ESTUDO DE TECNOLOGIAS DE OBTENÇÃO DE DIÓXIDO DE CLORO PARA APLICAÇÃO PRÁTICA NO TRATAMENTO DE ÁGUA

Luiz Henrique Parolin Massuchetto[(1)]
Engenheiro Químico pela Universidade Metodista de Piracicaba (UNIMEP). Mestre em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Atualmente é Especialista de Desenvolvimento e Aplicação na Sabará Químicos e Ingredientes.
Éder Lopes Pereira do Prado[(2)]
Engenheiro de Produção pela Universidade Cruzeiro do Sul do Estado de São Paulo. Tecnólogo em Biocombustíveis pela Faculdade de Tecnologia do Estado de São Paulo (FATEC). Atualmente é Consultor Técnico Comercial na Sabará Químicos e Ingredientes.
Daniel D'Angelo[(3)]
Cursando Engenharia de Produção pela Universidade Cruzeiro do Sul do Estado de São Paulo. Tecnólogo em Biocombustíveis pela Faculdade de Tecnologia do Estado de São Paulo (FATEC). Atualmente é Consultor Comercial Técnico Sênior na Sabará Químicos e Ingredientes.

Endereço[(1)]**:** Avenida Juscelino Kubitschek de Oliveira - nº 878 - Distrito Industrial - Santa Bárbara d'Oeste, São Paulo – CEP: 13.457-190 - Brasil - Cel: +55 (11) 98906-1208 - e-mail: luiz.massuchetto@gruposabara.com.

RESUMO

A qualidade da água disponível para tratamento está se tornando pior ao longo do tempo, exigindo tecnologias e processos melhores para atendimento das legislações de potabilidade. O desenvolvimento de tecnologias de obtenção do dióxido de cloro permitiu que este oxidante aumentasse sua participação no saneamento em comparação aos oxidantes clorados, que apresentam no pré-tratamento baixa eficiência e promovem a formação de substâncias nocivas à saúde. O objetivo do trabalho foi avaliar a eficácia da aplicação do dióxido de cloro no tratamento de água, utilizando 3 tecnologias de obtenção sendo: gerador de dióxido de cloro, dióxido de cloro em pó e dióxido de cloro em solução estabilizada. O trabalho foi desenvolvido por meio de 5 estudos de casos de estações de tratamento de água (ETA) que apresentavam problemas de atendimento à legislação de potabilidade e limitações operacionais. A aplicação do dióxido de cloro demonstrou-se eficaz na redução de formação de subprodutos organoclorados, na remoção de cerca de 96% de ferro e manganês, como também permitiu melhora nas condições operacionais das ETA's reduzindo o consumo de produtos químicos e aumentando a produtividade. As tecnologias de dióxido de cloro estudadas permitem maior flexibilidade ao mercado de saneamento, com baixa complexidade e ampla autonomia.

PALAVRAS-CHAVE: Dióxido de cloro; Trihalometano; Ácido Haloacético.

INTRODUÇÃO

A água tratada é um elemento essencial para a vida humana, desempenhando um papel fundamental na saúde, na higiene e no desenvolvimento social e econômico. O acesso à água potável segura é um direito humano fundamental, reconhecido pela Organização das Nações Unidas (ONU) em 2010. O saneamento básico, composto por serviços de abastecimento de água potável, coleta e tratamento de esgoto, é fundamental para as comunidades sendo que a falta de acesso a serviços adequados pode acarretar diversos problemas de saúde pública. Segundo a ONU, em 2021, no mundo, cerca de 3,6 bilhões de pessoas não possuíam acesso ao saneamento básico seguro (ONU, 2022). No Brasil, em 2023, cerca de 30 milhões de pessoas não tem acesso a água tratada (15% da população) enquanto 74 milhões de pessoas não contam com serviço de coleta de esgoto (36% da população) (SENADO NOTÍCIAS, 2023).

Com a aprovação da lei 14.026 de 2020 "Novo Marco Legal do Saneamento Básico" (BRASIL, 2020) e o estabelecimento de metas que garantam o atendimento de 99% da população com água potável e de 90% dela com coleta e tratamento de esgoto até 2033, tornou-se ainda mais importante a garantia de qualidade e alta eficiência dos processos de tratamento de água e esgoto para que seja possível atender toda a população. Além disso, dentre os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), o objetivo 6 trata justamente da garantia de disponibilidade e manejo sustentável da água e saneamento para todos. Para assegurar o melhor atendimento a estes requisitos, torna-

se necessário o uso de processos e produtos de alta tecnologia e que sejam acessíveis ao mercado de saneamento e que permitam tornar o tratamento de água ainda mais eficiente, assegurando ganhos de produtividade e qualidade final.

A qualidade da água disponível para captação no Brasil vem sofrendo alterações significativas ao longo dos anos devido à fatores como poluição, desmatamento e mudanças climáticas. O monitoramento realizado pela Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA) indicou que, na consolidação de dados de 2021, a qualidade da água superficial e subterrânea vem se deteriorando nos últimos anos (ANA, 2021), sendo as regiões sudeste, nordeste e centro-oeste as mais afetadas. Com a alteração da qualidade da água disponível para captação, as metodologias tradicionais e amplamente empregadas de tratamento vem encontrando barreiras em disponibilizar água dentro dos parâmetros de potabilidade conforme a portaria do Ministério da Saúde, nº 888, de 2021 (BRASIL, 2021). Comumente, os processos de tratamento empregam cloro livre (seja pelo uso de hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio, dicloroisocinaurato de sódio, ácido tricloroisocianurico) na pré-oxidação da matéria orgânica (MO) presente na água bruta e verificam a formação de substâncias organocloradas como os Trihalometanos (THM) e Ácidos Haloacéticos (AHA) que apresentam elevado potencial nocivo à saúde humana a longo prazo (XUE *et al.*, 2017).

As alterações de qualidade da água disponível para tratamento associados a fatores como o aumento da demanda de água pela população, infraestrutura de estações de tratamento e orçamento disponível sobrecarregados, produtos químicos limitados, tecnologias disponíveis ultrapassadas, exigem que o mercado de saneamento busque produtos químicos de alta qualidade e eficácia.

Dentre os produtos químicos disponíveis, o uso do dióxido de cloro vem aumentando sua participação no mercado de saneamento brasileiro, por apresentar resultados mais eficazes do que os compostos clorados, amplamente utilizados atualmente, além de apresentar a vantagem de não formar subprodutos nocivos.

O dióxido de cloro é um poderoso oxidante e biocida que se apresenta na forma de um gás a temperatura ambiente, com coloração amarelo-esverdeada, odor pungente característico. Quando comparado ao cloro, o dióxido de cloro tem capacidade oxidante 2,5 vezes superior (MASSCHELEIN e RICE, 1979). O dióxido de cloro apresenta o benefício de não formar substâncias tóxicas e carcinogênicas como os THM e HAA ao oxidar a matéria orgânica (AIETA e BERG, 1986; MEYERS, 2002; XU *et al.*, 2022), fator decisivo na escolha deste oxidante para o tratamento de água e aplicações alimentares. LI *et al.* (2022) realizaram uma investigação detalhada sobre as formas de interação entre dióxido de cloro na pré-oxidação. O estudo foi conduzido com o intuito de entender as mudanças da matéria orgânica em nível molecular ao interagir com o dióxido de cloro. Os resultados evidenciaram que o dióxido de cloro permitiu uma redução significativa na formação de produtos organoclorados, além disso, notaram que a matéria orgânica tratada com dióxido de cloro apresentava menor suscetibilidade a sofrer ataque do cloro do que em relação a matéria orgânica bruta.

