

Wastewater disinfection for reclaimed water production and distribution – a lab study for assessing the chlorine reactivity

Francesca Mangiagli

Abstract

This paper describes a laboratory study on chlorination of a treated effluent from a wastewater treatment plant in Lisbon, assessing the changes in water composition promoted by the chlorine reaction, including the formation of trihalomethanes (THM). For this purpose, chlorination breakpoint curves were determined and the effects the chlorine concentration dosing on chlorine decay trend and on THM formation were evaluated. Absorbance and fluorescence spectroscopy methods were also used to characterize the chlorinated water samples and to search for correlations between absorbance spectra, fluorescence excitation-emission matrices and THM formation. Finally, a chlorine disinfection chamber was dimensioned as an alternative approach to that adopted by the Beirolas treatment plant for wastewater treated for reuse.

Key words: Wastewater reuse; chlorination breakpoint; disinfection by-products; fluorescence spectroscopy; UV-Vis absorption spectroscopy

Resumo

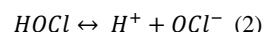
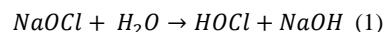
Este documento descreve um estudo sobre a cloração de um efluente tratado proveniente de uma estação de tratamento de águas residuais em Lisboa, considerando também a vertente das alterações na qualidade da água promovidas pela reação do cloro, incluindo a formação de trihalometanos (THM). Para este efeito, foram determinadas curvas do ponto crítico da cloração e avaliados os efeitos da dosagem de cloro no perfil de decaimento do cloro e na formação de THM. Foram também utilizados métodos de espectroscopia de absorção molecular e de fluorescência para caracterizar as amostras de água clorada e para procurar correlações entre espectros de absorção molecular, matrizes de excitação-emissão de fluorescência e formação de THM. Por fim, dimensionou-se uma câmara para a etapa de desinfecção com cloro de efluentes tratados, usando uma abordagem alternativa à adoptada pela ETAR de Beirolas, com vista à reutilização de residuais.

1 Introdução

Dada a rápida urbanização, a crescente exploração dos recursos hídricos e as alterações climáticas, que estão a levar a períodos de seca cada vez mais recorrentes, a pressão sobre o abastecimento de água está a aumentar constantemente e o problema da escassez de água está a tornar-se mais central e urgente. Existe uma clara necessidade de minimizar a utilização de água potável em actividades onde a sua utilização não é estritamente necessária, através da utilização de água de outras fontes, tais como águas residuais tratadas. Actualmente, a maioria das águas residuais tratadas em estações de tratamento de águas residuais (ETAR) é descarregada nas massas de água após tratamento. Existem poucos exemplos de reutilização e estes envolvem apenas um pequeno volume de água. Por conseguinte, a reutilização de águas residuais deverá ser equacionada, sempre que tal seja possível e não coloque em causa a segurança dos utilizadores, de modo a reduzir os volumes extraídos de recursos convencionais e a recuperar água. Para tal, antes da sua reutilização, a água residual tratada deve ser desinfetada, de modo a que os microrganismos patogénicos sejam inactivados e não representem um perigo para a saúde humana e ambiental, e que as normas e limites impostos por lei sejam cumpridos.

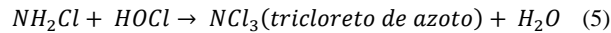
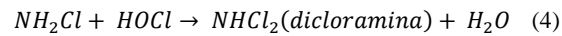
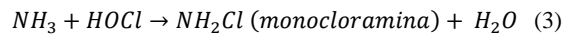
1.1 Cloragem de águas residuais tratadas

O cloro é atualmente o desinfetante mais comum, devido ao seu baixo custo, eficácia e facilidade de utilização, bem como ao seu potencial para assegurar um residual de desinfetante. Entre os vários compostos de cloro, o hipoclorito de sódio (NaOCl) é geralmente o mais utilizado, uma vez que não apresenta problemas de transporte, dosagem e armazenamento de cloro gasoso ou líquido, bem como de melhoria da segurança do operador e redução dos custos de operação e manutenção. [1]. Além disso, é um processo simples e barato que não requer quaisquer competências técnicas especiais, uma vez que o sistema de dosagem consiste apenas numa bomba e num tanque de armazenamento [2, 3], embora, em concentrações elevadas, se decomponha rapidamente e seja sensível à luz e ao calor. Quando o hipoclorito de sódio (NaOCl) é adicionado à água, ocorrem reacções de hidrólise e forma-se ácido hipocloroso (HOCl). O ácido hipocloroso sofre então uma reacção de ionização em ião hipoclorito (OCl⁻) [4, 5].



A soma de ácido hipocloroso e ião hipoclorito na água é referida como "cloro livre disponível". O HOCl é um forte agente oxidante e reage com substâncias redutoras, resultando na chamada "demanda de cloro". [4, 5]. Estas reacções podem competir entre si e a formação de subprodutos de desinfecção (DBPs) depende das respectivas constantes cinéticas [2]. Além disso, conduzem a uma redução das espécies com poder desinfetante, porque produzem ião cloreto e compostos orgânicos clorados, sem propriedades oxidantes. Portanto, para uma desinfecção eficaz das águas residuais, a quantidade de cloro fornecida deve ser suficiente para satisfazer a procura de cloro destas reacções e assegurar um remanescente para uma desinfecção efetiva.

As águas residuais podem conter azoto, quer sob a forma de amoníaco, quer associado a compostos orgânicos, e os efluentes das ETAR poderão existir também concentrações significativas de azoto, na forma de nitratos, especialmente se existir uma etapa de nitrificação. O ácido hipocloroso reage rapidamente com a amónia presente, formando cloraminas [4, 5], mais propriamente monocloraminas, dicloraminas e tricloreto de azoto, através das seguintes reacções



O cloro contido nas cloraminas é designado de cloro combinado, para o distinguir do cloro livre, em comparação com o qual tem menor poder desinfectante mas um decaimento mais lento no tempo [2].

