

## **AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DOS MANANCIAIS RIO JAGUARI E RIBEIRÃO PINHAL EM LIMEIRA-SP E DA APLICAÇÃO DE DIÓXIDO DE CLORO E HIPOCLORITO DE SÓDIO NO PRÉ-TRATAMENTO PARA A REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA**

**Caroline V. M. Silva<sup>1</sup>; Kamilli V. Pereira<sup>2</sup>; Caroline C. Munhoz<sup>1</sup>; João H. Marchi<sup>2</sup>; Maria A. C. Medeiros<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> – Etec Trajano Camargo, Limeira-SP, <sup>2</sup> – COTIL, UNICAMP, Limeira, <sup>3</sup> – FT-UNICAMP, Limeira-SP

**Palavras-Chave:** Água Bruta, Oxidante, ClO<sub>2</sub>.

### **Introdução**

Nos Sistemas de Abastecimento de Água (SAA) para obtenção de água potável tem sido utilizado amplamente o cloro (Cl<sub>2</sub>) e seus derivados nas etapas de pré-oxidação e pós-oxidação(desinfecção) da água para fins de abastecimento público, visando a oxidação da matéria orgânica natural (MON) e a inativação dos microrganismos patogênicos de veiculação hídrica, presentes na água bruta.

Nas Estações de Tratamento de Água (ETAs) para obtenção de água potável têm sido descrito por diversos autores: CARVALHO DE MEDEIROS (2023), DI BERNARDO & DANTAS (2005), SEKLER (2017) e WHO (2011) a utilização do processo convencional de tratamento de água (captação, adução, pré-oxidação, coagulação, floculação, decantação, filtração, fluoretação, desinfecção e correção de pH), entretanto, a qualidade da água bruta que tem sido captada em mananciais superficiais, principalmente nos períodos extremos de efeitos sazonais, com elevados períodos de estiagem ou de chuvas, tem sido cada vez mais degradada, de acordo com o mais recente relatório da CETESB de Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo (2022), devido aos lançamentos de esgotos sem processos de tratamentos adequados ou com baixa eficiência, implicando em elevadas dosagens de cloro nas etapas de pré-oxidação e de desinfecção da água que está sendo tratada na ETA, para realizar a oxidação da MON e a inativação dos microrganismos patogênicos de veiculação hídrica, presentes na água bruta.

A aplicação de pré-oxidação e de desinfecção durante o tratamento da água bruta são importantes para produzir água tratada com a qualidade necessária para atender aos requisitos dos parâmetros de potabilidade que são regulados pela atual Portaria de potabilidade nº 888 (2021).

As análises Físico-químicas e Microbiológicas são necessárias para avaliação da qualidade das águas bruta e tratada para fins de abastecimento público (Portaria de potabilidade no. 888, de 2021).

A cromatografia gasosa (CG) é uma das técnicas analíticas mais utilizadas na separação, identificação e quantificação de misturas de compostos orgânicos voláteis e termicamente estáveis, como os trihalometanos (THMs). A análise por CG ocorre através da distribuição dessa mistura de compostos orgânicos entre uma fase estacionária sólida ou líquida (coluna cromatográfica) e uma fase móvel gasosa (gás de arraste) (COLLINS, 2006).

Neste contexto, há uma necessidade de estudos de pré-oxidação e desinfecção envolvendo compostos com caráter oxidante comparativo ao cloro (Cl<sub>2</sub>), como o hipoclorito de

sódio (NaClO), porém estes oxidantes podem potencializar a geração de subprodutos de desinfecção (SPDs) organoclorados, como os trihalometanos (THMs), uma alternativa para a minimização de SPDs tem sido a utilização de dióxido de cloro (ClO<sub>2</sub>) (FAUSTINO, 2016).

No presente trabalho foi feito um estudo sobre a qualidade dos mananciais alternativos de captação na cidade de Limeira: rio Jaguari e ribeirão Pinhal, pertencentes às bacias hidrográficas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiá (PCJ), utilizando os oxidantes ClO<sub>2</sub> e NaClO na pré-oxidação das águas brutas, buscando ampliar as análises dos mananciais alternativos e a avaliação de remoção de matéria orgânica, conforme os resultados interessantes anteriormente obtidos no trabalho de mestrado (FAUSTINO, 2016).

