

Influência da temperatura e da concentração inicial no decaimento do cloro

Influence of temperature and initial concentration on chlorine decay

• **Data de entrada:**
27/08/2018

• **Data de aprovação:**
04/12/2019


Luciano de Oliveira^{1*} | Diana Rosa dos Reis² | Nora Katia Saavedra del Aguila Hoffmann¹

DOI: <https://doi.org/10.36659/dae.2021.009>

ORCID ID

Oliveira L  <https://orcid.org/0000-0002-0862-338X>

Reis DR  <https://orcid.org/0000-0001-7797-6229>

Hoffmann NKSA  <https://orcid.org/0000-0001-7056-7713>

Resumo

Este trabalho estudou o efeito da temperatura e da concentração inicial de cloro sobre os valores das constantes cinéticas de decaimento em massa (k_b) utilizadas nos modelos matemáticos que simulam a qualidade da água, para dois tipos de água, uma de origem superficial e outra de origem subterrânea com valores de carbono orgânico total (COT) distintos. Os resultados mostraram que a variação é diretamente proporcional à temperatura e inversamente proporcional à concentração inicial do desinfetante na água. Para concentrações iniciais próximas a $1,00 \text{ mg L}^{-1}$, os valores das constantes cinéticas para faixas de temperatura de 13 a $14 \text{ }^\circ\text{C}$, 20 a $21 \text{ }^\circ\text{C}$ e 30 a $31 \text{ }^\circ\text{C}$ foram, respectivamente, iguais a $0,0720 \text{ dia}^{-1}$, $0,1680 \text{ dia}^{-1}$ e $0,3024 \text{ dia}^{-1}$ para águas superficiais e $0,0168 \text{ dia}^{-1}$, $0,0264 \text{ dia}^{-1}$ e $0,0480 \text{ dia}^{-1}$ para águas subterrâneas. Concentrações iniciais de $0,97 \text{ mg L}^{-1}$ e $1,85 \text{ mg L}^{-1}$ em amostras de água superficial, por exemplo, mantidas à temperatura de 20 a $21 \text{ }^\circ\text{C}$, geraram coeficientes cinéticos iguais a $0,1680 \text{ dia}^{-1}$ e $0,0696 \text{ dia}^{-1}$, respectivamente. Para essa mesma faixa de temperatura, e amostras de água subterrânea com concentrações iniciais de $0,97 \text{ mg L}^{-1}$ e $1,81 \text{ mg L}^{-1}$, os valores de k_b foram iguais a $0,0264 \text{ dia}^{-1}$ e $0,0168 \text{ dia}^{-1}$.

Palavras-chave: Modelos matemáticos. Constante cinética. Carbono orgânico total.

Abstract

This work studied the effect of temperature and initial chlorine concentration on the values of mass decay kinetic constants (k_b) used in mathematical models that simulate water quality, for two types of water, one of surface origin and the other of underground origin with distinct total organic carbon (TOC) values. The results showed that the variation is directly proportional to temperature and inversely proportional to the initial concentration of disinfectant in water. For initial concentrations close to 1.00 mg L^{-1} , the values of the kinetic constants for temperature ranges 13 to $14 \text{ }^\circ\text{C}$, 20 to $21 \text{ }^\circ\text{C}$ and 30 to $31 \text{ }^\circ\text{C}$, respectively, were 0.0720 day^{-1} , 0.1680 day^{-1} and 0.3024 day^{-1} for surface water and 0.0168 day^{-1} , 0.0264 day^{-1} and 0.0480 day^{-1} for groundwater. Initial concentrations of 0.97 mg L^{-1} and 1.85 mg L^{-1} in surface water samples, for example, maintained at 20 to $21 \text{ }^\circ\text{C}$, yielded kinetic coefficients of 0.1680 day^{-1} and 0.0696 day^{-1} , respectively. For this same temperature, and range groundwater samples with initial concentrations of 0.97 mg L^{-1} and 1.81 mg L^{-1} , k_b values were equal to 0.0264 day^{-1} and 0.0168 day^{-1} .

Keywords: Mathematical models. Kinetic constant. Total organic carbon.

¹ Universidade Federal de Goiás - Escola de Engenharia Civil e Ambiental - Goiânia - Goiás - Brasil.

² Universidade Estadual de Goiás - Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas - Anápolis - Goiás - Brasil.

* **Autor correspondente:** oliveira.luciano.eng@gmail.com.

1 INTRODUÇÃO

A desinfecção é um procedimento necessário para proteger a qualidade da água em redes de abastecimento antes de atingir as torneiras dos consumidores (OZDEMIR e BUYRYK, 2018). O cloro é o desinfetante mais usado no tratamento da água para consumo humano. À medida que a água clorada percorre os sistemas de abastecimento, a concentração dessa substância química diminui, devido à sua alta reatividade (MONTEIRO et al., 2017). O cloro livre decai devido à reação com muitas substâncias, especialmente componentes de matéria orgânica dissolvida (FISCHER, KASTL e SATHASIVAN, 2016).

A diminuição da concentração de cloro residual ao longo dos tubos de distribuição ocorre devido às reações com espécies na água (degradação em massa) e com a corrosão, depósitos e biofilmes acumulados ao longo do tempo nas paredes dos tubos (decaimento na parede). Nesse caso, os tipos de material e a idade dos tubos nos sistemas de distribuição de água afetam significativamente a concentração de cloro (LIU, CRAIK e ZHU, 2015). Esses processos estão associados ao coeficiente em massa (k_b) e ao coeficiente da parede (k_w) (SALDARRIAGA, DIAZ e BOHÓRQUEZ, 2016).

Por meio dos seus coeficientes cinéticos (k_b e k_w), a modelagem matemática dos sistemas de abastecimento de água é uma importante ferramenta de gestão devido ao fato de que permite simular a degradação do cloro residual livre (SANTOS et al., 2016). Os coeficientes de decaimento de cloro podem ser necessários para executar os modelos da qualidade de redes de abastecimento de água que possuam modelos com calibração hidráulica. Para atender à legislação que, em vários países, determina um valor mínimo de residual de cloro presente nas redes de abastecimento a qualquer momento do dia, com concentrações de $0,10 \text{ mg L}^{-1}$ a $0,20 \text{ mg L}^{-1}$, os responsáveis pelos serviços de água precisam

monitorar o comportamento e a dosagem de desinfetante para manter os padrões em áreas mais distantes da rede (OZDEMIR e BUYRYK, 2018).

O comportamento de decaimento do cloro é significativamente variável, uma vez que depende da qualidade da água e da condição de um sistema de distribuição (SAIDAN et al., 2017). Esses autores estudaram o efeito de vários parâmetros na cinética de decaimento do cloro em massa em amostras de água coletadas na estação de tratamento de água de Zai, na Jordânia. Observaram que o valor do coeficiente de decaimento do cloro (k_b) na massa de água variou entre $0,10 \text{ dia}^{-1}$ e $0,60 \text{ dia}^{-1}$, resultados linearmente proporcionais aos valores das temperaturas das amostras de água no intervalo de $5 \text{ }^\circ\text{C}$ a $40 \text{ }^\circ\text{C}$. O aumento no decaimento do cloro, cujos valores do coeficiente “ k_b ” verificados foram iguais a aproximadamente $0,56 \text{ dia}^{-1}$, $0,63 \text{ dia}^{-1}$ e $0,71 \text{ dia}^{-1}$, ocorreu devido ao aumento dos valores de carbono orgânico total (COT), considerados no estudo, respectivamente, iguais a $1,33 \text{ mg.C.L}^{-1}$, $1,82 \text{ mg.C.L}^{-1}$ e $2,04 \text{ mg.C.L}^{-1}$.