Como o cloro livre é um oxidante forte, e reage com amoníaco e outros compostos, é particularmente importante conhecer a curva de cloragem para identificar o ponto crítico, ou seja, o processo no qual se determina a concentração de cloro necessária para reagir com todas as substâncias oxidáveis, e a partir da qual o cloro adicionado mantém-se como cloro livre disponível para a desinfecção. Neste sentido a demanda de cloro na água pode ser definida como a quantidade total de cloro que é consumida por substâncias na água, que não sejam microrganismos. Estas substâncias podem ser distinguidas em classes, com base na velocidade a que reagem com o cloro, como descrito na Figura 1, uma curva típica de ponto de crítico. Na primeira secção, de 0 a A, estão envolvidas substâncias que reagem imediatamente com o cloro, que é transformado no ião cloreto. Estas substâncias são espécies rapidamente oxidáveis, tais como Fe^{2+} , Mn^{2+} , H_2S e matéria orgânica. [4]. Esta primeira demanda é imediata e se for adicionado mais cloro, este reagirá primeiro com os compostos orgânicos saturados presentes na água, que exercem demanda reduzida de cloro, e depois com os compostos orgânicos insaturados formando compostos orgânicos clorados, sem poder desinfectante e que poder interferir na medição do cloro livre. Na fase A - B da Figura 1, o cloro reage com azoto amoniacal e o azoto orgânico formando as cloraminas. Um acréscimo na dosagem de cloro (entre o ponto B e o ponto C), resulta na oxidação das cloraminas e, conseqüentemente, no desaparecimento do cloro activo combinado. Uma parte das cloraminas é convertida em tricloreto de azoto, a parte restante é oxidada em azoto gasoso (N_2) e óxido nitroso (N_2O), e o cloro reduzido a ião cloreto. O ponto C é o ponto crítico, a partir do qual, o aumento na concentração de cloro doseada traduz-se num aumento proporcional de cloro cloro livre disponível [2, 6].

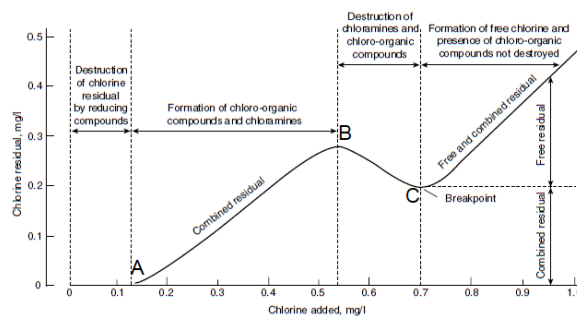


Figura 1 - Curva típica de cloragem ao ponto crítico[6]

A cloragem ao ponto crítico ou acima deste pode produzir impactos negativos, tais como a formação de maus odores devido à presença de tricloreto de azoto além de subprodutos nocivos. A desinfecção em ETAR é geralmente realizada com cloraminas e não com cloro livre, que garante um residual de desinfetante duradouro e a reduz os subprodutos de desinfecção nocivos. Na realidade, a cloramina não é reactiva e tem menos odor do que outras formas de cloro.

Assim, para uma optimização do doseamento de cloro tem de se ter em consideração os fenómenos de decomposição do cloro e os factores que os influenciam, de modo a que o cloro remanescente garanta a desinfecção da água e a sua estabilidade microbiológica [7].

1.2 Subprodutos de desinfecção e seus precursores

Uma das principais desvantagens da utilização de cloro é a formação de subprodutos tóxicos de desinfecção (DBP), resultantes das reacções entre substâncias orgânicas e cloro. Entre eles, os trihalometanos (THM) para além de serem potencialmente cancerígenos para o homem, podem ser prejudiciais para o ambiente, mesmo em baixas concentrações [1, 8]. Os THMs mais frequentemente encontrados são o clorofórmio ($CHCl_3$), clorodibrometano ($CHClBr_2$), bromodiclorometano ($CHBrCl_2$) e bromoformio ($CHBr_3$) [9, 10, 11]. A formação de THM ocorre na presença de cloro livre e, em geral, a reacção pode ser dividida em três partes: inicialmente, o cloro responde à procura de cloro da matéria inorgânica e formam-se muito poucos THM; posteriormente, o cloro reage com matéria orgânica (OM) de "reacção rápida" e a formação de THM aumenta; finalmente, o cloro reage com matéria orgânica de "reacção lenta" e os THM continuam a formar-se, mas a um ritmo inferior [9]. Geralmente, a formação de THMs aumenta à medida que a dose de cloro aumenta, contudo, isto só acontece até ao ponto em que a reacção já não é limitada pelo cloro, ou seja, quanto a adição de cloro tem um impacto mínimo no aumento de THM [9]. Assim, a monitorização da concentração e do tipo de matéria orgânica dissolvida na água pode fornecer informação

importante para antecipar o potencial de formação de subprodutos da desinfecção no efluente da ETAR que se pretende reutilizar.

1.3 Métodos espectroscópicos de absorção e de fluorescência para caracterização de águas residuais

Para prever a potencial formação de DBP é importante conhecer a concentração e a natureza das águas residuais actuais da matéria orgânica (OM). No entanto, devido à sua natureza heterogénea, complexidade e ao grande número de grupos funcionais que pode possuir, não existe apenas um único método analítico capaz de fornecer informações sobre a estrutura ou funcionalidade da OM [1].

A espectroscopia de absorção UV-Vis é particularmente útil para esrimar a concentração e natureza da OM. Os coeficientes de absorção em certos comprimentos de onda podem ser utilizados para detectar frações hidrofóbicas ou hidrofílicas de OM [12], ou podem estar relacionados com a atenuação de compostos orgânicos e, assim, ser utilizados para monitorizar a sua remoção nos processos de tratamento de águas [13]. A razão da asorvência em dois comprimentos de onda diferentes è frequentemente utilizada para despistar algumas propriedades da matéria orgânica, tais como peso molecular, aromaticidade, humificação e hidrofobia.

A espectroscopia de fluorescência é particularmente adequada ao estudo da OM, já que deteta grupos moleculares que emitem flourescencia a comprimentos de onda de excitação/emissão característicos (EX/EM), permitindo identificar e quantificar os fluoróforos presentes [14]. A matriz de excitação-emissão de fluorescência (EEM), compreende os comprimentos de onda de excitação, comprimentos de onda de emissão e intensidade de fluorescência gerada, sendo geralmente representada como um mapa de contornos. Existem vários métodos para interpretar dados obtidos por esta técnica relacionados com as estruturas da OM. Um deles consiste em decompor as matrizes EEM em cinco regiões de pico (método FRI), em função dos respetivos pares de comprimentos de onda de excitação e emissão (Quadro 1), e obter uma análise da configuração e heterogeneidade da OM [12].