## Material e Métodos

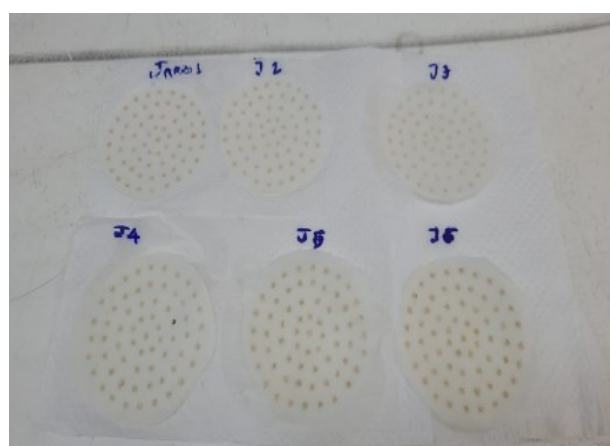
No Laboratório Físico-químico da Faculdade de Tecnologia (FT-UNICAMP, campus I de Limeira-SP), foram realizadas as análises Físico-químicas para a verificação da qualidade das águas brutas dos mananciais de captação de Limeira: Rio Jaguari e ribeirão Pinhal; e da água tratada na saída da ETA e nas torneiras do Laboratório Físico-Químico da Faculdade de Tecnologia (FT) e do Colégio Técnico da UNICAMP de Limeira (COTIL), de acordo com as metodologias do Standard Methods (2023): pH, Cor, Turbidez, Condutividade, Sólidos Totais Dissolvidos (TDS) e Alcalinidade para cada amostra coletada.

Assim como, ensaios piloto no equipamento Jar Teste e análises espectrofotométricas na região do Ultravioleta (UV) e do Visível(Vis).

Na Figura 1 são mostradas as fotos do sistema de filtração a vácuo utilizado e dos filtros de papel quantitativo (C 40, faixa branca, marca Unifil) utilizados após as respectivas filtrações dos seis jarros (J1 a J6) do aparelho de Jar Teste (Figura 2).



(a)



(b)

Figura 1 - Sistema de filtração á vacuo (a) e os filtros utilizados nos jarros do aparelho de Jar Teste(J1 a J6) (b). Fonte: Acervo Pessoal, 2024.



(a)- Início do ensaio: Mistura rápida,

(b)- Término do ensaio: Após a decantação.

Figura 2 - Aparelho utilizado no Ensaio de Jar Teste com as águas bruta dos mananciais alternativos: Rio Jaguari e ribeirão Pinhal: (a) início do ensaio e (b)-término do ensaio. Fonte: Acervo Pessoal, 2024.

Os ensaios no equipamento Jar-Teste em escala piloto de tratamento das águas brutas, como mostrado na Figura 2, utilizando como coagulante o sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) e como alcalinizante a cal hidratada, aplicando o hipoclorito de sódio e o dióxido de cloro na pré-oxidação, com as seguintes etapas:

### Pré-Oxidação

Na pré-oxidação, foi utilizado 2,5 mg/L de dióxido de cloro nos jarros de 1 a 3 e 2,5 mg/L de hipoclorito de sódio nos jarros de 4 a 6, utilizando a mistura lenta de 50 rpm, durante 10 minutos.

### Coagulação

Como coagulante foi utilizado, o Sulfato de Alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), nas concentrações de 12, 22 e 32 mg/L nos jarros de 1 a 3 e 4 a 6, respectivamente, utilizando a mistura rápida de 100 rpm, durante 2 minutos.

### Floculação

Nesta etapa para que o coagulante pudesse agir, e haver a formação de flocos, foi utilizado a mistura lenta de 50 rpm, durante 20 minutos.

