A figura 5 apresenta o gráfico de resultados de THM com os vários produtos utilizados.



**Fig.5: Resultados de THM com os produtos aplicados na pré-oxidação**

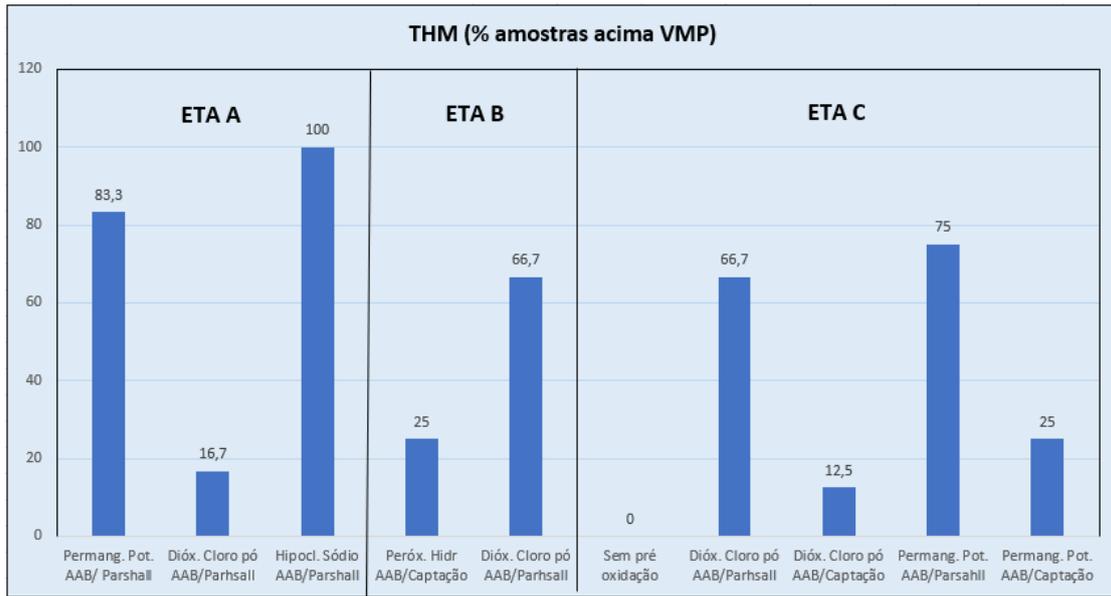
A eficiência de cada produto aplicado é apresentada na figura 6, onde o menor percentual de amostras acima do VMP indica maior eficiência na minimização da formação de THM.



**Fig. 6: Percentual de amostras acima do VMP por produto aplicado**

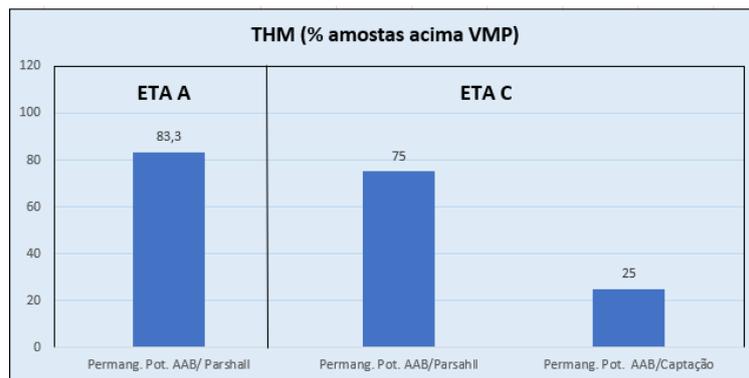
### CONCLUSÕES

A figura 7 apresenta um resumo do desempenho dos vários produtos químicos aplicados nas ETAs pesquisadas.



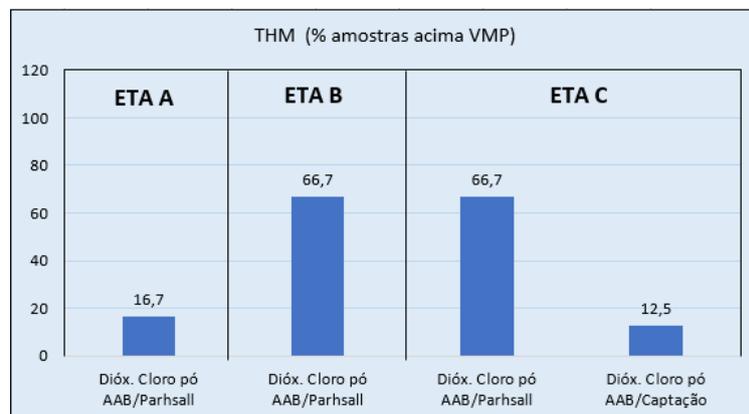
**Fig.7: Desempenho dos produtos testados por ETA**

A figura 8 apresenta o desempenho do permanganato de potássio testado nas ETAs A e C.



**Figura 8: Desempenho do permanganato de potássio**

A figura 9 apresenta o desempenho do dióxido de cloro testado nas ETAs A, B e C.