O dióxido de cloro atua contra uma grande diversidade de microrganismos como, bactérias, vírus, protozoários e cistos, com elevada capacidade de inativação em um curto espaço de tempo, que pode ser de 10 a 1000 vezes mais eficiente do que o cloro ativo para alguns microorganismos, garantindo assim, a segurança da água para consumo (PERCIVAL, 2014). Remove ferro, manganês e outros compostos inorgânicos que causam turbidez (PIZZI, 2010; GAN *et al.*, 2020), odor e gosto desagradáveis na água (SRINIVASAN, 2011). Mantém sua capacidade desinfetante em diferentes faixas de pH, ao contrário do cloro, que perde eficiência com alterações de pH (EPA, 1999). Combate a formação de biofilmes nas tubulações e reservatórios, prevenindo a proliferação de microrganismos e a deterioração da qualidade da água (PRATAS, 2014).

As aplicações do dióxido de cloro, não se restringem apenas ao tratamento de água potável, ele também pode ser amplamente empregado em estações de tratamento de efluente (ETE) para a desinfecção final tendo uma excelente eficiência na remoção de coliformes termotolerantes (SPELLMAN, 2009; METCALF e EDDY, 2016).

Além da eficácia química e microbiológica, do ponto de vista de processos, o dióxido de cloro atua em sinergia com os demais produtos químicos utilizados no tratamento de água, permitindo redução no consumo de alguns deles, como coagulante e oxidante, que acarretarão uma redução significativa no custo do tratamento. Também permite melhorar as condições operacionais do processo, como aumento das carreiras de filtração exigindo menor interação humana para limpeza dos filtros e maior controle de impurezas e biofilme nas tubulações e reservatórios que poderá diminuir o consumo de energia.

O gás dióxido de cloro não pode ser comprimido ou liquefeito visto que ao atingir uma concentração de 10% v/v no ar pode se tornar explosivo (JIN *et al*, 2008), porém como o gás apresenta elevada solubilidade em água, sua principal forma de utilização é por meio de soluções aquosas. Devido às características de estabilidade do dióxido de cloro durante o armazenamento, normalmente a geração é feita no momento da aplicação. As tecnologias utilizadas para geração do dióxido de cloro são por meio de geradores que são instalados *in loco* e realizam a reação entre os insumos no momento da aplicação (MASSCHELEIN, 1992; TWORT, 2000). No entanto, alguns equipamentos e rotas reacionais disponíveis no mercado podem apresentar baixa eficiência de geração de dióxido de cloro e elevados custos operacionais e de manutenção. Além disso, muitas vezes, devido às dimensões e complexidade dos geradores, para algumas aplicações que demandam uma pequena quantidade de dióxido de cloro, como por exemplo para tratamento de água de poços, o custo-benefício do equipamento torna-se inviável.

Desta forma, o dióxido de cloro possui um elevado potencial de ganho técnico, econômico e ambiental na substituição de compostos clorados a base de cloro livre, na aplicação da pré-oxidação da água bruta como na desinfecção de efluentes. O desafio do mercado de aplicação do dióxido de cloro para o setor de saneamento está em: desenvolver tecnologias que apresentem uma elevada eficiência reacional para obtenção do dióxido de cloro empregando insumos com baixo risco agregado; elaborar produtos que permitam flexibilidade de aplicação para o consumidor final; conscientização quanto ao uso do produto e formas de aplicação para explorar a eficiência do dióxido de cloro; garantir a adequação às demandas de dióxido de cloro para cada tipo de tratamento; facilitar o transporte dos insumos e preparo dele.

OBJETIVO

O objetivo principal do presente trabalho foi o de avaliar a eficácia da aplicação do dióxido de cloro para o tratamento de água superficial, por meio de 05 estudos de casos efetuados em ETA's distintas e utilizando diferentes tecnologias de obtenção do dióxido de cloro como: gerador de dióxido de cloro, dióxido de cloro em pó e dióxido de cloro em solução estabilizada. O objetivo complementar será analisar os benefícios operacionais da aplicação e adaptabilidade de cada uma das tecnologias empregadas nos diferentes sistemas de tratamento estudados.

METODOLOGIA UTILIZADA

DEFINIÇÃO DOS ESTUDOS DE CASO

As avaliações do presente trabalho foram divididas em 05 estudos de casos em que o dióxido de cloro foi aplicado em campo em diferentes ETA's e cada qual apresentavam dificuldades distintas no tratamento de água. O nome das empresas em que foram realizados tais testes não serão divulgados, por sigilo, sendo que cada uma será identificada no trabalho de acordo com um código do estudo de caso.

Cada estudo de caso recebeu a aplicação do dióxido de cloro proveniente de 3 tecnologias diferentes, sendo: Gerador de dióxido de cloro a partir do clorito de sódio e ácido clorídrico, dióxido de cloro em pó e dióxido de cloro em solução estabilizada. As tecnologias foram selecionadas para cada localidade de acordo com as características operacionais de cada sistema de tratamento, sendo levado em consideração principalmente a demanda de dióxido de cloro como também a vazão de tratamento de água das ETA's. Cada uma das tecnologias de obtenção do dióxido de cloro empregadas nos estudos, serão descritas com mais detalhes na seção abaixo.

Como em cada localidade estudada a água apresentava características físico-químicas complemente diferentes, foi necessário realizar uma avaliação laboratorial prévia, por meio de testes de jarro, para determinar a demanda do dióxido de cloro necessária. Para tanto, preparou-se inicialmente uma solução estoque de dióxido de cloro com aproximadamente 2000 mg/L. Em seguida, efetuou-se a superdosagem de dióxido de cloro no jarro de teste com água bruta, de acordo com a características da água de cada localidade, mantendo-os em contato durante tempo suficiente para que a concentração de dióxido de cloro residual se estabilizasse na solução. A concentração residual de dióxido de cloro foi monitorada a intervalos de 2 minutos utilizando-se um analisador portátil cronoamperométrico (Kemio Disinfection, Fabricante Palintest). O método cronoamperométrico é um dos métodos mais indicados para avaliação de dióxido de cloro apresentando maior precisão e exatidão dos resultados do que quando comparados aos métodos espectrofotométricos normalmente empregados, como por exemplo os métodos com DPD (N,N-dietil-p-fenilenodiamina) ou com verde de Lissamina B (TZANAVARAS *et al.*, 2007; AMMAR *et al.* 2015).

Cada estudo de caso demandou uma avaliação de parâmetros físico-químicos de qualidade de água, sendo:

- Concentração de trihalometanos;
- Concentração de ácidos haloacéticos;
- Concentração de ferro e manganês;

As amostras para análise dos parâmetros citados acima foram coletadas tanto da água bruta como da água tratada, com a finalidade de avaliar a variação de tais parâmetros antes e após a aplicação do dióxido de cloro. Todas as amostras foram analisadas por laboratório acreditado terceirizado.

