

Cloração de esgoto sanitário: variação de cloro residual e o uso de parâmetros facilmente mensuráveis na indicação de *breakpoint*

Wastewater chlorination: residual chlorine variation and the use of easy parameters to measure the breakpoint

- **Data de entrada:**
05/04/2016
- **Data de aprovação:**
13/07/2016

Raphael Corrêa Medeiros | Luiz Antonio Daniel

DOI:10.4322/dae.2016.030

Resumo

Neste estudo, foram monitoradas as variações de cloro residual livre e combinado após aplicação de cloro em diferentes dosagens e tempos de contato em esgoto advindo de tratamento preliminar. Em alguns casos, para um mesmo tempo de contato, houve maiores concentrações de cloro residual livre quando aplicadas menores dosagens de cloro. Em um segundo momento, no mesmo efluente, foram investigados parâmetros para servir de indicadores de *breakpoint*, o qual só ocorreu com aplicação de 80 mg.L⁻¹ de cloro. O pH e o potencial redox (pe) mostraram-se correlacionados à curva de cloro residual total e, analisados em conjunto com a condutividade elétrica, foram capazes de apontar o *breakpoint* da cloração.

Palavras-chave: Cloração. Esgoto sanitário. pH. *Breakpoint*.

Abstract

In this study, the variations of free and combined residual chlorine were monitored after application at different doses and contact times in sewage resulting from a preliminary treatment. In some cases, for the same contact time, there were higher concentrations of free residual chlorine when applied smaller doses of chlorine. In a second step, with the same effluent, parameters were investigated to serve as breakpoint indicators, which only occurred with application of 80 mg.L⁻¹ of chlorine. The pH and redox potential (pe) were correlated to the curve of total residual chlorine and, analyzed with the electric conductivity, they were able to point out the chlorination breakpoint.

Keywords: Chlorination. Sewage. pH. *Breakpoint*.

1 INTRODUÇÃO

Aproximadamente, 9% das mortes de crianças menores de cinco anos ocorridas em 2012, em âmbito mundial, foram devido a doenças diarreicas, sendo reflexo de 2,5 bilhões de pessoas que ainda não possuem acesso ao saneamento (WHO, 2014). Entre as principais rotas de transmissão

dessas doenças, segundo Heller e Pádua (2006), estão: a ingestão ou contato com águas contaminadas e a insuficiência na quantidade de água tratada necessária para a higiene pessoal.

O lançamento de esgoto sanitário, *in natura* ou insuficientemente tratado, em corpos d'água é um

Raphael Corrêa Medeiros – Engenheiro ambiental pela Universidade Federal de Viçosa (UFV), Brasil. Mestre e doutor em Ciências (Engenharia Hidráulica e Saneamento) pela Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, Brasil. Professor adjunto da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Brasil. Endereço: Departamento de Engenharia e Tecnologia Ambiental. Linha 7 de Setembro, BR 386, km 40. CEP 98400-000. Frederico Westphalen - RS. (55) 3744-8964 (ramal 0740) fax (15) 3373 - 9550 medeirosccg@yahoo.com.br

Luiz Antonio Daniel – Engenheiro civil pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Brasil. Mestre e doutor em Engenharia Civil pela Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, Brasil. Professor doutor da Universidade de São Paulo. Endereço: Departamento de Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos. Av. Trabalhador São-Carlense, 400. CEP 13566-590. São Carlos - SP. ldaniel@sc.usp.br

dos principais problemas de contaminação e investimentos em reúso de águas residuárias devem fazer parte de metas de gestão de recursos hídricos (ROSE, 2007).

Mesmo ao ocorrer a diminuição do número de organismos naturalmente, por fatores como salinidade, temperatura, predação e idade dos organismos, nem sempre esse decaimento natural é suficiente para prevenir riscos de infecção por organismos patogênicos. Além disso, o tratamento de águas residuárias, na ausência de desinfecção, não fornece remoção e controle de patógenos com eficiência compatível com o padrão microbiológico da água de uso e contato público (WEF, 1996), havendo, consequentemente, a necessidade da desinfecção nas Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) (WEF, 1996; AISSE et al., 2003; BITTON, 2011; WANG et al., 2012).

A desinfecção de águas residuárias é motivada por oferecer proteção à saúde pública ao servir de obstáculo contra organismos patogênicos e reduzir o risco de transmissão de doenças, garantir o reúso seguro de água (WEF, 1996) e adequar o efluente para ser lançado no corpo receptor, pois, segundo a Resolução CONAMA nº 357/2005, sua classe não pode ser alterada (BRASIL, 2005).

A diminuição da concentração de organismos patogênicos também depende de fatores relacionados aos desinfetantes, tais como: espectro de ação, modo de ação na célula, poder de penetração, tempo de contato, concentração, pH e temperatura (WEF, 1996; DANIEL, 2001; GONÇALVES et al., 2003).

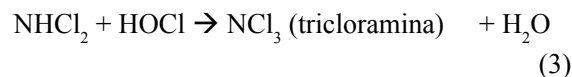
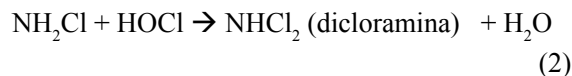
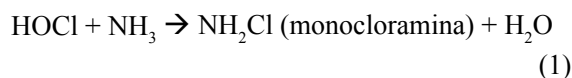
Entre os desinfetantes, o cloro é o mais utilizado no mundo para tratamento de água e esgoto (TREE et al., 2003; DEBORDE; VON GUNTEN, 2008; BITTON, 2011). Forte oxidante, é empregado também para remoção de odor, cor e oxidação de ferro e manganês nas águas de abastecimento, bem como para remoção de amônia, melhoria na remoção de gordura, controle de *bulking* em lodos ativados e oxidação de enxofre nas águas residuárias (SNOEYINK; JENKINS, 1980; DONNERMAIR; BLATCHELEY III, 2003; WHITE,

2010). Por causa do alto poder de oxidação, reage com inúmeros compostos – orgânicos e inorgânicos –, o que pode acarretar a formação de subprodutos, como tri-halometanos, ácidos haloacéticos, halo-cetonas, entre outros (WEF, 1996; HUA; RECKHOW, 2008; SEDLAK; VON GUNTEN, 2011).