### Decantação

Após a floculação, para que pudesse ocorrer a decantação, desligou-se a mistura, deixando-a em 0 rpm, durante 20 minutos, e ao término, foram recolhidas as amostras de águas decantadas em frascos, que foram devidamente armazenados, para serem filtradas posteriormente. (Figura 3).

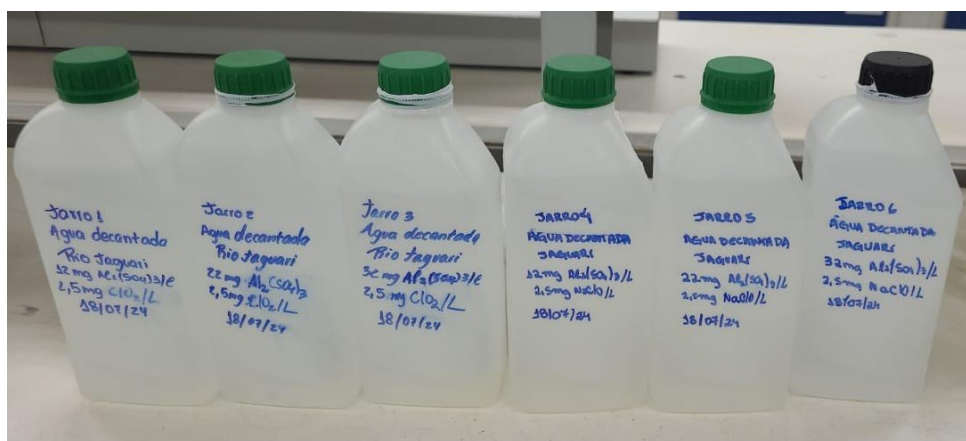


Figura 3 - Armazenamento da água decantada após ensaio no Jar-Teste. Fonte: Acervo Pessoal, 2024.

### Filtração

As filtrações foram realizadas com os métodos a vácuo (Figura 1) e simples (Figura 4), utilizando papel filtro quantitativo, e em seguida as análises Físico-químicas para a verificação da qualidade das águas após ensaio no Jar-Test e filtração.

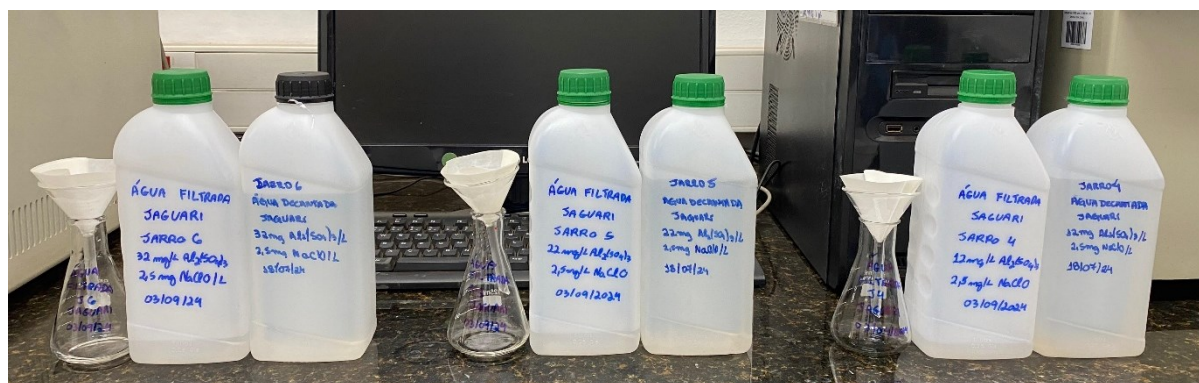


Figura 4 - Filtração Simples. Fonte: Acervo Pessoal, 2024.

### Análises Espectrofotométricas

Também foram realizadas as análises espectrofotométricas na região do Ultravioleta (UV) (em  $\lambda=254$  nm) para avaliação da matéria orgânica (Figura 5), utilizando o espectrofotômetro GCB-Cintra e na região do Visível (em  $\lambda =455$  nm) para a avaliação da Cor, utilizando o espectrofotômetro DR-3900 da HACH.