Além de parâmetros físico-químicos, em algumas avaliações, foram monitorados também parâmetros de processo como o consumo de químicos adjacentes empregados no tratamento e o tempo de carreira de filtração.

ESTUDO DE CASO 01

O processo avaliado no Estudo de Caso 01 trata-se de uma ETA tradicional, contando com uma calha de recebimento de água bruta, onde é aplicado o pré-oxidante, floculador (coagulante utilizado é o policloreto de alumínio – PAC), decantador e sistema de filtração rápida com fluxo descendente de leito duplo. A água bruta é captada de uma barragem que contém um alto teor de matéria orgânica dissolvida (MOD) e chega a ETA a uma vazão de 12 L/s. O principal problema enfrentado na ETA foram os resultados de THM acima do valor máximo permitido (VMP) devido a utilização de hipoclorito de sódio e cálcio como pré-oxidante e para cloração final da água.

Devido a dimensão da ETA e vazão de água tratada a tecnologia de geração de dióxido de cloro escolhida foi via dióxido de cloro em pó, aplicando-se os kits para o preparo de 2.000 litros de solução a cada batelada. Para realização dos testes comparativos entre a eficácia do dióxido de cloro com os oxidantes já utilizados, definiu-se que a aplicação do mesmo seria feita apenas para a pré-oxidação da matéria orgânica na calha de entrada de água bruta. A ETA conta com um sistema de inter-cloração na entrada dos filtros que foi mantido dosando hipoclorito de sódio durante todo o teste com o dióxido de cloro.

Para efeito comparativo, monitorou-se a concentração de THM na saída da ETA e a dosagem de hipoclorito de sódio durante 1 mês utilizando hipoclorito de sódio como pré-oxidante e para pós-cloração, em seguida, durante a aplicação do dióxido de cloro como pré-oxidante monitorou-se os mesmos parâmetros (THM e dosagem de dióxido de cloro) durante 2 meses.

ESTUDO DE CASO 02

No Estudo de Caso 02, o dióxido de cloro foi testado simultaneamente em uma ETA piloto com capacidade de tratamento de 1m³/h e paralelamente em uma ETA convencional com capacidade de 1.400 L/s. A ETA em questão capta água bruta de um rio e aplica o cloro liquefeito como pré-oxidante e pós-cloração. Devido ao alto de teor de matéria orgânica presente na água bruta, as concentrações de THM e AHA apresentavam picos acima dos VMP indicados na portaria do Ministério da Saúde, nº 888, de 2021 (BRASIL, 2021).

Por conta da elevada capacidade de tratamento da ETA, a tecnologia de obtenção do dióxido de cloro escolhida para realização dos testes foi por meio do gerador de dióxido de cloro operando com os insumos clorito de sódio e ácido clorídrico. O dióxido de cloro foi aplicado como um pré-oxidante na água bruta com uma dosagem de 0,6 mg/L (dosagem determinada por meio de *jar-test*), enquanto o cloro liquefeito foi mantido na pós-cloração para garantir o residual de cloro livre na rede de abastecimento. As avaliações foram efetuadas ao longo de 5 dias na ETA piloto e durante 3 dias na ETA convencional. Os parâmetros monitorados foram as concentrações de THM e AHA na água tratada das ETA's.

ESTUDO DE CASO 03

No Estudo de Caso 03, a ETA avaliada recebia água captada de um rio com elevados teores de ferro e manganês, que em algumas situações alcançavam valores de 6 mg/L e 2 mg/L, respectivamente. A vazão de água tratada na ETA sofre oscilações de 220 a 350 L/s ao longo do dia, devido ao consumo e capacidade de estocagem. O sistema de tratamento apresenta uma configuração convencional, contando com calha de recebimento, floculador, decantador e filtros descendentes. Antes dos testes, utilizava-se hipoclorito de sódio tanto na pré-oxidação da água

bruta como na desinfecção final. A utilização do hipoclorito de sódio como pré-oxidante estava se mostrando ineficiente na remoção de ferro e manganês dissolvidos ao final do processo.

O dióxido de cloro obtido via gerador foi proposto com a finalidade de auxiliar na oxidação de ferro e manganês dissolvidos da água bruta de uma forma mais eficiente do que o hipoclorito de sódio e na redução de consumo de químicos. Durante os testes, o dióxido de cloro foi dosado apenas como pré-oxidante na calha de recebimento de água bruta enquanto o hipoclorito de sódio foi mantido na desinfecção final. Os testes foram conduzidos ao longo de 10 dias, sendo que as principais variáveis monitoradas foram os teores de ferro e manganês na água tratada para adequação com os VMP permitidos na portaria do Ministério da Saúde, nº 888, de 2021 (BRASIL, 2021).

Vale ressaltar que mesmo que a aplicação do dióxido de cloro tenha ocorrido apenas na água bruta, a escolha de monitorar a água tratada para avaliação dos resultados se deve ao fato de que com uma oxidação mais eficiente do ferro e manganês utilizando o dióxido de cloro, tais contaminantes se transformarão em compostos pouco solúveis que serão removidos de forma efetiva pelas demais etapas de tratamento da ETA, repercutindo na redução destas impurezas abaixo do VMP na água final, o que não era observado com a aplicação do hipoclorito de sódio para pré-oxidação da água bruta.

ESTUDO DE CASO 04

O dióxido de cloro foi aplicado ao Estudo de Caso 04 com a finalidade de proporcionar melhorias nas condições operacionais e ganho de produtividade de uma ETA de filtração. A ETA em questão trata água bruta captada de uma barragem com uma vazão que pode variar de 3,5 a 6 m^3/s. Em condições normais de operação, antes dos testes, cloro gás era aplicado na água bruta para pré-oxidação da matéria orgânica e na água filtrada para desinfecção final. Dosava-se também coagulante em média 4,5 mg/L de sulfato de alumínio e 0,04 mg/L polímero aniônico para formação dos flocos e posterior filtração. Nestas condições operacionais, observou-se que os filtros operavam por cerca de 10 horas ininterruptas até requerer lavagem. Desta forma, foi proposto a utilização do dióxido de cloro como pré-oxidante com o objetivo de aumentar o tempo de carreira de filtração dos filtros e favorecer as condições operacionais do processo.

Após a execução de *jar-test*, determinou-se que a dosagem de dióxido de cloro para operação da ETA seria de 0,3 mg/L, sendo aplicado na calha *Parshall* na entrada de água bruta. Para esta aplicação, devido a vazão de água tratada, selecionou-se a tecnologia de geração de dióxido de cloro através de gerador. A utilização do dióxido de cloro foi avaliada durante 1 mês para determinar as novas condições operacionais, sendo que as variáveis de interesse para o estudo foram: dosagem de sulfato de alumínio; dosagem de polímero aniônico e número de horas da carreira de filtração.

