

PRESENÇA DE NITROGÊNIO AMONIAICAL NAS ÁGUAS BRUTAS AFLUENTES ÀS ETAs BRASILEIRAS E SUA AMEAÇA A SEGURANÇA DA ÁGUA: ESTUDOS DE CASO

Angela Di Bernardo Dantas

Engenheira Civil com mestrado, doutorado e pós-doutorado em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP). Diretora da Hidrosan Engenharia, Av. São Carlos, 2205-Centro, São Carlos - SP, angela@hidrosanengenharia.com.br.

Luiz Di Bernardo

Engenheiro Civil, Prof. Titular aposentado da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (EESC-USP) e diretor da Hidrosan Engenharia, Av. São Carlos, 2205- Centro, São Carlos - SP, luizdiber@hidrosanengenharia.com.br.

Gabriela Mazocco Pereira da Silva

Engenharia Civil pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), engenheira na Hidrosan Engenharia, Av. São Carlos, 2205- Centro, São Carlos - SP, gabrielamazocco@hidrosanengenharia.com.br.

Rafaela Arantes Stancari

Engenheira Ambiental pela EESC-USP, engenheira na Hidrosan Engenharia, Av. São Carlos, 2205-Centro, São Carlos - SP, rafaela@hidrosanengenharia.com.br.

Natalia Ribeiro da Conceição

Engenheira Ambiental pela EESC-USP, engenheira na Hidrosan Engenharia, Av. São Carlos, 2205-Centro, São Carlos - SP, nataliaribeiro@hidrosanengenharia.com.br.

Natalia Aparecida Killer

Engenheira Ambiental pela EESC-USP, engenheira na Hidrosan Engenharia, Av. São Carlos, 2205-Centro, São Carlos - SP, natalia@hidrosanengenharia.com.br.

ABSTRACT

In addition to ensuring that the treated water meets the standards required by legislation, it is essential that it be safe for human consumption. The increase in ammoniacal nitrogen concentrations in raw water is worrisome in Brazil due to the preservation conditions of the water sources, since the discharge of untreated sewage and/or industrial effluents is still a reality in the country. Besides contributing to the insertion of pathogenic microorganisms, in general, these effluents have increased concentrations of ammoniacal nitrogen, a compound that reduces the chlorine disinfection potential, widely used disinfectant in water treatment and, therefore, it can jeopardize the water microbiological safety. Thus, it is indispensable that the breakpoint chlorination be ensured to eliminate ammoniacal nitrogen and combined chlorine from the water.

KEY-WORDS: Water treatment. Ammonia nitrogen. Breakpoint Chlorination. Water safety plans.

1. INTRODUÇÃO

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), todas as pessoas têm o direito de acesso a um suprimento adequado de água potável e segura. Toda a água distribuída à população deve atender ao padrão de potabilidade, porém a garantia da segurança vai além do cumprimento dos limites dos parâmetros exigidos pelo Anexo XX, da Portaria de Consolidação nº 05/2017, alterado pela Portaria GM/MS Nº 888/2021. Assim, o entendimento da segurança da água produzida pelos sistemas de

abastecimento de água (SAAs) é dado a partir de uma análise holística da realidade local e abordando desde as condições dos mananciais, estações de tratamento de água (ETAs), até o sistema de reservação e de distribuição.

Pensando nisso, a OMS estabeleceu uma metodologia baseada no conceito de múltiplas barreiras, com matrizes para a avaliação de riscos, considerando todos os componentes do SAA. Essa metodologia compõe os chamados Planos de Segurança da Água (PSAs).

Atualmente, está em fase de elaboração uma norma brasileira (ABNT/CB-177:004.001) que tem por objetivo fornecer diretrizes para elaboração dos PSAs no país, uma vez que podem ser instrumentos de fiscalização dos órgãos responsáveis ou podem ser utilizados como ferramentas-chave para tomada de decisões estratégicas pelos responsáveis dos SAAs, a citar: planejamento orçamentário considerando as prioridades, definição de parâmetros e de frequência de monitoramento, com a possibilidade de solicitar a exclusão de alguns parâmetros de monitoramento exigidos pela legislação, que, muitas vezes, oneram os SAAs.