Os resultados também mostraram que as constantes de decaimento “ k_b ” apresentaram valores inversamente proporcionais às concentrações iniciais de cloro (C_0) testadas ($1,2 \text{ mg L}^{-1}$, $1,75 \text{ mg L}^{-1}$ e $2,88 \text{ mg L}^{-1}$). Essas constantes foram iguais a, nesta ordem, $0,58 \text{ dia}^{-1}$, $0,52 \text{ dia}^{-1}$ e $0,42 \text{ dia}^{-1}$.

Powell et al. (2000) desenvolveram uma equação relacionando o coeficiente k_b e as variáveis temperatura, COT e concentração inicial de cloro. Utilizando uma equação do tipo Arrhenius, foram investigados os efeitos da temperatura em amostras de água coletadas de três fontes diferentes, com intervalos de temperatura entre $4\text{-}20 \text{ }^\circ\text{C}$, $4\text{-}15 \text{ }^\circ\text{C}$ e $14\text{-}26 \text{ }^\circ\text{C}$, e concentrações iniciais de $0,50 \text{ mg L}^{-1}$ de desinfetante. Os resultados apresentados nas curvas ajustadas relacionando os valores de k_b (intervalo de apro-

ximadamente $0,01\text{h}^{-1}$ a $0,095\text{h}^{-1}$) e temperatura ($^{\circ}\text{C}$) demonstraram uma variação proporcional entre essas duas grandezas.

Também correlacionaram as concentrações de COT para amostras coletadas em uma fonte de água com faixa de valores entre $0,90\text{ mg L}^{-1}$ e $4,20\text{ mg L}^{-1}$, à temperatura de $15\text{ }^{\circ}\text{C}$, com os valores ajustados de kb. Após a introdução de carvão ativado no tratamento, os valores de COT permaneceram entre $0,90\text{ mg L}^{-1}$ e $3,10\text{ mg L}^{-1}$, com intervalo do coeficiente cinético de aproximadamente $0,05\text{ h}^{-1}$ a $0,15\text{ h}^{-1}$, aumentando linearmente em relação aos valores de COT. Para um intervalo de aproximadamente $3,30\text{ mg L}^{-1}$ a $4,20\text{ mg L}^{-1}$ de COT, antes do uso de carvão ativado no tratamento, os valores de kb ficaram no intervalo de $0,11\text{ h}^{-1}$ a $0,50\text{ h}^{-1}$, aumentando linearmente em relação aos valores de COT. Amostras coletadas em outra fonte de água com valores das concentrações iniciais de cloro na faixa de $0,16\text{ mg L}^{-1}$ e $0,99\text{ mg L}^{-1}$ apresentaram relação inversa aos valores ajustados de kb (intervalo de aproximadamente $0,01\text{ h}^{-1}$ a $0,085\text{ h}^{-1}$).

Martins e Boaventura (2014) estudaram a cinética do decaimento do cloro na massa de água realizando ensaios em amostras de água com concentrações iniciais de cloro variáveis, mantendo constantes as concentrações iniciais de matéria orgânica e temperatura igual a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os resultados demonstraram uma relação entre as concentrações de cloro residual resultantes e as concentrações iniciais (C0) do desinfetante para um mesmo intervalo de tempo: após três minutos, a concentração medida foi cerca de 31 % menor para $C0=0,65\text{ mg L}^{-1}$, enquanto que para $C0=4,7\text{ mg L}^{-1}$ o decaimento foi aproximadamente igual a 62%.

Fisher, Kastl e Sathasivan (2012) validaram um modelo de dois reagentes (reação rápida e lenta) considerando, em uma mesma equação, a temperatura e a concentração inicial de cloro. As

curvas de decaimento resultantes dos testes realizados em amostras de água tratada demonstraram valores de residual de cloro mais baixos, para um mesmo tempo t, em temperaturas mais altas. Para uma concentração inicial de desinfetante igual a $1,9\text{ mg L}^{-1}$ e temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, por exemplo, a concentração de cloro livre após 15 horas apresentou valor abaixo de $0,50\text{ mg L}^{-1}$, sendo igual a aproximadamente $1,00\text{ mg L}^{-1}$ para uma concentração inicial de $1,8\text{ mg L}^{-1}$ e temperatura de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Monteiro et al. (2017) utilizaram um modelo para simular o decaimento de cloro em massa em um sistema real para prever as concentrações nos nós da rede para diferentes temperaturas da água. Cinco testes das garrafas foram realizados para estimar a decomposição do cloro em massa das amostras de água considerando as temperaturas de $10, 15, 20, 25$ e $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os resultados demonstraram que o decaimento da concentração de cloro residual para uma concentração inicial de desinfetante de cerca de $0,83\text{ mg L}^{-1}$, ao longo do tempo, é mais acentuado em amostras de água com temperaturas mais altas. Analisando os perfis de degradação, observaram que, para temperaturas iguais a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $15\text{ }^{\circ}\text{C}$, após pouco mais de 20 horas, as concentrações verificadas no gráfico foram próximas a $0,42\text{ mg L}^{-1}$ e $0,60\text{ mg L}^{-1}$, respectivamente.

Eck, Saito e McKenna (2016) criaram um modelo aplicado em um sistema de distribuição de água para estudar a influência da temperatura nos processos de decaimento de cloro e formação de subprodutos da desinfecção. Os resultados indicaram que, durante o inverno, onde as temperaturas variaram entre $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $7\text{ }^{\circ}\text{C}$, uma dosagem igual $1,50\text{ mg L}^{-1}$ produziu concentrações residuais de $0,75\text{ mg L}^{-1}$ a $1,00\text{ mg L}^{-1}$, enquanto no verão, onde a temperatura média da água foi mais elevada, uma dosagem maior de cloro igual a $6,00\text{ mg L}^{-1}$ foi necessária para manter um resíduo de concentração médio de $0,90\text{ mg L}^{-1}$,

caracterizando um decaimento de desinfetante mais acentuado para amostras coletadas neste período sob as mesmas condições de velocidade do fluxo e da idade da água.

Amostras com valores diferentes de concentrações de matéria orgânica natural, 2 de água bruta (2,50 mg L⁻¹ e 1,50 mg L⁻¹) e 7 de água tratada (0,40 mg L⁻¹, 1,10 mg L⁻¹, duas com 1,40 mg L⁻¹, duas com 1,8 mg L⁻¹ e 3,30 mg L⁻¹), foram coletadas e testadas por Monteiro et al. (2015) para verificar o decaimento do cloro, e concluíram que as taxas de decaimento variaram tanto na fase rápida como na fase lenta, influenciadas pelas variações de temperatura. Na fase lenta, observaram um aumento de 1,9 a 5 vezes no valor do coeficiente de decaimento quando a temperatura aumentou de 10 °C para 20 °C.

Ozdemir e Buyryk (2018) apresentaram resultados dos testes das garrafas indicando como o coeficiente de decaimento do cloro pode mudar em função do tempo de residência da água em um tubo de teste fixado na parede do laboratório utilizado para coleta das amostras e com a temperatura de água na rede. As experiências foram realizadas para conjuntos de amostras com temperaturas de 9 a 10 °C, 14 a 16 °C e 20 a 21 °C. Os autores expuseram que, de acordo com o que foi concluído em quase todos os estudos disponíveis até este momento, a temperatura da água teve um efeito sobre o decaimento do teor de cloro, embora tenham observado que essa degradação não foi muito sensível, pelo menos para os dados de temperatura da água tratada adotados no estudo: para um tempo de residência igual a 9 minutos, por exemplo, os valores das constantes cinéticas foram iguais a 1,040 dia⁻¹, 1,068 dia⁻¹ e 1,024 dia⁻¹ para as respectivas faixas de temperatura mencionadas anteriormente. Os pesquisadores não constataram nenhuma correlação entre as concentrações iniciais de cloro e os valores das constantes de decaimento em massa.

