

DECAIMENTO DO CLORO RESIDUAL EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO DO MUNICÍPIO DE CAMPO GRANDE/MS

Jorge M. Sanabria, Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA - E-mail: jorgemsanabria@gmail.com
Marcelo De Julio, Instituto Tecnológico de Aeronautica – ITA - E-mail: dejulio@ita.br

Resumo: A etapa de desinfecção é a barreira sanitária final do sistema de tratamento de água. Sua atuação estende-se ao sistema de distribuição de água por meio da ação residual do agente desinfetante. O cloro, agente desinfetante comumente utilizado no tratamento de água, caracteriza-se por sofrer decaimento de sua concentração conforme entra em contato com substâncias presentes na água e equipamentos do sistema de distribuição desta água (tubulações, reservatórios, por exemplo). O presente trabalho visou estudar este comportamento do cloro por meio de teste de decaimento em laboratório de águas de três fontes distintas, empregadas no abastecimento do município de Campo Grande/MS e posterior ajuste de modelos cinéticos encontrados na bibliografia. Foram testados três modelos de decaimento do cloro na água: 1ª ordem, 2ª ordem com um reagente e 2ª ordem paralela com dois reagentes. Os testes de decaimento mostraram grande diferença entre as interações do cloro e as águas amostradas. O ajuste dos modelos, por sua vez, mostrou que o modelo de 1ª ordem, amplamente utilizado na modelagem do decaimento do cloro, não foi capaz de descrever o decaimento com acurácia; enquanto o modelo de 2ª ordem paralela com dois reagentes mostrou-se capaz de descrever o decaimento do cloro com elevada acurácia, sendo, portanto, indicado para utilização na modelagem e simulação do comportamento do cloro em sistemas de distribuição das águas testadas.

Palavras-chave: decaimento do cloro, modelos cinético, cloro residual.

RESIDUAL CHLORINE DECAY IN DRINKING WATER FROM CAMPO GRANDE CITY/MS.

Abstract: The disinfection is the final microbiological barrier in the drinking water treatment system. This procedure extends itself to the water distribution system by the residual action of the disinfectant agent. Chlorine, the most popular disinfectant applied in water treatment systems, is characterized by suffer decay in its concentration as interacts with substances presents in water. This study aimed develop an investigation of this chlorine behavior by developing chlorine decay tests in drinking waters from Campo Grande City/MS and fitting decay models founded in literature to the data from this tests. Three chlorine decay models were tested: 1st order model, 2nd order model with one reactant and the parallel 2nd order model with two reactants. The decay tests showed relevant differences in the interaction between chlorine and the waters sampled from three origins. Withal, the fitting models showed that the 1st order model, widely used in chlorine decay modeling and simulation, was unable to describe the data from decay tests with accuracy. In other hand, the parallel 2nd order with two reactants showed high accuracy when fitted to the data from the tests. The results derived from this study support the use of parallel 2nd order with two reactants model instead the 1st order model for the modeling and simulation of the chlorine decay in the waters sampled and its distribution systems.

Keywords: chlorine decay, kinect model, residual chlorine.

1. INTRODUÇÃO

A etapa de desinfecção visa à inativação dos microrganismos potencialmente patogênicos que, eventualmente, possam ter resistido aos processos e operações de tratamento anteriores, e também garantir a qualidade microbiológica da água no sistema de distribuição, por meio da ação residual do agente desinfetante.

No Brasil, é exigida a presença de concentração residual do desinfetante, garantindo a qualidade microbiológica da água até o consumidor. É por meio da Portaria do Ministério da Saúde 2.914 de 2011 que se estabelece o limite mínimo em 0,2 mg/L de cloro livre em toda a extensão do sistema de distribuição, que inclui os reservatórios e redes.

O principal desinfetante utilizado no processo de desinfecção de águas para abastecimento é o cloro. Em sua aplicação, entretanto, podem ser utilizadas diferentes

substâncias comerciais: hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio e cloro gasoso (Daniel, 2001).

Uma vez adicionado à água, o cloro é hidrolisado, dando origem ao íon hipoclorito e ao ácido hipocloroso, comumente conhecidos como cloro livre.

A principal espécie envolvida na desinfecção é o ácido hipocloroso, sendo predominante na água com pH entre 2 e 8. O ácido hipocloroso é um ácido fraco com potencial de oxidação elevado, o que o torna um forte oxidante e pouco seletivo (White, 1979). Desta maneira, esta espécie, quando na água, envolve-se em diversas reações com diferentes substâncias, das quais se pode destacar: amônia, íons de Ferro (Fe) e Manganês (Mn) e matéria orgânica em geral (Deborde e Von Guten, 2008).

Esta característica faz com que o cloro tenha sua concentração diminuída (decaia) com o tempo, conforme entra em contato com as substâncias presentes na água e componentes do sistema de distribuição, como tubulações (e eventual biofilme aderido), reservatórios, entre outros.

O decaimento do cloro é alvo de diversos estudos que descrevem seu comportamento por meio da modelação matemática. Revisões aprofundadas sobre modelos de decaimento do cloro em meio aquoso podem ser encontradas em Brown et al. (2011) e Fisher et al. (2011a).

Nos estudos de decaimento do cloro em sistemas de distribuição de água, o modelo de 1ª ordem, observado na Equação 1 (Johnson, 1978) é amplamente aplicado.

$$\frac{dC_{cl}}{dt} = -kC_{cl} \quad (1)$$

Onde, C é a concentração do cloro residual no tempo, t , e k é a constante de decaimento de 1ª ordem do cloro.

Contudo, estudos como de Haas e Karra (1984) e Noack e Doerr (1978) argumentaram que o modelo de 1ª ordem não garante uma boa descrição do decaimento do cloro para as diversas águas utilizadas no abastecimento público. É observada pelos autores a fragilidade do modelo quanto à descrição das reações rápidas que ocorrem entre o desinfetante e os componentes da água, sendo a principal característica deste modelo a representação do decaimento em períodos longos.

