

MODELAÇÃO DO DECAIMENTO DO CLORO EM SISTEMAS DE DISTRIBUIÇÃO

Laura MONTEIRO

Instituto Superior Técnico / Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, Portugal, L.pintomonteiro@gmail.com, lmonteiro@lnec.pt

Dídia COVAS

Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais 1049-001 Lisboa, Portugal, didia.covas@civil.ist.utl.pt

José MENAIA

Laboratório Nacional de Engenharia civil, Av. do Brasil 101 1700-066 Lisboa, Portugal, jmenaia@lnec.pt

Resumo

A manutenção de concentrações residuais de cloro na água dos sistemas de distribuição é uma prática mundialmente generalizada para contrariar a degradação da qualidade microbiológica da água. Contudo, a concentração de cloro diminui à medida que a água percorre os sistemas, podendo atingir valores inferiores aos que garantem a sua eficácia como barreira sanitária (0,2 mg/L). Por outro lado, a ocorrência de concentrações relativamente elevadas de cloro residual (>0,6 mg/L) conduz à formação de subprodutos de desinfecção indesejáveis em quantidade excessiva. Interessa, portanto, manter as concentrações de cloro residual dentro de uma gama relativamente estreita de modo a garantir a segurança da água para a saúde pública.

A modelação do cloro é uma ferramenta de grande utilidade na gestão do cloro residual, uma vez que permite simular a evolução da sua concentração ao longo das redes de adução e distribuição. Contudo, tal simulação requer uma descrição tão precisa quanto possível da cinética do decaimento do cloro.

É prática comum descrever o decaimento de cloro com uma lei cinética de primeira ordem. Sabe-se, contudo, que tal enferma de grandes imprecisões e que, conseqüentemente, conduz a incertezas significativas na modelação. Neste trabalho foi estudada a cinética do decaimento de cloro em amostras de água provenientes de duas ETA. Diferentes leis cinéticas, incluindo as de primeira ordem, foram testadas para descrever o comportamento do cloro com base nos dados obtidos em quarenta ensaios laboratoriais. Os resultados obtidos mostram que as leis cinéticas de segunda ordem em relação ao cloro são as que melhor descrevem o decaimento da concentração residual. A sua aplicação na modelação da qualidade da água em sistemas de adução e distribuição poderá permitir a redução das atuais incertezas na simulação da evolução das concentrações de cloro naqueles sistemas.

Palavras-Chave: sistemas de adução e distribuição, qualidade da água, modelação, cloro residual.

1. INTRODUÇÃO

A modelação do cloro residual em sistemas de adução e distribuição é de grande utilidade na gestão da qualidade da água para consumo humano. Nestes sistemas a concentração de cloro deve ser mantida dentro de limites relativamente estreitos (0,2 mg/L a 0,6 mg/L), por forma a contrariar a proliferação microbiana e prevenir a formação excessiva de subprodutos da desinfecção, o que frequentemente envolve o recurso a re-cloragens.

O desenvolvimento e uso de modelos que simulem a evolução dos teores de cloro nos diversos pontos de um sistema é, portanto, de grande utilidade, nomeadamente para prescrever dosagens e identificar a necessidade e localização adequada de re-cloragens.

Os modelos utilizados na simulação do comportamento do cloro, dos quais o mais frequentemente usado é o EPANET, incorporam modelos cinéticos para descrever o decaimento do cloro no seio da água e na parede das condutas.

Contudo, verificam-se frequentemente discrepâncias significativas entre as concentrações de cloro estimadas pelo modelo e as que são medidas por análises da água. Estas diferenças devem-se a imperfeições da simulação hidráulica e a deficiências do modelo usado para descrever a cinética do decaimento do cloro.

Este trabalho teve como objetivo avaliar comparativamente a aplicabilidade das leis cinéticas que dependem unicamente da concentração de cloro (primeira ordem simples, primeira ordem paralela e segunda ordem em relação ao cloro) e determinar qual a que melhor descreve o decaimento do cloro residual na água.