Quadro 1 - Fluoróforos de OM em diferentes regiões EX/EM

Region	EX regions	EM regions	Fluorophore
I	< 250 nm	< 330 nm	Aromatic proteins I, tyrosine
II	< 250 nm	330 – 380 nm	Aromatic proteins II, tryptophan
III	< 250 nm	> 380 nm	Fulvic acid-like substances, hydrophobic acids
IV	> 250 nm	250 – 380 nm	Tyrosine/tryptophan-like and SMP-like species
V	> 250 nm	> 380 nm	Humic acid-like organics, hydrophobic acids

Esta técnica, contudo, ainda não é totalmente aceite para estimar a composição da OM, já que a concentração de substâncias e a respetiva intensidade de fluorescência nem sempre é linearmente dependente [14]. Além disso, os fluoróforos não são totalmente representativos da estrutura da OM. Isto porque apenas uma fracção, menos de 1%, dos constituintes da OM é fluorescentes e a espectroscopia de fluorescência é não consegue detectar componentes não fluorescentes. [12].

Neste artigo apresentam-se os resultados da cloragem de amostras de efluente de águas residuais tratadas, proveniente de uma ETAR de Lisboa, em condições laboratoriais, incluindo a avaliação das alterações características da água promovidas pela reação ao cloro e a formação de THM. Foram determinadas curvas de cloragem ao ponto crítico em amostras de água com baixo e alto teor de azoto amoniacal, foi também avaliado efeito da dosagem da concentração de cloro na sua taxa de decaimento e na formação de THM. Foram aplicados métodos de espectroscopia de absorção e de fluorescência para caracterizar as amostras de água clorada e para procurar correlações entre espectros de absorção, matrizes de excitação-emissão de fluorescência e a formação de THM. Finalmente, uma câmara de desinfecção com cloro foi dimensionada como uma abordagem alternativa à adoptada pela estação de tratamento de Beírolas para águas residuais tratadas para reutilização.

2 Materiais e métodos

As amostras de águas residuais tratadas foram recolhidas numa ETAR a jusante de uma unidade de ultrafiltração (fluxo de permeado), e após caracterização e foram utilizadas nos ensaios experimentais.

Os testes de cloragem ao ponto crítico (ensaio 1 e ensaio 2) e os testes de decaimento do cloro (ensaio 3) foram realizados pelo método de ensaio em frasco fechado [15] utilizando frascos de Winkler de vidro ambar (ca. 100 mL) tratados com 10 mg/L de cloro livre em água ultra pura e lavados com água ultra pura, para evitar qualquer contaminação. Os frascos foram enchidos com as amostras de água às quais foram adicionadas diferentes concentrações de cloro, de modo a se obter as razões de concentração mássica de cloro e de amónio-nitrogénio (Cl/N-NH₄⁺) pretendidas. As amostras cloradas foram colocadas numa incubadora (Leec), a temperatura constante (20-22°C) e após um tempo de contacto pré-determinado, foram determinadas as espécies de cloro presentes em solução. Uma solução a 5% de hipoclorito de sódio (NaOCl) (Panreac) foi utilizada para preparar a solução de trabalho de NaOCl usada para clorar amostras de água residual. As condições experimentais são apresentadas no Quadro 2, incluindo as razões Cl₂/N-NH₄⁺ escolhidas, para cada experiência. O cloro total, o cloro livre e combinado foram medidos pelo método DPD, utilizando um colorímetro de bolso e o respectivo kit de teste da marca HACH. Este procedimento é o equivalente ao método padrão 4500-Cl G 1 [16].

Amatéria orgânica as amostras não cloradas e de algumas cloradas (ensaio 2 e ensaio 3) foi analisada por espectroscopia de fluorescência, espectrofotometria UV-Vis e por determinações de COT. Foi utilizado um espectrofluorímetro AquaLog® da

HORIBA Jobin Yvon para obter as matrizes de fluorescência de excitação-emissão e os espectros de absorção. Os mapas de fluorescência de excitação-emissão (EEMs) foram obtidos utilizando um tempo de integração de 0,1s, para uma gama de excitação de 240-600 nm e uma gama de emissão de 148,76-694,49 nm, com um incremento de 3 nm na segunda experiência e de 3,54 nm na terceira. Graças ao software Aqualog, foi também possível obter automaticamente os espectros de UV de cada amostra. O carbono orgânico total (TOC) e o carbono orgânico dissolvido (DOC) (este último em amostras filtradas, através de 0,45 µm, membrana de polipropileno, GH Polypro Pall Corporation) foram quantificados recorrendo à oxidação química UV/persulfato de acordo com o método padrão EN 1748, usando um analisador de TOC (Fusion, Teledyne Tekmar USA) [17]. A absorvência no UV-Vis a 254 nm e 436 nm foi medida em amostras filtradas de 0,45 µm utilizando um espectrofotómetro UV-Vis (Evolution 201, Thermo Fisher Scientific, EUA) com células de quartzo de 10 mm de comprimento de percurso óptico.

A amónia foi medida utilizando um kit de teste LCK303 (Hach), com reagentes pré-doseados. A condutividade eléctrica, pH e potencial redox (ORP) foram medidos utilizando um potenciómetro (C863, CONSORT, Bruxelles, Bélgica) e eléctrodos específicos. A alcalinidade e a dureza foram determinadas por volumetria segundo métodos padrão [16]. A turbidez foi medida por nefelometria utilizando um turbidímetro Turb 550 IR (Xylem, Nova Iorque, NY, EUA). Os trihalometanos (clorofórmio, diclorobromometano, dibromoclorometano e bromoforma) foram quantificados por cromatografia gasosa - espectroscopia de massa.

Quadro 2 - Condições experimentais

	N-NH ₄ in WW sample (mg/L)					NaOCl working solution (g/L as Cl ₂)										WW sample volume (mL)					
Assay 1	1.8					0.85										100					
Assay 2	16.7					13.7										500					
Assay 3	17.3					11.0										500					
Cl ₂ /N-NH ₄ ⁺ ((p/p)	0.25	0.5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	15	16	18	20	30	
Assay 1			X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X			X			X	X
Assay 2		X	X		X			X			X	X	X	X	X		X	X	X		
Assay 3	X	X	X														X				

3 Resultados

As principais características das amostras de águas residuais utilizadas nos ensaios de cloragem são apresentadas no Quadro 3.