Em contrapartida, Powell et al. (2001) e Vasconcelos et al. (1996) agumentaram que a grande vantagem de se utilizar o modelo de 1ª ordem reside em sua simplicidade, aliada a uma descrição do fenômeno de decaimento do cloro aceitável. Contudo, as características do experimento delineado por estes autores – concentrações de cloro inicial abaixo de 1 mg/L e recloração de amostras – limitam a abrangência de suas conclusões (Brown et al. 2011).

Outros modelos além da cinética de 1ª ordem foram propostos visando uma descrição com maior acurácia do decaimento do cloro na água (Qualls e Jonhson 1983; Haas e Karra 1984; Clark 1998; Clark e Sivaganesan 1998, 2002; Jadas-Hécart et al. 1992; Kastl et al. 1999; Fisher et al. 2012).

Levando-se em consideração que a escolha do modelo de decaimento do cloro na água depende fortemente das características específicas da água, e que estas características mudam periodicamente e que os modelos de decaimento apresentam diferentes comportamentos a mudanças na água, o presente estudo teve por objetivo a comparação de três diferentes modelos de decaimento do cloro em águas de abastecimento do município de Campo Grande/MS, a fim de identificar: (1) se o modelo de 1ª ordem é suficientemente acurado para utilização em estudos de modelagem do comportamento do cloro nas águas testadas e (2) se outros modelos podem apresentar vantagens quanto à descrição do decaimento.

Deste modo, realizou-se uma comparação entre o modelo de 1ª ordem, com dois outros modelos: 2ª ordem com um reagente (Jadas-hecart et al., 1992) e de 2ª ordem paralela com dois reagentes (Kastl et al., 1999). Todos os modelos foram ajustados a dados primários obtidos a partir de amostras retiradas do sistema de distribuição de água potável do município de Campo Grande/MS, sendo possível identificar o modelo mais adequado para ser aplicado nas águas testadas.

2. MODELOS DE DECAIMENTO DO CLORO NA ÁGUA

2.1 Reações do cloro na água

O cloro é amplamente utilizado como agente desinfetante no tratamento de água. Na maioria dos casos, é utilizado sendo adicionado à água pelo uso de hipoclorito de sódio ou hipoclorito de cálcio, ou ainda com a adição de cloro gasoso, dependendo das características do sistema e tratamento e da água a ser tratada (Di Bernardo e Dantas, 2005).

O objetivo da utilização do cloro como desinfetante é inativar os microrganismos presentes na água. Contudo, os principais agentes oxidantes que formam o cloro livre, o ácido hipocloroso e o íon hipoclorito, reagem indiscriminadamente com outras substâncias presentes na água. Deste modo, uma vez adicionado à água, o cloro inicia diversas interações resultando no decaimento de sua concentração.

Uma grande variedade de substâncias presentes na água é capaz de reagir com o cloro. Estas reações ocorrem simultaneamente e em diferentes velocidades. Substâncias inorgânicas como amônia, brometos e iodetos, sulfitos, cianeto, nitrito, arsênio (III) e ferro (II) são responsáveis por interagirem com o cloro em velocidades mais rápidas; enquanto o manganês (II) reage em taxas mais lentas (Deborde e Von Guten, 2008).

Substâncias orgânicas, por apresentarem grande complexidade e variedade de espécies, apresentam velocidades de reação com o cloro de rápidas a muito lentas, dependendo de sua composição (Gallard e Von Guten, 2002).

2.2 Evolução dos modelos de decaimento do cloro em água

Feben e Taras (1951) desenvolveram um dos primeiros estudos do decaimento do cloro em esgoto diluído com água bruta retirada de corpo de água superficial. Seu modelo descrevia o consumo de cloro durante um intervalo de tempo como uma função do tempo, t ; concentração de cloro consumida após 1 hora de contato, C_{cl}^1 ; e de uma constante exponencial, n , característica de determinada água (Equação 2).

$$C_{cl} = C_{cl}^1 t^n \quad (2)$$

O modelo mais utilizado para descrição do decaimento do cloro na água é o de 1ª ordem (Equação 1). Johnson (1978) foi o primeiro a aplicar o modelo ao decaimento de cloro em águas superficial e tratada.

Haas e Karra (1984) desenvolveram um estudo comparativo entre modelos de decaimento entre os quais estavam o de 1ª ordem e outros derivados deste. Como resultado da comparação, o modelo de 1ª ordem paralela apresentou os melhores resultados, indicando necessidade de se dividir o fenômeno de decaimento do cloro na água em duas etapas, uma rápida e outra lenta.

Jadas-Hécart et al. (1992) baseou seu modelo no conceito de duas etapas também. Contudo, ficou estabelecido em seu experimento que o decaimento rápido ocorria até as

primeiras 4 horas de interação entre o cloro e a água, enquanto a etapa lenta ocorria da quarta hora em diante. Esta segunda etapa seria então descrita pelo modelo de 2ª ordem com um reagente, conforme Equação (3) (ver Tabela 1).

Clark e Sivaganesan (1998) basearam-se no modelo desenvolvido anteriormente por Clark (1998), onde foi considerado o modelo de decaimento do cloro dependente de duas variáveis, uma representada pela concentração de cloro na água e outra representando a concentração do reagente (matéria orgânica). Entretanto, este modelo de 2ª ordem para duas variáveis foi simplificado para apenas uma, por meio de desenvolvimento matemático do modelo.

Kastl et al. (1999) propuseram modelo de 2ª ordem com duas componentes paralelas, conforme Equação (4), na Tabela 1. Neste modelo, é considerada duas frações de matéria orgânica que reagem com o cloro na água com velocidade rápida e lenta; sendo a soma das frações o decaimento total do cloro na água. Qualls e Johnson (1983) haviam proposto modelo similar, contudo o escopo de seu estudo abrangia apenas reações ocorridas nos cinco minutos de reação entre o cloro e a água superficial para resfriamento de uma planta de energia.