Sanabria e De Julio (2013) estudaram o comportamento do cloro, por meio de teste de decaimento em laboratório, em águas de três fontes distintas para ajustar os modelos cinéticos encontrados na bibliografia. Os resultados confirmaram que as águas amostradas de três diferentes origens possuíam perfis de decaimento do cloro distintos entre si. Concluíram que as amostras oriundas de poço subterrâneo apresentaram baixo nível de interação com o cloro e, portanto, menor decaimento e amostras das ETAs com grande demanda de cloro, e elevado decaimento.

A equação de decaimento em massa de cloro de primeira ordem é sugerida por muitos estudos anteriores na literatura (OZDEMIR e BUYRYK, 2018). A taxa de decaimento do cloro residual devido às reações da concentração na fase de massa pode ser expressa por uma cinética de primeira ordem, de acordo com a Eq. 1, podendo ser resolvida conforme a Eq. 2 (SAIDAN et al., 2017).

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (1)$$

Em que C é a concentração de cloro (mg L⁻¹) no tempo t (dia), sendo k (dia⁻¹) a constante da taxa de decaimento em massa.

$$C_t = C_0 \cdot e^{-kt} \quad (2)$$

Em que C_t é a concentração do cloro residual livre (mg L⁻¹) no tempo t, C₀ a concentração inicial de cloro livre (mg L⁻¹) no tempo zero e k (dia⁻¹) o coeficiente de taxa de primeira ordem.

Clark (2011) determinou a constante de decaimento por meio da declividade da reta do gráfico dos valores do logaritmo da relação entre as concentrações no tempo t e a concentração inicial, em função do tempo, a partir da linearização da Eq. 2 (Eq. 3).

$$\ln(C_t/C_0) = -kt \quad (3)$$

O estudo sobre a influência da temperatura e da concentração inicial de cloro é importante na

elaboração de modelos matemáticos de simulação do decaimento do cloro residual livre (CRL). O problema consiste em que, muitas vezes, esses parâmetros são desconsiderados na obtenção dos valores da constante cinética “kb”, que pode assumir valores diferentes de acordo com as características da água transportada ao longo do tempo nos sistemas de distribuição.

Com o intuito de complementar as pesquisas relacionadas com o decaimento de cloro, o objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento do coeficiente “kb” de decaimento do cloro na massa para dois tipos diferentes de água: uma de origem subterrânea e outra superficial, sob condições variáveis de temperatura e concentração inicial de cloro na água para abastecimento em sistemas reais, desconsiderando o efeito da degradação de desinfetante ocasionada pelo contato com as paredes dos tubos, com a finalidade de demonstrar a importância de desenvolver modelos matemáticos realistas que simulem o decaimento do cloro residual e que considerem a variação desses parâmetros.

2 MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de água de origem superficial foram coletadas na saída do filtro nº 03, antes da aplicação de cloro, na Estação de Tratamento de Água (ETA) do Sistema de Abastecimento Piancó, localizada na cidade de Anápolis (Goiás-GO), na latitude 16°17'35.86"S e longitude 48°57'7.86"O.

A ETA é composta por oito filtros de fluxo descendente. O processo de tratamento é caracterizado pelas fases de correção do pH de coagulação por meio da aplicação de alcalinizante (cal hidratada), aplicação de coagulante (sulfato de alumínio), mistura rápida, floculação, decantação, filtração, desinfecção com cloro gás e fluoretação utilizando o ácido fluossilícico.

A água natural de origem subterrânea foi coletada na linha de recalque da bomba submersível instalada no poço tubular profundo, antes do ponto de aplicação de cloro, próximo à entrada do reservatório elevado de distribuição do Sistema de Abastecimento Terras Alphaville (Anápolis, Goiás), na latitude 16°21'4.11"S e longitude 48°52'50.56"O, caracterizado pelo processo de tratamento por simples desinfecção.

O decaimento do cloro na massa líquida foi avaliado por meio do “teste das garrafas” (OZDEMIR e BUYRYK, 2018; SAIDAN et al., 2017; MONTEIRO et al., 2017; SANABRIA e DE JULIO, 2013).

Por um período de aproximadamente 24 horas, os frascos e a vidraria utilizados nas coletas foram imersos em uma mistura de água MilliQ e hipoclorito de sódio (12,6%) com o intuito de minimizar a demanda de cloro devido a qualquer contaminação dos recipientes. A concentração de desinfetante na água foi de aproximadamente 10 mg L⁻¹. Na sequência, os frascos foram esvaziados, lavados com água MilliQ e colocados para secar.

O início da coleta da água na saída do filtro da ETA ocorreu às 09h08min horas do dia 16/04/2018 e na linha de recalque do poço profundo às 09h48min horas do dia 27/04/2018. Em cada coleta 06 frascos foram preenchidos com 1,1 L de amostra de água, identificados sequencialmente por um número (Tabela 1). A água também foi coletada em 02 frascos de 100 mL. Todos os frascos foram da cor âmbar. No momento da coleta, a temperatura da água foi medida com termômetro de líquido em vidro, marca Incoterm.

No laboratório de processo da Estação de Tratamento de Água do Sistema Piancó, 02 dos 06 frascos receberam volumes de hipoclorito de sódio, aplicados com uma microseringa graduada de 0 a 10 µL, com precisão igual a 0,2 µL, marca Agilent, que resultou em concentrações iniciais “Ci” de desinfetante na água, medidas no míni-

mo 20 minutos após a dosagem. O conteúdo foi distribuído em frascos de 100 mL, identificados com concentração de cloro, ponto de coleta e temperatura pretendida para o estudo e colocados na incubadora marca Ética, modelo 411, para manter a temperatura da amostra entre a 20 e 21 °C.

Os outros 04 frascos que continham 1,1 L da amostra foram reservados em uma geladeira e, posteriormente, tiveram seus conteúdos utilizados adotando o mesmo procedimento para as temperaturas controladas nos intervalos de 30 a 31 °C e 13 a 14 °C (Tabela 1).

Tabela 1 - Nomenclatura dos frascos e respectivas concentrações iniciais de cloro em função da temperatura

Nº do Frasco	Temperatura (°C)	Concentração Inicial de Cloro
1	20 a 21	Ci1
2	20 a 21	Ci2
3	30 a 31	Ci3
4	30 a 31	Ci4
5	13 a 14	Ci5
6	13 a 14	Ci6

Fonte: O autor (2018).

Logo após a coleta, um dos frascos de 100 mL foi devidamente acondicionado em uma caixa de isopor de 1,5 L com gelo e encaminhado imediatamente ao laboratório do Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação - CRTI, localizado no Campus Samambaia, da Universidade Federal de Goiás, na cidade de Goiânia-GO, para a análise do teor de carbono total utilizando o equipamento TOC-L da Shimadzu. As medidas foram realizadas em triplicata, com resultados

iguais à média dos valores adquiridos de carbono orgânico e inorgânico presente na amostra. A amostra de água sem cloro do outro frasco de 100 mL foi usada para determinar os valores de pH e turbidez da água sem desinfetante.