A dose de cloro, suas espécies em equilíbrio na água e o cloro residual, que diferem com o tempo de contato, são variáveis críticas para a desinfecção (JOLLEY; JOHNSON, 1990; YU; CHENG, 2003). A cloração representa, também, um eficiente processo de remoção ou transformação de micropoluentes inorgânicos (DEBORDE; VON GUNTEN, 2008; SEDLAK; VON GUNTEN, 2011). Segundo White (2010), amônia, aminoácidos, proteínas, material carbonáceo, nitritos, ferro, manganês, cianetos, entre outros, possuem efeitos diretos nas reações químicas com o cloro.

De acordo com Deborde e Von Gunten (2008), três tipos de reação dos compostos orgânicos com o ácido hipocloroso (HOCl) podem ser descritos: reação de oxidação, reação de adição em duplas-ligações carbono-carbono e substituição eletrofílica em sítios nucleofílicos, dos quais apenas o último é suficientemente rápido para ser significativo.

O cloro é muito seletivo para compostos orgânicos e sua reatividade com aminas alifáticas é alta, o que resulta na rápida formação de cloraminas. As seguintes reações – Equações 1, 2 e 3 – do cloro com a amônia presente no esgoto são praticamente instantâneas em pH próximo à neutralidade:



Essas reações são dependentes de pH, temperatura, tempo de contato e razão cloro/nitrogênio, além de competirem simultaneamente por cloro livre. Ainda, estão relacionadas com o fenômeno do *breakpoint*, descoberto por Griffin, em 1939, quando estudou o controle de odor e gosto em águas (WHITE, 2010). Esse fenômeno ocorre após uma dose suficiente de cloro ser adicionada a fim de oxidar a amônia e reagir com todas as substâncias oxidáveis por ele, para, assim, restar Cloro Residual Livre (CRL) (WEF, 1996; METCALF; EDDY, 2003).

As reações com compostos nitrogenados e a formação de subprodutos, que são dependentes do pH, podem afetar a dose disponível de CRL apta à desinfecção (DONNERMAIR; BLATCHELEY III, 2003; DEBORDE; VON GUNTEN, 2008). A desinfecção com cloraminas necessita de tempo de contato maior para obter a mesma eficiência que aquela com CRL, além da possibilidade de formação de outros tipos de subproduto, como as nitrosaminas, como a N-nitrosodimethylamina (NDMA) (SAWYER et al., 2003; BEDNER et al., 2004; SEDLAK; VON GUNTEN, 2011).

No tocante à cloração, os ensaios para avaliar a demanda de cloro com o objetivo de obter o *breakpoint*, realizados em batelada, demandam tempo e a análise do cloro, livre ou combinado, não pode ser aplicada a um controle *on-line* (YU, 2004). Por essa razão, parâmetros facilmente mensuráveis, como o pH, o potencial redox (pE) e a condutividade elétrica, precisam ser testados, na intenção de indicar a ocorrência de *breakpoint* e, em um acompanhamento progressivo, evitar super ou subdosagens de cloro (BERGENDAHL; STEVENS, 2005; YU et al., 2008).

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve por objetivos avaliar, em função do tempo de contato, a variação de concentração de Cloro Residual Total (CRT), CRL e Cloro Residual Combinado (CRC) e investigar os parâ-

metros: pH, pE e condutividade elétrica, como indicadores de *breakpoint*.

3 METODOLOGIA

A pesquisa foi desenvolvida em duas etapas, utilizando amostras de esgoto sanitário após o tratamento preliminar da ETE – gradeamento e caixa de areia – do *campus* da Universidade de São Paulo (USP) em São Carlos (SP). As amostras de esgoto foram coletadas e os ensaios, feitos em batelada e duplicata, no mesmo dia, para cada uma das etapas.

Os ensaios das duas etapas foram efetuados, com volume de amostra de 1,5 L, em béqueres de 2,0 L. A mistura e agitação ocorreram em equipamento Jar Test, com rotação ajustada em 100 rpm, o que correspondeu ao gradiente médio de velocidade de 100 s^{-1} . Todas as análises foram feitas de acordo com a American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) e Water Environment Federation (WEF) (2005).

Neste estudo, entende-se por CRL a soma das concentrações, em $\text{mg Cl}_2 \text{ L}^{-1}$, de HOCl, íon hipoclorito (OCl^-) e gás cloro (Cl_2); por CRC a soma das concentrações, em $\text{mg Cl}_2 \text{ L}^{-1}$, de NH_2Cl , NHCl_2 e NCl_3 . Estas (cloraminas) não foram analisadas individualmente, considerando somente o CRT e o CRL.

Etapa I: variação da concentração das espécies de cloro (livre e combinado) com o tempo de contato. Nos ensaios, as alíquotas foram cloradas com hipoclorito de sódio (NaOCl), nas concentrações de 5, 10 e $15 \text{ mg Cl}_2 \text{ L}^{-1}$. As análises das espécies de cloro foram realizadas nos tempos: um, cinco, 10, 15, 20 e 30 minutos, pelo método DPD espectrofotométrico (Permachem® Reagentes, Hach). Adicionalmente, foi feito ensaio com tempo de contato de 75 minutos e dosagens de 10 e $15 \text{ mg Cl}_2 \text{ L}^{-1}$. No esgoto a ser clorado, foram caracterizados: pH (pH/mV meter UB-10 – Denver Instrument), temperatura, Sólidos Totais (ST), Sólidos Suspensos Totais (SST), Demanda Química de Oxigênio (DQO) e alcalinidade.