2. ESTADO DA ARTE DA MODELAÇÃO DO CLORO RESIDUAL EM SISTEMAS DE ABASTECIMENTO DE ÁGUA

O decaimento de cloro (soma das concentrações de ácido hipocloroso e ião hipoclorito) é mais frequentemente descrito recorrendo a uma cinética de primeira ordem (ZHANG *et al.* (1992), JONKERGOUW *et al.* (2009) tendo por base o pressuposto de que a velocidade a que ocorrem as reações químicas que levam ao decaimento de cloro (v) depende apenas da concentração do mesmo (1).

$$v = k[A] \quad (1)$$

Em que k é a constante de velocidade de reação (ou constante de decaimento, quando se trata de reações que levam ao decaimento do reagente) e $[A]$ é a concentração do reagente, neste caso, o cloro residual livre.

Tal aproximação baseia-se na pressuposição de que os compostos que reagem com o cloro (Matéria Orgânica Natural, ferro, etc.) estão presentes na água em quantidade muito superior à do cloro, pelo que a velocidade da reação é apenas função da concentração deste. Assim, a concentração dos restantes reagentes variaria pouco durante o tempo da reação e a velocidade da mesma dependeria apenas da concentração de cloro.

A popularidade dos modelos com cinéticas de primeira ordem deve-se à sua simplicidade e ao facto de não ser necessário acompanhar a evolução da concentração de outros compostos além do cloro (KASTL *et al.* (1999)).

Contudo é frequente verificar-se a existência de duas fases distintas no decaimento do cloro (uma fase rápida seguida de uma fase de decaimento lento) que não são satisfatoriamente descritas por uma cinética de primeira ordem (KASTL *et al.* (1999)).

Com vista à melhoria da descrição do decaimento do cloro, HAAS e KARRA (1984) desenvolveram uma variante do modelo cinético de primeira ordem simples. O modelo de primeira ordem paralela que desenvolveram assume que existem dois tipos de compostos na água que reagem com o cloro, os compostos que reagem rapidamente e originam um decaimento inicial e os que reagem lentamente, que são responsáveis pela demanda de cloro de longo prazo, o que se traduz em dois termos cinéticos. O modelo inclui duas constantes de velocidade de reação (k_1 e k_2) e um coeficiente (x) que representa a fração de cloro que reage na fase rápida. Vários autores (JADAS-HÉCART *et al.* (1992); KASTL *et al.* (1999)) demonstraram obter ajustes melhores com a utilização deste modelo do que com o modelo de primeira ordem simples.

A cinética de primeira ordem, quer seja simples ou paralela, permite descrever o decaimento de cloro de forma satisfatória em algumas aplicações (JONKERGOUW *et al.* (2009)), embora os pressupostos deste modelo cinético nem sempre se verifiquem, nomeadamente a existência de compostos reativos com o cloro em quantidade muito superior à deste. A incapacidade dos modelos baseados nestas cinéticas para descrever o decaimento de cloro de forma generalizada levou ao estudo e desenvolvimento dos modelos cinéticos de segunda ordem.

Uma reação de segunda ordem é uma reação cuja velocidade depende das concentrações de dois reagentes diferentes ou da concentração de um só reagente elevado ao quadrado (CHANG (1994)). A lei de velocidades de uma reação de segunda ordem em relação a um só reagente é dada por (2), enquanto a de uma reação de segunda ordem global e primeira ordem em relação a cada um dos reagentes é dada por (3).

$$v = k[A]^2 \quad (2)$$

$$v = k[A][B] \quad (3)$$

No caso da reação de decaimento de cloro residual, [A] representa a concentração de cloro e [B] a concentração das substâncias reativas. Estas são todas as espécies químicas orgânicas e inorgânicas presentes na água que reajam com o cloro, contribuindo para o seu decaimento. A aplicação de uma cinética de segunda ordem global requer, portanto, que sejam conhecidas as espécies reativas presentes e a sua quantificação. Alguns modelos baseados em cinéticas de segunda ordem assumem que as espécies reativas são essencialmente as que constituem a Matéria Orgânica Natural (MON) quantificada como Carbono Orgânico Total (TOC) ou Carbono Orgânico Dissolvido (DOC). Contudo, de acordo com WESTERHOFF *et al.* (2002), apenas 5% dos compostos que constituem o TOC ou DOC são reativos ao cloro, pelo que a utilização destes parâmetros dificilmente resulta em modelos capazes de reproduzir o decaimento do cloro com rigor.