Quadro 3 - Caracterização química de amostras residuais

	Sample 1	Sample 2	Sample 3
pH	7.0 at 19.7°C	7.3 at 22.7°C	8.0 at 25.7°C
Electrical conductivity at 25°C, µS/cm	1325	1453	1428
ORP, mV	195	249	n.d.
Turbidity, NTU	0.03	0.10	n.d.
Total phosphorus, mg P/L	n.d.	<2	n.d.
Ammonia, mg NH ₄ /L	2.3	21.5	22.2
Ammoniacal nitrogen, mg N-NH ₄ /L	1.8	16.7	17.3
TOC, mg C/L	3.3	4.4	4.7
DOC, mg C/L	3.2	4.4	n.d.
A ₂₅₄ , cm ⁻¹	0.1427	0.1569	0.168
A ₄₃₆ , cm ⁻¹	0.0128	0.0147	0.0295
Transmittance at 254 nm, %	70.6	67.9	n.d.
SUVA, L/mg-C/m	4.5	3.6	3.5 ^b
Alkalinity, mg CaCO ₃ /L	100	211	n.d.
Hardness, mg CaCO ₃ /L	203	206	n.d.

n.d. – not determined; ^a after 44 days of storage in refrigerated conditions (8 °C); ^b calculated with TOC value, since DOC and TOC were similar

A principal diferença entre as amostras foi a concentração em azoto amoniacal (N-NH₄), que diferiu numa ordem de grandeza (amostra 1: 1.8 mg N-NH₄/L e amostra 2: 16.7 mg N-NH₄/L).

3.1 Ensaios de cloragem ao ponto crítico

As curvas de cloragem ao ponto crítico obtidas no ensaio 1 (com amostra 1 – menor teor de amónio) e ensaio 2 (com amostra 2 - maior teor de amónio), em tempos de contacto diferentes, são apresentadas na Figura 2.

No ensaio 1 o ponto crítico, identificado às 2 horas contacto, deslocou-se para a direita 24 horas (Figura 2 a), passando de Cl₂/N-NH₄⁺ de 12 para 14, enquanto no ensaio 2 a deslocação foi para a esquerda (Figura 2 b), de Cl₂/N-NH₄⁺ de 14 para 12. Da mesma forma, os máximos do cloro residual combinado ocorreram em diferentes razões Cl₂/N-NH₄⁺. No ensaio 1, o máximo foi atingido para razões entre 9 e 10 em todos os tempos de contacto, enquanto no ensaio 2 os máximos ocorreram para Cl₂/N-NH₄⁺ inferiores (entre 6 e 10). Em ambos os ensaios, foi evidente o decaimento do cloro entre o tempo de contacto de 1 hora e 24 horas, tendo sido menos acentuado no Ensaio 2. A diferença de demanda de cloro antes e depois do ponto crítico foi mais acentuada no ensaio 2, onde passou de cerca de 105 mg/L Cl₂ para cerca de 244 mg/L Cl₂, em comparação com o ensaio 1, onde passou de cerca de 6 mg/L Cl₂ para cerca de 22 mg/L Cl₂. Estas diferenças podem ser atribuídas as diferentes

concentrações de azoto amoniacal encontradas nas amostras iniciais e provavelmente às diferenças na concentração e natureza de matéria orgânica das amostras.

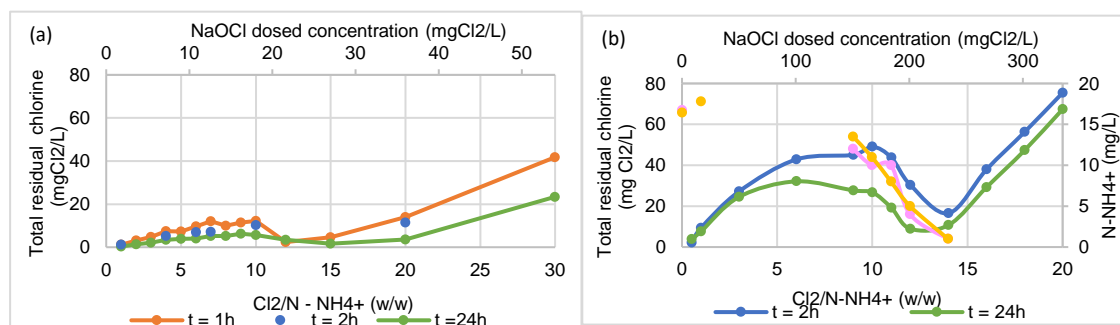


Figura 2 - Curva de cloração do Ensaio 1 e Ensaio 2

As concentrações das espécies de cloro determinadas no Ensaio 2 são apresentadas na Figura 3. Na primeira fase da curva, para as proporções $Cl_2/N-NH_4^+$ de 1 a 12, o cloro estava presente quase inteiramente como cloro combinado. A monocloramina foi detectada quando $Cl_2/N-NH_4^+$ variou entre 1 e 10 e atingiu valores máximos para $Cl_2/N-NH_4^+$ de 6-7. A partir daí a concentração de cloraminas a diminuiu pela diminuição do azoto amoniacal disponível na água e pela sua com o acréscimo da dose de cloro aplicada. Foram detectadas dicloraminas quando foram atingidas proporções de $Cl_2/N-NH_4^+$ de cerca de 9 atingindo um máximo em $Cl_2/N-NH_4^+$ 12, ao tempo de contacto de 1 hora e em $Cl_2/N-NH_4^+$ 11, ao tempo de contacto de 24 horas. Após o ponto crítico, detetou-se essencialmente cloro residual livre. Embora não se esperasse que o cloro residual livre fosse detectado antes do ponto crítico, as medições mostraram a sua presença para os três tempos de contacto, mas em concentrações muito baixas. Isto pode ser explicado pelo facto de os compostos orgânicos de cloro formados juntamente com cloraminas antes do ponto crítico serem normalmente quantificados como cloro livre. As concentrações residuais de cloro livre medidas antes deste ponto devem, portanto, ser consideradas como compostos orgânicos de cloro sem poder desinfetante.

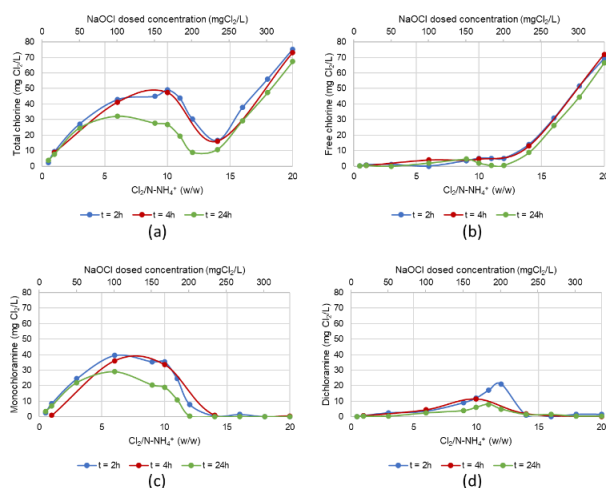


Figura 3 - Ponto crítico da curva de cloração do Ensaio 2

3.2 Avaliação das alterações da matéria orgânica nos ensaios de cloração ao ponto crítico através dos espectros UV-Vis e EEM

As alterações na composição das amostras cloradas foram avaliadas medindo os espectros de absorção de UV-is, a absorvência em comprimentos de onda específicos e os espectros de excitação de emissão de fluorescência (EEM). A Figura 4 mostra os espectros de UV-Vis das amostras de água do ensaio 2 submetidas às várias doses de cloro, representando as variações globais da matéria orgânica em comparação com a amostra não clorada.

