

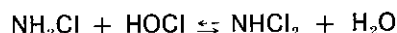
A pré-cloração em águas com elevado teor de amônia e suas conseqüências no tratamento

ADILSON CLIDER MASINI (*)

1. INTRODUÇÃO

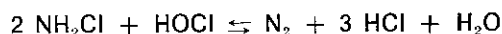
A pré-cloração no tratamento de águas com elevada concentração de amônia, empregadas em abastecimento público, produz uma série de compostos nitrogenados. A formação desses compostos e as proporções em que podem aparecer estão relacionadas com o pH.

Palin (1) representa as reações da amônia com cloro pelas seguintes equações:



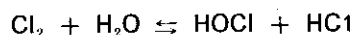
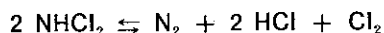
O mesmo autor analisa uma série de sistemas, descritos adiante, em que são observadas variações dos números de oxidação do nitrogênio. Esses sistemas representam reações nas quais o nitrogênio, no estado de oxidação zero, aparece como produto final (nitrogênio gasoso):

Monocloroamina é oxidada por excesso de ácido hipocloroso:

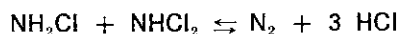


Sistemas em que a totalidade é dicloroamina são instáveis e sua decomposição é acompanhada por um aumento de cloro livre,

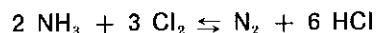
porém sem perda de cloro total, como se pode notar:



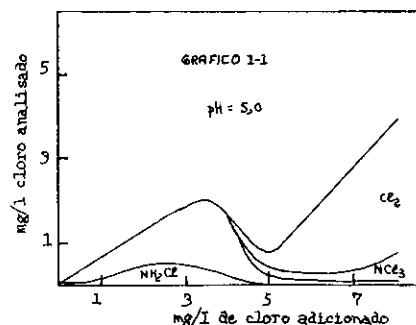
Monocloroamina em presença de dicloroamina provavelmente apresentará a reação:



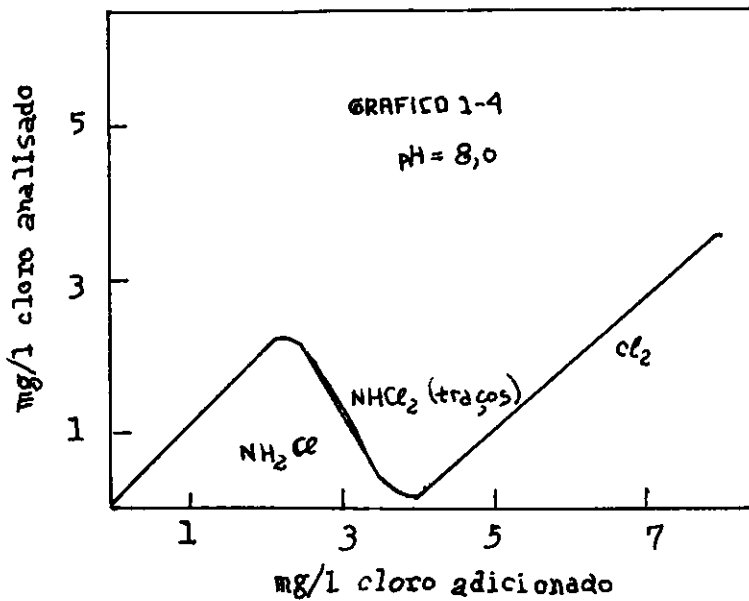
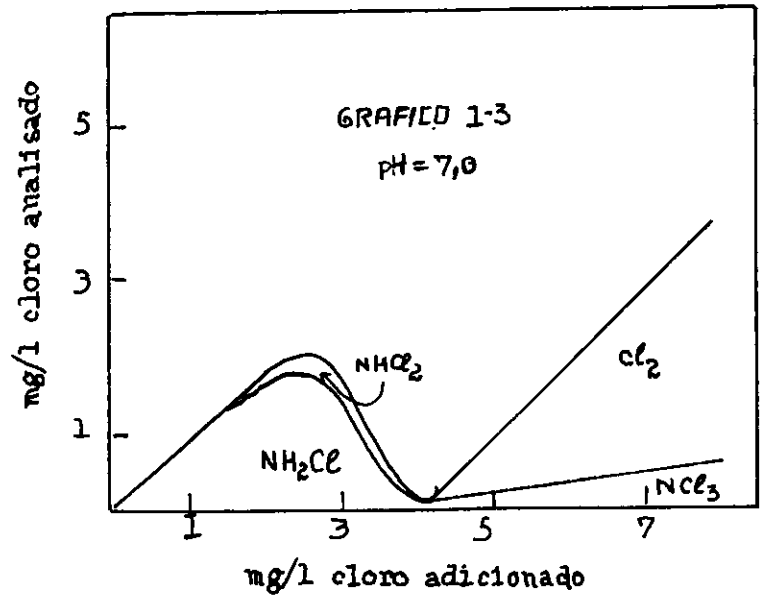
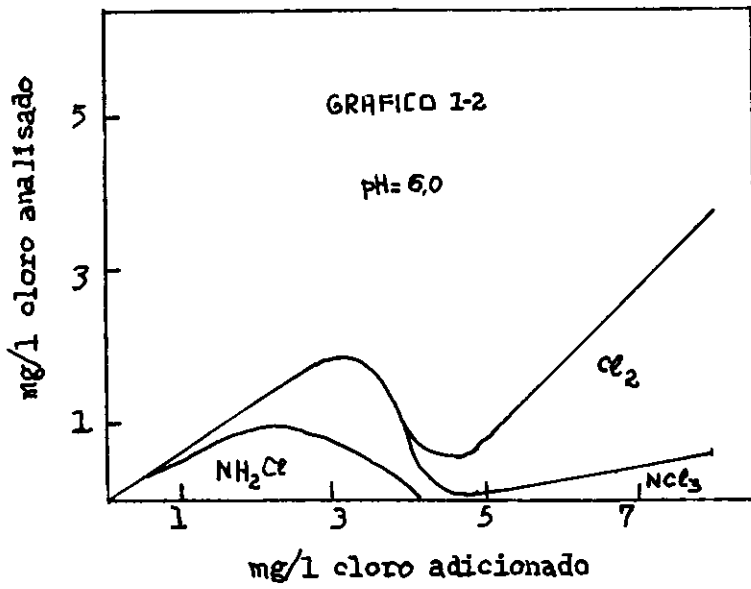
Chapin (2) propõe uma reação simples para a oxidação total de amônia:



Pode-se observar nos gráficos 1-1, 1-2, 1-3 e 1-4 a ação do cloro sobre a amônia, registrada por Palin em amostras de águas contendo 0,5 mg/l de amônia expressa em N. Foram efetuadas análises de cloro residual (livre e combinado), após 24 horas de contato cloro-amônia, em vários pH:



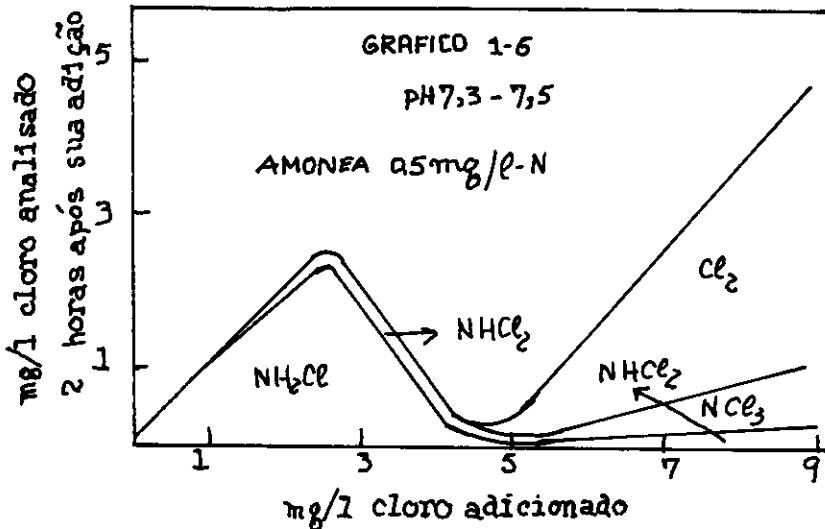
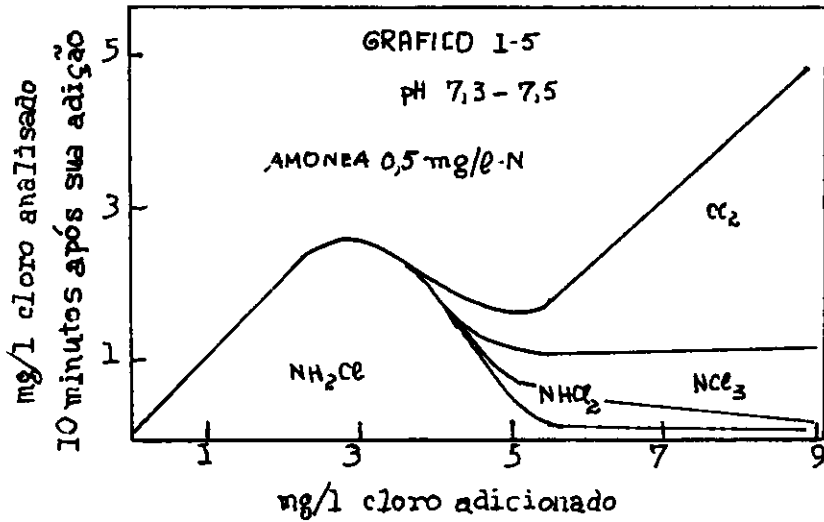
(*) Químico do Laboratório Central da Sabesp.