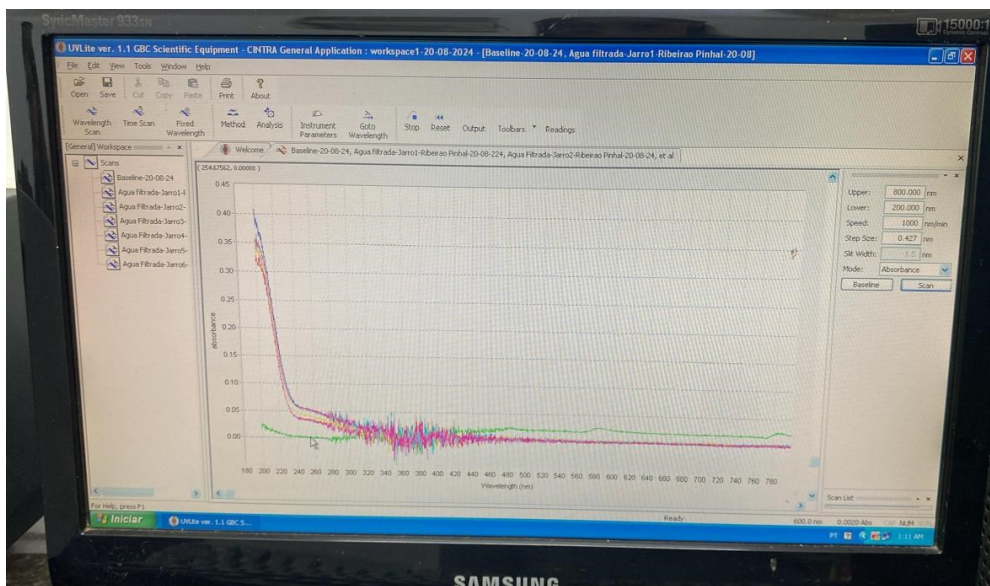


Figura 5 - Análises Espectrofotométricas na região do Ultravioleta (UV) (em  $\lambda=254$  nm) para avaliação da matéria orgânica, utilizando o espectrofotômetro GCB-Cintra. Fonte: Acervo Pessoal, 2024.

## Determinação de coliformes totais e fecais Teste Cromogênico

O sistema reagente do teste apresenta uma formulação específica que otimiza o desenvolvimento rápido dos microrganismos. Esta formulação é específica para o desenvolvimento de coliformes e da bactéria E coli em águas doce e tratada.

Os microrganismos têm afinidade por determinados nutrientes correspondentes ao seu metabolismo e utilizam estes nutrientes como fonte de carbono. Os nutrientes indicadores específicos de Colilert são:

- ONPG: orto-nitrofenol-B-galactopiranoside
- MUG: 4-metil-umbeliferil- $\beta$ -d-glucurônico

As bactérias coliformes possuem a enzima B-galactosidade, à medida que estas se reproduzem no Colilert, utilizam a enzima para metabolizar o ONPG, alterando sua cor de incolor para amarelo.

As bactérias E.coli possuem a enzima B-glucuronidade que metaboliza o MUG, caso esteja presente no Colilert, originando fluorescência.

Já que a maioria dos microrganismos não coliformes não conta com estas enzimas, eles não podem se reproduzir e interferir.

O Colilert utiliza tecnologia de substrato definido (Defined Substrate Technology - DST) e detecta um único coliforme ou E.coli viável por amostra.

### Procedimento

- Identificar a amostra a ser analisada.
  - Adicionar o reagente do flaconete ao frasco contendo 100 ml de amostra, feche-o e agite para total mistura (Figura 6).
  - Despejar todo o conteúdo do frasco na cartela.
  - Colocar a cartela na seladora para que esta seja lacrada.
  - Transferir a cartela para a incubadora a 35°C, durante 24 horas.
- A seladora, porém, não pode ser utilizada pois estava em manutenção, então o frasco contendo 100 mL de amostra foi levado diretamente a incubadora (Figura 7).