Etapa II: ensaio de *breakpoint* e avaliação das variáveis: pH, p_e e condutividade elétrica (DM-31, Digimed), como indicadores de *breakpoint*. As dosagens utilizadas foram: 10, 20, 50, 80 e 100 mg $Cl_2 \cdot L^{-1}$, a partir de solução estoque de NaOCl em concentração de 1.000 mg.L⁻¹. As espécies de cloro – CRT, CRL e CRC – e as variáveis pH, p_e e condutividade elétrica foram analisadas nos tempos de dez, 30 e 60 minutos. Para o afluente e efluente de todos os ensaios, foram caracterizados: pH, temperatura, p_e e alcalinidade. No fim de cada ensaio, utilizou-se metabissulfito de sódio ($Na_2S_2O_5$) para neutralizar o cloro residual, a fim de quantificar o Nitrogênio Total Kjeldhal (NTK), ST, SST e DQO.

As características do esgoto utilizado em cada uma das etapas estão apresentadas no Quadro 1.

Quadro 1 – Características do esgoto utilizado na realização do estudo – etapas I e II (valores médios e desvio padrão; amostras em duplicata).

Variável	Unidade	Etapa I	Etapa II
pH	-	6,7	6,5
p_e	mV	-	44
Condutividade elétrica	$\mu S \cdot cm^{-1}$	-	440
Temperatura	°C	24	23
DQO	mg.L ⁻¹	130 ± 5	264 ± 7
Alcalinidade	mg $CaCO_3 \cdot L^{-1}$	40 ± 1	78 ± 2
NTK	mg.L ⁻¹	-	34 ± 1
ST	mg.L ⁻¹	213 ± 57	318 ± 3
SST	mg.L ⁻¹	79 ± 10	78 ± 10

A etapa 1 foi mais investigativa, para posterior trabalho na etapa 2. Os valores mais baixos de DQO e sólidos, em relação ao que habitualmente se encontra na literatura, são característicos do esgoto sanitário do *campus* da USP em São Carlos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Etapa I

As variações das concentrações de cloro no tempo de contato estão apresentadas na Figura 1. Houve demanda imediata de cloro, a qual foi maior

quanto maior a dosagem aplicada. Para o tempo de contato de um minuto, as demandas foram: 1,1, 3,8 e 5,3 mg $Cl_2 \cdot L^{-1}$, respectivamente, para as dosagens de 5, 10 e 15 mg $Cl_2 \cdot L^{-1}$.

O CRC foi calculado a partir da diferença entre os valores de CRT e CRL e foram observadas grandes variações nas concentrações dessas espécies no decorrer do tempo, principalmente para as duas menores dosagens.

Verificou-se o aumento da concentração de cloro combinado à medida que se aumentou a dosagem de cloro, para todos os tempos de contato avaliados. Nos tempos de contato de cinco, dez e 20 minutos, houve valores maiores de cloro livre para a dosagem de 10 mg.L⁻¹, quando comparada com a dosagem de 15 mg.L⁻¹. No tempo de 15 minutos, ocorreu maior valor de cloro livre para a concentração de 5 mg.L⁻¹ do que para 10 mg.L⁻¹.

Hassen et al. (2000) relataram que, com o passar do tempo, ocorre a predominância de NCl_3 como cloro residual, havendo variabilidade na quantidade de CRL e CRC com o tempo nas dosagens de 6,5 e 13,6 mg.L⁻¹. Contudo, ela foi muito pequena, possivelmente devido à qualidade do efluente utilizado pelos autores: DQO de 20 a 30 mg $O_2 \cdot L^{-1}$ e nitrogênio amoniacal de 8 a 20 $NH_3 \cdot N \cdot mg \cdot L^{-1}$.

Tree et al. (2003), por sua vez, obtiveram em seus experimentos CRT variável nas amostragens em cinco e 30 minutos de tempo de contato e, por conseguinte, grande eficiência de desinfecção para alguns indicadores fecais nos primeiros minutos e, depois, baixa ou nenhuma inativação no decorrer do tempo.

Já Bedner et al. (2004) e Donnermair e Blatchley III (2003) relataram a possibilidade de transferência de íon cloro (Cl^+) de cloraminas inorgânicas, como, por exemplo, NH_2Cl , para aminoácidos e peptídeos, os quais formam macromoléculas de cloraminas orgânicas – caracterizadas com baixo poder de desinfecção –, como também de clora-

minas orgânicas para amônia. Essa transferência de cloro ativo entre cloraminas e compostos nitrogenados orgânicos pode ocorrer por hidrólise de cloraminas para formar cloro livre ou por trans-

ferência direta do cloro (DONNERMAIR; BLATCHELEY III, 2003), podendo explicar as variações de CRL e CRC encontradas nos diferentes tempos de contato e doses aplicadas de cloro.