Tendo em vista o cenário atual de conservação dos mananciais brasileiros destinados ao abastecimento público, tem-se discutido o conceito de reuso indireto não programado, caracterizado pela utilização de águas com altas concentrações de nitrogênio amoniacal e de microrganismos patogênicos, provenientes sobretudo de lançamentos de esgoto sanitário, e de outros contaminantes.

A presença de nitrogênio amoniacal na água bruta desperta um alerta a respeito da segurança da água, uma vez que tem impacto direto na última barreira dos sistemas produtores de água para a inativação de bactérias e vírus, a desinfecção final com cloro, podendo deixar a água suscetível à presença desses microrganismos patogênicos (DI BERNARDO, DANTAS, VOLTAN, 2017).

O nitrogênio amoniacal, assim como outros contaminantes da água bruta, pode ser oxidado a partir da dosagem de cloro durante o tratamento. Palin (1983) apud DI BERNARDO, DANTAS, VOLTAN. (2017), em um experimento no qual foi adicionado cloreto de amônia em água, observou que o cloro, na forma de ácido hipocloroso, combinava-se com o nitrogênio amoniacal, formando monocloramias (NH_2Cl), dicloraminas (NHCl_2) e tricloraminas (NCl_3). A Tabela 1 apresenta os valores de CT para a inativação de diferentes microrganismos patogênicos com cloro livre e com cloramias. Ressalta-se que o CT é resultado da multiplicação da concentração residual do agente desinfetante aplicado em mg/L e T o tempo de contato em minutos. Verifica-se que, quanto maior o tempo de contato para uma dosagem fixa de oxidante aplicado, maior é a eficiência da desinfecção; da mesma forma que, quanto maior a dosagem de cloro aplicado, maior também a eficiência da desinfecção para um tempo de contato fixo.

Conforme apresentado na Tabela 1, o cloro livre possui maior poder de desinfecção do que as cloramias, necessitando de valores de CT muito menores para atingir a mesma eficiência de inativação para todos os microrganismos analisados, com exceção de *Cryptosporidium parvum*. A Portaria GM/MS nº 888/2021 estabelece os valores de cloro livre residual ou cloramias *versus* tempo de contato *versus* pH de desinfecção que devem ser respeitados para garantir a segurança microbiológica da água, notadamente em relação a vírus e bactérias.

Tabela 1 – Valores de C x T (mg/L e min) para desinfecção com o cloro livre e com as cloramias

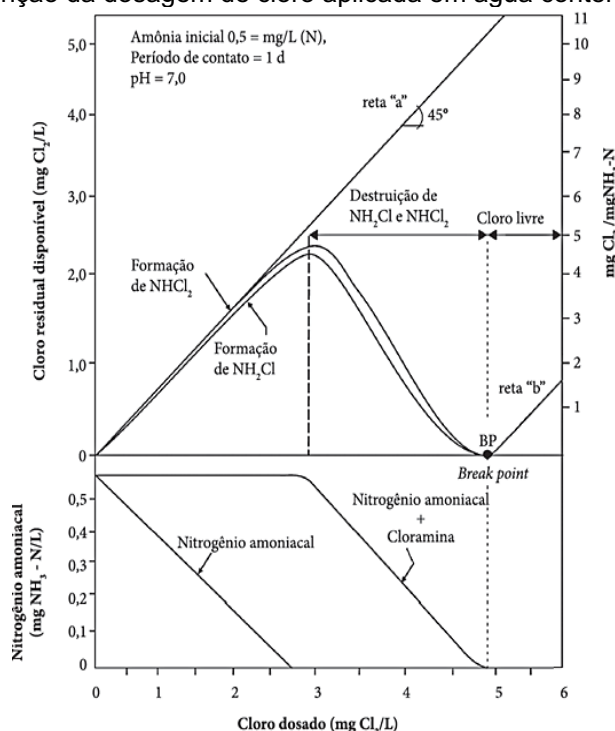
Microrganismos	Cloro livre (pH entre 6 e 7)	Cloramina (pH entre 8 e 9)
<i>E. coli</i>	0,034 a 0,05	95 a 180
Polivírus 1	1,1 a 2,5	768 a 3740
Rotavírus	0,01 a 0,05	3806 a 6476
Cisto de <i>Giardia lombia</i>	47 a 150	2200 ^a
Cisto de <i>Giardia muris</i>	30 a 680	1400
<i>Cryptosporidium parvum</i>	7200 ^b	7200 ^c