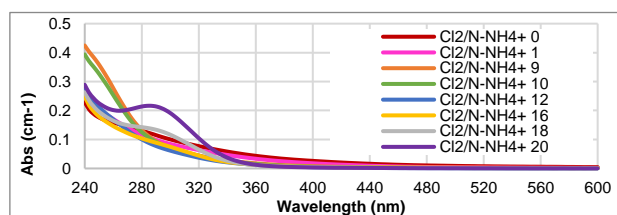


Figura 4 - Espectros UV-VIS de amostras de água não clorada e água clorada após 24h de contacto - Ensaio 2

Não foram observadas diferenças relevantes nos espectros das amostras referentes a $\text{Cl}_2/\text{N-NH}_4^+$ de 0, 1 e 2. Já para as amostras submetidas às doses $\text{Cl}_2/\text{N-NH}_4^+$ de 9 e de 10, nas quais a cloramina residual atingiu o valor máximo, as intensidades de absorvência 240-280 nm aumentaram em comparação com o espectro da amostra não clorada, provavelmente devido à presença de cloraminas orgânicas, por outro lado a absorvência a comprimentos de onda mais elevados (>280 nm) diminuiu. A amostra de água correspondente ao ponto crítico de cloração ($\text{Cl}_2/\text{N-NH}_4^+$) apresentou um espectro semelhante, mas com intensidades de absorvência mais baixas. Para doses de cloro superiores à do ponto crítico, foi observada a formação de um pico de absorvência à volta de 290 nm, atribuído à formação de novos compostos.

As mesmas amostras foram analisadas por EEM (Figura 5). As regiões de contorno obtidas com o software Aqualog, foram interpretadas em termos qualitativos em conformidade com a informação descrita na secção 1.3, resumidas no Quadro 3 [12].

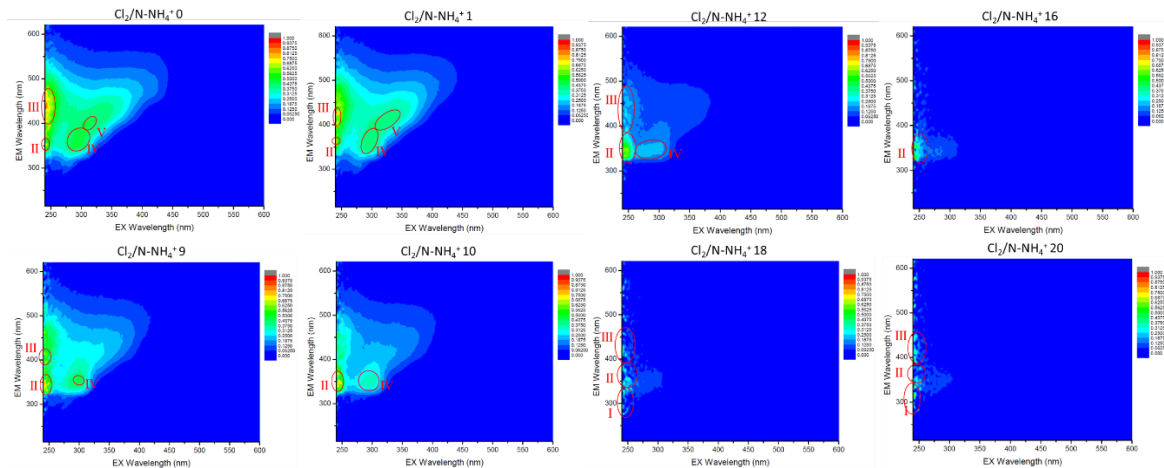


Figura 5 - EEM de amostras de água não clorada ($\text{Cl}_2/\text{N-NH}_4^+$ 0) e de amostras cloradas antes e depois do ponto crítico ($\text{Cl}_2/\text{N-NH}_4^+$ 1, $\text{Cl}_2/\text{N-NH}_4^+$ 9, $\text{Cl}_2/\text{N-NH}_4^+$ 10, $\text{Cl}_2/\text{N-NH}_4^+$ 12, $\text{Cl}_2/\text{N-NH}_4^+$ 16, $\text{Cl}_2/\text{N-NH}_4^+$ 18, $\text{Cl}_2/\text{N-NH}_4^+$ 20) após 24 h de tempo de contacto

A presença de compostos orgânicos como proteínas aromáticas, ácidos húmicos (ácidos fulvicos ou ácidos húmicos) e ácidos hidrofóbicos, substâncias de menor peso molecular semelhantes a aminoácidos triptofano e tirosina ou a compostos resultantes da degradação microbiana (SMP) foi avaliada nas diferentes amostras. Todos estes compostos, à excepção das proteínas aromáticas ricas em tirosina (região I), foram detetados na amostra de água residual tratada. Com a adição de cloro observou-se uma diminuição dos compostos acima mencionados. Os ácidos orgânicos semelhantes aos ácidos húmicos e os ácidos orgânicos hidrofóbicos desapareceram ou diminuíram acentuadamente na amostra clorada como $\text{Cl}_2/\text{N-NH}_4^+$ 9; o sinal dos ácidos fulvicos diminuiu acentuadamente a partir da dose $\text{Cl}_2/\text{N-NH}_4^+$ 10; e na cloração ao ponto crítico a ($\text{Cl}_2/\text{N-NH}_4^+$ de 12) detetaram-se apenas proteínas aromáticas contendo triptofano (região II) e outros compostos semelhantes aos aminoácidos e a produtos resultantes da metabolização microbiana (região IV), o sinal dos ácidos fulvicos, por seu lado, foi residual. A partir desse ponto os sinais de fluorescência diminuíram acentuadamente tornando-se praticamente nulos. Os sinais de fluorescência detetados nas amostras submetidas a dosagens mais elevadas ($\text{Cl}_2/\text{N-NH}_4^+$ de 18 e 20) foram considerados residuais e atribuídos ao ruído do equipamento, pelo que nessas condições a água não terá matéria orgânica fluorescente. Numa análise quantitativa (Figura 6) pode-se dizer que as substâncias semelhantes a ácidos fulvicos e os ácidos hidrofóbicos (região III) eram predominantes na amostra não clorada e nas amostras com baixo teor de cloro ($\text{Cl}_2/\text{N-NH}_4^+$ de 1 e 2), seguidas pelos compostos semelhantes a as proteínas aromáticas contendo triptofano (região II), pelos compostos semelhantes a ácidos húmicos e ácidos hidrofóbicos (região V) e por fim pelos compostos semelhantes a SMP (região IV). Nas amostras com doses de cloração mais elevadas ($\text{Cl}_2/\text{N-NH}_4^+$ de 9 e 10) essa ordem inverte-se, passando os compostos da região II a estarem em quantidades ligeiramente superiores aos da região (III), seguidos dos compostos da região IV e por fim os da região V. No ponto crítico de cloração ($\text{Cl}_2/\text{N-NH}_4^+$ 12), a fluorescência das proteínas aromáticas contendo triptofano representava o dobro do sinal dos restantes compostos.