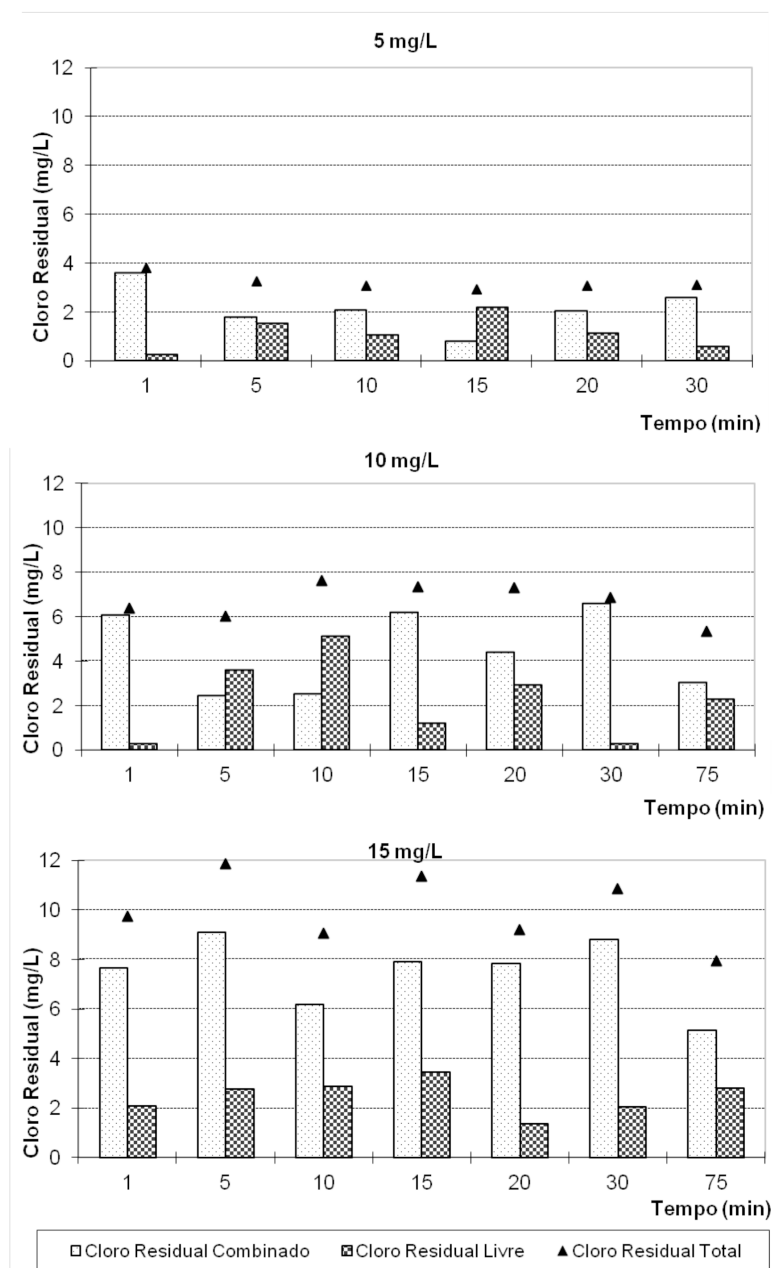


Figura 1 – Variação de CRL, CRC e CRT no tempo com aplicação de 5, 10 e 15 mg.L^{-1} de cloro.

Estudos realizados por Wolfe et al. (1985) e Donnermair e Blatchley III (2003) constataram que a atividade bactericida de cloraminas inorgânicas foi reduzida na presença de compostos orgânicos nitrogenados – aminoácidos.

Oslon e Stewart (1990) e Tree et al. (2003) citaram que curvas não lineares ou bifásicas de inativação – caracterizadas por uma fase de rápida inativação no início da desinfecção, seguida de inativação mais gradual – estão relacionadas à população remanescente e indivíduos mais resistentes ou agregados a sólidos em suspensão, sítios de não ativação celular e formação de cloraminas. Em decorrência de uma ação desinfetante mais contundente do CRL em relação ao CRC, pode-se conseguir eficiência de desinfecção maior em concentrações menores e até mesmo propor explicação às caudas e aos patamares nas curvas de cinética de desinfecção de microrganismos.

Souza e Daniel (2005) encontraram grande variabilidade nos resultados obtidos em água sintética com elevada concentração de matéria orgânica. O aumento da dose aplicada de cloro não significou maiores eficiências na inativação dos microrganismos indicadores estudados, possivelmente devido à matéria orgânica e consequente competição entre as reações de oxirredução e de substituição do cloro.

Por fim, Sartori (2007) encontrou maior eficiência na inativação de *Clostridium perfringens* e *Giardia* spp. no tempo de 15 minutos, quando aplicados 10 mg.L⁻¹ de cloro em esgoto sanitário, em comparação ao tempo de 20 minutos.

Existe, ainda, a dificuldade da previsão do comportamento do cloro em meio aquoso, porque são inúmeros os compostos orgânicos do esgoto que, em contato com o cloro, formam subprodutos. As reações são complexas devido à diversidade de grupos funcionais que podem ser atacados pelo cloro, vindo a possuir cinética de formação e de decomposição diferente. Até mesmo a formação

inicial de NH₂Cl influencia essa cinética, além do pH, tempo de reação e CRL (DONNERMAIR; BLATCHELEY III, 2003; NIKOLAOU et al., 2004; FERREIRA FILHO; SAKAGUTI, 2008; HUA e RECKHOW, 2008).

Etapa II

As informações referentes ao *breakpoint* das dosagens de cloro aplicadas a águas residuárias são normalmente relacionadas aos tempos de contato de 60 ou 120 minutos (METCALF; EDDY, 2003; WHITE, 2010). Neste trabalho, seriam utilizados apenas os dados pontuais em 60 minutos de tempo de contato para fazer a curva de *breakpoint*, porém, devido às variações das concentrações das espécies de cloro na etapa 1, optou-se por realizar também medições intermediárias nos tempos de contato de dez e 30 minutos. Na Figura 2, está apresentada a variação de concentração de CRC e CRL e as curvas de *breakpoint* em consideração ao CRT.

Em doses baixas, o cloro reage com a amônia e forma cloraminas e, com o aumento da dose de cloro, aumenta-se a concentração de cloraminas. Com o aumento progressivo da dosagem de cloro, há decréscimo de cloraminas devido à conversão delas em NCl₃, óxido nitroso (N₂O) e nitrogênio (N₂). O cloro livre mantém-se em valores baixos até esse momento, quando ocorre o *breakpoint*, após o qual há acréscimos sucessivos de CRL e decréscimos de CRT, à medida que se aplicam maiores dosagens de cloro.