As análises da concentração de cloro nas amostras de água dos frascos de 100 mL da incubadora ocorreram em intervalos de tempo predefinidos, inclusive duas réplicas, e de acordo com o *Standard Methods* (2012), utilizando o colorímetro marca Hach, modelo DR 900.

Os resultados foram anotados em formulário, cujos valores foram transcritos e tabulados em uma planilha do *software* Excel e, a partir destas, demonstrados em gráficos. A taxa de decaimento na massa líquida (k_b) foi obtida a partir do gráfico $\ln(C_t/C_0)$ em função do tempo em horas. O comportamento da concentração do cloro residual foi apresentado no gráfico que o relacionou com o tempo em horas.

A análise dos dados ocorreu por meio do estudo da correlação entre o decaimento de cloro residual livre e a temperatura, considerando a concentração inicial de desinfetante na água, observando a tendência definida pelos valores resultantes dos testes das garrafas. A comparação entre os valores obtidos para as amostras dos dois tipos de água também foi discutida.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores obtidos nos testes realizados nas amostras de água não cloradas, logo após a coleta, estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros das amostras de água antes da adição de desinfetante

Tipo de água	pH	Temperatura (°C)	Turbidez (uT)	Carbono inorgânico (mg L ⁻¹)	Carbono orgânico total (mg L ⁻¹)
Água filtrada (superficial)	7,56	22,9	1,69	3,185	0,875
Água bruta (poço)	7,67	27,5	2,83	10,880	0,174

Fonte: O autor (2018).

As concentrações de cloro residual e os valores de $\ln(C_t/C_0)$ em função do tempo são demonstrados a seguir nas Fig. 1 a 3, elaborados a partir

dos resultados dos testes das garrafas das amostras de água provenientes dos mananciais superficial e subterrâneo.

Figura 1 - Para T=20 a 21 °C

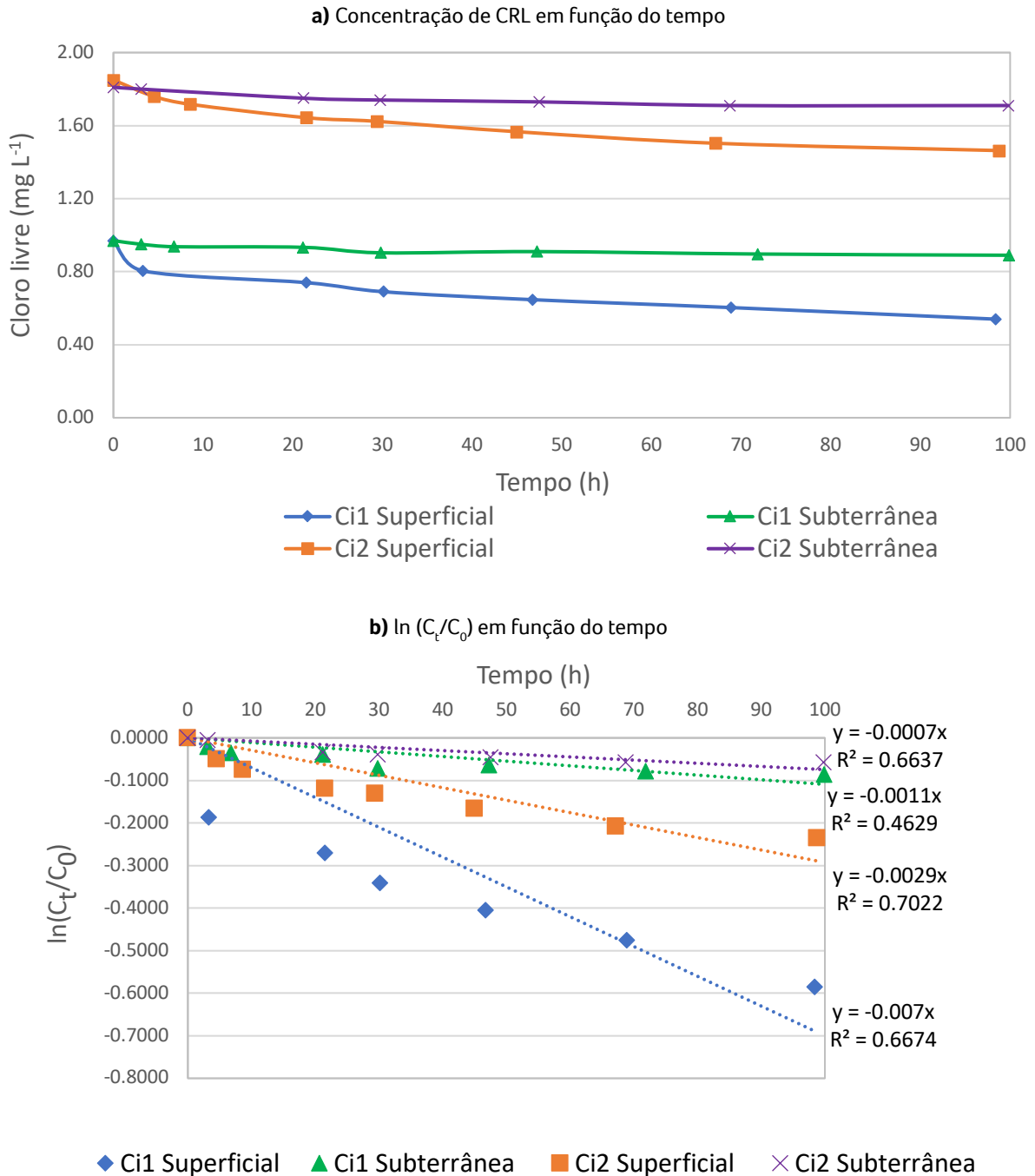
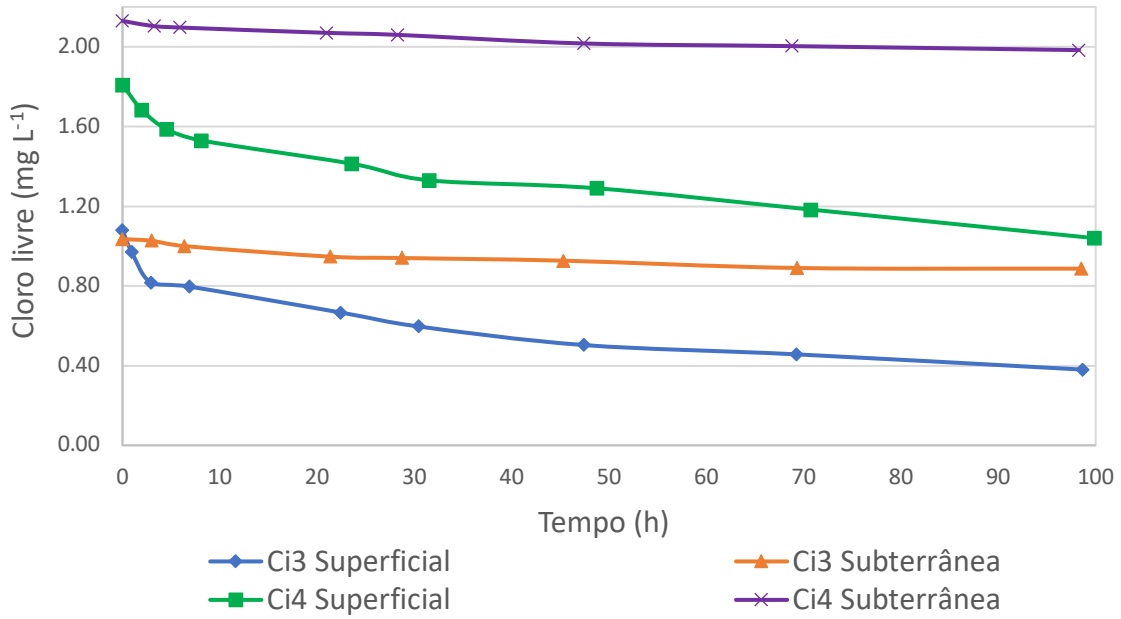
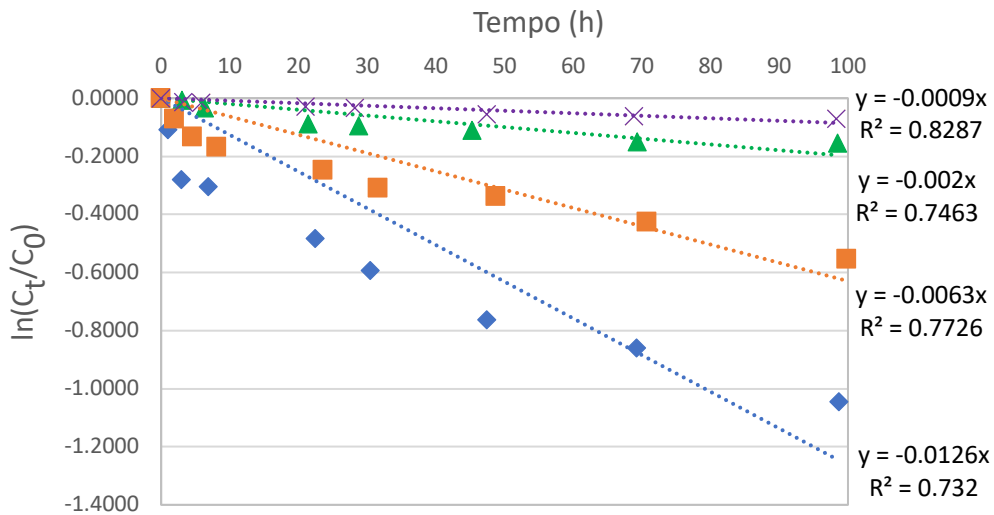