Esses gráficos indicam que a oxidação total da amônia, sem a formação dos compostos intermediários estáveis, deve ser efetuada numa faixa de pH de 6.0 a 8.0, com uma relação Cl/N (mg/l de cloro / mg/l de nitrogênio)

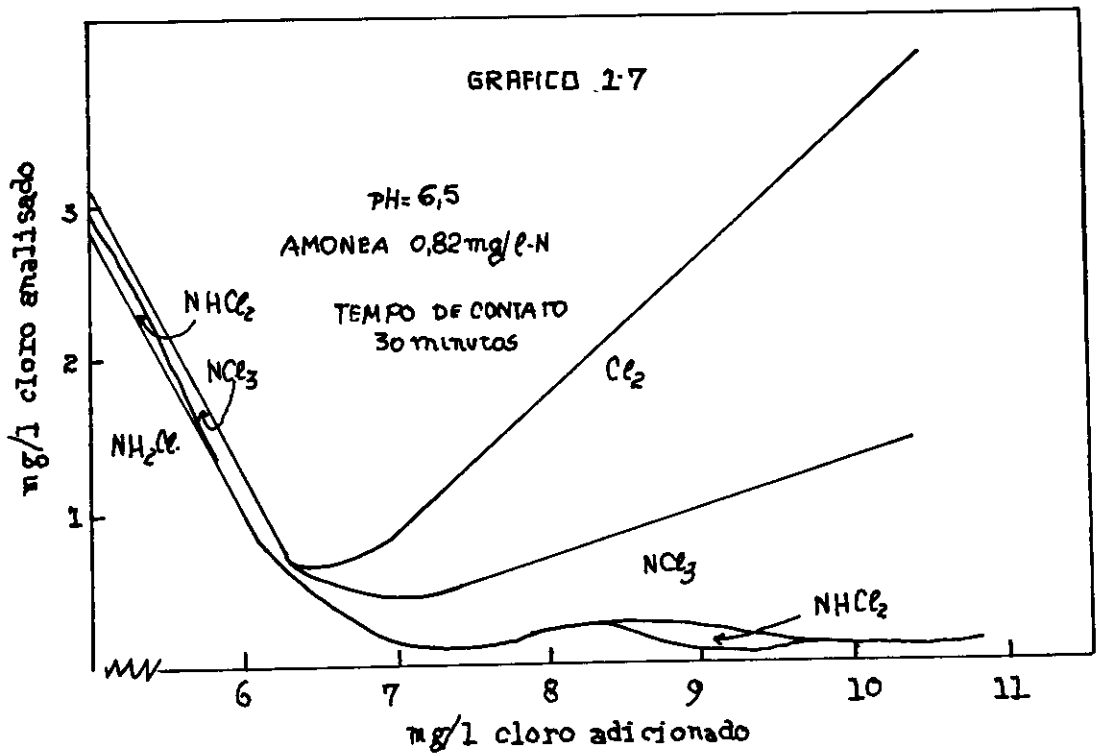
entre 8.5 e 9.0.

As análises dessas reações em função do tempo, também observadas por Palin, podem ser verificadas nos gráficos 1-5 e 1-6:



Holwerda (3), gráfico 1-7, mostra que em pH = 6,5 e Cl/N em torno de 8,5 há oxidação total da amônia, restando, trinta minutos após

as reações terem sido iniciadas, pequenas concentrações de cloroaminas.