O *breakpoint* ocorreu na concentração de 80 mg.L⁻¹ de cloro aplicado, estando relacionado à grande quantidade de nitrogênio orgânico e amoniacal e DQO no esgoto. Além disso, ânions como SO₄²⁻, PO₄²⁻, CO₃²⁻ podem reduzir a taxa de oxidação da amônia (VANLANGENDONCK et al., 2005).

A quantificação do cloro residual em dez minutos de tempo de contato evidenciou o aumento da concentração de CRC mesmo após o *breakpoint*, diferentemente dos tempos de 30 e 60 minutos.

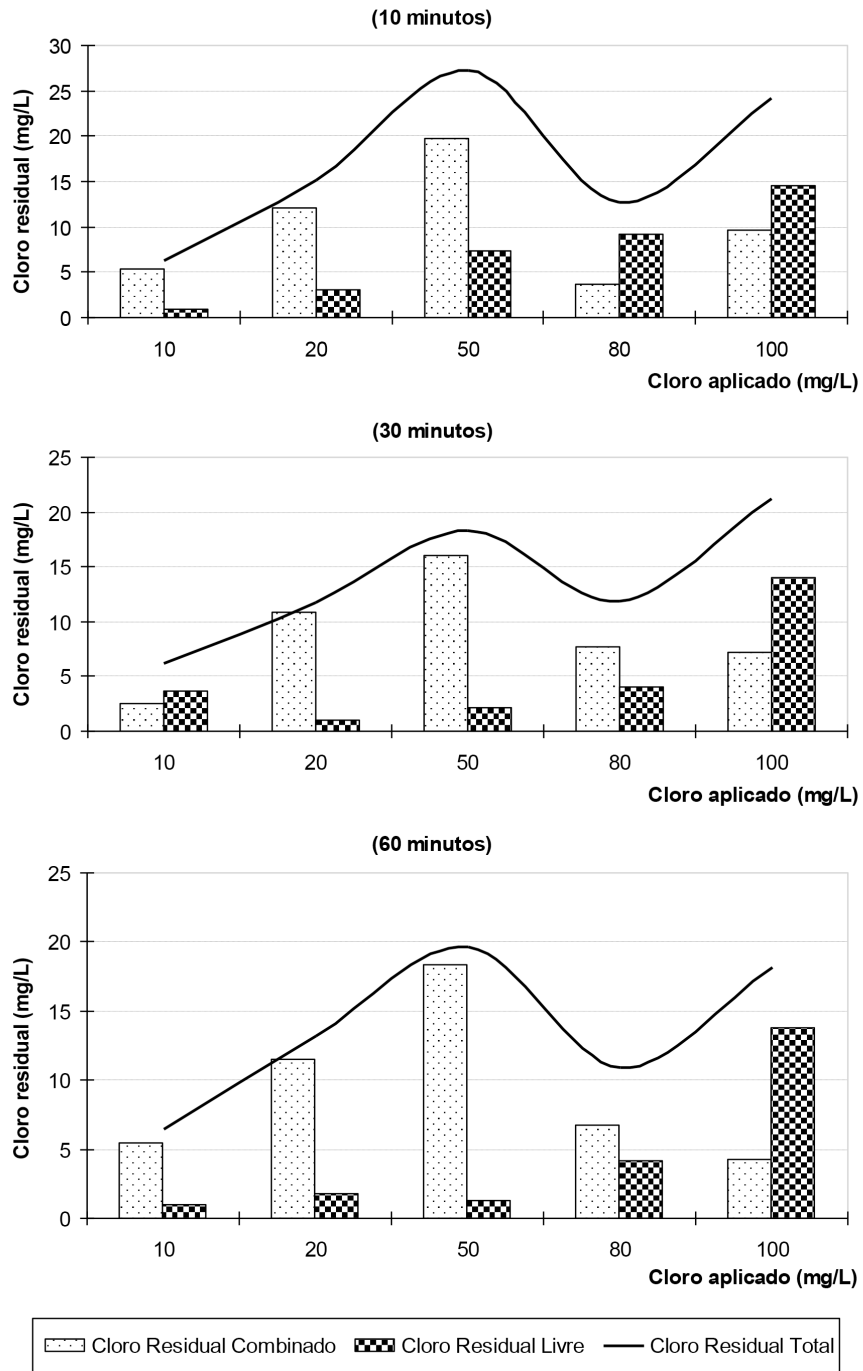


Figura 2 – Comportamento do CRL e CRC em dez, 30 e 60 minutos e curvas de *breakpoint* do esgoto, com relação ao CRT.

A presença de nitrogênio orgânico, entre outros compostos, pode alterar o formato da curva de *breakpoint*, não evidenciando um “vale” tão acentuado. Nota-se ainda que, mesmo após o *breakpoint* (aplicação de 100 mg.L⁻¹), o CRC mantém-se em concentração elevada, devido, principalmente, às NHCl₂ e NCl₃ (METCALF; EDDY, 2003).

As correlações entre as curvas de CRT nos tempos de dez, 30 e 60 minutos estão expressas na Tabela 1.

Tabela 1 – Coeficientes de correlação entre as concentrações de CRT nos tempos de dez, 30 e 60 minutos.

Tempo de contato (min.)	30	60
10	0,9481	0,9968
60	0,9481	-

Com esses resultados, verifica-se que o *breakpoint* foi independente do tempo de contato e dependente apenas da dosagem de cloro aplicada.

No intuito de constatar alguma alteração que pudesse servir como indicativo do *breakpoint*, foram monitorados continuamente os parâmetros pε, pH e condutividade elétrica, como pode ser visto nas Figuras 3, 4 e 5, respectivamente.

As reações de cloro com amônia são de oxirredução e os mais variados residuais de cloro apresentam diferentes pε (YU; CHENG, 2003). Os resultados de pε obtidos não seguem os encontrados por Eilbeck (1984), Yu e Cheng (2003), Yu (2004) e Kim et al. (2006).