Tabela 1 – Principais modelos de decaimento do cloro na água.

Ordem do modelo	Equação	Autor referência
1ª ordem	$\frac{dC_{Cl}}{dt} = -kC_{Cl}$ (1)	Johnson (1978)
2ª ordem (apenas o cloro)	$\frac{dC_{Cl}}{dt} = -kC_{Cl}^2$ (3)	Powell et al. (2000)
2ª ordem (2 reagentes)	$\frac{dC_{Cl}}{dt} = -kC_{Cl}R$ (4)	Jadas-Hécart et al. (1992)
nª ordem	$\frac{dC_{Cl}}{dt} = -kC_{Cl}^n$ (5)	Haas e Karra (1984)
1ª ordem limitada	$\frac{dC_{Cl}}{dt} = -k(C_{Cl} - C_L)$ (6)	Haas e Karra (1984)
1ª ordem paralela	$\frac{dC_{Cl}}{dt} = -k_1C_{Cl} - k_2C_{Cl}$ (7) $C_{Cl} = C_{Cl1} + C_{Cl2}$ (8)	Haas e Karra (1984)
2ª ordem paralela (2 reagentes)	$\frac{dC_{Cl}}{dt} = -k_1C_{Cl}R_1 - k_2C_{Cl}R_2$ (9)	Qualls e Johnson (1983); Kastl et al. (1999)

k = coeficiente de decaimento; C_{Cl} = concentração de cloro; n = potência do cloro; C_L = concentração máxima de cloro estável que não reage com a água e suas substâncias; C_{Cl1} = cloro que reage rapidamente; C_{Cl2} = cloro que reage lentamente; k_1 = coeficiente de reação rápida; k_2 = coeficiente de reação lenta; R_1 = reagentes que interagem com cloro rapidamente; R_2 = reagentes que interagem com cloro lentamente.

Clark e Sivaganesan (2002) partiram do mesmo conceito de Clark (1998) e Clark e Sivaganesan (1998), contudo a proposta daqueles autores considerou o modelo de decaimento de 2ª ordem com duas componentes paralelas.

Vasconcelos et al. (1996) chegaram a conclusão de que o modelo de 1ª ordem paralela (Equações 7 e 8) descreve melhor o decaimento do cloro; contudo os resultados, segundo estes autores, não justificam a utilização deste modelo devido sua maior complexidade. As amostras foram tratadas em grande parte com dosagens iniciais abaixo de 1 mg/L, o que pode ter prejudicado a observação do fenômeno de decaimento rápido e aproximado o desempenho dos diferentes modelos de decaimento do cloro na água (Fisher et al., 2011a).

Powell et al. (2000) realizaram um abrangente teste com mais de 200 amostras. Suas dosagens foram em muitos casos inferiores a 1 mg/L e recloração também foi realizada. Deste modo, a conclusão de que o modelo de 1ª ordem (Equação 1) apresentou resultado bom o

suficiente pode não abranger situações importantes, uma vez que baixas dosagens iniciais de cloro podem não refletir o decaimento inicial (reações rápidas) para dosagens maiores e a recloração é caracterizada por apresentar reações rápidas menos acentuadas, uma vez que as substâncias que promovem estas reações tendem a ter reagido na primeira cloração (Fisher et al., 2011a).

Gang et al. (2003) conseguiram aplicar o modelo de 1ª ordem paralela (Equações 7 e 8) com sucesso em amostras de água superficial e tratada. Para estes autores, como o tratamento da água por coagulação com alumínio indicou remover preferencialmente a matéria orgânica presente, isto acabou influenciando a taxa mais lenta de reação do cloro com a água.

Jounkergouw et al. (2009) desenvolveram modelo de decaimento do cloro baseado num coeficiente variável no tempo. A abordagem destes autores resultou em um modelo mais complexo e de difícil estimativa dos parâmetros envolvidos.

Kohpaei e Sathasivan (2011) desenvolveram solução analítica para o modelo de Qualls e Johnson (1983) e Kastl et al. (1999) (Equação 9). A solução desenvolvida por Kohpaei e Sathasivan (2011) foi comparada ao método numérico de solução dos modelos, apresentando como resultado com alta acurácia entre as predições do modelo e dados amostrados.

Fisher et al. (2011a; 2011b) apresentaram revisão dos modelos de decaimento do cloro na água, assim como uma análise sobre critérios de simplicidade, previsão acurada do residual de cloro, consideração da dosagem inicial do cloro, invariabilidade dos parâmetros para os períodos máximos de reação do cloro na água e para a dosagem inicial de cloro. Como conclusão, os autores chegaram ao resultado de que os modelos de Kastl et al. (1999) (Equação 9) e Jounkergouw et al. (2009) são capazes de atender todos os critérios propostos, entretanto, o modelo de Kastl et al. (1999) consegue alcançar os objetivos com modelagem mais simples.

Fisher et al. (2012) utilizaram o modelo de Kastl et al. (1999) (Equação 9) com modificações para modelagem do decaimento sob efeitos da temperatura e dosagem inicial de cloro combinados, dois importantes parâmetros no estudo do comportamento do cloro em sistemas de distribuição de água potável. O modelo de 2ª ordem paralela com dois reagentes (Equação 9) somado a expressão de aumento dos coeficientes de decaimento conforme o aumento de temperatura (baseado na teoria de Arrhenius) mostrou-se capaz de modelar o comportamento do cloro combinado a mudanças de temperatura e de dosagem inicial.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Amostras de água potável

As amostras de água tratada foram retiradas de três pontos diferentes do sistema de abastecimento de água do município de Campo Grande/MS, operado pela empresa Águas Guariroba S. A. A primeira amostra foi retirada da saída de poço subterrâneo, antes da adição do hipoclorito de sódio utilizado para desinfecção. Este poço está localizado em região residencial periférica do município de Campo Grande/MS; seu sistema de bombeamento tem vazão nominal de aproximadamente 15,53 L/s e altura manométrica de 26 m.