ESTUDO DE CASO 05

A ETA avaliada no Estudo de Caso 05 apresentava limitações na capacidade de tratamento de água. O sistema de tratamento foi projetado para operar com uma vazão de 90 L/s, porém, antes dos testes com dióxido, estava operando com vazão máxima de 50 L/s devido à dificuldade em manter os padrões de qualidade da água, segundo portaria do Ministério da Saúde, nº 888, de 2021 (BRASIL, 2021), utilizando apenas hipoclorito de sódio (obtido através de gerador de hipoclorito) como pré-oxidante e na desinfecção. A água bruta é captada de uma lagoa com alta proliferação de algas e rica em matéria orgânica. O sistema de tratamento de água conta com uma ETA convencional e utiliza como coagulante o policloreto de alumínio 12%.

O dióxido de cloro foi dosado como pré-oxidante na captação de água com o objetivo de garantir um maior tempo de contato, enquanto o hipoclorito de sódio foi mantido na desinfecção final da água, para assegurar o residual de cloro livre na rede de distribuição. Neste estudo, selecionou-se a aplicação do dióxido de cloro em solução estabilizada devido as baixas vazões de tratamento. Além disso, como o dióxido de cloro seria dosado na captação, local onde não há um monitoramento constante, o uso de uma solução pronta e estabilizada se mostra uma alternativa mais adequada por requerer baixo investimento e pouca intervenção humana. A dosagem de dióxido de cloro utilizada ao longo do teste foi de 1,25 mg/L, determinada após estudo em *jar-test*. A avaliação teve duração de 5 dias consecutivos, sendo que as principais variáveis monitoradas foram as condições de operação da ETA como: capacidade nominal de tratamento de água; consumo de PAC; consumo de hipoclorito de sódio.

Em síntese, a Tabela 1 apresenta a codificação de estudos de casos avaliados que serão utilizados para discussão dos resultados, bem como informações sobre a capacidade nominal de tratamento de água, tipo de tecnologia de obtenção de dióxido de cloro empregada e qual era a dificuldade encontrada na ETA antes do início dos estudos.

Tabela 01. Relação de informações sobre os estudos de casos avaliados.

Estudo de caso	Capacidade nominal ETA (L/s)	Tecnologia de dióxido de cloro aplicada	Problema enfrentado
01	12	Dióxido de cloro em Pó	THM acima do VMP
02	1400	Gerador de dióxido de cloro	THM e AHA acima do VMP
03	220 - 350	Gerador de dióxido de cloro	Ferro e Manganês
04	3500 - 6000	Gerador de dióxido de cloro	Consumo de químicos e carreira de filtração
05	50	Dióxido de cloro estabilizado	Capacidade de tratamento e consumo de químicos

Fonte: Elaborado pelos Autores, (2024).

TECNOLOGIAS DE OBTENÇÃO DE DIÓXIDO DE CLORO EMPREGADAS

Dentre as tecnologias aplicadas neste trabalho para o mercado de dióxido de cloro destacam-se 3 principais: o gerador de dióxido de cloro, o dióxido de cloro em pó e o dióxido de cloro em solução estabilizada.

GERADORES DE DIÓXIDO DE CLORO

Os geradores utilizados nos testes foram projetados para permitir operar com taxas de geração de dióxido de cloro de 0,5 a 25 kg/h. A geração do dióxido de cloro se dá por meio da reação entre o clorito de sódio (precursor do dióxido de cloro) e o ácido clorídrico, conforme a estequiometria da Equação 01.

$$\mathbf{5\ NaClO_2 + 4\ HCl \rightarrow 4\ ClO_2 + 5\ NaCl + 2\ H_2O} \qquad \text{equação (1)}$$

Os geradores utilizados garantem uma eficiência mínima de conversão do clorito de sódio à dióxido de cloro de 95%, minimizando assim a presença de insumos não reagidos na água tratada.

DIÓXIDO DE CLORO EM PÓ

Trata-se de um produto bicomponente, em que uma das partes é composta pelo produto base para geração do dióxido de cloro, e o outro composto é responsável pela ativação da solução. As duas partes do produto devem ser utilizados em conjunto e em quantidades certas para garantir a máxima eficácia na geração de dióxido de cloro de alta qualidade. Cada insumo é fornecido em baldes com o fracionamento ideal para geração de 1000 litros de solução com 3500 ppm de dióxido de cloro em apenas 15 minutos. A utilização de um produto em pó, operacionalmente, permite maior praticidade na logística, redução espaço de armazenamento, facilidade no processo de preparo, minimização do custo com infraestrutura e mínima manipulação.

DIÓXIDO DE CLORO ESTABILIZADO

A solução estabilizada de dióxido de cloro garante maior praticidade e mínimo investimento em infraestrutura ao consumidor. A solução de dióxido de cloro estabilizado utilizada, consiste em um produto contendo cerca de 2000 mg/L de componente ativo. A solução é fornecida pronta para uso, necessitando apenas de tanque de armazenamento e bomba dosadora para aplicação, não requerendo nenhuma interação do consumidor para o preparo. O produto possui estabilidade de 45 dias, quando acondicionado corretamente.

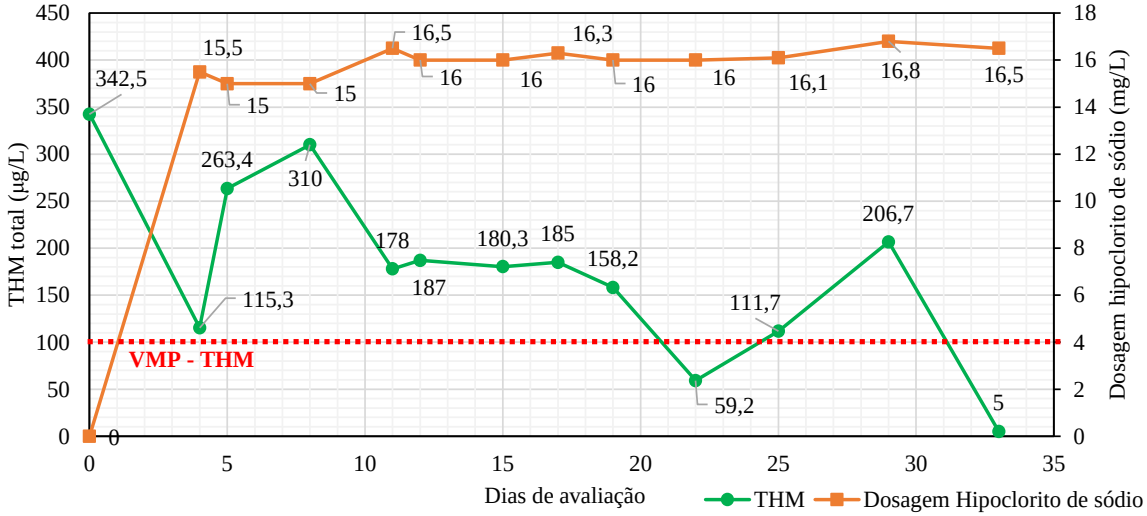
RESULTADOS OBTIDOS

Assim como descrito na metodologia, o presente trabalho consiste na avaliação de uma série de estudos de casos de diferentes estações de tratamento de água utilizando-se diferentes tecnologias a base de dióxido de cloro. Desta forma, para melhor organização, os resultados relativos a cada estudo de caso serão apresentados isoladamente.