Infelizmente, nenhuma importância foi dada à libertação do nitrogênio na forma gasosa.

O presente trabalho tem por finalidade apontar as conseqüências de uma pré-cloração inadequada em águas com elevada concentração de amônia e indicar as condições de uma correta pré-cloração, salientando principalmente:

- Os inconvenientes da libertação do nitrogênio gasoso, oriundo da oxidação do íon amônio pelo cloro, na coagulação—floculação.
- Os desagradáveis odores que podem estar presentes na água tratada, causados pelo excesso de cloro na forma combinada.

2. O manancial estudado

A Estação de Tratamento de Água do Baixo Cotia apresenta concentração de nitrogênio amoniacal entre 0,5 mg/l e 7,0 mg/l, ou mais, dependendo da época do ano.

A adição de elevadas quantidades de cloro para oxidar a amônia altera a composição físico-química da água e as conseqüências dessa alteração se refletem no tratamento.

3. Parte experimental

Efetuaram-se vários estudos sobre as reações do cloro, com água do Baixo Cotia contendo elevadas concentrações de amônia.

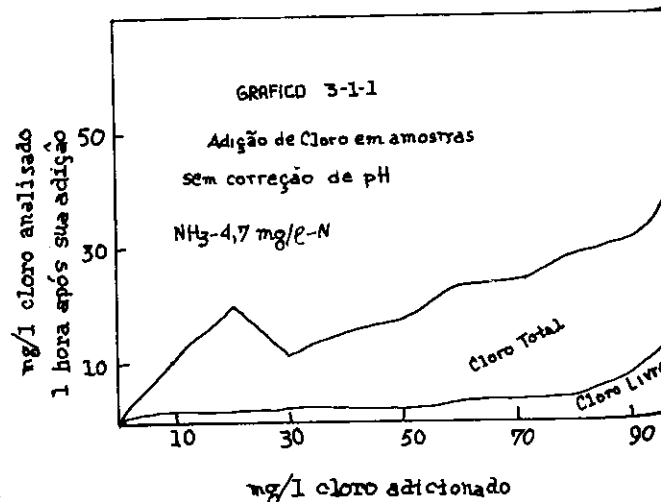
Dois métodos foram empregados na análise

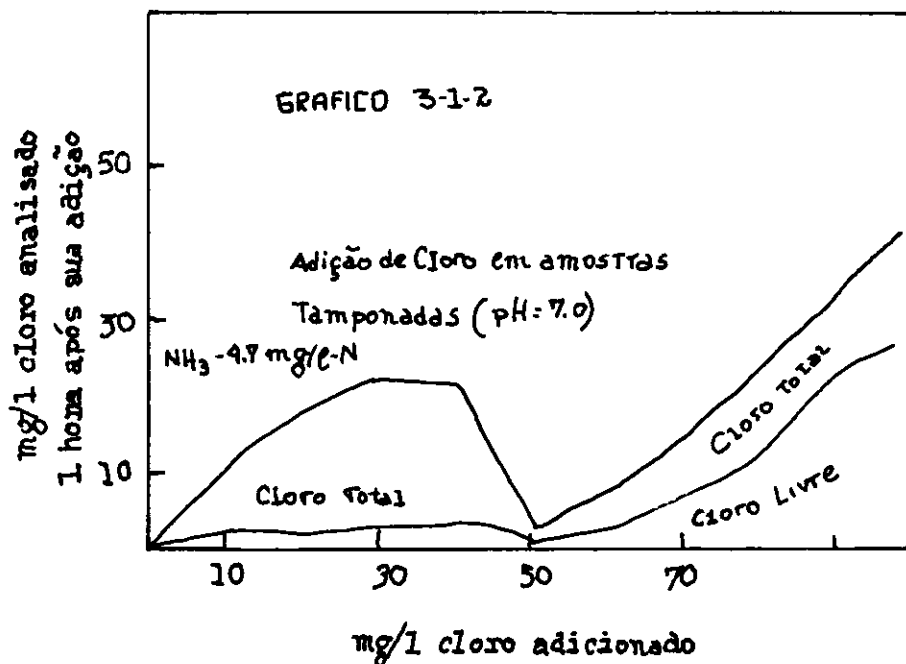
de cloro: colorimétrico (OTA — ortotolidina — arsenito) (4) e amperométrico (titulador Wallace & Tiernan) (6).