As amostras restantes foram retiradas de duas estações de tratamento de água (ETA) diferentes, nomeadas de ETA1 representando a ETA Guariroba e ETA2 representando a ETA Lageado. O ponto de coleta das amostras em ambas as ETAs foi definido na saída da água filtrada, logo antes de receber a dosagem de desinfetante (hipoclorito de sódio) no tratamento

final (Figura 1a). Durante um intervalo mínimo de 12 horas antes da etapa de coleta, não foi realizada a pré-cloração da água bruta. A água proveniente do poço subterrâneo foi coletada após o sistema de bombeamento e monitoramento, antes da dosagem de cloro e entrada no reservatório de abastecimento do sistema de distribuição (Figura 1b).

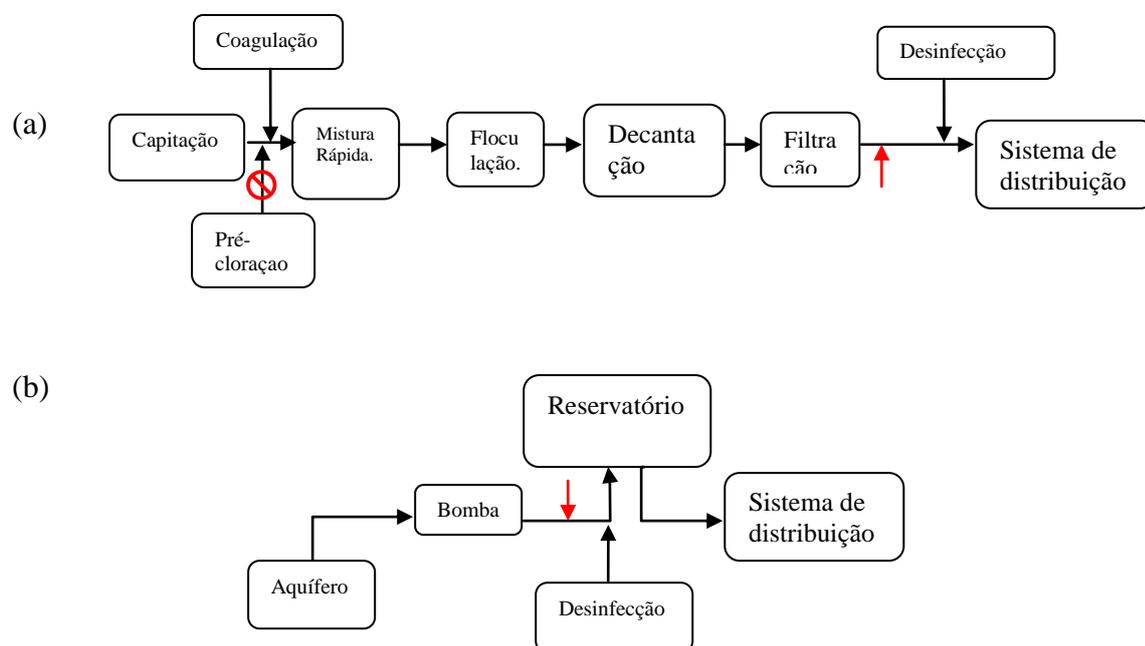


Figura 1 – Esquema do sistema de tratamento das ETAs (a) e do poço subterrâneo (b) com a localização dos pontos de retirada de amostra (setas em vermelho). Destaque para o não funcionamento da pré-cloração para o período de amostragem.

Foram coletadas duas baterias de amostras. A primeira ocorreu em 17 de março de 2012 (para os três pontos de coleta) e a segunda ocorre nos dias 26 (para amostras de ETA1 e poço subterrâneo) e 27 de abril (para a ETA2) de 2012.

Ao todo foi coletado um par de amostras para cada uma das três fontes de água de abastecimento. Posteriormente, as seis amostras (um par para cada ponto) foram acondicionadas a temperatura de 24°C até dar-se início ao experimento de decaimento do cloro.

3.2 Teste de decaimento do cloro na água

O teste da garrafa, nome traduzido do inglês “*bottle test*” consiste na dosagem controlada de cloro em amostra de água e acompanhamento do comportamento do cloro dosado por meio de análise de sua concentração ao longo do tempo (Walski et al., 2003).

Para o desenvolvimento do experimento foram utilizados três recipientes de 1 L de vidro âmbar, com a finalidade de minimizar a incidência de luz na amostra. Estes recipientes foram lavados com detergente Extran® para limpeza de vidrarias de laboratório e enxaguados repetidamente por três vezes com água deionizada antes de serem cheios com 1 L das amostras de água retiradas das ETAs e do poço subterrâneo. Um quarto recipiente também de 1 L, idêntico aos utilizados no experimento, contendo água deionizada e um termômetro foi colocado no mesmo ambiente dos outros de modo a permitir a estimativa da temperatura das amostras.

De cada ponto de amostragem, foram retiradas duas amostras, que por sua vez receberam uma dosagem iniciais de cloro cada, inicialmente 1 mg/L e logo 2 mg/L.

Nas primeiras três amostras de 1 L de água filtrada das ETAs e do poço subterrâneo, coletadas em 17 de março de 2012, foi dosado o equivalente em hipoclorito de sódio necessário para que cada recipiente de 1L recebesse 1 mg de hipoclorito de sódio, sendo, portanto, a concentração de cada uma das três amostras de 1 mg/L.

Por sua vez, as outras três amostras de 1 L, tomadas em 26 e 27 de abril de 2012, receberam a dosagem de cloro equivalente para que sua concentração inicial fosse 2 mg/L de hipoclorito de sódio.

Uma vez dosado o hipoclorito de sódio, iniciou-se o monitoramento da concentração de cloro residual das amostras por meio de colorímetro HACH.