(a) Inativação de 99,9%; (b) inativação de 99% e temperatura = 25°C; (c) inativação de 90% e temperatura de 25°C.

Fonte: Lykens et. al. (1994a,1994b) apud DI BERNARDO, DANTAS, VOLTAN. (2017)

Quando a água contém nitrogênio amoniacal, é predominante a formação de monocloramina para relação $Cl_2/NH_3-N < 5$. Com o aumento da dosagem de cloro aplicada à água de estudo, para relação Cl_2/NH_3-N inferior a 7,6, obtém-se uma mistura de $NHCl_2$ e NH_2Cl , sendo o nitrogênio amoniacal oxidado pelo cloro predominantemente a N_2 e em menor proporção a NO_3^- , de forma que a soma das concentrações residuais de cloro livre nessas condições resulta inferior à dosagem de cloro aplicada. Para $Cl_2/NH_3-N = 7,6$ ocorre, teoricamente, a oxidação de todo o nitrogênio amoniacal disponível, denominada “dosagem ao *breakpoint*”, pois, daí em diante, com o aumento da dosagem de cloro, há aumento igual da concentração de cloro residual livre (Figura 1) (PALIN, 1983; DI BERNARDO, DANTAS, VOLTAN, 2017).

Figura 1 – Variação das concentrações de compostos de cloro (cloraminas e cloro livre) e de nitrogênio, em função da dosagem de cloro aplicada em água contendo amônia



Fonte: Azevedo Netto (1970) apud DI BERNARDO, DANTAS, VOLTAN. (2017)

Na realidade, a relação Cl_2/NH_3-N costuma resultar superior a 7,6, pois outros compostos que demandam cloro livre também podem estar presentes na água de estudo, tais como matéria orgânica natural, hidróxido de cálcio, carbonato de sódio e ácido sulfídrico, além de ferro, manganês e outros metais (DI BERNARDO, DANTAS, VOLTAN, 2017). Ainda com relação à Figura 1, o ponto máximo da curva acontece quando todo o nitrogênio amoniacal disponível foi combinado com o cloro aplicado, formando cloraminas. Com o aumento da dosagem de cloro aplicado, as cloraminas são oxidadas e destruídas, configurando o ramo descendente da curva. De acordo com USEPA (1994), mesmo após ser atingida a dosagem de *breakpoint*, dependendo do pH da água, pode haver a presença de cloraminas mais resistentes, principalmente dicloraminas e tricloraminas.

Assim sendo, este trabalho visa conceituar as problemáticas envolvendo o nitrogênio amoniacal no tratamento de água, a partir de discussões como essas questões podem ser abordadas na avaliação de riscos em PSAs.

2. METODOLOGIA

Este trabalho foi desenvolvido a partir de revisão bibliográfica da literatura técnica disponível sobre a influência da presença de nitrogênio amoniacal nas águas brutas afluentes às estações de tratamento