Diversos modelos de segunda ordem global e de primeira ordem em relação ao cloro têm vindo a ser desenvolvidos (CLARK (1998); CLARK e SIVAGANESAN (2002); JONKERGOUW *et al.* (2009)), contudo nem sempre têm solução analítica (KOHPAEI *et al.* (2011) ou requerem a determinação de outros parâmetros além das constantes de decaimento (HUANG *et al.* (2007)), o que dificulta a utilização destes modelos.

A aplicação da lei cinética de segunda ordem em relação ao cloro foi testada por POWELL *et al.* (2000 b) não tendo sido obtidos ajustes significativamente melhores com esta lei do que com a utilização de uma cinética de primeira ordem simples. Contudo, como os autores reconhecem, esta cinética poderá permitir obter melhores resultados se aplicada a águas recentemente cloradas uma vez que descreve melhor o decaimento rápido inicial. Apesar da aplicação da lei cinética de segunda ordem

em relação ao cloro ser tão simples quanto a da primeira ordem, esta lei não é habitualmente testada e o seu uso em modelos de decaimento não é conhecido.

Ordem de reação	Tipo de reação	Lei de velocidade	Lei de velocidade integrada
Ordem zero	$A \rightarrow P$	$v = k$	$[P] = kt, \quad kt \leq [A]_0$
1ª ordem simples	$A \rightarrow P$	$v = k[A]$	$[P] = [A]_0(1 - e^{-kt})$
1ª ordem paralela	$A \rightarrow P$	$v = k_1[A]_1 + k_2[A]_2$	$[P] = [A]_0(x)e^{(-k_1t)} + [A]_0(1-x)e^{(-k_2t)}$
2ª ordem em relação a A	$A \rightarrow P$	$v = k[A]^2$	$[P] = \frac{kt[A]_0^2}{1 + kt[A]_0}$
2ª ordem global (1ª ordem em A e em B)	$A + B \rightarrow P$	$v = k[A][B]$	$[P] = \frac{[A]_0[B]_0(1 - e^{([B]_0 - [A]_0)kt})}{[A]_0 - [B]_0 e^{([B]_0 - [A]_0)kt}}$

Quadro 1 – Leis de velocidade (v) para reações químicas genéricas em que A e B são reagentes e P é o produto da reação. $[X]$ denomina concentração de X no tempo t , $[X]_0$ denomina concentração inicial de X.

3. TRABALHO EXPERIMENTAL

O trabalho experimental consistiu na realização de dez ensaios laboratoriais de decaimento de cloro com quatro tipos de águas cada. Em cada ensaio foram monitorizadas as concentrações de cloro ao longo do tempo e aos resultados foram ajustadas três leis cinéticas e avaliado o ajuste de cada uma.

Os ensaios de decaimento de cloro efetuados consistiram em ensaios de garrafa (*bottle tests*) idênticos aos usados por outros autores (POWELL *et al.* (2000 a), HUANG *et al.* (2007)). Estes ensaios consistem em distribuir uma amostra de água por um conjunto de frascos, que são seguidamente clorados e colocados numa incubadora a uma determinada temperatura e retirados para determinação da concentração de cloro residual livre ao fim de intervalos de tempo definidos. A determinação da concentração de cloro residual foi realizada pelo método colorimétrico do DPD, tal como descrito em APHA *et al.* (1998). Os dados da evolução da concentração de cloro ao longo do tempo foram tratados e avaliado o ajuste das leis cinéticas de 1ª ordem simples, 1ª ordem paralela e 2ª ordem em relação ao cloro. Para todos os ensaios foi estimado o coeficiente de determinação da regressão linear (R^2).