ESTUDO DE CASO 01

As Figura 1 apresenta os resultados do monitoramento dos teores de THM total e da dosagem de hipoclorito de sódio aplicado na operação da ETA, avaliados ao longo de 1 mês antes do início do teste com dióxido de cloro.

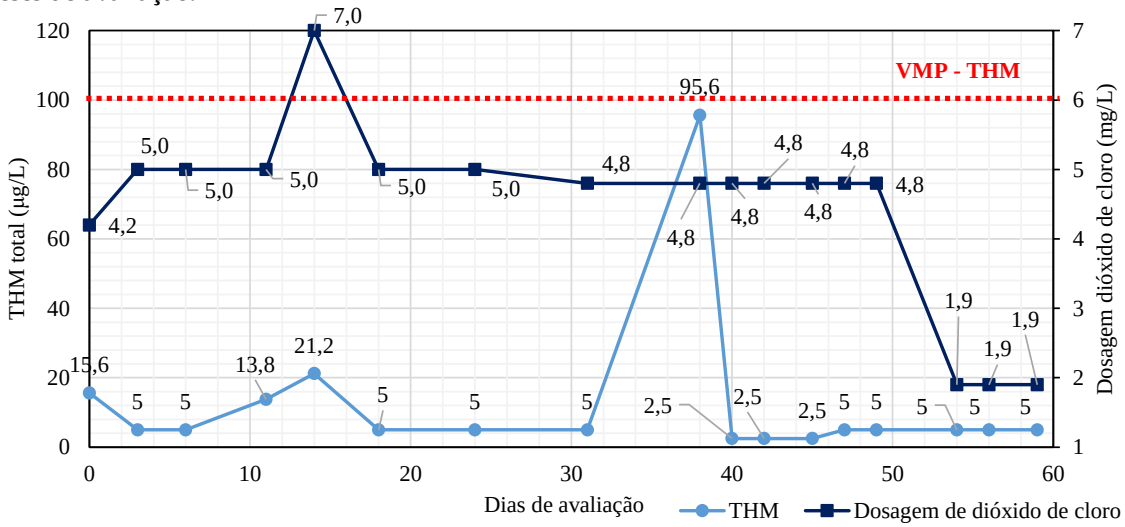
Figura 1 - Monitoramento de THM total na água tratada e dosagem de hipoclorito de sódio ao longo de 1 mês de avaliação.



Fonte: Elaborado pelos Autores, (2024).

Na Figura 2 estão contidos os resultados do monitoramento dos teores de THM total e da dosagem de dióxido de cloro aplicado na operação da ETA, avaliados ao longo de 2 meses utilizando o dióxido de cloro como pré-oxidante.

Figura 2 - Monitoramento de THM total na água tratada e dosagem de dióxido de cloro ao longo 2 meses de avaliação.

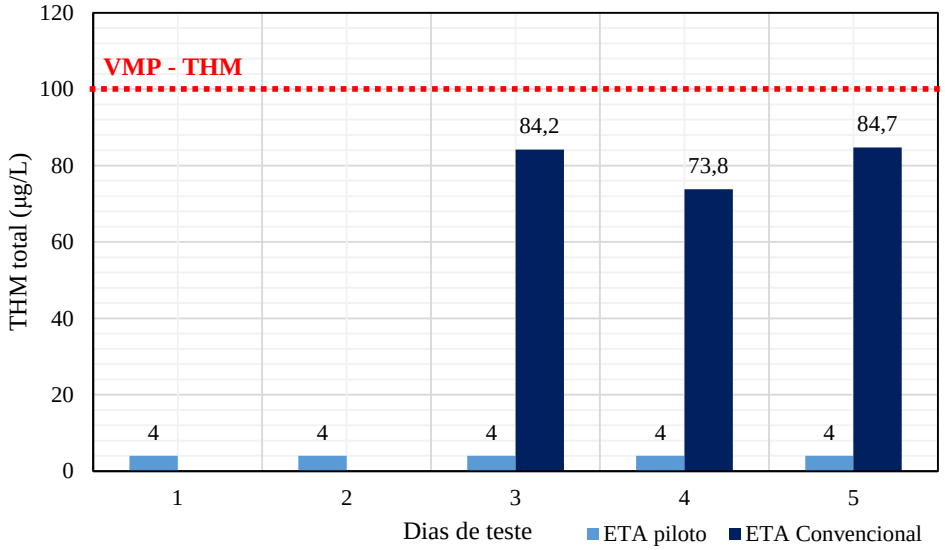


Fonte: Elaborado pelos Autores, (2024).

ESTUDO DE CASO 02

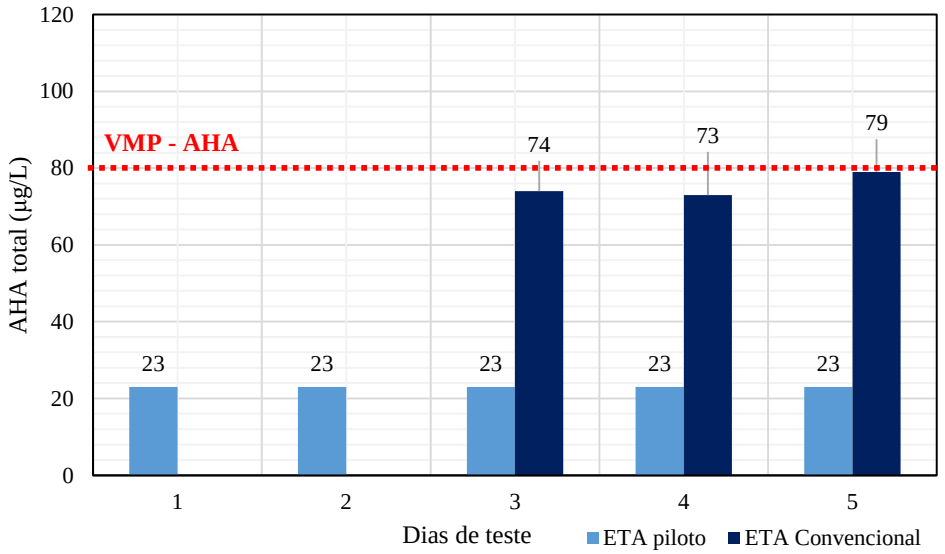
A Figura 3 e 4 contém respectivamente os resultados obtidos do monitoramento de THM total e AHA total, na água tratada com dióxido de cloro tanto para a ETA Piloto como para a ETA convencional. As Figuras 03 e 04 contam com uma identificação de VMP para THM total e AHA total conforme limites estabelecidos na portaria do Ministério da Saúde, nº 888, de 2021 (BRASIL, 2021).

Figura 3 - Monitoramento de THM total na água tratada com dióxido de cloro na ETA piloto e ETA convencional.



Fonte: Elaborado pelos Autores, (2024).

Figura 4 - Monitoramento de AHA total na água tratada com dióxido de cloro na ETA piloto e ETA convencional.