Para a medição foi realizado procedimento de retirada de 10 mL de cada amostra de 1 L de cada recipiente âmbar com auxílio de uma pipeta graduada. Utilizou-se uma pipeta exclusiva para cada recipiente de 1 L contendo as águas estudadas. Uma vez pipetado o volume de 10 mL foram transferidos para uma cubeta contendo o reagente DPD para colorimetria também da marca HACH™. Esperou-se de 30 segundos a 1 minuto para a leitura no colorímetro, como indicado pelo fabricante do aparelho. Antes da leitura, a superfície da cubeta era limpa e verificada, evitando-se a presença de água ou marcas que interferissem na medição.

A temperatura das amostras, estimada por meio do recipiente âmbar contendo água deionizada e termômetro, variou de 19,5 °C a 23,5 °C em ambos os experimentos.

3.3 Ajuste dos modelos e estimativa dos parâmetros

Os dados obtidos na fase do experimento foram inseridos no software AQUASIM (Reichert, 1994) e os modelos de 1ª ordem, 2ª ordem para um reagente e 2ª ordem para dois reagentes paralelos foram ajustados aos dados obtidos com os experimentos com dosagem inicial de 1 mg/L e 2 mg/L.

Optou-se por testar o modelo de 1ª ordem por este ser utilizado amplamente em estudos de decaimento do cloro, muitas vezes sem averiguar-se sua eficiência em comparação a outros modelos encontrados na literatura.

Os modelos de 2ª ordem com um reagente (Equação 4) e 2ª ordem paralela com dois reagentes (Equação 9) foram escolhidos por se tratarem de modelos que consideram o decaimento da concentração do cloro como função da concentração do cloro e de reagentes que com ele interagem. Esta característica é importante uma vez que os modelos que consideram o decaimento do cloro como função apenas da concentração de cloro tornam mais difícil relacionar os parâmetros de ajustes com características da água.

Tabela 2 - Modelos testados no experimento.

Ordem	Equação	Autores
1ª ordem	$\frac{dC_{Cl}}{dt} = -kC_{Cl}$ (1)	Johnson (1978)
2ª ordem	$\frac{dC_{Cl}}{dt} = -kC_{Cl}R$ (4)	Jadas-Hécart et al. (1992)
2ª ordem paralela	$\frac{dC_{Cl}}{dt} = -k_1C_{Cl}R_1 - k_2C_{Cl}R_2$ (9)	Qualls e Johnson (1983); Kastl et al. (1999)

Com o software AQUASIM é possível modelar sistemas bioquímicos e estimar seus parâmetros. A estimativa dos parâmetros baseia-se no cálculo da soma do quadrado das diferenças entre os dados experimentais e as previsões do modelo, uma vez que se inserir os valores iniciais para cálculo.

Como indicador de qualidade de ajuste dos modelos aos dados experimentais o software utilizado fornece o valor do chi-quadrado (Chi^2). O Chi^2 é resultado da divisão da soma dos quadrados das diferenças entre medições e previsões do modelo pela variância das medições. O método utilizado, portanto, minimiza a soma dos quadrados da diferença, minimizando também o Chi^2 obtido.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Ajuste do modelo de 1ª ordem

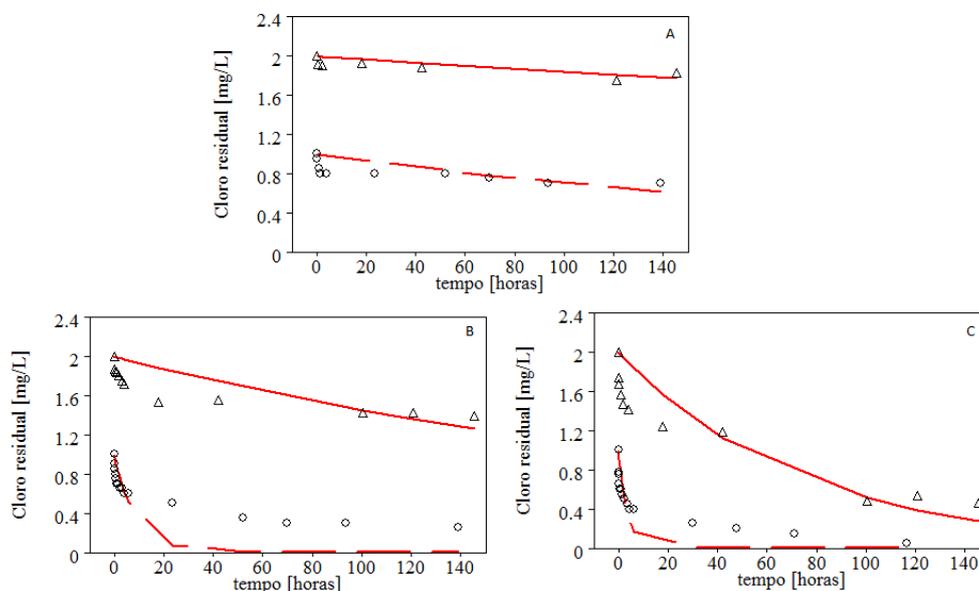


Figura 2 - Ajuste do modelo de 1ª ordem aos dados oriundos do experimento de decaimento do cloro na água. (A) poço subterrâneo, (B) ETA1 e (C) ETA2. Dados medidos: círculos – dosagem inicial 1 mg/L; triângulos – dosagem inicial 2 mg/L.