As águas testadas tiveram origem em duas estações de tratamento de água para consumo humano localizadas no Algarve (Alcantarilha e Tavira). As amostras foram colhidas à cabeça do tratamento (água bruta) e após as etapas de coagulação/floculação/sedimentação (águas decantadas) em ambas as ETA. A escolha destas amostras teve como objetivo estudar o decaimento de cloro em águas com diferentes tipos e concentrações de MON e com diferentes matrizes inorgânicas. Os ensaios de decaimento foram realizados a diferentes temperaturas e concentrações iniciais de cloro livre (Quadros 2 e 3).

Ensaio	Condições	
	T (°C)	C ₀ (mg/L)
1	5	1,0
2	12	1,0
3	20	1,0
4	30	1,0
5	20	0,5
6	20	1,0
7	20	1,5
8	20	2,0
9	20	2,5
10	20	3,0

Quadro 2 – Condições dos ensaios laboratoriais de decaimento do cloro.

Amostra	Origem	
	ETA	Tipo de água
a	Alcantarilha	Bruta
b	Alcantarilha	Decantada
c	Tavira	Bruta
d	Tavira	Decantada

Quadro 3 – Amostras usadas nos ensaios de decaimento.

4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Para cada um dos 40 ensaios realizados foram ajustadas as três leis cinéticas em estudo tendo-se gerado um conjunto de gráficos idênticos aos que se apresentam na figura 1.