**Figura 9: Desempenho do dióxido de cloro**

## APRENDIZADO

Com base na pesquisa realizada e nos resultados obtidos, apresentados em forma de tabelas e gráficos, foram feitas as seguintes observações:

A ETA A tem resultados consideravelmente positivos com a dosagem do dióxido de cloro em pó, frente ao permanganato de potássio e o hipoclorito de sódio utilizados como pré-oxidantes. Observa-se que neste teste foi mantido o mesmo ponto de aplicação em todos os produtos testados, ou seja, sem variação dos tempos de contato.

Excluindo os resultados em que não foi aplicado qualquer pré-oxidante, os melhores resultados alcançados referentes à menor formação de THM foram obtidos com a aplicação de dióxido de cloro em pó na entrada da AAB da ETA C. Além da constatação do seu melhor desempenho frente aos demais, o tempo de contato mesmo baixo (7 min.), favoreceu o seu desempenho. O tempo de contato também favoreceu o desempenho do permanganato de potássio na ETA C e do peróxido de hidrogênio na ETA B.

O desempenho de cada produto químico pode variar de acordo com o tipo de água pesquisada. No caso da ETA C, diferentemente das demais, a aplicação de dióxido de cloro em pó não trouxe resultados significativos na minimização da formação de THM. Acredita-se que o tempo de contato interferiu no desempenho do produto, onde um tempo de contato maior poderia aumentar a eficiência da oxidação da matéria orgânica;

A supressão de pré-oxidantes na ETA C impediu a formação de THM acima do VMP, mas na prática rotineira isto não se observa para a ETA A, onde mesmo sem a aplicação de pré-oxidantes e com a aplicação de cloro apenas na desinfecção, há formação de THM fora do padrão em algumas amostras;

O tempo de contato da água tratada na rede favorece o aumento da concentração de THM, como apresentado no gráfico da figura 3. Em testes de laboratório realizados, em que amostras de água suscetíveis à formação de THM foram cloradas, com concentração de cloro em torno de 1,5 mg/l, deixadas em repouso em frasco âmbar e monitoradas a cada 4 horas durante 12 horas não evidenciaram aumento na concentração de THM temporalmente. No caso da ETA B, em que a concentração de THM aumenta com o tempo de residência na rede, há suspeita da reação de cloro com biofilmes presentes na tubulação, dependendo de estudos posteriores para confirmação;

Neste estudo, fica clara a necessidade de variar as opções de tipos de agentes oxidantes para a busca de melhores resultados de forma a evitar e minimizar a formação de THM.

## DESAFIOS

A deterioração acentuada dos mananciais em geral impõe a necessidade de novos estudos e opções de oxidantes que possam contribuir para a minimização dos compostos halogenados e garantir a qualidade das águas distribuídas à população. No processo de potabilização de água para consumo humano, muitas vezes não se pode decidir pela escolha de um ou outro manancial para a captação de água, restando a opção de adequar as técnicas de tratamento às condições de qualidade da água bruta disponível. Nos mananciais com presença de matéria orgânica não é possível prescindir da utilização de pré-oxidante como auxiliar na precipitação das impurezas solúveis. Quando não se pode abrir mão do cloro como oxidante, a possibilidade de formação de SOHs é alta. Mesmo nos casos em que não se utiliza o cloro como pré-oxidante, mas não se alcança a oxidação plena dos compostos orgânicos, há formação de subprodutos halogenados, principalmente o THM. Isto se observa na ETA A, onde o cloro só é aplicado na desinfecção, mas o peróxido de hidrogênio utilizado como pré-oxidante não é capaz de eliminar a matéria orgânica no processo e as reações de formação de subprodutos halogenados ocorrem, parte no tanque de contato e parte na rede de distribuição. Assim, a minimização da formação dos SOHs nestas situações é um desafio constante no processo de tratamento de água, exigindo mais estudos de técnicas e alternativas para o alcance dos objetivos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. BRASIL. Portaria Ministério da Saúde no 888, de 04 de maio de 2021. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da União.



2. DANTAS, A. D. Uso do dióxido de cloro e formação de subprodutos orgânicos halogenados. Sistema de abastecimento de água Várzea das Flores, Betim, MG, out/nov. 2020.
3. FRANCO, Elton Santos Avaliação da formação de trihalometanos e ácidos haloacéticos decorrentes da cloração de águas de abastecimento contendo cianobactérias- 2018.
4. HESPANHOL, I. Remoção de compostos orgânicos em águas de consumo humano. Revista DAE, São Paulo, v. 40, p.34-44, nov. 1980.
5. MEYER, S. T. O Uso de Cloro na Desinfecção de Águas, a Formação de Trihalometanos e os Riscos Potenciais à Saúde Pública. Cad. Saúde Públ., Rio de Janeiro, 10 (1): 99-110, jan/mar, 1994.
6. OPAS (Organización Panamericana de la Salud), 1987. Guias para la Calidad del Agua Potable. Volumes I, II e III. Genebra: Opas.
7. VAN BREMEM, J., 1984. Water Quality. International Course in Sanitary Engineering. Delft: IHE/International Institute for Infrastructural, Hydraulic and Environmental Engineering.