Deborde e Von Gunten (2008) relataram que a mensuração de pε pode ser afetada por com-

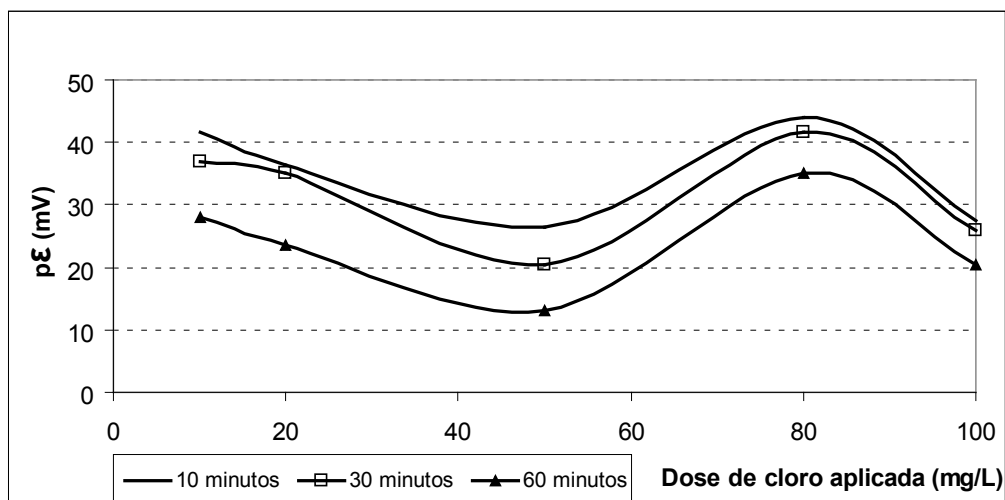


Figura 3 – Variação do pε, de acordo com a dose de cloro aplicada e tempos de dez, 30 e 60 minutos.

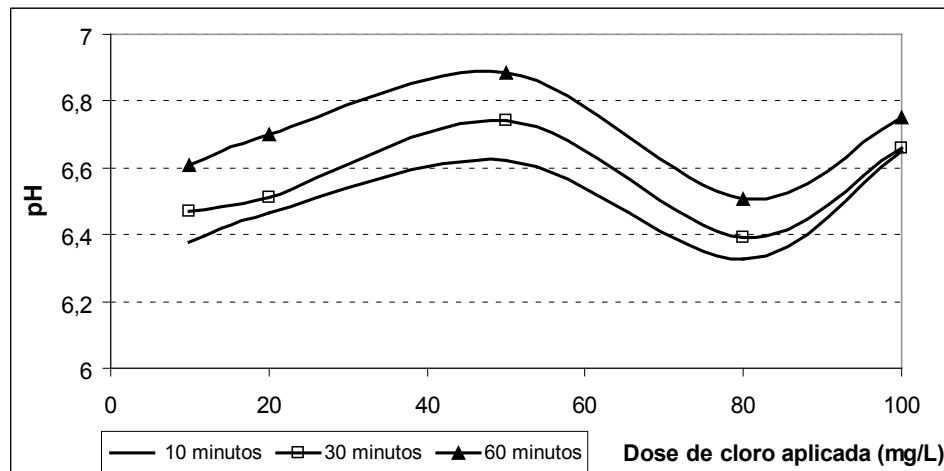
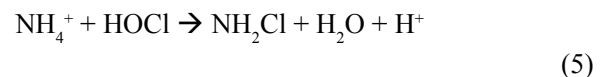
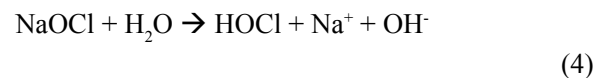


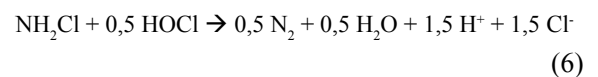
Figura 4 – Variação do pH, de acordo com a dose de cloro aplicada e tempos de dez, 30 e 60 minutos.

postos orgânicos e compostos contendo enxofre. Além disso, é uma mensuração não específica; portanto, os resultados de todos os pares redox não constituintes do desinfetante podem interagir no seu valor. Os resultados apresentaram uma correlação negativa acima de 0,78 com as concentrações de cloro total (Tabela 2), ou seja, quanto maior a concentração de CRT, menor o pε.

A variação do pH acompanhando a de concentração de cloro (curva de *breakpoint*) também foi descrita por Eilbeck (1984), Yu e Cheng (2003), Yu (2004) e Kim et al. (2006). Segundo esses autores, o pH inicialmente aumenta pela própria reação da solução de NaOCl com a água, gerando íons hidroxila (Equação 4). No entanto, há reação da amônia com HOCl e liberação de íons H⁺, como pode ser visto na Equação 5.



Pela estequiometria, a relação de oxidação da NH₂Cl e H⁺ produzidos é de 1:1,5. No entanto, há consumo de 0,5 mol de HOCl e consequente produção de 0,5 mol de H₂O conforme a Equação 6.



Houve declínio do pH, formando o vale característico da curva – *breakpoint* –, na dosagem de 80 mg.L⁻¹ de cloro.