de água (ETAs) e seus impactos sobre a segurança da água produzida. Foram levantados estudos de caso feitos pela Hidrosan Engenharia em cenários ilustrativos da problemática abordada neste trabalho, nos quais foram realizadas avaliações de sistemas de tratamento de água considerando os riscos relacionados à presença de nitrogênio amoniacal e ensaios para o entendimento da cloração ao *breakpoint*, buscando garantir a segurança da água produzida. Foi aplicada a metodologia de avaliação de riscos e de elaboração de planos de segurança da água (PSA) apresentada por Dantas et al. (2021), baseada nas diretrizes da OMS (2009), BRASIL (2012) e PCJ (2020).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Recentemente, a Hidrosan realizou o diagnóstico de 3 sistemas de abastecimento acometidos pelos problemas decorrentes da presença de nitrogênio amoniacal na água bruta. Para cada uma das ETAs estudadas, A, B e C, as concentrações de nitrogênio amoniacal máxima, média e mínima observadas foram, respectivamente de: ETA A - 8,50, 1,05 e 0,09 mg/L, ETA B - 4,64, 1,17 e 0,21 mg/L, e ETA C - 15,60, 2,09 e 0,06 mg/L, no período de 2 anos, entre 2019 e 2020. Ressalta-se que, embora a Hidrosan tenha por diretriz a adoção de pelo menos 3 anos de monitoramento para conclusões mais assertivas quanto aos parâmetros avaliados (DANTAS et al., 2021), o monitoramento de nitrogênio amoniacal na água bruta é recente em muitos sistemas de abastecimento.

Nos casos avaliados, o não atingimento da cloração ao *breakpoint* foi atribuído a duas questões: a inexistência de procedimentos operacionais padrão que orientem o entendimento e a verificação da cloração ao *breakpoint* em escala real e a limitação em termos de capacidade de dosagem dos sistemas de cloro (hipoclorito de sódio, cloro gás, dentre outros) para atender às altas demandas de cloro nas ETAs devido às concentrações de nitrogênio amoniacal na água bruta.

Ensaio de tratabilidade realizados pela Hidrosan nos últimos anos têm demonstrado demandas de cloro livre próximas a 10 mg/L para oxidação de 1 mg/L de nitrogênio amoniacal em sistemas de abastecimento que usufruem de mananciais com qualidade reconhecidamente comprometida. Considerando as concentrações máximas de nitrogênio amoniacal na água bruta afluyente às ETAs citadas anteriormente, é possível concluir que, utilizando a relação cloro amônia de 1:10 citada, os sistemas avaliados demandam dosagens em torno de 150 mg/L de cloro livre, correspondentes à dosagem de, aproximadamente, 1.312 mg/L do hipoclorito comercial (teor ativo de 12%). Corroborando com o exposto anteriormente, essas dosagens não são compatíveis com a realidade dos sistemas de cloração existentes nas ETAs brasileiras.

Foi constatado também, nos casos avaliados, a presença de nitrogênio amoniacal residual na água tratada, indício de que os sistemas não apresentavam capacidade de atingir a cloração ao *breakpoint*. A hipótese também foi confirmada pela diferença entre as concentrações de cloro livre e cloro total na água tratada, que indicavam a presença de cloraminas totais na água tratada.

Ambas origens da não garantia da cloração ao *breakpoint* citadas previamente são classificadas como eventos perigosos de severidade alta ou extrema nos planos de segurança da água desenvolvidos pela Hidrosan, uma vez que, este fato associado à presença de nitrogênio amoniacal residual na água tratada, ameaçam a garantia de cloro residual livre necessário ao longo da rede de distribuição, e, conseqüentemente, deixam a população suscetível a vírus e bactérias que podem proliferar ao longo do abastecimento. Ademais, a presença de cloraminas pode acarretar em reclamações por parte da população, pois provocam alterações nas características organolépticas da água fornecida.

Nos momentos nos quais foi observada presença de nitrogênio amoniacal na água bruta, o residual de cloro livre na saída do tratamento dos sistemas avaliados atingiu valores próximos ou inferiores a 0,20 mg/L, limite mínimo preconizado pelo Anexo XX, da Portaria de Consolidação nº 05/2017, alterado pela Portaria GM/MS Nº 888/2021, a ser garantido em ponta de rede, visando à segurança sanitária da água distribuída à população. Assim, pode-se afirmar que a última barreira do tratamento para a remoção de vírus e bactérias não foi eficiente durante essas ocorrências.