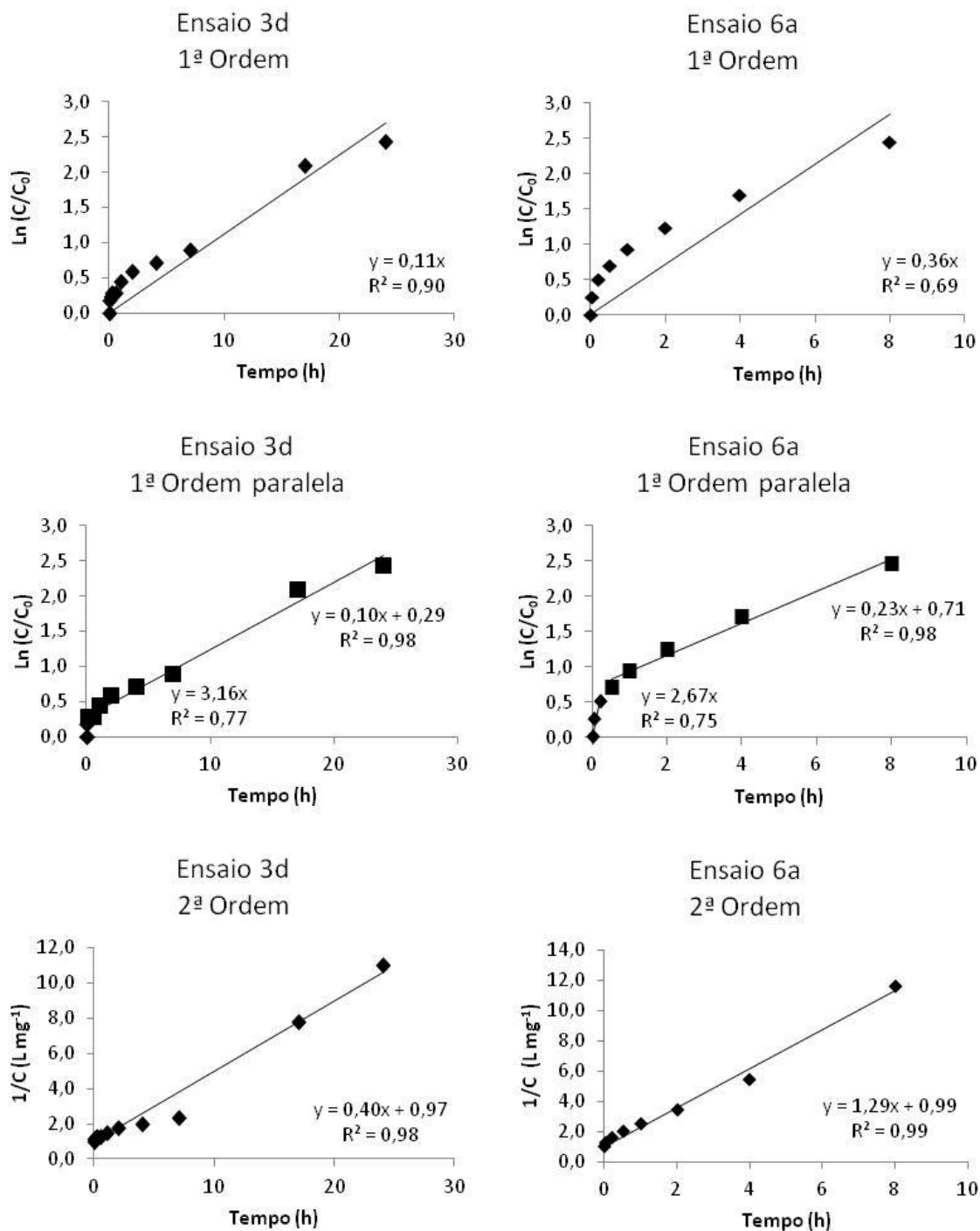


Figura 1 – Ajuste das cinéticas de 1ª ordem simples, 1ª ordem paralela e de 2ª ordem em relação ao cloro aos resultados dos ensaios 3d e 6a.

O ajuste das leis cinéticas aos dados experimentais foi avaliado pelo valor do coeficiente de determinação (R^2) (Figura 2).

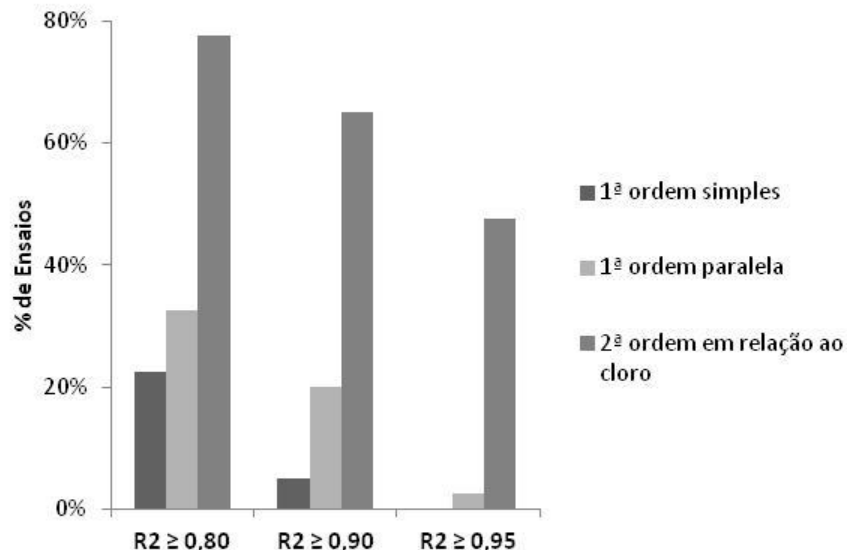


Figura 2 – Percentagem de ensaios em que R² do ajuste de cada lei cinética foi igual ou superior a 0,8, 0,9 e 0,95.

Os resultados mostram que em apenas 5% dos ensaios o decaimento do cloro pode ser descrito por uma cinética de primeira ordem simples com R² superior a 0,9, aumentando esta percentagem para 20% e 65% nos casos das cinéticas de primeira ordem paralela e de segunda ordem em relação ao cloro, respetivamente (figura 2). Se por um lado estes resultados permitem concluir que a cinética de segunda ordem testada descreve melhor o decaimento do cloro, por outro lado indicam ainda que numa grande parte dos ensaios nenhuma das cinéticas apresenta bons resultados.