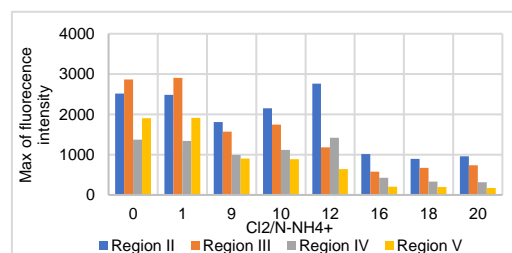


Figura 6 - Variação do teor de matéria orgânica fluorescente (OM) para amostras de água não clorada e clorada, com tempo de contacto de 24h

3.3 Formação de trihalometanos nos testes de cloragem do ponto crítico

As espécies THM (clorofórmio CHCl_3 , bromoformio CHBr_3 , diclorobrometano CHBrCl_2 , dibromoclorometano CHBr_2Cl) foram determinadas, ao fim de 2 horas e 24 horas de contacto, em algumas do ensaio 2. O clorofórmio foi o THM predominante e a sua concentração aumentou com o aumentada dose de , atingindo um valor máximo depois do ponto crítico de cloragem (Figura 7). O clorofórmio foi detectado antes do ponto crítico da cloragem, embora não se esperasse que estes fossem as espécies predominantes de subprodutos de desinfecção nesta fase, onde o cloro estava presente como cloraminas. O diclorobromometano foi detectado após o ponto crítico, embora em concentrações inferiores às do clorofórmio, e não se registou qualquer aumento com o aumento da adição de cloro, provavelmente por limitação de bromo. O tempo de contacto promoveu um aumento na concentração de THM para a mesma dosagem de cloro. Na dosagem correspondente a $\text{Cl}_2/\text{N-NH}_4^+$ 20, a produção de clorofórmio às 24 horas de tempo de contacto foi duas vezes superior à observada às 2 horas. Resultados semelhantes foram encontrados por Yang et al. (2005) que refere a ocorrência de THM antes do ponto crítico e uma aumento na produção de THM com aumento da dosagem de cloro, mais acentuado após o ponto crítico de cloragem

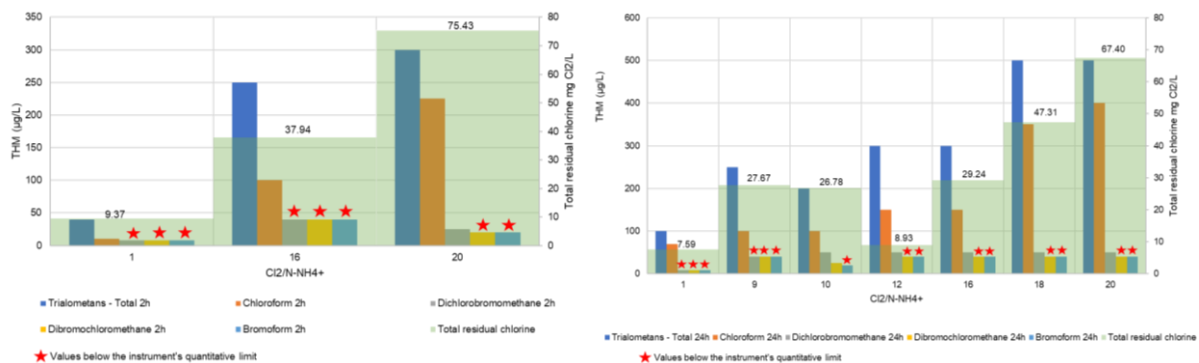


Figura 7 - Conteúdo de trihalometanos de amostras de água clorada, após um tempo de contacto de 2 horas e de 24 horas

Foram encontradas correlações promissoras entre as razões de absorvância a diferentes comprimentos de onda e a dose de cloro aplicada ou o teor de THM nas amostras analisadas. As tendências lineares ou exponenciais observadas, entre A_{340}/A_{254} , A_{300}/A_{400} , A_{254}/A_{365} , ou A_{254}/A_{466} e a dose de cloro mostram uma diminuição dos compostos húmicos e aromáticos, precursores principais de THM, ao mesmo tempo que à medida que os THM na água aumentam. Algumas dessas correlações diferem caso se esteja abaixo ou acima do ponto crítico de cloragem, como explicado na Figura 8.