Em PSAs, a Hidrosan tem recomendado como medidas de controle aos eventos perigosos associados à presença de nitrogênio amoniacal na água bruta, a médio prazo, aumentar a capacidade de dosagem do sistema de cloro, desenvolver procedimentos operacionais padrões adequados com a teoria da cloração ao *breakpoint*, realizar treinamentos e capacitações para as equipes operacionais de modo que sejam hábeis na tomada de decisões para garantir a cloração ao *breakpoint* nos sistemas, e incorporar o monitoramento dos parâmetros de nitrogênio amoniacal, cloro livre e cloro total na rotina operacional em pontos estratégicos do sistema para a verificação da ocorrência do *breakpoint*. A curto prazo, como ação corretiva, tem sido proposto, dentro da realidade de cada sistema, reduzir a vazão de captação quando forem observados picos de nitrogênio amoniacal na água bruta.

4. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

As concentrações de nitrogênio amoniacal presente nas águas brutas brasileiras são um alerta quanto à condição de preservação dos nossos mananciais, e conseqüentemente, da qualidade da água bruta a ser tratada. Sendo assim, para garantir a segurança da água de abastecimento, principalmente em relação aos microrganismos patogênicos, é necessário que seja realizada a remoção adequada do nitrogênio amoniacal, garantindo o atingimento do *breakpoint*. Nos PSAs elaborados pela Hidrosan, têm sido recomendadas medidas de controle para prevenir a exposição da população aos perigos introduzidos pela ocorrência dos eventos perigosos associados à presença de nitrogênio amoniacal na água bruta, o que já é a realidade do saneamento no país. A médio prazo, tendo em vista que as medidas de controle relacionadas à qualidade dos mananciais (as quais, por vezes, devem abranger a escala de bacias hidrográficas) são muito complexas e demoradas, é fundamental garantir que as ETAs monitorem o nitrogênio amoniacal na água bruta e o cloro residual livre e cloro total ao longo do tratamento e tenham capacidade técnica e de infraestrutura para realizar a cloração ao *breakpoint*, garantindo o cloro residual livre conforme o estabelecido pelo padrão de potabilidade. A curto prazo, devem ser tomadas ações corretivas, como a redução da vazão de tratamento, que reduzam a exposição do sistema aos perigos relacionados aos eventos perigosos citados anteriormente, em especial, os microrganismos patogênicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARTRAM J., CORRALES L., DAVISON A., DEERE D., DRURY D., GORDON B., HOWARD G., RINEHOLD A., STEVENS M. Water safety plan manual: step-by-step risk management for drinking-water suppliers. World Health Organization. Geneva, 2009.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria da consolidação nº 05 de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Alterada pela Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021.

BRASIL. Plano de segurança da água: garantindo a qualidade e promovendo a saúde: um olhar do SUS / Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Departamento de Vigilância em Saúde Ambiental e Saúde do Trabalhador. Brasília, Ministério da Saúde, 2012. 60 p.

COMITÊS DAS BACIAS HIDROGRÁFICAS DOS RIOS PIRACICABA, CAPIVARI E JUNDIAÍ (PCJ). Guia prático para o desenvolvimento de planos municipais de segurança da água. Coordenadores: José Carlos Mierzwa, José Manuel Pereira Vieira, Luana Di Beo Rodrigues, Maurício Costa Cabral da Silva, Roseane Marcia Garcia Lopes de Souza. São Paulo: Editora Limiar, 2020. 116 p.

DI BERNARDO, L., DANTAS, A. D. B., VOLTAN, P. E. N. Métodos e Técnicas de Tratamento de Água. 3ª ed. São Carlos: Editora LDiBe, 2017.

DANTAS, A. D. B., DI BERNARDO, L., CONCEIÇÃO, N. R., SOUZA, R. M. G. L., Rev. ARSAE, v. 1, n.2, p. 45-57, 2021.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). 2009. Water Safety Plan Manual- Step-by-step risk management for drinking-water suppliers. Geneva (Switzerland), 2009. 101 p.