Os resultados do ajuste do modelo de 1ª ordem (Equação 1) aos dados obtidos no laboratório mostraram que para as três águas testadas com duas dosagens de cloro diferentes (1 mg/L e 2 mg/L) as conclusões indicadas por Noack e Doerr (1978) e Haas e Karra (1984) são pertinentes; logo que se pode observar a baixa acuracidade do modelo em relação ao decaimento inicial da concentração de cloro para a dosagem de 2 mg/L de cloro. É possível observar nas amostras com dosagem de 2 mg/L a melhora do ajuste conforme o tempo de reação aumenta. Já para as dosagens de 1 mg/L das Figuras 1B e 1C, o modelo ajustou-se com melhor aproximação do decaimento inicial, ficando evidente a impossibilidade de ajustar-se ao decaimento após 10 horas decorridas do experimento. Este comportamento indica as limitações do modelo de 1ª ordem (Equação 1) em representar o decaimento do cloro ao longo do período inteiro de teste (aproximadamente 150 horas) nas águas testadas.

A Tabela 3 trás o resumo do ajuste. Para o modelo de 1ª ordem, a estimativa de parâmetro resume-se ao cálculo do coeficiente k . Os ajustes dos coeficientes de decaimento mostraram que o experimento com dosagem inicial de cloro de 1 mg/L obteve coeficientes mais acentuados, enquanto o teste com dosagem de 2 mg/L mostrou coeficiente de decaimento mais próximo do nulo. Contudo, estes coeficientes não representam a realidade do

decaimento, uma vez que ao observar-se a Figura 1 pode-se afirmar que o ajuste do decaimento nos dados de dosagem inicial de 1 mg/L está muito fora da realidade (Figuras 1B e 1C).

Tabela 3 - Coeficientes e parâmetros dos ajustes do modelo de 1ª ordem aos dados de decaimento do experimento com amostras das três águas testadas.

Amostra	Dosagem de Cloro (mg/L)	k (/h)	Chi^2
Poço	1	0,0034	0,521
	2	0,00084	
ETA1	1	0,0857	4,403
	2	0,00324	
ETA2	1	0,2732	5,495
	2	0,0136	

Kastl et al. (1999) e Fisher et al. (2011) argumentaram sobre outra limitação do modelo de 1ª ordem, que consiste na dificuldade de aliar um bom ajuste aos dados de decaimento e considerar a concentração inicial real do cloro. Em muitos casos, a dosagem inicial real é negligenciada em favor de um ajuste mais acurado, o que acaba tornando-se um limitante importante na aplicação do modelo no contexto de sistema de distribuição, onde a dinâmica das características tanto da água quanto da dosagem do cloro tende a mudar periodicamente.

4.2 Ajuste do modelo de 2ª ordem para dois reagentes

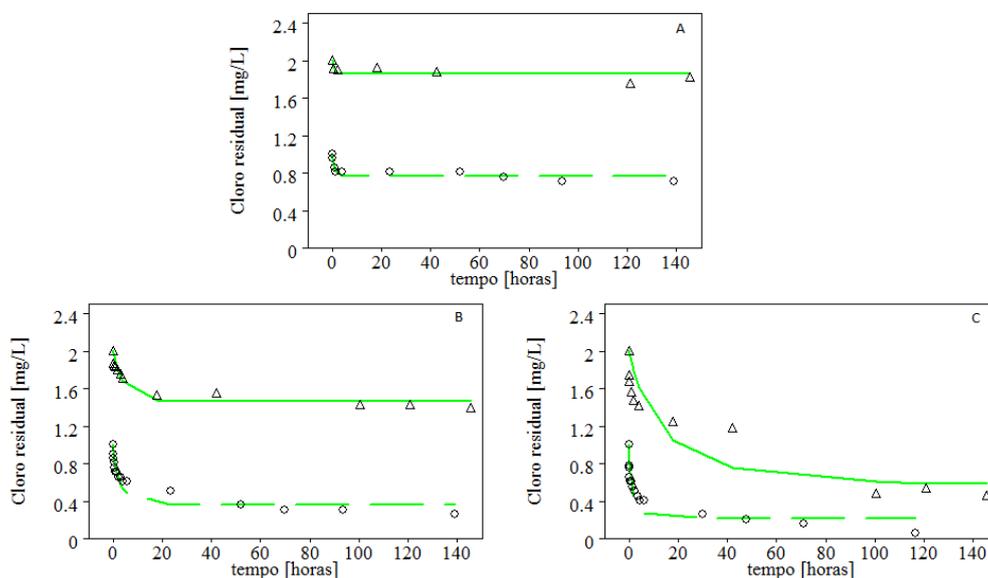


Figura 3 – Ajuste do modelo de 2ª ordem aos dados oriundos do experimento de decaimento do cloro na água. (A) poço subterrâneo, (B) ETA1 e (C) ETA2. Dados medidos: círculos – dosagem inicial 1 mg/L; triângulos – dosagem inicial 2 mg/L.

O modelo de 2ª ordem para dois reagentes (Equação 4) foi primeiramente testado por Jadas-Hécart et al. (1992) para descrever a segunda etapa do decaimento do cloro, definida pelos autores após o período de contato inicial do cloro com a água de 4 horas.

Como pode ser observado na Figura 2 e nos resultados do Chi^2 do ajuste do modelo na Tabela 4, o modelo tem maior acurácia quando comparado ao modelo de cinética de 1ª ordem (Equação 1) observado na Figura 1, contudo ainda apresenta limitações no caso dos dados observados na Figura 2C. Pode-se observar também a tendência à estabilização do modelo em longo prazo, o que prejudica a descrição dos valores de concentração do cloro nas horas mais avançadas do experimento.

Tabela 4 - Coeficientes e parâmetros do ajuste do modelo de 2ª ordem aos dados do experimento com as três amostras de água testadas.