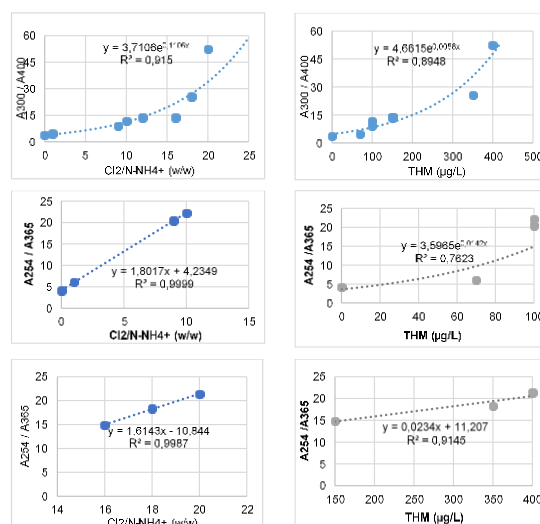


Figura 8 – Exemplos de correlações entre as razões de absorvância e $\text{Cl}_2/\text{N-NH}_4$ (a) ou concentração de THM (b), antes e depois do ponto crítico de cloragem

3.4 Testes de decaimento do cloro

Os testes de decaimento do cloro mostraram um decaimento mais rápido nas primeiras duas horas seguindo-se uma fase de decaimento mais lento até 24 ou 96 hora, altura em que a concentração de cloro pareceu ter estabilizado, para todas as espécies de cloro (Figura 9). A fase mais rápida do decaimento terá ocorrido devido a reacções com OM e a outra devido à decomposição da monocloramina. Em relação ao amónio, observou-se uma diminuição muito baixa, quase nula, nas primeiras cinco horas de tempo de contacto. Para um tempo de contacto de 24 horas, só foi notada uma diminuição no caso da dosagem $\text{Cl}/\text{N-NH}_4$ 0,25. Nas condições de cloragem acima do ponto crítico o perfil do decaimento do cloro foi diferente, após as primeiras 5 horas de decomposição as concentrações de cloro livre pareciam estabilizar, enquanto que se notou uma diminuição notável nos níveis

de amónio. A taxa de decaimento nas primeiras duas horas aumentou com o aumento das doses de cloro, enquanto que no tempo de contacto mais elevado foi muito inferior e não mostrou qualquer aumento apreciável para doses mais elevadas de cloro.

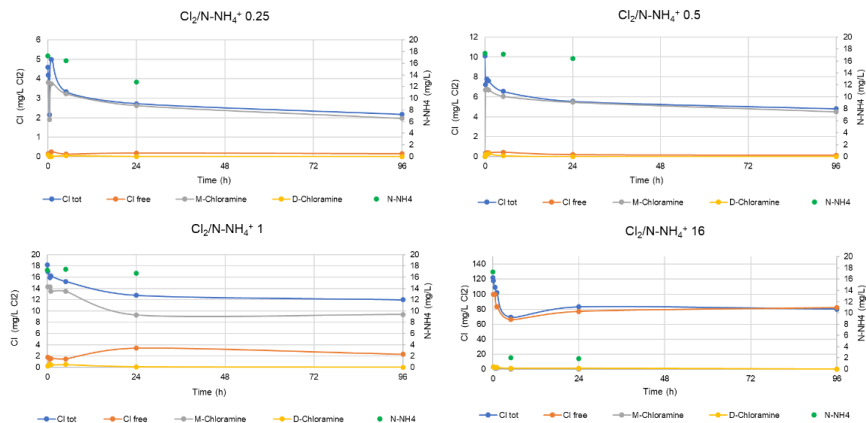


Figura 9 - Decaimento das espécies de cloro residual durante 96h em diferentes condições de cloragem

4 Conclusões

A concentração de amónio das águas residuais influenciou tanto os máximos de cloro residuais combinados como a curva de cloração do ponto de ruptura. O perfil da curva de cloragem ao ponto crítico variou com o tempo de contacto para águas residuais com baixos níveis de amónio, enquanto que para águas residuais com amónio mais elevado, esta variação não foi perceptível. A carência de cloro antes e depois do ponto de ruptura diferiram em ambas as amostras, e a diferença registada foi mais acentuada na água residual com maior concentração de amónio, provavelmente devido à diferente oxidabilidade da OM em cada amostra. Pelo que, a demanda de cloro não depende apenas da concentração de matéria orgânica, mas também da sua natureza.

Os espectros de absorvância podem fornecer informação útil para a deteção de possíveis subprodutos da oxidação com cloro, mas por si só não são suficientes para os identificar e quantificar. A espectroscopia de fluorescência permitiu identificar parte da OM nas amostras de água residual e acompanhar a sua degradação durante a cloragem. Apesar de não se ter detetado os subprodutos da oxidação, esta técnica poderá ser útil na previsão do potencial de formação desses compostos na água pois permite monitorizar os seus precursores.

O clorofórmio foi a espécie THM predominante em todas as amostras cloradas e a sua concentração aumentou com o aumento da dose de cloro, atingindo valores assinaláveis depois do ponto crítico de cloragem. O clorofórmio também foi detectado para concentrações de cloro abaixo do ponto crítico, ou sejana presença de cloraminas e não de cloro livre. Independentemente da dose de cloro utilizada, observou-se um aumento na concentração de THM com o tempo de contacto. São, no entanto, necessários mais ensaios para confirmar estas observações.

Foram encontradas boas correlações entre as razões A340/A254, A300/A400, A254/A365, A254/A436 e a dose de cloro aplicada ou os THM formados. Os perfis obtidos mostram que o aumento de THMs foi acompanhado pelo consumo de matéria orgânica com características húmicas ou aromáticas. Pelo que a análise destas razões de absorvância poderá ser potencialmente usada como indicação da formação de THM.

O decaimento do cloro residual ocorreu em duas fases distintas, nas primeiras duas horas o decaimento foi mais rápido tendo sido atribuído à reação com matéria orgânica acilmente oxidável, e a partir daí o decaimento foi mais lento até às 24 ou 96 horas, onde a concentração de cloro parecia ter estabilizado, atribuído à reação com matéria orgânica menos oxidável e à decomposição da monocloramina.

A desinfecção com cloro é muito utilizada, mas quando utilizada como desinfecção primária ou secundária deverá ser considerada a realização de uma análise de risco/benefício, tendo em conta os subprodutos formados. Do mesmo modo, deveriam ser efetuados mais estudos para avaliar a formação de subprodutos (THM e outros) com baixas concentrações de cloro, a fim avaliar a segurança da água tratada para reutilização

Bibliografia

- [1] Lazarova, Valentina & Savoye, P. & Janex, M.L. & Blatchley III, Ernest & Pommepuy, M.. (1999). Advanced Wastewater Disinfection Technologies: State of the Art and Perspectives. Water Science and Technology. 40. 203–213.
- [2] Metcalf & Eddy, Inc. (2003). Wastewater engineering : treatment and reuse. Boston :McGraw-Hill.
- [3] «Collivignarelli, Abbà, Benigna, Sorlini, Torretta. (2017). Overview of the Main Disinfection Processes for Wastewater and Drinking Water Treatment Plants. Sustainability.».