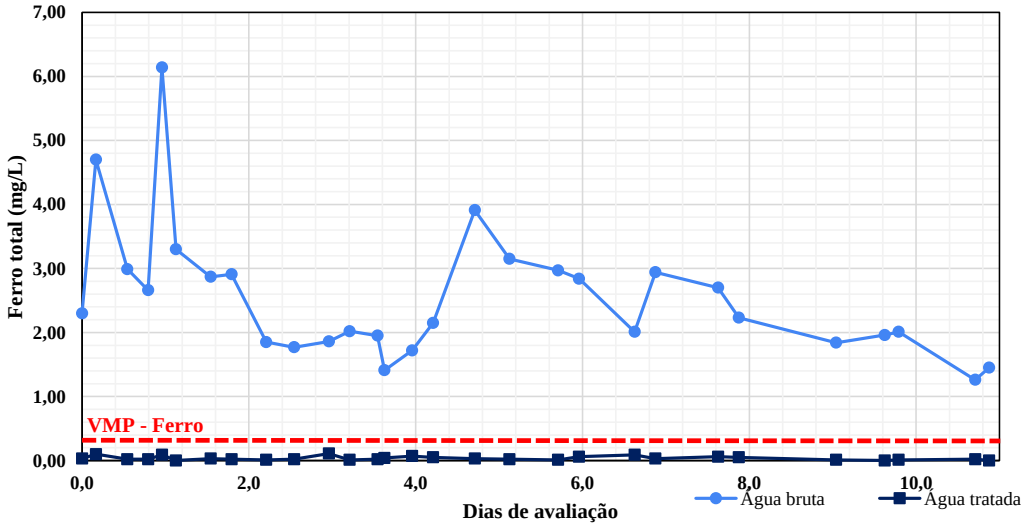


Fonte: Elaborado pelos Autores, (2024).

ESTUDO DE CASO 03

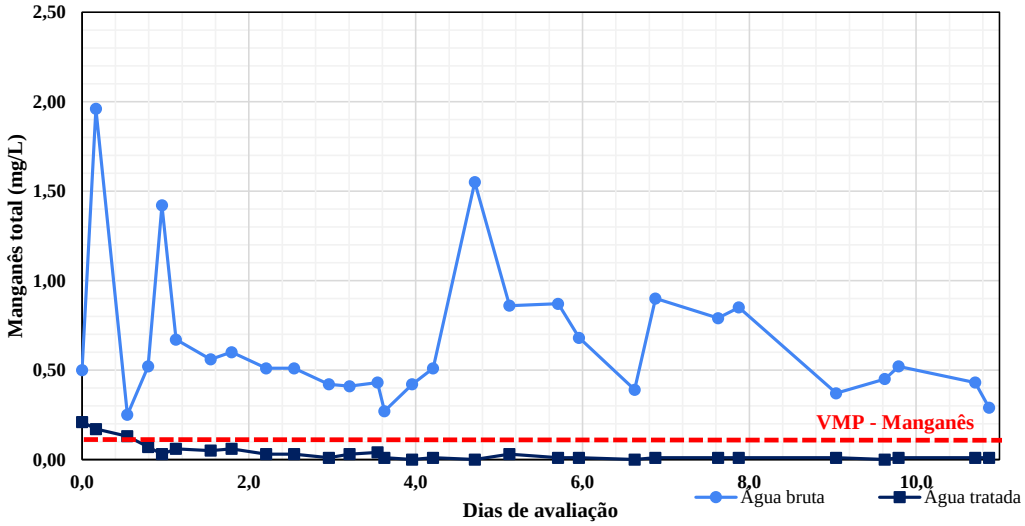
As Figuras 5 e 6 representam os resultados obtidos da análise de ferro e manganês na água bruta (onde foi aplicado o dióxido de cloro) e na água tratada, monitorados ao longo do período de teste com dióxido de cloro. Em ambas as figuras, também foi inserido uma representação do VMP de ferro e manganês estabelecidos pela portaria do Ministério da Saúde, nº 888, de 2021 (BRASIL, 2021).

Figura 5 - Monitoramento de Ferro total na água bruta e na água tratada com dióxido de cloro.



Fonte: Elaborado pelos Autores, (2024).

Figura 6 - Monitoramento de Manganês total na água bruta e na água tratada com dióxido de cloro.



Fonte: Elaborado pelos Autores, (2024).

ESTUDO DE CASO 04

A Tabela 2 contém dados comparativos entre a utilização ou não do dióxido de cloro e sua influência em algumas condições operacionais monitoradas como consumo de coagulante primário, consumo de polímero aniônico e tempo de carreira de filtração. As condições operacionais declaradas com o dióxido de cloro foram determinadas ao longo do período de 1 mês dos testes, enquanto os dados sem a utilização do dióxido de cloro foram obtidos por meio de uma média do histórico observado na ETA.

Tabela 2 – Dados operacionais da ETA antes e após o emprego do dióxido de cloro como pré-oxidante.

Parâmetros	Sem utilização do dióxido de cloro	Com utilização do dióxido de cloro	Variação percentual (%)
Dosagem de Sulfato de Alumínio (mg/L)	4	3,5	-13%
Dosagem de Polímero Aniônico (mg/L)	0,04	0,025	-38%
Carreira de filtração (h)	≤ 10	22	120%

Fonte: Elaborado pelos Autores, (2024).

ESTUDO DE CASO 05

A Tabela 3 exibe dados operacionais antes e após a utilização do dióxido de cloro como pré-oxidante. As condições operacionais declaradas antes da utilização do dióxido de cloro representam uma média do histórico da ETA, já as observadas com o uso do dióxido de cloro foram determinadas ao longo do período de teste de 5 dias.

Tabela 3 – Condições operacionais da ETA antes e após o emprego do dióxido de cloro como pré-oxidante.

Parâmetro	Sem utilização do dióxido de cloro	Com a utilização de dióxido de cloro	Variação percentual (%)
Capacidade de tratamento ETA (L/s)	50	90	80%
Consumo de PAC 12% m/m (kg/h)	33,75	15,75	-53%
Consumo de hipoclorito de sódio 0,6% (L/h)	450	100	-78%

Fonte: Elaborado pelos Autores, (2024).

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Assim como das demais seções do presente trabalho, as análises e discussões dos resultados serão divididas de acordo com cada estudo de caso.

ESTUDO DE CASO 01

Com a utilização do hipoclorito de sódio como único oxidante da ETA, cerca de 85% das análises de THM total na água tratada apresentavam-se acima do VMP dentro do período de estudo, conforme constatado na Figura 1. Tais observações estão associadas ao elevado teor de MOD presente na água e pelo uso de uma elevada dosagem de pré-oxidante com cloro livre, sendo que a dosagem de hipoclorito de sódio permaneceu em média de 16 mg/L.

Ao iniciar a aplicação do dióxido de cloro, com base na Figura 2, notou-se uma melhora significativa nos resultados de THM da água tratada, sendo que ao longo do período de teste de 2 meses 100% das medições se mantiveram dentro do VMP permitido pela legislação. O dióxido de cloro, por não liberar cloro livre, atua na oxidação da MO quebrando-a em cadeias menores e alterando a distribuição de cargas das partículas tornando-as mais susceptíveis à interação com o coagulante, promovendo uma melhora na formação de flocos e remoção física destes compostos no decantador (Cui *et al.*, 2020). Mesmo com a inter-cloração, como a maior parte da carga orgânica presente na água foi removida na etapa de decantação, a utilização do hipoclorito de sódio para desinfecção final e manutenção do teor de cloro livre na rede não apresentou alterações significativas nos valores de THM da água tratada.