Nos ensaios realizados a diferentes concentrações iniciais de cloro (ensaios 5 a 10) foi ainda observada a diminuição de R² com o aumento de C₀ nas três cinéticas estudadas, o que mostra a existência de fenómenos químicos que não são descritos nestas cinéticas e que se tornam mais relevantes à medida que C₀ aumenta. A influência de C₀ na cinética de decaimento de cloro deve, portanto, ser objeto de estudo.

Sempre que o decaimento foi satisfatoriamente descrito pelas cinéticas testadas, o coeficiente de determinação na cinética de segunda ordem foi igual ou superior ao obtido com a de primeira ordem paralela e este foi superior ao de primeira ordem simples. É ainda de notar que R² das cinéticas de segunda ordem foi num número significativo de vezes superior a 0,95, o que indica que, dos modelos estudados, este foi o que melhor se ajustou à descrição dos resultados obtidos experimentalmente.

À semelhança do observado por KASTL *et al.* (1999) em muitos ensaios a cinética de primeira ordem paralela ajustou-se bem aos dados experimentais mas apenas na fase de decaimento lento, sendo o ajuste global desta cinética prejudicado por desvios na fase de decaimento inicial (figura 1). Há ainda que ter em conta que o ajuste dos resultados experimentais a uma cinética de primeira ordem paralela depende grandemente do número de pontos experimentais que se considere que façam parte de cada uma das fases do decaimento (lento e rápido). De uma forma geral, a fase de decaimento lento é tanto melhor descrita por uma cinética de primeira ordem quanto mais tarde for considerado o início desta fase. Contudo, nos ensaios de decaimento realizados os resultados experimentais existem em número limitado e quanto mais tarde for reconhecido o início da fase lenta menos pontos restam para a regressão linear dos dados e, portanto, maior a incerteza associada.

Todos os ensaios foram realizados com águas que ainda não haviam estado em contacto com cloro, o que torna mais acentuada a existência de duas fases no decaimento (rápida e lenta) (POWELL *et al.* (2000 b)) do que se os mesmos ensaios tivessem sido efetuados com águas previamente cloradas (por exemplo, provenientes de um sistema de distribuição). O comportamento do cloro

observado nos ensaios efetuados é portanto comparável ao que se deverá esperar na etapa de desinfecção em ETA, tanto na pré-oxidação da água bruta com cloro como na desinfecção final (com água decantada ou filtrada), pelo que as cinéticas de segunda ordem poderão ser usadas para estimar o decaimento de cloro que será expectável e as quantidades de cloro a adicionar à água na ETA.

Os melhores ajustes foram proporcionados pela cinética de segunda ordem em relação ao cloro, que depende do quadrado da concentração deste. Aparentemente, tal deveu-se a maiores desvios das cinéticas de primeira ordem na descrição da fase inicial de decaimento rápido, que em regra é mais pronunciada em águas com MON sem prévio contacto com cloro. Porém, o facto deste tipo de cinética ter proporcionado bons ajustes independentemente do tipo e teores da MON da água faz pressupor que o mesmo se aplica ao decaimento do cloro nos sistemas de distribuição, particularmente nas situações de relogagem em que a concentração inicial de desinfetante é maior.