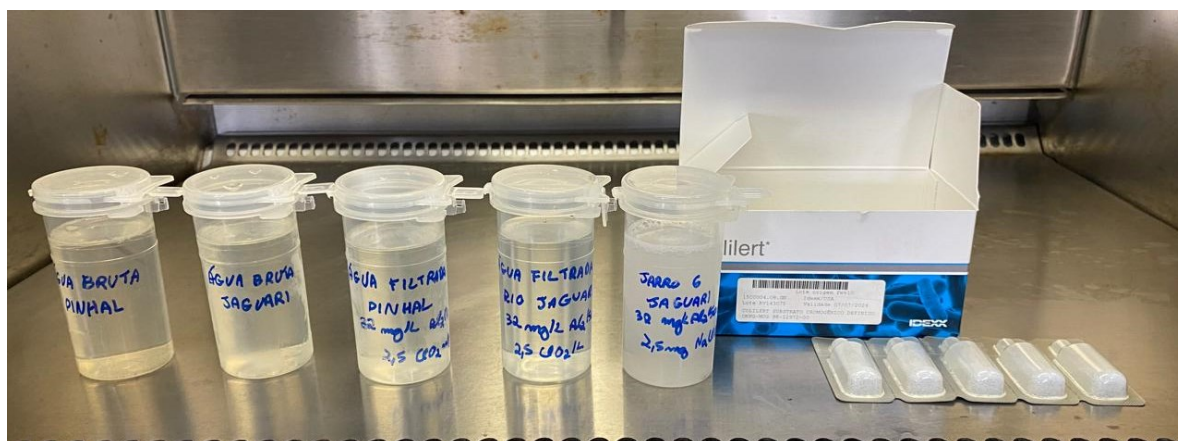


Figura 6 - Frascos contendo as amostras e reagente do flaconete Colilert. Fonte: Acervo Pessoal, 2024.



Figura 7 - Frascos das amostras na incubadora. Fonte: Acervo Pessoal, 2024.

## Resultados e Discussão

Após a primeira coleta das amostras de águas brutas dos mananciais alternativos de captação do município de Limeira: ribeirão Pinhal e rio Jaguari, da água tratada na saída da ETA e nos pontos da FT e do COTIL, foram realizadas as análises Físico-químicas (pH, Cor, Turbidez, Condutividade, Sólidos Totais Dissolvidos e Alcalinidade, de acordo as metodologias do Standard Methods (APHA, SMWW, 2022) para a verificação da qualidade das águas, os resultados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Resultados das Análises Físico-Químicas das amostras de águas dos mananciais Ribeirão Pinhal e Rio Jaguari, água tratada coletada nas torneiras do COTIL e da da FT. 1ª. Coleta (19/01/2024).

Análise das Amostras - 19/01 e 22/01						
PARÂMETROS	Água Filtrada Ribeirão Pinhal (J1)	Água Filtrada Rio Jaguari (J3)	Água Decantada Ribeirão Pinhal (J1)	Água Decantada Rio Jaguari (J3)	Água Tratada Torneira Cotil	Água Tratada Torneira FT
Turbidez (NTU)	1,62	5,2	2,9	8,1	0,11	0,08
Cor (uH)	25,3	36,25	32,6	46,0	3,0	1,6
pH	6,73	5,58	5,53	6,76	7,59	8,98
Condutividade (uS/cm)	88,3	123,9	124,9	82,32	122,56	187,2
TDS (ppm)	45,04	61,58	62,71	40,87	68,85	92,43
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	25,0	9,0	6,0	20,0	27,0	2,0

De acordo com os resultados da Tabela 1, tem-se que as amostras de água tratada estão atendendo os parâmetros de potabilidade (Portaria No. 888, 2021).