Figura 2 - Para T=30 a 31 °C

a) Concentração de CRL em função do tempo



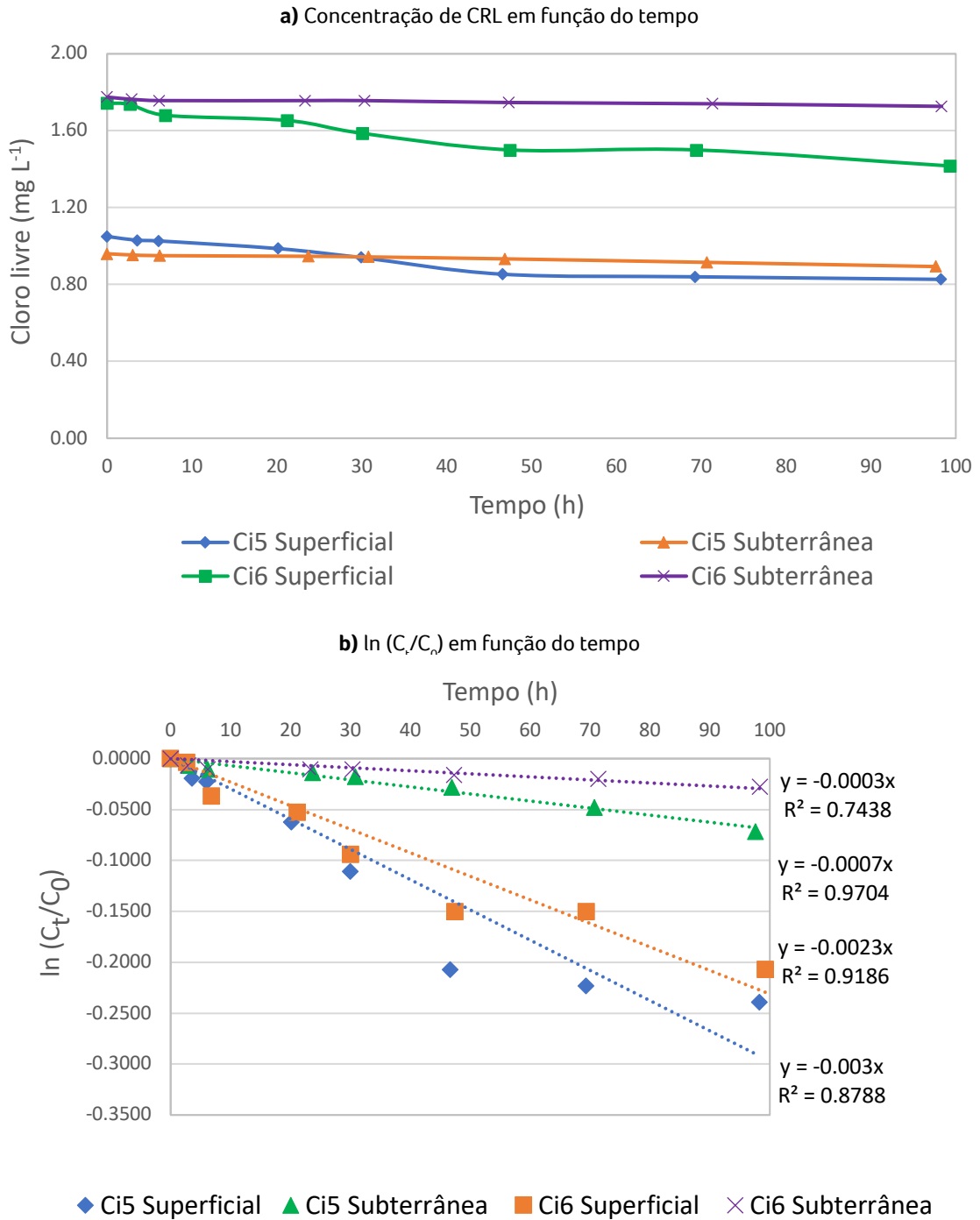
b) $\ln(C_t/C_0)$ em função do tempo



◆ Ci3 Superficial ▲ Ci3 Subterrânea ■ Ci4 Superficial ✕ Ci4 Subterrânea

Fonte: O autor (2018).

Figura 3 – Para T=13 a 14 °C



Fonte: O autor (2018).

A partir dos gráficos $\ln(C_t/C_0)$, em função do tempo, os valores de k_b observados estão descritos na Tabela 3.