Ao longo do período de teste com dióxido de cloro (Figura 2), as dosagens deste pré-oxidante permaneceram em média de 5 mg/L, representando uma dosagem de componente ativo cerca de 70% menor do que quando comparado às dosagens do hipoclorito de sódio, no período anterior. Isso se deve ao fato de o dióxido de cloro possuir uma capacidade de oxidação superior, requerendo menor dosagem e tempo de contato do que em relação os oxidantes a base de cloro livre. Além disso, na última semana de teste foi possível reduzir a dosagem do dióxido de cloro para 1,9 mg/L, sem alterar a capacidade de tratamento e a qualidade final da água mantendo-se a concentração de THM total abaixo do VMP. Como a ETA nunca havia operado com dióxido de cloro, todo o sistema estava sobrecarregado com presença biofilme e com a proliferação de algas que podem competir pelo consumo de parte do dióxido de cloro dosado na água bruta. Após a completa ambientação da ETA com o novo oxidante, a dosagem de dióxido de cloro necessária se reduz, pois ele será apenas consumido para oxidar a MO presente na água bruta.

A utilização do dióxido de cloro em pó em um sistema de preparo de 2.000 litros de solução se mostrou vantajosa para a aplicação, visto que o preparo do produto era realizado a cada 32 horas de operação nos períodos de maior consumo (dosagem de 5 mg/L de dióxido de cloro) enquanto no período em que se realizou

a redução da dosagem para 1,9 mg/L os preparos eram feitos a cada 80 horas, entregando maior autonomia ao processo.

ESTUDO DE CASO 02

Mesmo com uma avaliação do emprego do dióxido de cloro durante um reduzido período, foi possível verificar, com base nas Figuras 3 e 4, que os teores de THM total e AHA total presente na água tratada se mantiveram abaixo do limite da legislação tanto para as avaliações no ETA piloto como também para a ETA convencional.

Os resultados de THM total (Figura 3) e AHA total (Figura 4) da ETA piloto apresentaram valores mínimos, dentro do limite de quantificação do método, devido à dinâmica do sistema utilizado, que possuía um baixo tempo de contato entre cloro e a água tratada, sendo em seguida imediatamente coletado para análise, assim a formação dos subprodutos indesejados foi minimizada. Porém, quando se avalia os dados da ETA convencional (Figuras 3 e 4) nota-se que mesmo com um maior tempo de contato do cloro e armazenamento da água já clorada, os resultados de THM e AHA ficaram abaixo do VMP da legislação. Reduções mais significativas destes subprodutos indesejados da cloração poderiam ser obtidas com o aumento na dosagem do dióxido de cloro na pré-oxidação, o que acarretaria uma maior remoção de precursores destes contaminantes nas etapas de decantação e filtração.

ESTUDO DE CASO 03

Conforme observado nas Figuras 5 e 6 os teores de Ferro e Manganês na água bruta captada apresentaram variações significativas dentro do período de estudo, o que exigiu que as dosagens de dióxido de cloro gerado também fossem alteradas, variando de 1,5 a 3,0 mg/L, com o objetivo de atender a demanda necessária. Os residuais de ferro na água tratada (Figura 5) se mantiveram dentro do limite da legislação em 100% das medições efetuadas. Já os residuais de manganês (Figura 6) atenderam 90% das medições dentro do padrão exigido, sendo que os resultados que ficaram acima do VMP se concentraram no primeiro dia de teste, período em que as dosagens de dióxido de cloro e ambientação da ETA ainda estavam sendo definidas. O dióxido de cloro permitiu a remoção em média de 96% da concentração de entrada de ferro e manganês. O dióxido de cloro aplicado na água bruta favoreceu a oxidação do ferro e manganês dissolvidos, transformando-os em compostos poucos solúveis favorecendo sua remoção nas demais etapas do processo de tratamento da ETA, alcançando valores abaixo do VMP.

Como os teores de ferro e manganês da água bruta variaram significativamente, a utilização de um sistema de geração de dióxido de cloro nesta ETA se mostrou adequado e vantajoso às necessidades de operação, pois permitiu que os operadores prontamente alterassem a capacidade de produção de dióxido de cloro quando detectavam qualquer oscilação nos parâmetros da água bruta.

ESTUDO DE CASO 04

Assim como discutido nos demais estudos de caso, após a ambientação da ETA com o dióxido de cloro, a operação e dosagem deste oxidante ficará exclusivamente associada às alterações da qualidade da água bruta captada. No estudo de caso 04, após 1 mês de operação com o dióxido de cloro foi possível determinar as novas condições operacionais do sistema e observar ganhos significativos. Conforme dados da Tabela 2, foi possível alcançar uma redução de cerca de 13% na dosagem de sulfato de alumínio e de 38% na dosagem de polímero aniônico, ambos promovidos pela utilização do dióxido de cloro para oxidação da MO. Já a carreira de filtração teve um aumento de autonomia de 10 para 22 horas, representando um ganho de 120% no tempo de operação, requerendo assim menor interação dos operadores ao longo do turno. Todos estes resultados contribuem para uma redução de custo com produtos químicos, mão-de-obra e energia elétrica.

ESTUDO DE CASO 05

Conforme informações da Tabela 3, o principal ganho observado com a utilização do dióxido de cloro estabilizado foi o aumento de 80% na capacidade de tratamento de água da ETA que estava limitado em 50 L/s com a utilização do cloro e passou a operar em sua capacidade de projeto de 90 L/s com o dióxido de cloro. Também foi possível

reduzir em 53% o consumo do PAC devido a melhora na coagulação das impurezas oxidadas com o dióxido de cloro. O consumo de hipoclorito de sódio gerado também foi reduzido em 78%, sendo empregado exclusivamente para a desinfecção final da água e manutenção do teor de cloro livre na rede.

O uso da solução estabilizada revelou-se uma importante alternativa para uso de dióxido de cloro nesta aplicação, visto que o local de dosagem do produto não possuía um monitoramento constante da operação como também possuía uma infraestrutura simples. Trabalhar com a solução pronta de dióxido de cloro, permite um ganho em simplicidade do sistema de dosagem, mínima intervenção operacional, baixo custo de instalação e operação.