Foram realizados os ensaios em escala piloto no equipamento Jar-Teste, para a otimização das etapas de tratamento: coagulação-floculação-decantação, seguida de filtração, utilizando como coagulante o sulfato de alumínio (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) e como alcalinizante a cal hidratada. Estas soluções foram preparadas com concentração estoque= 2,0 g L<sup>-1</sup>, sendo calculada a concentração diluída, a partir das soluções estoque (em mg L<sup>-1</sup>) para aplicação nos jarros do ensaio de Jar Teste, de acordo com as etapas do tratamento convencional, descrito no subitem anterior, em seguida, essas amostras foram filtradas e os parâmetros Físico-químicos foram analisados: pH, Cor Aparente, Turbidez, Condutividade, TDS e Alcalinidade e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados das Análises Físico-Químicas das amostras, após o Ensaio de Jar-Teste. 1ª. Coleta (19/01/2024). Ribeirão Pinhal (RP) e Rio Jaguari (RJ).

Análise das Amostras Após Jar-Test						
PARÂMETROS	Água Filtrada Ribeirão Pinhal (J1) - 13 g/L Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Água Filtrada Ribeirão Pinhal (J2) - 33 g/L Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Água Filtrada Ribeirão Pinhal (J3) - 53 g/L Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Água Filtrada Rio Jaguari (J1) - 15 g/L Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Água Filtrada Rio Jaguari (J2) - 45 g/L Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Água Filtrada Rio Jaguari (J3) - 60 g/L Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
Turbidez (NTU)	1.62	0.51	15.0	0.24	0.02	5.2
Cor (uH)	25.3	13.3	109.6	19.25	7.0	36.25
pH	6.73	6.44	5.16	6.98	6.9	5.58
Condutividade (uS/cm)	88.3	86.76	89.83	105.63	116.26	123.9
TDS (ppm)	45.04	43.34	45.19	53.21	58.59	61.58
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	25.0	12.0	7.0	28.0	22.0	9.0

Apesar de aparentemente tendo obtido os melhores resultados nos jarros 1 (RP-J1) do Ribeirão Pinhal e 3 (RJ-J3) do Rio Jaguari a olho nu, em relação a cor e turbidez, foram os jarros 2(J2), de ambos os mananciais que apresentaram os melhores resultados, após as análises de todos os parâmetros Físico-químicos serem realizadas (Tabela 2). Estes foram os jarros que continham a quantidade de concentração de coagulante sulfato de alumínio (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) otimizada.

Na segunda etapa do presente trabalho, foram realizados outros ensaios de Jar Teste, com as águas brutas do ribeirão Pinhal e rio Jaguari, utilizando para a pré-oxidação das águas brutas do rio Jaguari as concentrações do oxidante NaClO igual a 2,5 mgL<sup>-1</sup>. Já no ensaio do Jar teste para a água bruta do rio Jaguari foi utilizado ClO<sub>2</sub> nos jarros de 1 a 3 e o oxidante NaClO e nos jarros de 4 a 6, ambos com concentração de 2,5 mg L<sup>-1</sup>. Em seguida, os parâmetros

Físico-químicos foram analisados: pH, Cor Aparente, Turbidez, Condutividade, TDS e Alcalinidade. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados obtidos após os ensaios de Jar teste com as águas brutas: rio Jaguari foi utilizado o oxidante  $\text{ClO}_2$  nos jarros de 1 a 3 e o oxidante  $\text{NaClO}$  nos jarros de 4 a 6, ambos com concentração de  $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ .

CONCENTRAÇÃO DOS OXIDANTES NO ENSAIO JAR-TEST						
MANANCIAL	PRÉ- OXIDAÇÃO: $\text{ClO}_2$ - $2,5 \text{ mg/L}$			PRÉ- OXIDAÇÃO: $\text{ClO}_2$ - $2,5 \text{ mg/L}$		
Rio Jaguari	J1: $12 \text{ mg/L}$ $\text{Al}_2 (\text{SO}_3)_4$	J2: $22 \text{ mg/L}$ $\text{Al}_2 (\text{SO}_3)_4$	J3: $32 \text{ mg/L}$ $\text{Al}_2 (\text{SO}_3)_4$	J1: $12 \text{ mg/L}$ $\text{Al}_2 (\text{SO}_3)_4$	J2: $22 \text{ mg/L}$ $\text{Al}_2 (\text{SO}_3)_4$	J3: $32 \text{ mg/L}$ $\text{Al}_2 (\text{SO}_3)_4$
Concentração residual dos oxidantes $\text{mg/L}$	0,44	0,45	0,55	0,6	0,9	1,1