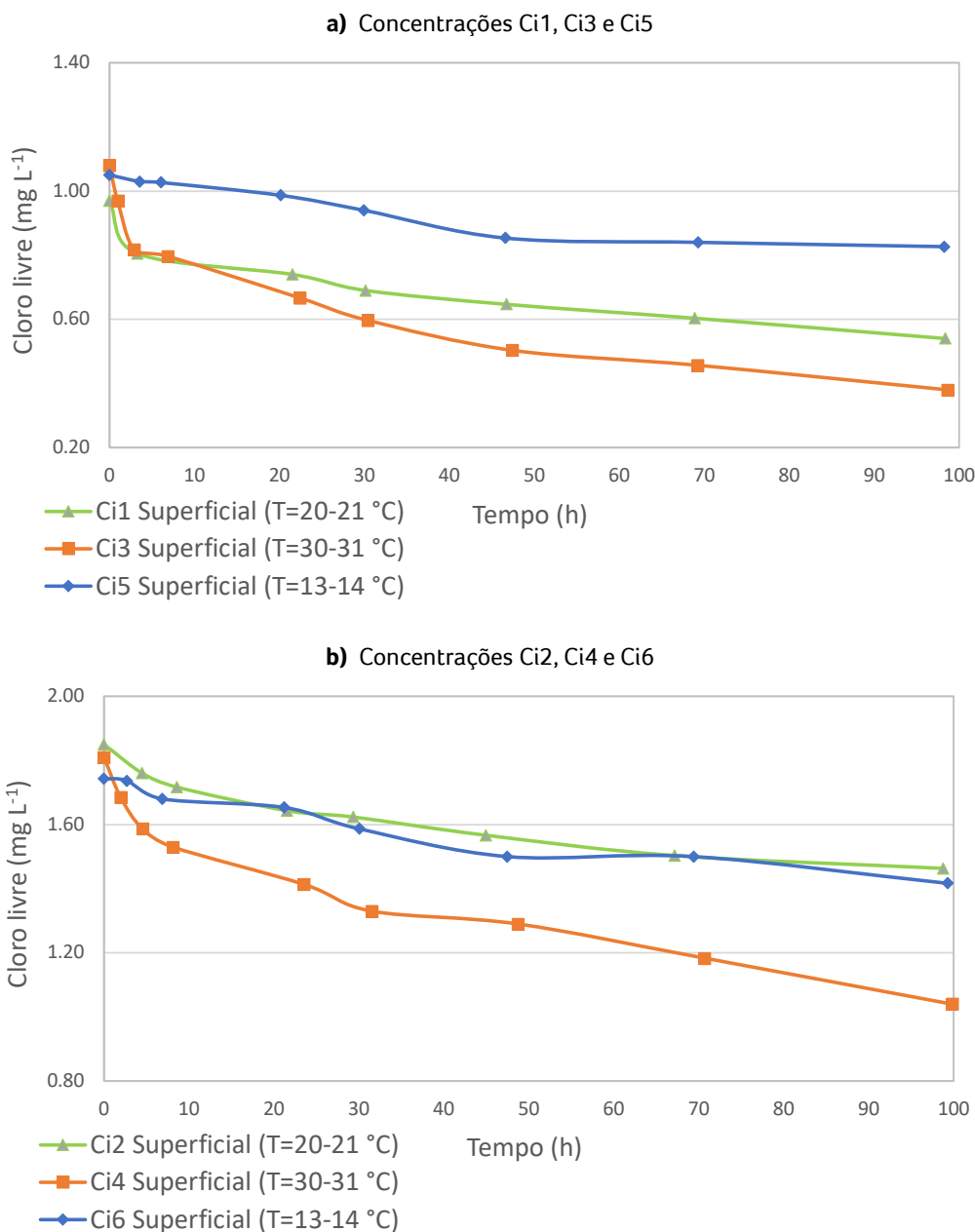
Tabela 3 - Valores de “kb” em função da temperatura e da concentração inicial de cloro

Temperatura (°C)	Concentração inicial de CRL manancial superficial (mg L ⁻¹)	k _b manancial superficial (d ⁻¹)	Concentração inicial de CRL manancial subterrâneo (mg L ⁻¹)	k _b manancial subterrâneo (d ⁻¹)
20 a 21	Ci1=0,97 Ci2=1,85	0,1680 0,0696	Ci1=0,97 Ci2=1,81	0,0264 0,0168
30 a 31	Ci3=1,08 Ci4=1,81	0,3024 0,1512	Ci3=1,04 Ci4=2,13	0,0480 0,0216
13 a 14	Ci5=1,05 Ci6=1,74	0,0720 0,0552	Ci5=0,96 Ci6=1,78	0,0168 0,0072

Fonte: O autor (2018).

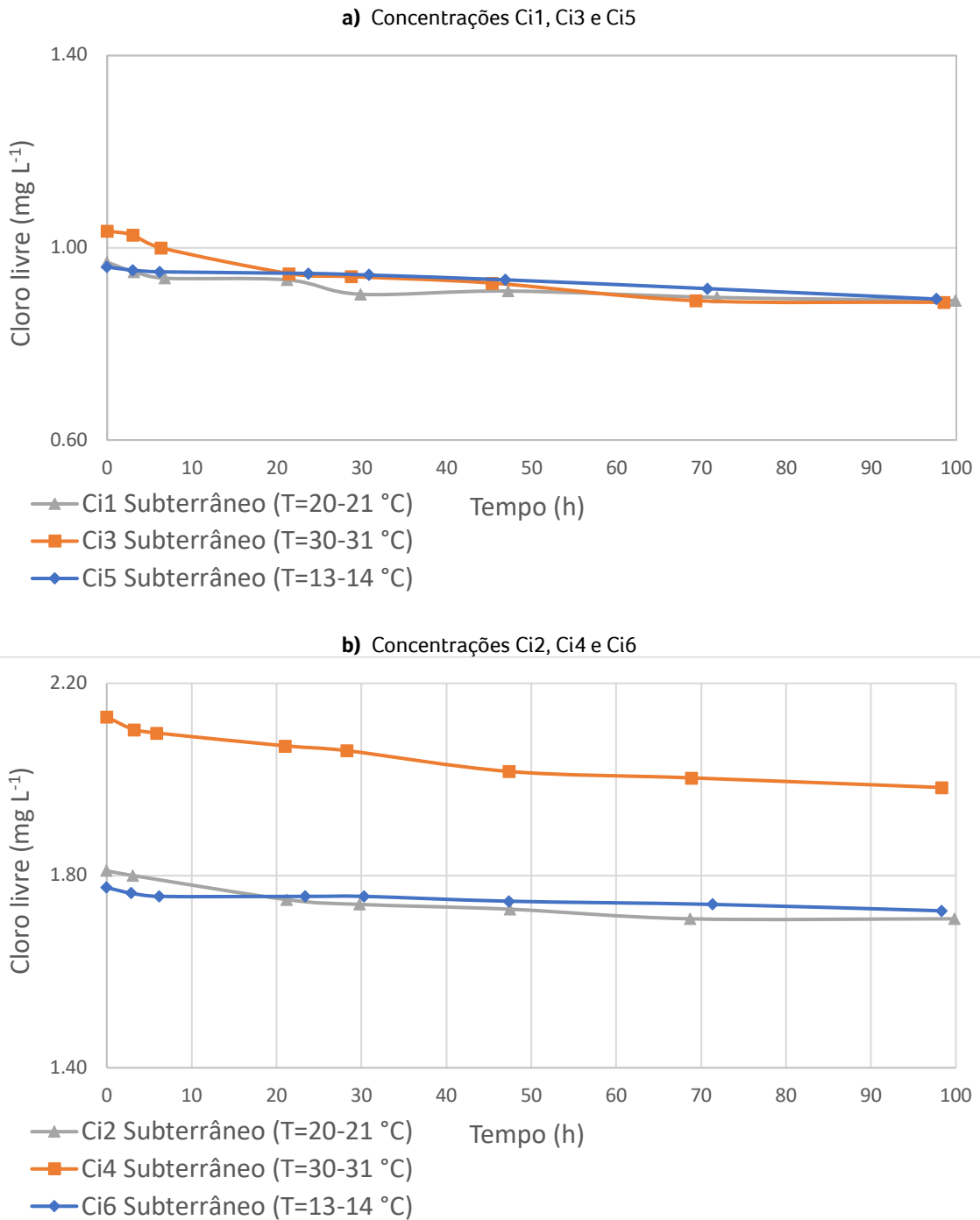
As Fig. 4 e 5 demonstram o comportamento do decaimento da concentração do cloro para concentrações iniciais de desinfetante e temperaturas distintas.