- [4] «Fair G.M., Morris J.C., Shih L.C., Weil I, Burden R. P.; The Behavior of Chlorine as a Water Disinfectant; Journal (American Water Works Association) , October 1948, Vol. 40, No. 10 (October 1948), pp. 1051-1061».
- [5] Khawaga R., Abouleish M., Jabbar N. A., Al-Asheh S., (2021) Chlorination breakpoint with nitrite in wastewater treatment: A full factorial design experiments, Journal of Environmental Chemical Engineering, Volume 9, Issue 1..
- [6] D.L. Russell, Practical wastewater treatment, John Wiley & Sons, 2006.
- [7] Figueiredo D. M., Modelling chlorine decay in drinking water supply systems, (2014), Instituto Superior Técnico, Lisbon, Portugal.
- [8] Charrois JW, Hrudey SE. Breakpoint chlorination and free-chlorine contact time: implications for drinking water N-nitrosodimethylamine concentrations. Water Res. 2007 Feb;41(3):674-82..
- [9] Brown D.C., Bridgeman J., West J.R. (2011). Predicting chlorine decay and THM formation in water supply systems. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 10, 79-99..
- [10] Ates N, Kaplan SS, Sahinkaya E, Kitis M, Dilek FB, Yetis U (2007) Occurrence of disinfection by-products in low DOC surface waters in Turkey. J Hazard Mater 142(1-2): 526-534.
- [11] Yang, X., Shang, C., & Huang, J. (2005). DPB formation in breakpoint chlorination of wastewater. Water research, 39 19, 4755-4767 ..
- [12] Chen W., Yu H.Q. (2020). Advances in the characterization and monitoring of natural organic matter using spectroscopic approaches.
- [13] Altmann, J. , Massa, L. , Sperlich, A. , Gnirss, R. , Jekel, M. , 2016. UV254 absorbance as real-time monitoring and control parameter for micropollutant removal in advanced wastewater treatment with powdered activated carbon. Water Res. 94, 240-245.
- [14] Carstea, E.M. , Popa, C.L. , Baker, A. , Bridgeman, J. , 2019. In situ fluorescence measurements of dissolved organic matter: A review. Sci. Total Environ. 699, 134361 ..
- [15] C. M. d. L. D. M. d. E. V. A. e. E. D. d. A. e. E. L. d. B. e. Á. PERDIGÃO M., *RELATÓRIO ANUAL DO CONTROLO DO FUNCIONAMENTO 2017 - ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS ALCÂNTARA, BEIROLAS E CHELAS*, 2018.
- [16] APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed.; Water Research: Washington, DC, USA; 1998, pp. 1495-1496; Volume 16..
- [17] CEN (European Committee for Standardization). EN 1484 Water Analysis—Guidelines for the Determination of Total Organic Carbon (TOC) and Dissolved Organic Carbon (DOC) Analyse; CEN: Brussels, Belgium, 1997; p. 11..
- [18] Powell, J.C.; Hallam, N.B.; West, J.R.; Forster, C.F.; Simms, J. Factors which control bulk chlorine decay rates. Water Res. 2000, 34, 117-126.
- [19] Costa J., Mesquita E., Ferreira F., Rosa M.J., Viegas R.M.C., 2021. "Identification and Modelling of Chlorine Decay Mechanisms in Reclaimed Water Containing Ammonia" Sustainability 13, no. 24.
- [20] «Saunier, Bernard & Selleck, Robert. (1979). The Kinetics of Breakpoint Chlorination in Continuous Flow Systems. Journal American Water Works Association - J AMER WATER WORK ASSN. 71. 164-172.».
- [21] Swietlik J, Sikorska E. Application of fluorescence spectroscopy in the studies of natural organic matter fractions reactivity with chlorine dioxide and ozone. Water Res. 2004 Oct.
- [22] Chowdhury S, Champagne P, McLellan PJ. Models for predicting disinfection byproduct (DBP) formation in drinking waters: a chronological review. Sci Total Environ. 2009 Jul 1;407(14):4189-206.
- [23] Korshin GV, Benjamin MM, Chang HS, Gallard H. Examination of NOM chlorination reactions by conventional and stop-flow differential absorbance spectroscopy. Environ Sci Technol. 2007 Apr 15.
- [24] Penghui Li & Jin Hur (2017) Utilization of UV-Vis spectroscopy and related data analyses for dissolved organic matter (DOM) studies: A review, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 47:3, 131-154.,
- [25] Teksoy A, Alkan U, Baskaya HS (2008) Influence of the treatment process combinations on the formation of THM species in water. Sep Purif Technol 61:447-454.
- [26] Liang L, Singer PC (2003) Factors influencing the formation and relative distribution of haloacetic acids and trihalomethanes in drinking water. Environ Sci Technol 37:2920-2928.
- [27] Valencia, S. , Marín, J.M. , Restrepo, G. , Frimmel, F.H. , 2013. Application of excitation-emission fluorescence matrices and UV/Vis absorption to monitoring the photocatalytic degradation of commercial humic acid. Sci. Total Environ. 442, 207-214.
- [28] Chen, W., Westerhoff, P., Leenheer, J. A., & Booksh, K. (2003). Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. Environmental science & technology, 37(24), 5701-5710..
- [29] Carstea, E.M. , Bridgeman, J. , Baker, A. , Reynolds, D.M. , 2016. Fluorescence spectroscopy for wastewater monitoring: A review. Water Res. 95, 205-219 ..
- [30] [Online]. Available: <https://www.lisboa.pt/atualidade/noticias/detalhe/parque-das-nacoes-vai-usar-agua-reutilizada-para-rega>.
- [31] [Online]. Available: <https://realtechwater.com/blog-post/specific-ultraviolet-absorbance-suva-and-uv254/>.
- [32] [Online]. Available: <https://unric.org/>.

- [33] A. Rebelo, M. Quadrado, A. Franco, N. Lacasta, P. Machado, Water reuse in Portugal: New legislation trends to support the definition of water quality standards based on risk characterization, *Water Cycle*, Volume 1, 2020.
- [34] Acea Elabiori SpA , LG 023A – (Allegato 1) - Ed. 2 - Rev. 1 Nota Tecnica allegata alla Linea Guida LG023 “Standard e requisiti minimi Ingegneria Sanitaria e Ambientale” – Criteri di dimensionamento.
- [35] Altmann J, Massa L, Sperlich A, Gnirss R, Jekel M. UV254 absorbance as real-time monitoring and control parameter for micropollutant removal in advanced wastewater treatment with powdered activated carbon. *Water Res.* 2016 May 1.
- [36] Aqualog® Software 3.6 User's Guide rev. B (5 Jun 2018).