De acordo com os resultados da Tabela 3, nota-se que após todas as etapas de tratamento, foram realizadas as análises de Cloro residual para os oxidantes  $\text{NaClO}$  e  $\text{ClO}_2$  e em todos os jarros foram determinadas as respectivas concentrações residuais em cada jarro, demonstrando que houve consumo dos respectivos oxidantes na pré-oxidação da matéria orgânica, assim como de microrganismos (vírus e bactérias) que estavam presentes na água bruta, com elevada eficiência, pois ainda foram quantificadas concentrações de ambos os oxidantes com concentrações iguais ou maiores do que  $0,44 \text{ mg L}^{-1}$  em todos os jarros.

Os ensaios para as análises dos SPDs ainda não foram realizados, devido a um problema que houve com o equipamento GC-MS e não estão sendo apresentados.

Os resultados obtidos na realização do teste cromogênico com as amostras de águas brutas dos mananciais em estudo e também com as amostras de água tratada em cada condição otimizada das dosagens do coagulante ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) e também dos respectivos jarros com as dosagens com os oxidantes em estudo ( $\text{NaClO}$  e  $\text{ClO}_2$ ) apresentaram cavidades incolores, resultando negativo, que foi confirmado através da comparação das amostras de água bruta onde apresentaram cavidades amarelas, resultando positivo para coliformes totais (Figura 8), e ambos resultaram negativos para cavidades fluorescentes (E. Coli) (Figura 9).

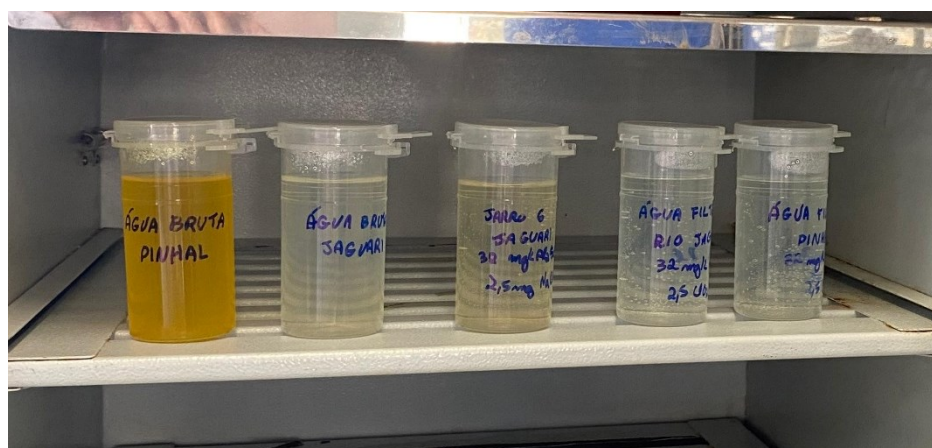


Figura 8 - Resultado negativo para a presença de coliformes totais nas amostras de águas tratadas. Fonte: Acervo Pessoal, 2024.