CONCLUSÕES/RECOMENDAÇÕES

O presente trabalho teve como objetivo reunir uma série de estudos de casos que evidenciam os benefícios sobre a aplicação do dióxido de cloro obtido por meio de diferentes tecnologias presentes no mercado, para tratamento de água potável visando solucionar problemas com o atendimento a legislação de potabilidade da água como também proporcionar melhorias nas condições operacionais das ETA's. Dentre os principais resultados, se destacam:

- O dióxido de cloro é um excelente oxidante que atua na remoção de compostos inorgânicos, como do ferro, manganês, de matéria orgânica da água bruta e também evita a formação de contaminantes organoclorados como os THM e AHA. O dióxido de cloro pode ser utilizado em conjunto com outros oxidantes clorados, porém o dióxido de cloro deve ser utilizado como um pré-oxidante, enquanto os demais oxidantes clorados devem ser aplicados na inter ou pós cloração;
- Com a correta ambientação da ETA e ajuste da dosagem ideal de dióxido de cloro, além da melhora na qualidade final da água, é possível obter ganhos econômicos e técnicos com a redução de consumo de produtos químicos e melhora nas condições operacionais da ETA;
- As tecnologias de obtenção de dióxido de cloro disponibilizadas no mercado, permitem uma grande flexibilidade aos clientes, com soluções que se adaptam desde pequenas a grandes estações de tratamento de água, apresentando baixa complexidade e grande autonomia de operação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS E SANEAMENTO BÁSICO (BRASIL). *Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil 2021 - Relatório Pleno*. Brasília: Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico. 2022. Disponível em: <https://www.snirh.gov.br/portal/centrais-de-conteudos/conjuntura-dos-recursos-hidricos/conjuntura_2021_pdf_final_revdirec.pdf>

2. AGÊNCIA SENADO. *Situação do saneamento básico ainda é "catastrófica" no Brasil, aponta audiência*. Disponível em: <https://www12.senado.leg.br/noticias/materias/2023/11/16/situacao-do-saneamento-basico-ainda-e-catastrofica-no-brasil-aponta-audiencia>. Acesso em: 17 de mai. 2024.

3. AIETA, E. M.; ROBERTS, P. V.; HERNANDEZ, M. *Determination of Chlorine Dioxide, Chlorine, Chlorite, and Chlorate in Water*. Journal - American Water Works Association, v. 76, n. 1, p. 64–70, jan. 1984. Disponível em: <https://www.jstor.org/stable/41271818>

4. AMMAR, T. A.; ABID, K. Y.; EL-BINDARY, A. A.; EL-SONBATI, A. Z.; *Comparison of commercial analytical techniques for measuring chlorine dioxide in urban desalinated drinking water.* Journal of water and health, v. 13, n. 4, p. 970–984, 14 jul. 2015. Disponível em: <https://iwaponline.com/jwh/article/13/4/970/28320/Comparison-of-commercial-analytical-techniques-for>

5. BRASIL. Lei nº 14.026, de 15 de julho de 2020. *Novo Marco Legal do Saneamento Básico.* Brasil, 2020. Disponível em: <https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2019-2022/2020/lei/l14026.htm>

6. BRASIL. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. *Portaria Nº 888, de 04 de maio de 2021*. Brasília, 2021. Disponível em: <https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2021/prt0888_07_05_2021.html>

7. CUI, H.; HUANG, X.; YU, Z.; CHEN, P.; CAO, X.; *Application progress of enhanced coagulation in water treatment.* RSC Advances, v. 10, n. 34, p. 20231–20244, 26 maio 2020. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/ra/d0ra02979c>

8. GAN, W.; GE, Y.; ZHONG, Y.; YANG, X.; *The reactions of chlorine dioxide with inorganic and organic compounds in water treatment: Kinetics and mechanisms.* Environmental Science: Water Research & Technology, v. 6, n. 9, p. 2287–2312, 2020. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/ew/d0ew00231c>

9. LI, T.; XIANG, Y.; YIN, R.; PAN, Y.; FAN, M.; YANG, X.; *ClO_2 pre-oxidation changes dissolved organic matter at the molecular level and reduces chloro-organic byproducts and toxicity of water treated by the UV/chlorine process.* Water Research, p. 118341,2022. Disponível em:<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135422003049>

10. MASSCHELEIN, W. J. *Unit processes in drinking water treatment.* New York, N.Y ; Basel Etc.: Dekker, Cop, 1992.

11. MASSCHELEIN, W. J.; RICE, R. G. *Chlorine Dioxide, Chemistry and Environmental Impact of Oxychlorine Compounds.* USA, Michigan, Collingwood, Ann Arbor Science Publishers, 1979. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aheh.19830110210>

12. METCALF; EDDY. *Wastewater Engineering : treatment and resource recovery*. Burr Ridge, Il: Mcgraw-Hill Medical Pub, 2013.

13. MEYERS, R. B. *Encyclopedia of physical science and technology - 3. ed*. San Diego: Academic Press, 2002.

14. ONU. *3,6 bilhões de pessoas vivem sem saneamento seguro.* 2021. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/159303-36-bilh%C3%B5es-de-pessoas-vivem-sem-saneamento-seguro>. Acesso em: 17 de mai. 2024.

15. PERCIVAL, S. T. *Microbiology of Waterborne Diseases: Microbiological Aspects and Risks.* Amsterdam: Elsevier/Academic Press. cap. Chlorine Dioxide, p. 591-598, 2014.

16. PIZZI, N. G.; AMERICAN; FIRM, P. *Water treatment.* Denver, Colo.: American Water Works Association, 2010.

17. PRATAS, M. J. D. C. *Dióxido de cloro como Biocida.* Dissertação — Instituto Superior de Ciências da Saúde EGAS MONIZ. 2014. Disponível em: <https://comum.rcaap.pt/handle/10400.26/13068>

18. JIN, R. Y.; HU, S. Q.; ZHANG, Y. H.; BO, T.; *Research on the explosion characteristics of chlorine dioxide gas.* Chinese Chemical Letters/Chinese chemical letters, v. 19, n. 11, p. 1375–1378, 1 nov. 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1001841708003641>

19. SPELLMAN, F. R. *Handbook of water and wastewater treatment plant operations.* Boca Raton: Crc Press/Taylor & Francis, 2009.

20. SRINIVASAN, R.; SORIAL, G. A. *Treatment of taste and odor causing compounds 2-methyl isoborneol and geosmin in drinking water: A critical review.* Journal of Environmental Sciences, v. 23, n. 1, p. 1–13, jan. 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1001074210603671>

21. TWORT, A. C.; RATNAYAKA, D. D.; BRANDT, M. J. *Water supply - 5th ed*. London: Arnold/Iwa Pub, 2000.

22. TZANAVARAS, P.; THEMELIS, D.; KIKA, F. *Review of analytical methods for the determination of chlorine dioxide.* Open Chemistry, v. 5, n. 1, p. 1–12, 1 mar. 2007. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.2478/s11532-006-0054-9/html>

23. UNITED STATES ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). *Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual*. Office of Water. 1999.

24. XU, M.Y.; LIN, Y.L.; ZHANG, T. Y.; HU, C. Y.; TANG, Y.L.; DENG, J.; XU, B.; *Chlorine dioxide-based oxidation processes for water purification : A review.* Journal of Hazardous Materials, v. 436, p. 129195, 15 ago. 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389422009852>

25. XUE, R.; SHI, H.; MA, Y.; YANG, J.; HUA, B.; INNIS, E. C.; ADAMS, C.; EICHHOLZ, T.; *Evaluation of thirteen haloacetic acids and ten trihalomethanes formation by peracetic acid and chlorine drinking water disinfection.* Chemosphere, v. 189, p. 349–356, dez. 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653517314248>