Amostra	Dosagem de Cloro (mg/L)	K (/h)	R (mg/L)	Chi^2
Poço	1	1,05	0,245	0,123
	2	0,973	0,148	
ETA1	1	0,467	0,645	0,611
	2	0,128	0,539	
ETA2	1	0,9336	0,7933	3,310
	2	0,0440	1,4368	

4.3 Modelos de decaimento de 2ª ordem paralela para dois reagentes.

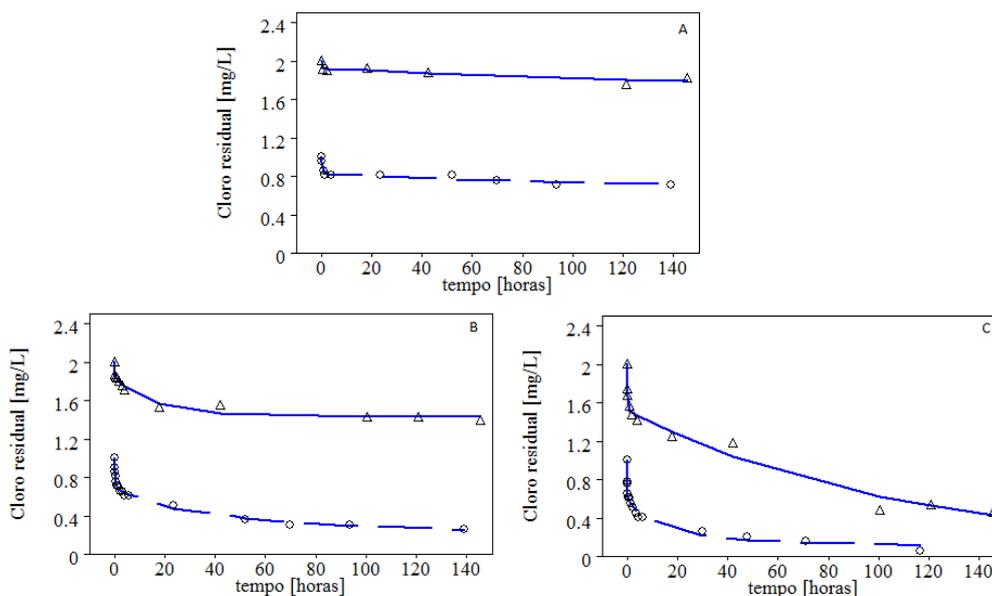


Figura 4 - Ajuste do modelo de 2ª ordem paralela aos dados oriundos do experimento de decaimento do cloro na água. (A) poço subterrâneo, (B) ETA1 e (C) ETA2. Dados medidos: círculos – dosagem inicial 1 mg/L; triângulos – dosagem inicial 2 mg/L.

Observa-se no modelo de duas componentes, maior capacidade de descrever os dados de decaimento do cloro com acurácia. Ao se comparar o ajuste do modelo de 2ª ordem paralela com dois reagentes com os ajustes anteriores (Figuras 1 e 2 e Tabelas 3 e 4), nota-se a melhor capacidade de descrever tanto o decaimento inicial (mais acentuado) quanto o decaimento em longo prazo.

A Tabela 5 mostra um ajuste acurado com Chi^2 baixos para o modelo ajustado aos três conjuntos de dados. Nota-se também a nítida divisão das etapas de decaimento rápido e lento indicados pelos valores de k_1 e k_2 , coeficiente de decaimento rápido e lento, respectivamente.

Os valores de R_1 e R_2 mostram também que a maior parte das substâncias que reagem com o cloro, neste caso, interage lentamente, logo que o valor de R_2 é superior ao R_1 em todos os ajustes.

Tabela 5 - Coeficientes e parâmetros do ajuste do modelo de 2ª ordem paralela aos dados do experimento com as três amostras de água testadas.

Amostra	Dosagem de Cloro (mg/L)	k_1 (/h)	k_2 (/h)	R_1 (mg/L)	R_2 (mg/L)	Chi^2
Poço	1	2,101	0,00404	0,1847	0,337	0,0323
	2	9,395	0,00237	0,0833	0,279	
ETA1	1	2,595	0,0422	0,314	0,499	0,0644
	2	5,321	0,0372	0,162	0,413	
ETA2	1	10	0,15	0,3895	0,5171	0,3205
	2	3,2369	0,00094	0,4811	9,9999	

Por se tratar de um modelo de duas componentes, e maior número de parâmetros a serem ajustados, era esperado um melhor ajuste aos dados de decaimento do cloro na água, que em geral apresenta como característica o decaimento em duas etapas distintas e complementares, rápida e lenta.

Os resultados encontrados corroboram a importância da análise do decaimento do cloro na água para os sistemas de distribuição de água potável, uma vez que estes sistemas estão suscetíveis a diferentes contextos que podem, mais ou menos intensamente, incidir em impactos na qualidade da água que chega ao consumidor.

5. CONCLUSÕES

Com o objetivo de testar a modelagem do cloro residual a partir do modelo de 1ª ordem e 2ª ordem com um reagente e 2ª ordem paralela para dois reagentes em águas retiradas do sistema de distribuição de água do município de Campo Grande/MS desenvolveu-se este estudo.

A partir do teste de decaimento descrito e aplicado foi possível observar que as águas amostradas de três diferentes origens, possuem perfis de decaimento do cloro distintos entre si. Podem-se reconhecer amostras oriundas de poço subterrâneo com baixo nível de interação com o cloro e, portanto, menor decaimento e amostras das ETAs com grande demanda de cloro, e elevado decaimento.

Os modelos ajustados mostraram grande diferença na eficiência de descrição do decaimento do cloro nas amostras testadas. O modelo de 2ª ordem paralela com dois reagentes mostrou os melhores resultados, enquanto o modelo de 1ª ordem obteve os piores ajustes. O modelo de 2ª ordem com um reagente obteve desempenho intermediário.

Os resultados obtidos com os ajustes dos modelos nas mesmas amostras corroboram a substituição do modelo de 1ª ordem, amplamente utilizado, pelo modelo de 2ª ordem paralela com dois reagentes, que obteve resultados significativamente superiores.