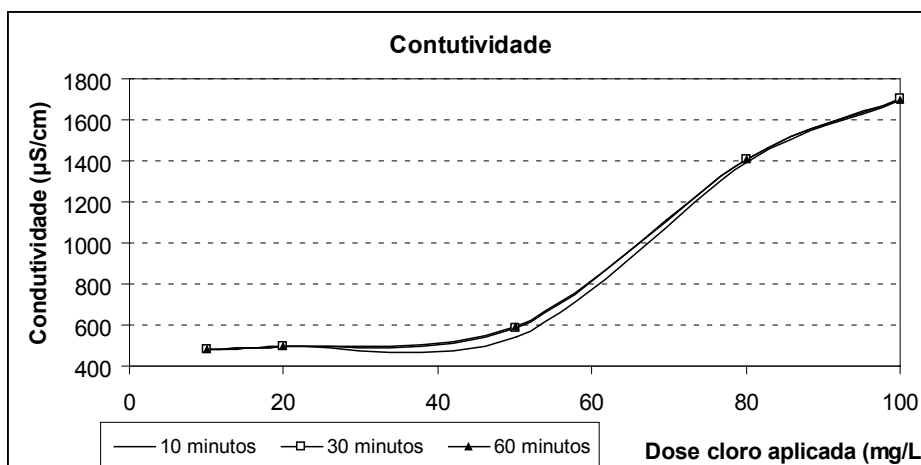


Figura 5 – Variação da condutividade elétrica, de acordo com a dose de cloro aplicada e tempos de dez, 30 e 60 minutos.

Na oxidação da NH_2Cl , há produção de íons cloreto (Equação 6). Por essa razão, observa-se um aumento acentuado e progressivo da condutividade elétrica da dosagem de 50 para 80 $mg.L^{-1}$ de cloro aplicado (concentração para ocorrência do *breakpoint*). Ainda, há grande semelhança entre as curvas representativas de p_e dos trabalhos de Eilbeck (1984), Yu e Cheng (2003), Yu (2004) e Kim et al. (2006) com as de condutividade elétrica deste trabalho, principalmente por causa da “rampa” da curva do ponto de 50 para 80 $mg.L^{-1}$.

Na Tabela 2, estão apresentadas as correlações obtidas entre as curvas de *breakpoint* e as variáveis sugeridas como indicadores, em seus respectivos tempos de análise.

Tabela 2 – Correlação entre cloro total da análise de *breakpoint* e os parâmetros pH, p_e e condutividade elétrica, nos tempos de dez, 30 e 60 minutos.

Variável	Cloro total (<i>breakpoint</i>)		
	10 minutos	30 minutos	60 minutos
pH	0,8984	0,7880	0,8195
p_e	-0,9212	-0,7832	-0,7927
Condutividade elétrica	0,2580	0,5499	0,2831

O pH e o p_e apresentaram valores de coeficientes de correlação altos e próximos, o que não pôde ser constatado para a condutividade elétrica.

As análises de alcalinidade, DQO, ST, SST e NTK foram feitas apenas no tempo de 60 minutos e seus resultados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores de NTK, alcalinidade, DQO, ST e SST após 60 minutos de tratamento, com 10, 20, 50, 80 e 100 $mg.L^{-1}$ de cloro.

Dose de cloro ($mg.L^{-1}$)	NTK ($mg.L^{-1}$)	Alc. total ($mg CaCO_3.L^{-1}$)	DQO ($mg.L^{-1}$)	ST ($mg.L^{-1}$)	SST ($mg.L^{-1}$)
Bruto	34	78	255 ± 13	318 ± 2	80 ± 2
10	32	71 ± 1	270 ± 6	446 ± 30	65 ± 0
20	30	62 ± 4	230 ± 4	466 ± 0	60 ± 0
50	25	56 ± 4	241 ± 2	673 ± 15	60 ± 1
80	20	54 ± 2	240 ± 4	1275 ± 27	65 ± 6
100	18	43 ± 2	236 ± 3	1706 ± 56	67 ± 2

Observam-se perda de alcalinidade (46%) e diminuição dos valores de NTK (47%). A DQO e os SST mantiveram-se praticamente constantes, com remoção de 8% e 16%, respectivamente. Os ST apre-

sentaram aumento, principalmente nos valores na parte de sólidos dissolvidos, o que pode dever-se à adição de NaOCl para a reação de breakpoint e metabisulfito de sódio para a descloração.

5 CONCLUSÕES

Observaram-se concentrações de CRL maiores quando da aplicação de doses de cloro menores ou, até mesmo, em tempos menores, podendo provocar variações na cinética de inativação de microrganismos.

No esgoto utilizado, o ponto de *breakpoint* foi atingido com a aplicação de 80 mg.L⁻¹ de cloro, devido à grande quantidade de nitrogênio orgânico e amoniacal e à DQO. As curvas de *breakpoint* mostraram independência do tempo e dependência apenas da dosagem de cloro aplicada.

Os parâmetros pH, p_e e condutividade conseguiram indicar o *breakpoint*, sendo recomendados estudos com avaliação *on-line*, o que facilitaria a operação de unidades de desinfecção por cloração na rotina de uma ETE.