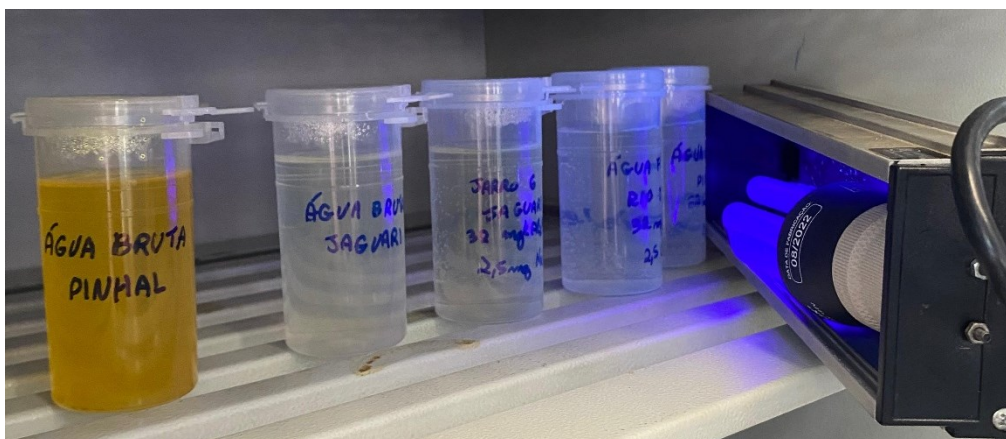


Figura 9 - Resultado negativo para a presença de E.Coli. Fonte: Acervo Pessoal, 2024.

### Conclusões

De acordo com os resultados obtidos no presente trabalho, pode-se concluir que as amostras de água tratada estão atendendo os parâmetros de potabilidade (Portaria No. 888, 2021), a otimização das concentrações do coagulante sulfato de alumínio ( $Al_2(SO_4)_3$ ) com o ensaio de Jar Teste foi eficiente, pois foram obtidos parâmetros de cor e turbidez que atendem aos parâmetros de potabilidade (Portaria No. 888, 2021).

A utilização dos oxidantes alternativos ao cloro: hipoclorito de sódio e dióxido de cloro foram eficientes para as etapas de pré-oxidação e demais etapas de tratamento da água bruta em escala piloto no equipamento de Jar Teste, pois, houve completa oxidação da matéria orgânica, conforme as análises de Cloro residual para ambos os oxidantes  $NaClO$  e  $ClO_2$ . Nota-se que ainda foram quantificadas concentrações de ambos os oxidantes igual ou maiores do que  $0,44 \text{ mg L}^{-1}$  em todos os jarros e que houve a remoção de matéria orgânica e microrganismos, conforme apresentado no teste cromogênico.

O presente trabalho continua em andamento para a análise dos SPDs após a etapa de oxidação com os respectivos oxidantes  $NaClO$  e  $ClO_2$ .

### Agradecimentos

A PRP-UNICAMP-PIBIC-EM e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Ao Biólogo Gilberto de Almeida por nos auxiliar no teste cromogênico.

As Escolas ETEC Trajano e COTIL-UNICAMP pela participação das alunas(o) no PIBIC-EM.

A empresa BRK Limeira por permitir a visita técnica na Estação de Tratamento de Água(ETA) e a coleta de amostras.

### Referências

- APHA(SMWW). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 24<sup>th</sup> ed. Washington, DC, New York: American Public Health Association, 2023.

- BRASIL, Ministério da Saúde: Portaria de potabilidade no. 888, de 2021.

- CARVALHO DE MEDEIROS, Maria Aparecida. Apostila de ST517-Tratamento de Água para Fins de Abastecimento, Faculdade de Tecnologia da Universidade Estadual de Campinas, Limeira, 2023.

- CETESB, Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo, 2022.



- COLINS, Carol H. FUNDAMENTOS DE CROMATOGRAFIA. 1º ed. UNICAMP.2006.
- DI BERNARDO, Luiz e DANTAS, Angela Di Bernardo. Métodos e Técnicas de Tratamento de Água. São Carlos: RiMa, 2005.
- FAUSTINO, Nilto. ALTERNATIVAS DE PRÉ-OXIDAÇÃO  $\text{ClO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$  COMBINADAS COM ULTRASSOM PARA MINIMIZAÇÃO DE SUBPRODUTOS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS. Dissertação (Mestrado)- Curso de Tecnologia e Inovação, Faculdade de Tecnologia da Universidade Estadual de Campinas, Limeira, 2016.
- SEKLER, Sidney F. F, Tratamento de Água – Concepção, Projeto e Operação de Estações de Tratamento. 1ª ed. GEN LTC, 2017.
- WHO, World Health Organization, World health statistics, 2011.