Na análise de cloro residual, procurou-se detectar apenas o cloro livre (HClO) e o cloro combinado total, sem preocupação quanto ao tipo de substituição (monocloroamina, dicloroamina ou tricloreto de nitrogênio).

3.1. A demanda do cloro em função do pH

Uma série de ensaios como os esquematizados nos gráficos 3-1-1 e 3-1-2 foi empreendida, com resultados semelhantes.





Analisando-se os gráficos, nota-se uma formação estável de compostos clorados, ocorrendo em maior concentração na amostra que não tem o pH corrigido.

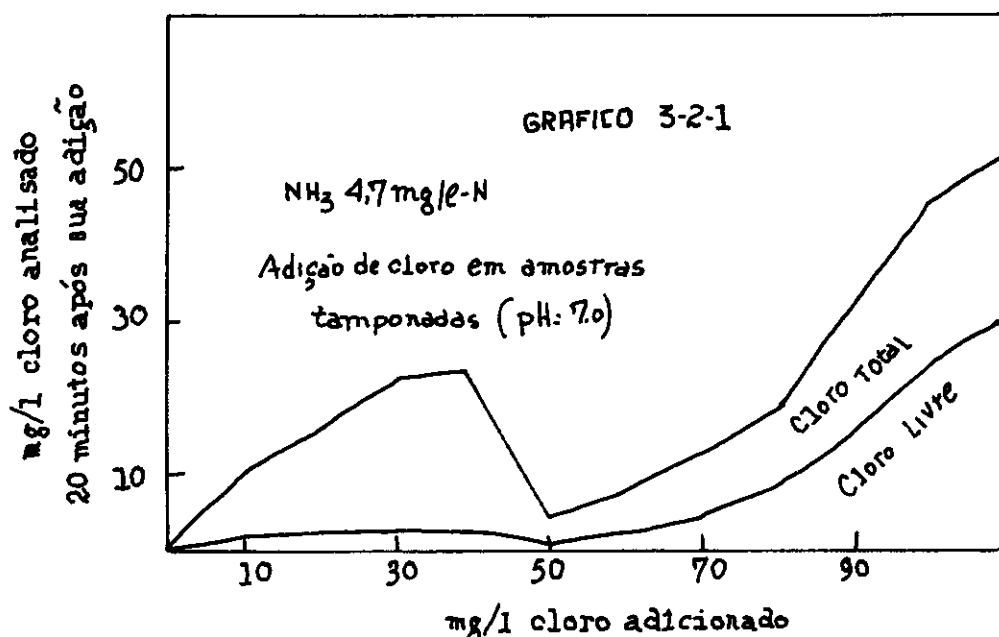
Assim, com 50 mg/l de cloro adicionado, analisaram-se 1,0 mg/l de cloro livre e 2,0 mg/l de cloro total, quando o pH é corrigido para 7,0.

Nesse mesmo ponto, sem a correção, o pH cai para 4,6 e as concentrações são de 2,0 mg/l e 17,5 mg/l de cloro livre e total, respectivamente.

O valor da demanda de cloro para ambos os casos é o mesmo, embora a quantidade de

cloro aplicada e o residual, após uma hora de contato, sejam diferentes. Em 3-1-1, o residual de cloro aumenta sensivelmente a partir de 80 mg/l de cloro adicionado e, nesse ponto, o cloro residual total analisado é 28 mg/l, com uma demanda de 52 mg/l de cloro. Já em 3-1-2, a concentração de cloro livre cresce a partir de 60 mg/l de cloro adicionado contra 7,5 mg/l de cloro residual total analisado, originando uma demanda de 52,5 mg/l de cloro.

Logo, sem a correção do pH há persistência de alto residual de cloro combinado na água tratada, acarretando gosto e odor desagradá-



veis para os consumidores, além de um consumo de cloro mais elevado.

3.2. A demanda de cloro em função do tempo

Segundo o gráfico 3-2-1, vinte minutos de contato cloro—água bruta são suficientes para eliminar cerca de 80% de amônia ou libertar 80% de N_2 (mantendo-se $pH = 7,0$ e $Cl/N = 10$).

3.3. Comprovação de desprendimento de nitrogênio gasoso

Foram sintetizadas no laboratório duas amostras de água com as mesmas características físico-químicas da água do Baixo Cotia; uma delas com 6,0 mg/l de NH_4^+ e a outra sem NH_4^+ .