6 REFERÊNCIAS

- AISSE, M. M. et al. Cloração e Descloração. In: **Desinfecção de Efluentes Sanitários**. PROSAB 3. Ricardo Franci Gonçalves (coord.), p. 113-168, 2003.
- APHA, AWWA, WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21st ed. 2005.
- BEDNER, M.; MACCREHAN, W.; HELZ, G. R. Production of macromolecular chloramines by chlorine-transfer reactions. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 6, p. 1753-1758. 2004.
- BERGENDAHL, J.A.; STEVENS, L. Oxidation Reduction Potential as a measure of disinfection effectiveness for chlorination of wastewater. **Environmental Progress**, v. 24, n. 2, p. 214-222. 2005.
- BITTON, G. **Wastewater Microbiology**. 4th ed. Wiley-Blackwell. A John Wiley & Sons, Inc., Publication. New Jersey, USA. 2011. 804 p.
- BRASIL. Resolução nº 357, Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília: **Diário Oficial da União**. 2005.
- DANIEL, L. A. (Coord.). **Processos de Desinfecção e Desinfetantes Alternativos na Produção de Água Potável**. PROSAB. 1^a ed. São Carlos, 2001. 139 p.
- DEBORDE, M.; VON GUNTEN, U. Reaction of chlorine with organic and inorganic compounds during water treatment – Kinetics and mechanisms: A critical review. **Water Research**, v. 42, p. 13-51. 2008.
- DONNERMAIR, M. M.; BLATCHLEY III, E. R. Disinfection efficacy of organic chloramines. **Water Research**, v. 37, p. 1557-1570. 2003.
- EILBECK, W. J. Redox control in breakpoint chlorination of ammonia and metal ammine complexes. **Water Research**, v. 18, n. 1, p. 21-24. 1984.
- FERREIRA FILHO, S. S.; SAKAGUTI, M. Comportamento cinético do cloro livre em meio aquoso e formação de subprodutos da desinfecção. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, n. 2, p. 198-206. 2008.
- GONÇALVES, R. F.; JORDÃO, E. P.; SOBRINHO, P. A. Introdução. In: **Desinfecção de Efluentes Sanitários**. PROSAB 3. Ricardo Franci Gonçalves (coord.), 2003. p. 1-26.
- HASSEN, A. et al. Inactivation of indicator bacteria in wastewater by chlorine – a kinetics study. **Bioresource Technology**, v. 72, p. 85-93. 2000.
- HELLER, L.; PADUA, V. L.(org.) **Abastecimento de água para consumo humano**. Belo Horizonte. Ed. UFMG, 2006. 859 p.
- HUA, G.; RECKHOW, D. A. DBP formation during chlorination and chloramination: Effect of reaction time, pH, dosage and temperature. **Journal AWWA**, v. 100, n. 8, p. 82-95. 2008.
- JOLLEY, R. L.; JOHNSON, J. D. Water Chlorination: the challenge. In: **Water Chlorination: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects**. Vol. 6. Lewis Publishers, Inc. Jolley, R. L. et al. 1990. p. 21-27.
- KIM, H. et al. New process control strategy for wastewater chlorination and dechlorination using ORP/pH. **Water Science & Technology**, v. 53, n. 4-5, p. 431-438. 2006.
- METCALF; EDDY, I.N.C. Disinfection Processes. In: **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4^a ed. New York, McGraw – Hill Inc. 2003. p. 1217-1343.
- NIKOLAOU, A. D; LEKKAS, T. D.; GOLFINOPOULOS, S. K. Kinetics of the formation and decomposition of chlorination by-products in surface waters. **Chemical Engineering Journal**, v. 100, p. 139-148. 2004.
- OSLON, B.H.; STEWART, M. Factors that change bacterial resistance to disinfection. In: **Water Chlorination: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects**. Vol. 6. Lewis Publishers, Inc. Jolley, R. L. et al. 1990. p. 885-904.
- ROSE, J. B. Water reclamation, reuse and public health. **Water Science & Technology**, v. 55, n. 1-2, p. 275-282. 2007.

- SARTORI, L. **Avaliação da presença de microrganismos patogênicos no rio Monjolinho (SP) e a resistência aos desinfetantes combinados ozônio-irradiação ultravioleta, ácido peracético-irradiação ultravioleta e cloro-irradiação ultravioleta.** 2007. Relatório de Pesquisa de Pós-Doutorado. 71 f. 2007.
- SAWYER, C. N.; McCARTY, P. L.; PARKIN, G. F. **Chemistry for Environmental Engineering and Science.** 5th Edition. 2003. 752 p.
- SEDLAK, D. L.; VON GUNTEN, U. The chlorine dilemma. **Science**, vol. 331, p. 42-43. 2011.
- SINCERO, A. P.; SINCERO, G. A. **Physical – Chemical Treatment of Water and Wastewater.** IWA Publishing. CRC Press, Londres. 2003.
- SNOEUINK, V. L.; JENKINS, D. **Water Chemistry.** John Wiley & Sons. New York, USA. 1980.
- SOUZA, J. B.; DANIEL, L. A. Comparação entre hipoclorito de sódio e ácido peracético na inativação de *E. coli*, colifagos e *C. perfringens* em água com elevada concentração de matéria orgânica. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, n. 2, p. 111-117. 2005.
- TREE, J. A.; ADAMS, M. R.; LEES, D. N. Chlorination of indicator bacteria and viruses in primary sewage effluent. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 69, n. 4, p. 2038-2043. 2003.
- VANLANGENDONCK, Y.; CORBISIER, D.; LIERDE, A.V. Influence of operating conditions on the ammonia electro-oxidation rate in wastewaters from power plants (ELONITA™ technique). **Water Research**, v. 39, p. 3028-3034. 2005.
- WANG, X. et al. Synergistic effect of the sequential use of UV irradiation and chlorine to disinfect reclaimed water. **Water Research**, v. 46, p. 1225-1232. 2012.
- WEF - WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Wastewater Disinfection: Manual of Practice.** 1996.
- WHITE, G. C. **Revised edition of: Handbook of chlorination and alternative disinfectants, 4th ed. 1999.** 5th ed. Black & Veatch Corporation. A John Wiley & Sons, Inc., Publication. New Jersey. USA. 2010.
- WHO - World Health Organization. **World Health Statistics.** 2014.
- WOLFE, R. L.; WARD, N. R.; OLSON, B. H. Interference in the bacterial properties of inorganic chloramines by organic nitrogen compounds. **Environmental Science Technology**, v. 19, n. 12, p. 1192-1195. 1985.
- YU, R. F. Feed-forward dose control of wastewater chlorination using on-line pH and ORP titration. **Chemosphere**, v. 56, p. 973-980. 2004.
- YU, R.F. et al. Dynamic control of disinfection for wastewater reuse applying ORP/pH monitoring and artificial neural networks. **Resources, Conservation & Recycling**, v. 52, p. 1015-1021. 2008.
- YU, R. F.; CHENG, W. P. Determination of chlorine demand in water and wastewater chlorination by oxidation-reduction potential. **Water Science & Technology: Water Supply**, v. 3, n. 1-2, p. 313-320. 2003.