O fato de o modelo de 1ª ordem possuir maior simplicidade não justifica sua utilização, como já foi argumentado em estudos anteriores. Da mesma maneira, a maior complexidade do modelo de 2ª ordem com dois reagentes paralelos não constitui obstáculo relevante frente à qualidade de sua descrição dos dados deste estudo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de mestrado ao primeiro autor, a empresa Águas Guariroba S.A. pelo apoio material e logístico prestado, fundamental para a realização deste estudo.

REFERÊNCIAS

- BROWN, D.; BRIDGEMAN, J.; WEST, J. R.** *Predicting chlorine decay and THM formation in water supply systems. Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, v. 10, n. 1, p. 79-99, 2011.
- CLARK, R. M.** *Chlorine demand and TTHM formation kinetics: A second-order model. Journal of Environmental Engineering*, v. 124, n. 1, p. 16-24, 1998.
- CLARK, R.M.; SIVAGANESAN, M.** *Predicting Chlorine Residuals and Formation of TTHMs in Drinking Water. Journal of Environmental Engineering*, v. 124, p.1203-1210, 1998.
- CLARK, R.; SIVAGANESAN, M.** *Predicting chlorine residuals and formation of TTHMs in drinking water. Journal of Water Resources Planning and Management, ASCE* v.128, p.152-161, 2002.
- DANIEL, L. A.** *Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável. 155p. Ed. Rima, São Carlos, Brasil, 2001.*
- DEBORDE, M; VON GUNTEN, U.** *Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment— kinetics and mechanisms: a critical review. Water Research*, v. 42, p. 13–51, 2008.
- DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B.** *Métodos e técnicas de tratamento de água. São Carlos, RiMA, 2ª Ed., Vol.2, 1565p., 2005.*
- FEBEN, D.; TARAS, M. J.** *Studies on chlorine demand constants. Journal of American Water Works Association.* v. 43, n. 11, p. 922–932, 1951.
- FISHER, I.; KASTL, G.; SATHASIVAN, A.; JEGATHEESAN, V.** *Suitability of chlorine bulk decay models for planning and management of water distribution systems. Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 41, n. 20, p. 1843–1882, 2011a.
- FISHER, I.; KASTL, G.; SATHASIVAN, A.** *Evaluation of suitable chlorine bulk-decay models for water distribution systems. Water Research*, v. 45, n. 16, p. 4896-4908, 2011b.
- FISHER, I.; KASTL, G.; SATHASIVAN, A.** *A suitable model of combined effects of temperature and initial condition on chlorine bulk decay in water distribution systems, Water Research*, v. 46, p. 3293-3303, 2012.
- GALLARD, H.; VON GUTEN, U.** *Chlorination of natural organic matter: kinetics of chlorination and THM formation. Water Research*, v.36, n. 1, p. 65-74, 2002.
- GANG, D.; CLEVINGER, T.; BANERJI, S.** *Modeling chlorine decay in surface water. Journal of Environmental Informatics*, vol. 1, n.1, p.21-27, 2003.
- HAAS, C. N.; KARRA, S. B.** *Kinetics of wastewater chlorine demand exertion. Journal of Water Pollution Control Federation.* v. 56, n. 2, p. 170–173, 1984.
- JADAS-HÉCART, A.; EL MOHER, A.; STITOU, M.; BOUILLOT, P.; LEGUBE, B.**

The chlorine demand of a treated water. Water Research, v. 26, n.8, p.1073–1084, 1992.

JOHNSON, J. *Measurement and persistence of chlorine residuals in natural waters. In: Jolley, R.L., et al. (Eds.), Water chlorination: environmental impact and health effects, v. 1, n. 37, Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, 1978.*

JONKERGOUW, P.; KHU, S-T.; SAVIC, D.; ZHONG, D.; HOU, X.; ZHAO, H-B. *A variable rate coefficient chlorine decay model. Environmental Science and Technology, v. 43, n. 2, p. 408-414, 2009.*

KASTL, G. J.; FISHER, I. H.; JEGATHEESAN, V. *Evaluation of chlorine decay kinetics expressions for drinking water distributions systems modeling. Journal of Water Science Research and Technology-AQUA, v. 48, v. 6, p.219-226, 1999.*

KOHPAEI, A. J.; SATHASIVAN, A. *Chlorine decay prediction in bulk water using the parallel second order model: Na analytical solution development. Chemical Engineering Journal, v.171, p.232-241, 2011.*

NOACK, M.; DOERR, R. *Reaction of chlorine, chlorine dioxide and mixtures thereof with humic acids: an interim report. In: JOLLEYET, R. L. et al. (Eds.), Water Chlorination: Environmental impact and health effects (Vol. 2, pp. 49-58). Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science, 1978.*

POWELL, J. C.; WEST, J. R.; HALLAM, N. B.; FORSTER, C. F.; SIMMS, J. *Performance of various kinetic models for chlorine decay. Journal of Water Resources Planning and Management, v.126, n.1, p.13-20, 2000.*

QUALLS, R.G.; JOHNSON, J.D. *Kinetics of the short-term consumption of chlorine by fulvic acid. Environmental Science and Technology, v. 17, n.11, p.692–698, 1983.*

REICHERT, P. *AQUASIM - A tool for simulation and data analysis of aquatic systems. Water Science and Technology, vol.30, n.2, p.21-30, 1994.*

VASCONCELOS, J.; BOULOS, P.; GRAYMAN, W.; KIÉNÉ, L., WABLE, O.; BITWAS, P.; BHARI, A.; ROSSMAN, L.; CLARK, R.; GOODRICH, J. *Characterization and modeling of chlorine decay in distribution systems. Denver CO: AwwaRF, 1996.*

WALSKI, T. M.; CHASE, D. M.; SAVIC, D. A.; GRAYMAN, W; KOELLE, E. *Advanced water distribution modeling and management. 751p. Haestad Press, Waterbury, CT. ISBN 0-9714141-2-2, 2003.*

WHITE, G. C. *Handbook of chlorination and alternative disinfectants. 4th edition, Black&Veatch Corporation, 1999.*