Nas duas amostras foram adicionados 60 mg/l de cloro e cal suficiente para manter $pH = 7,0$. Verificou-se intensa formação de gás na amostra que continha NH_4^+ , ao passo que na amostra sem NH_4^+ não se notou formação de gás. Repetiu-se o ensaio uma série de vezes e os resultados foram semelhantes, ficando assim eliminada a hipótese de que o gás desprendido possa ser CO_2 ou outro composto gasoso qualquer, que não esteja diretamente ligado à reação do cloro com amônia.

3.4. Oxidação da amônia a nitrogênio

A oxidação da amônia a N_2 , bem como seu desprendimento do meio líquido, já no estado gasoso, depende de uma série de fatores como pH , tempo de contato entre os reagentes, temperatura, cinética das reações, sólidos em suspensão e outros de menor influência.

Vários ensaios de Jar-Test foram efetuados com o intuito de salientar a influência do pH e do tempo de contato entre os reagentes.

Dois ordens de adição foram comparadas:

3-3-1 — Quantidade de cloro numa proporção $Cl/N = 10$ e cal para manter o $pH = 7,0$, adicionados juntos, porém vinte minutos antes do coagulante.

3-3-2 — As mesmas dosagens de cloro e cal em 3-3-1, também juntos, mas vinte minutos após a adição do coagulante.

Constatou-se grande quantidade de gás preso aos flocos no processo 3-3-2, enquanto em 3-3-1 houve ausência de gás nos flocos.

Por outro lado, a decantação no primeiro caso foi normal; já no segundo, houve flotação espontânea.

Logo, se a libertação de N_2 ocorrer durante a floculação, o gás aderirá aos flocos que, entrando nos decantadores, tenderão a flotar. Se o nitrogênio for eliminado antes da coagulação, o fenômeno não ocorrerá.

3.5. Conclusões

Para não haver alta concentração de cloro combinado na água tratada nem inclusão de gás

nos flocos, o que provoca flutuação nos decantadores, a pré-cloração em águas que contenham elevado teor em NH_4^+ deve ser efetuada antes da adição do coagulante (pelo menos vinte minutos), mantendo-se uma relação $Cl/N = 10$ e um pH em torno de 7,0.

3.6. Observações na Estação de Tratamento do Baixo Cotia

Ao longo de três anos, foram acompanhados os resultados das análises de cloro na água tratada do Baixo Cotia. Sempre que a concentração de amônia atingiu valores elevados e durante a pré-cloração, não se manteve a dosagem de cloro dez vezes maior que o teor de NH_4^+ , ou ainda, quando essa relação foi mantida, mas o pH se mostrou inferior a 6,0, analisaram-se altos residuais de cloro na forma de cloroaminas, notando-se desagradáveis odores na água tratada.

Por outro lado, houve épocas em que os flocos cobriram as superfícies dos decantadores, formando camadas espessas de material constituído basicamente de hidróxidos de alumínio e ferro hidratados e grande quantidade de gás.

4. Resumo

A relação Cl/N , o pH e a libertação do N_2 são fatores importantes na pré-cloração de águas a serem tratadas para abastecimento público, com elevado teor de NH_4^+ .

Um pH menor que 7,0 e uma relação Cl/N menor que 10 durante a pré-cloração podem levar odores desagradáveis à água tratada, devido à elevada concentração de cloro sob a forma de cloroaminas, além de aumentar o consumo de cloro adicionado.

A manutenção da relação Cl/N e de um pH em condições ideais redundam em uma qualidade excelente de água final, mas o cloro e a cal devem ser adicionados com perfeita homogeneização e antes do coagulante, para evitar que o desprendimento do nitrogênio ocorra na floculação.

5. Bibliografia

1. PALIN, A. T., *Water and Water Engineering*, outubro, novembro e dezembro de 1950.
2. CHAPIN, J. *Amer. Chem. Soc.*, 1929, 51, 2.112 e 1931, 53, 912.
3. HOLWERD, *Mededeeling van den Dienst der Volksgezondheid in Nederlandsch — Indie*, 1928, 17, 251 e 1930, 19, 325.
4. APHA — *A W W A, W PCF.*, 13th. edition, New York, 1971.
5. FAUST, Samuel D., HUNTER, Joseph U., *Principles and applications of water chemistry*, Wiley, 1967.
6. *Instruction book number W A, 790-1-2*, Wallace & Tiernan, 1/67.
7. WHITE, Geo Cliffsord, *Hand Book of chlorination*, 1972.