5. CONCLUSÕES

Foi comparativamente avaliada a aplicação de modelos baseados em cinéticas de primeira e segunda ordem em relação ao cloro para descrever o decaimento deste em águas com diferentes tipos e teores de MON e sem prévia exposição ao desinfetante. A cinética de segunda ordem foi a que produziu melhores resultados. Uma vez que tal constatação foi independente das características de matriz da água, nomeadamente no que se refere à MON, é de esperar que o mesmo se aplique ao decaimento do cloro em sistemas de distribuição, o que necessita, contudo, ser confirmado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação para a Ciência e a Tecnologia pelo financiamento da bolsa de doutoramento SFRH/BD/60330/2009 e do projeto de I&D PTDC/ECM/116747/2010 – *ChloriDec: Tecnologia para monitorização em tempo real das taxas de decaimento do cloro em sistemas de abastecimento de água*. Agradece-se ainda à empresa Águas do Algarve S.A. por ter proporcionado as amostras de água utilizadas nestes estudos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APHA, AWWA, WEF. *Standard methos for the examination of water and wastewater*. 20th ed., Washington D.C., USA, 1998.
- ATKINS, P.W. *The elements of physical chemistry*. 2nd ed., Oxford, Oxford University Press, 1996.
- BISWAS, P.; LU, C.; CLARK, R. M. – “A model for chlorine concentration decay in pipes”. *Wat Res*, **27**, 12, 1993, pp.1715 - 1724
- CHANG, R. - *Química*. 5ª ed., Portugal, McGraw Hill, 1994.
- CLARK, R. M. – “Chlorine demand and TTHM formation kinetics: a second-order model”. *J Environ Eng-ASCE*, **124**, 1, 1998, pp. 16 - 24
- CLARK, R. M.; SIVAGANESAN, M. – “Predicting residuals in drinking water: second order model”. *J Water Resour Plann Manag*, **128**, 2, 2002, p.p. 152 – 161
- HAAS, C . N.; KARRA, S. B. – “ Kinetics of wastewater chlorine demand exertion”. *J. Water Pollut. Control Fed.*, **56**, 2, 1984, pp. 170 – 173
- HUANG, J. J.; MCBEAN, E. A. – “Using Bayesian statistics to estimate the coefficients of a two-component second-order chlorine bulk decay model for a water distribution system”. *Wat. Res.*, **41**, 2, 2007, pp. 287 – 294.
- JADAS-HÉCART, A.; EL MORER, A.; STITOU, M.; BOUILLLOT, P.; LEGUBE, B. – “Modelisation de la demande en chlore d'une eau traitée”. *Wat. Res.*, **26**, 8, 1992, pp. 1073 - 1084.

JONKERGOUW, P. M. R.; KHU, S-T.; SAVIC, D. A.; ZHONG, D.; HOU, X. Q.; ZHAO, H-B. – “ A Variable Rate Coefficient Chlorine Decay Model”. *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 2, 2009, pp. 408 - 414

KASTL, G. J.; FISHER, I. H.; JEGATHEESAN, V. – “Evaluation of chlorine decay kinetics expressions for drinking water distribution systems modeling”. *J. Water SRT - Aqua*, **48**, 6, 1999, pp. 219 – 226

KOHPAEI, A. J.; SATHASIVAN, A. – “Chlorine decay prediction in bulk water using the parallel second order model: An analytical solution development”. *Chem. Eng. J.*, **171**, 1, 2011, pp. 232 - 241

POWELL, J.C.; HALLAM, N. B.; WEST, J. R.; FORSTER, C. F.; SIMMS, J. – “Factors which control bulk chlorine decay rates”. *Wat Res*, **34**, 1, 2000 a, pp.117 - 126.

POWELL, J. C.; WEST, J. R.; HALLAM, N. B.; FORSTER, C. F.; SIMMS, J. – “Performance of various kinetic models for chlorine decay”. *J Water Resour Plann Manag*, **126**, 1, 2000 b, p.p. 13 – 20

WESTERHOFF, P.; RECKHOW, D.; AMY, G.; CHOWDHURY, Z. – “Mechanistic-based disinfectant and disinfectant by-product models” USEPA DBP final Report, June 2002.

ZHANG, G. R.; KIENE, L.; WABLE, O.; CHAN, U.S.;DUGUET, J. P. – “Modelling of chlorine residual in the water distribution network of Macao”. *Environ. Technol.* **13**, 10, 1992, pp. 937 - 946