Figura 4 - Concentração de CRL em função do tempo em amostras de água superficial



Fonte: O autor (2018).

Figura 5 - Concentração de CRL em função do tempo em amostras de água subterrânea



Fonte: O autor (2018).

Os resultados permitiram relacionar as concentrações finais (Cf) de cloro residual medidas no término do período considerado para os testes das garrafas com as concentrações iniciais (Tabelas 4 e 5).

Tabela 4 - Relação entre as concentrações finais e iniciais de cloro para água superficial

Temperatura (°C)	Concentração inicial de CRL manancial superficial (mg L ⁻¹)	Tempo total de duração do teste (horas)	Concentração final de CRL manancial superficial (mg L ⁻¹)	k _b manancial subterrâneo (d ⁻¹)
20 a 21	Ci1=0,97	98:23	Cf1=0,54	44,33
	Ci2=1,85	98:45	Cf2=1,46	20,90
30 a 31	Ci3=1,08	98:40	Cf3=0,38	64,81
	Ci4=1,81	99:49	Cf4=1,04	42,54
13 a 14	Ci5=1,05	98:13	Cf5=0,83	21,27
	Ci6=1,74	99:17	Cf6=1,42	18,74

Fonte: O autor (2018).

Tabela 5 - Relação entre as concentrações finais e iniciais de cloro para água subterrânea

Temperatura (°C)	Concentração inicial de CRL manancial superficial (mg L ⁻¹)	Tempo total de duração do teste (horas)	Concentração final de CRL manancial superficial (mg L ⁻¹)	k _b manancial subterrâneo (d ⁻¹)
20 a 21	Ci1=0,97	99:52	Cf1=0,89	8,25
	Ci2=1,81	99:48	Cf2=1,71	5,52
30 a 31	Ci3=1,04	98:30	Cf5=0,89	14,33
	Ci4=2,13	98:17	Cf6=1,73	6,89
13 a 14	Ci5=0,96	97:37	Cf5=0,83	6,94
	Ci6=1,78	98:20	Cf6=1,42	2,72

Fonte: O autor (2018).

4 DISCUSSÃO

Nas amostras de água captada em manancial de superfície coletadas após a filtração, fase subsequente ao processo de clarificação na ETA, a presença de matéria orgânica foi significativamente maior em relação à água bruta captada em manancial subterrâneo, conforme observado na Tabela 2, indicando que este está menos sujeito às fontes de contaminação.

Independentemente da concentração inicial de desinfetante e da temperatura na água, a tendência de decaimento da concentração de cloro residual em função do tempo representada nas Fig. 1 a), 2 a) e 3 a) foi mais acentuada para as amostras de água superficial se comparadas com as de água subterrânea. Isso pode ter ocorrido pelo fato de esta possuir uma concentração cerca de cinco vezes menor de carbono orgânico total, o que proporcionou uma demanda menor de desinfetante para oxidar a matéria orgânica, de acordo com as conclusões de Powell et al. (2000) e Saidan et al. (2017) sobre a proporção direta entre COT e o decaimento do cloro residual. Esse comportamento refletiu diretamente nos valores do coeficiente cinético de decaimento do

cloro residual em massa (kb), conforme pode ser observado nas Fig. 1 b), 2 b) e 3 b) e na Tabela 3.

Esses resultados corroboram os apresentados em forma de gráfico por Sanabria e De Julio (2013), demonstrando que o decaimento da concentração do cloro residual é menos acentuado para as amostras de água de origem subterrânea do que para águas coletadas após o processo de filtração em duas estações de tratamento de água com captação superficial. Os valores dos coeficientes cinéticos para o modelo de 1ª ordem para a água do poço foram iguais a 0,0034 h⁻¹ e 0,00084 h⁻¹, referente às concentrações iniciais de cloro de 1 mg L⁻¹ e 2 mg L⁻¹, respectivamente. Para as amostras coletadas na ETA1, os valores de “kb” foram iguais a 0,0857 h⁻¹ para dosagem inicial de 1 mg L⁻¹ e 0,00324 h⁻¹ para dosagem inicial de 2 mg L⁻¹ e, finalmente, na ETA 2, iguais a 0,2732 h⁻¹ para 1 mg L⁻¹ e 0,0136 h⁻¹ para 2 mg L⁻¹.

Monteiro et al. (2015) observaram diferenças nos perfis de decaimento de cloro, onde a fase rápida de degradação do residual de desinfetante foi mais acentuada na curva elaborada após o teste das garrafas para amostra de água bruta que possuíam uma concentração de carbono orgânico

dissolvido igual a $2,50 \text{ mg L}^{-1}$ em relação à amostra de água tratada com concentração de $1,10 \text{ mg L}^{-1}$, atribuindo essas diferenças a uma provável influência da composição de matéria orgânica natural presente em cada tipo de água.

Todos os valores de k_b obtidos foram inversamente proporcionais às concentrações iniciais (C_i) de desinfetante (Tabela 3). Na amostra de água do manancial superficial, por exemplo, mantida com temperatura entre 20 e $21 \text{ }^\circ\text{C}$ durante os testes, o coeficiente cinético para $C_{i1}=0,97 \text{ mg L}^{-1}$ foi igual a $0,1680 \text{ d}^{-1}$, enquanto para $C_{i2}=1,85 \text{ mg L}^{-1}$ o valor de k_b diminuiu para $0,0696 \text{ d}^{-1}$. A mesma correlação foi constatada para as concentrações iniciais $C_{i1}=0,97 \text{ mg L}^{-1}$ e $C_{i2}=1,81 \text{ mg L}^{-1}$ nas amostras de água subterrânea, cujos valores de k_b foram, respectivamente, $0,0264 \text{ d}^{-1}$ e $0,0168 \text{ d}^{-1}$. Essa constatação pode ser comprovada também pelos resultados obtidos por Sanabria e De Julio (2013), conforme os valores do coeficiente cinético apresentados no parágrafo anterior e por Powell et al. (2000), Martins e Boaventura (2014) e Saidan et al. (2017), que verificaram que para uma maior dose inicial de cloro ocorre uma menor taxa de decaimento e vice-versa.

Nas Tabelas 4 e 5, as porcentagens de decaimento de cloro residual após os tempos de duração total dos testes das garrafas também indicaram a queda mais acentuada para concentrações iniciais de cloro mais baixas. Os resultados do estudo demonstraram uma proporcionalidade direta entre as faixas de temperatura consideradas e os valores dos coeficientes cinéticos de decaimento do cloro residual, validando as conclusões de Powell et al. (2000), Fisher, Kastl e Sathasivan (2012), Eck, Saito e McKenna (2016) e Saidan et al. (2017).

Os valores de k_b apresentados na Tabela 3 indicaram uma maior reatividade do desinfetante com as substâncias que constituem a água quando a temperatura de teste é maior. Esse fato pode ser verificado analisando-se as Tabelas 4 e 5. Esta última

indica ainda uma diferença relativamente baixa entre os valores de cloro residual final nas amostras de água subterrânea para cada um dos três intervalos de temperatura considerados, quando comparados com os valores obtidos para as amostras de água superficial (Tabela 4). Isso parece ter sido causado pelo fato de esse tipo de água apresentar uma concentração menor de carbono orgânico total, que induz ao menor tempo para atingir a fase lenta de reatividade do cloro, momento a partir do qual a concentração de substâncias orgânicas dissolvidas é ainda menor, não havendo influência significativa da variação na temperatura da água, considerando a conclusão de Monteiro et al. (2015) sobre os resultados que não demonstraram uma relação linear entre o coeficiente de decaimento, nesse caso, na fase rápida, e a temperatura para amostras coletadas em um ponto da rede no qual o tempo de percurso da água tratada havia totalizado 6 horas e, portanto, com concentração de agente redutor próxima de zero.

As linhas de tendência das curvas de decaimento das Fig. 4 e 5 também demonstraram a influência da temperatura, mais visivelmente para $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$. O gráfico apresentado por Monteiro et al. (2017) caracterizou essa mesma correlação para temperaturas durante o teste das garrafas, que abrangeram as mesmas faixas adotadas neste trabalho (15 , 20 e $30 \text{ }^\circ\text{C}$) em amostras de água de uma estação de tratamento que incluía pré-oxidação (ozônio), coagulação, floculação, sedimentação, filtragem rápida de areia e desinfecção final (cloro).

5 CONCLUSÕES

O estudo indicou que os modelos matemáticos elaborados para simular o decaimento do cloro podem ser específicos para cada tipo de água, visto que existe uma variação considerável dos valores do coeficiente cinético em massa. Se comparadas com as águas de origem subterrâ-

nea, as águas de origem superficial estão sujeitas a receber maiores quantidades de matéria orgânica proveniente do escoamento superficial da água que carrega o solo para os mananciais, principalmente nos períodos do ano com alto índice pluviométrico, aumentando a reatividade do material dissolvido com o desinfetante aplicado no tratamento.

As porcentagens de decaimento do CRL relacionadas entre os valores das concentrações iniciais C_{i1} a C_{i6} e finais C_{f1} a C_{f6} , variando entre 2,72% e 14,33% para as amostras de água subterrânea e de 18,74% e 64,81% para as amostras de água superficial mostraram que, independentemente da temperatura, a intensidade de reação desta com o cloro é significativamente maior.

A variação do coeficiente k_b também pode ser influenciada pela temperatura e pela concentração inicial do desinfetante para um mesmo tipo e características da água. Para concentrações iniciais próximas a $1,00 \text{ mg L}^{-1}$, em amostras de água superficial, o valor da constante cinética para a faixa de temperatura de 30 a 31 °C foi cerca de 4,2 vezes maior que o valor de k_b obtido para a faixa de 13 a 14 °C e aproximadamente 2,85 vezes para amostras de água subterrânea.

É necessário considerar a temperatura e a concentração inicial de cloro das amostras destinadas ao teste das garrafas, caso o modelador pretenda simular adequadamente o decaimento do cloro residual livre nos sistemas de distribuição de água, considerando a sazonalidade e a operação que exija alterações significativas na dosagem de desinfetante, devido ao fato de que o coeficiente cinético em massa (k_b) é diferente para valores distintos dos parâmetros analisados.

6 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à empresa Saneamento de Goiás S.A. - Saneago - pelo apoio técnico e ad-

ministrativo que possibilitou a elaboração deste trabalho e à Universidade Federal de Goiás (UFG).

7 CONTRIBUIÇÃO DOS AUTORES

Todos os autores contribuíram de forma igualitária.

8 REFERÊNCIAS

- APHA. American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington: SC, 22th ed., 2012.
- CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos**. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Organizadores: Carlos Jesus Brandão ... [et al.]. São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011.
- CLARK, R.M. (2011). Chlorine fate and transport in drinking water distribution systems: results from experimental and modeling studies. **Frontiers of Earth Science**, v.20, n.3, p. 334-340. <https://doi.org/10.1007/s11707-011-0194-x>
- ECK, B.J.; SAITO, H.; MCKENNA, S.A. (2016). Temperature dynamics and water quality in distribution systems. **Ibm J. Res. & Dev.**, v. 60, n. 5/6, papel 7. <https://doi.org/10.1147/JRD.2016.2594128>
- FISCHER, I.; KASTL, G.; SATHASIVAN, A. (2012). A suitable model of combined effects of temperature and initial condition on chlorine bulk decay in water distribution systems. **Water Research**. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.03.017>
- FISCHER, I.; KASTL, G.; SATHASIVAN, A. (2016). A comprehensive bulk chlorine decay model for simulating residuals in water distribution systems. **Urban Water Journal**. <https://doi.org/10.1080/1573062X.2016.1148180>
- LIU, M.J., CRAIK, S.; ZHU, D.Z. (2015). Determination of cast iron pipe wall decay coefficient for combined chlorine in a municipal water distribution system. **Can. J. Civ. Eng.**, v. 42, p. 250-258. <https://doi.org/10.1139/cjce-2014-0449>
- MARTINS, R.J.E.; BOAVENTURA, R.A.R. (2014) Modelação do consumo de cloro na oxidação de matéria orgânica presente em águas superficiais com diferentes origens (Portugal e Angola). In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, Santa Catarina. Área temática: Engenharia Ambiental e Tecnologias Limpas. **Anais...**
- MONTEIRO, L.; FIGUEIREDO, D.; COVAS, D.; MENAIA, J.(2017). Integrating water temperature in chlorine decay modelling: a case study. **Urban Water Journal**. <https://doi.org/10.1080/1573062X.2017.1363249>

- MONTEIRO, L.; VIEGAS, R.M.C.; COVAS, D.I.C.; MENAIA, J. (2015). Modelling chlorine residual decay as influenced by temperature. **Water and Environment Journal**, v. 29, n. 3, p. 331-337. <https://doi.org/10.1111/wej.12122>
- OZDEMIR, N.O.; BUYRUK, T. (2018). Effect of travel time and temperature on chlorine bulk decay in water Supply pipes. **J. Environ. Eng.**, v. 144, n. 3. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001321](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001321)
- POWELL, J.C.; HALLAM, N.B.; WEST, J.R.; FORSTER, C.F.; SIMMS, J. (2000). Factors which control bulk chlorine decay rates. **Water Res. J.**, v. 34, n. 1, p. 117-126. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00097-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00097-4)
- SAIDAN, M.N.; RAWAJFEH, K.; NASRALLAH, S.; MERIC, S.; MASHAL, A. (2017). Evaluation of factors affecting bulk chlorine decay kinetics for the Zai water supply system in Jordan. Case study. **Environment Protection Engineering**, v. 43, n. 4, p. 223-231. <https://doi.org/10.5277/epe170417>
- SALDARRIAGA J.G.; DÍAZ, O.R.; BOHÓRQUEZ, J.M. (2016) Water Quality Model Calibration in Potable Water Distribution Systems. In: **World Environmental and Water Resources Congress**, West Palm Beach, Florida. American Society of Civil Engineers (ASCE), p. 542-552. <https://doi.org/10.1061/9780784479865.057>
- SANABRIA, J.M.; DE JULIO, M. (2013). Decaimento do cloro residual em águas de abastecimento do município de Campo Grande/MS. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 5, n. 4, p. 92-104.
- SANTOS, W.B.; SILVA, G.A.B.; TORQUATO, A.L.; SANTANA, C.F.D.; COURA, M.A. (2016) Coeficientes cinéticos de degradação de cloro residual livre em trechos de rede de distribuição de água de uma cidade de porte médio. In: VII Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, Campina Grande, Paraíba. IBEAS - Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais. **Anais...**