

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL
DEPARTAMENTO DE RECURSOS HÍDRICOS E SANEAMENTO

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DA FORMAÇÃO DE
TRIHALOMETANOS EM SISTEMAS DE
ABASTECIMENTO DE ÁGUA**

*Atesto que esta é a
versão definitiva
da dissertação.*

*~~Roberto Feijó de Figueiredo~~
15/8/96*

Sanin Dario Aguilera Pardo
Orientador: Roberto Feijó de Figueiredo

Campinas - SP
Agosto de 1996

SANIN DARIO AGUILERA PARDO

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DA FORMAÇÃO DE
TRIHALOMETANOS EM SISTEMAS DE
ABASTECIMENTO DE ÁGUA**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Civil - Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil- área de concentração: Recursos Hídricos e Saneamento.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Feijó de Figueiredo

Campinas - SP

Agosto de 1996

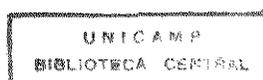
SANIN DARIO AGUILERA PARDO

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DA FORMAÇÃO DE
TRIHALOMETANOS EM SISTEMAS DE
ABASTECIMENTO DE ÁGUA**

Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia Civil - Universidade Estadual
de Campinas, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Mestre em
Engenharia Civil- área de concentração:
Recursos Hídricos e Saneamento.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Feijó de Figueiredo

Campinas - SP
Agosto de 1996



| | |
|--------------|-------------------------------------|
| UNIDADE | BC |
| N.º CHAMADA: | TUNICAMP |
| | Ag 93a |
| V. | Ex |
| TIPO DE B.O. | 28487 |
| PROC. | 667/96 |
| C | <input type="checkbox"/> |
| D | <input checked="" type="checkbox"/> |
| PREÇO | R\$ 11,00 |
| DATA | 11/09/96 |
| N.º CPD | |

CM-00092057-4

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Ag93a Aguilera Pardo, Sanin Dario
Avaliação do potencial da formação de trihalometanos
em sistema de abastecimento de água / Sanin Dario
Aguilera Pardo.--Campinas, SP: [s.n.], 1996.

Orientador: Roberto Feijó de Figueiredo.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Civil.

1. Abastecimento de água. 2. Cloração. I. Figueiredo,
Roberto Feijó de. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Civil. III. Título.

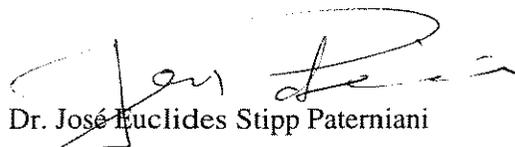
FOLHA DE APROVAÇÃO

Tese defendida e aprovada em 7 de agosto de 1996, pela banca examinadora
constituída pelos professores:

Titulares:



Orientador: Prof. Dr. Roberto Feijó de Figueiredo
Faculdade de Engenharia Civil - UNICAMP



Prof. Dr. José Euclides Stipp Paterniani
Faculdade de Engenharia Agrícola - UNICAMP



Prof. Dr. Ruben Bessaola Junior.
Faculdade de Engenharia Civil - UNICAMP

Dedicatória

A mis papás, Lelio y Alicia que siempre me iluminaron y dieron fuerzas para la realización de todos mis trabajos y que ahora estan conmigo compartiendo la alegría de alcanzar un triunfo mas.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Roberto Feijó por sua amizade, compreensão e viabilização deste trabalho.

Aos meus irmãos que sempre estiveram presentes e oraram para desejar o melhor para mim.

À minha namorada Adriana por sua companhia, carinho e amor sincero.

Ao meu amigo Jorge Enriquez por sua contribuição neste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pela bolsa de mestrado recebida.

À FAPESP pelo financiamento para realizar as análises de trihalometanos.

À Faculdade de Engenharia Civil, Departamento de Hidráulica e Saneamento, pelos recursos colocados à disposição.

Ao Dr. Armando Gallo, diretor de operações da SANASA, pelo empréstimo de suas instalações para a coleta de amostras.

Ao Prof. Dr. José R. Guimarães pelo apoio durante a parte experimental.

Ao Prof. Dr. Wilson Jardim, pelo apoio dado com a realização das análises de TOC.

Aos docentes do DHS, por sua amizade e ensinamento recebidos.

Aos estagiários do Setor de Computação, em especial ao meu amigo Mario Zuñiga pelo seu apoio.

Aos funcionários e estagiários do Laboratório de Saneamento do DHS pela ajuda na fase experimental.

A meus amigos: Adriana, Carlos, Jorge e Yadira pelos momentos compartilhados.

SUMÁRIO

| | página. |
|---|---------|
| Lista de tabelas | IX |
| Lista de figuras | XI |
| Lista de abreviaturas e símbolos | XIV |
| Resumo | XVI |
| Abstract | XVII |
| | |
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| | |
| 2 OBJETIVOS | 7 |
| | |
| 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 8 |
| 3.1 INTRODUÇÃO | 8 |
| 3.2 PRECURSORES DE TRIHALOMETANOS | 9 |
| 3.3 FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS | 13 |
| 3.3.1 Fatores que influem na formação de trihalometanos | 24 |
| 3.3.1.1 efeito do pH | 24 |
| 3.3.1.2 efeito do tempo de contato | 28 |
| 3.3.1.3 efeito da temperatura | 29 |
| 3.3.1.4 dosagem de cloro | 32 |
| 3.3.1.5 concentração de precursores | 33 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 3.4 | MÉTODOS DE REMOÇÃO DE PRECURSORES E TRIHALOMETANOS | 34 |
| 3.4.1 | Remoção de precursores | 34 |
| 3.4.1.1 | coagulação | 34 |
| 3.4.2 | Remoção de trihalometanos | 42 |
| 3.4.2.1 | adsorção | 42 |
| 3.4.2.2 | aeração | 45 |
| 3.4.3 | Outros métodos de remoção | 48 |
| 3.5 | CONTROLE DE TRIHALOMETANOS | 49 |
| 3.5.1 | Desinfetantes alternativos | 50 |
| 3.5.1.1 | Dióxido de cloro | 51 |
| 3.5.1.2 | Ozônio | 52 |
| 3.5.1.3 | Cloraminas | 55 |
| 3.6 | CINÉTICA DA FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS | 57 |
| 4 | MATERIAL E MÉTODOS | 68 |
| 4.1 | DESCRIÇÃO DOS PROCESSOS DA ETA | 68 |
| 4.2 | DETERMINAÇÃO DE PRECURSORES | 70 |
| 4.3 | DETERMINAÇÃO DE TRIHALOMETANOS | 72 |
| 4.4 | OUTRAS DETERMINAÇÕES | 73 |
| 4.5 | PERÍODO DE AMOSTRAGEM | 73 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 76 |
| 5.1 | FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS NA ETA 3-4 | 76 |
| 5.2 | FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS NA REDE DE DISTRIBUIÇÃO | 81 |
| 5.3 | SISTEMA DE BANCADA | 85 |
| 5.4 | COMPARAÇÃO DA FORMAÇÃO DE THMs NA REDE E SISTEMA DE BANCADA | 98 |
| 6 | CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES | 100 |

| | |
|------------------------------|-----|
| 7 ANEXOS | 102 |
| 7.1 ANEXO 1 | 103 |
| 7.2 ANEXO 2 | 107 |
| 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 109 |

LISTA DE TABELAS

| | pagina |
|---|--------|
| TAB.1 - CLASSIFICAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS SEGUNDO ODEN(1919) | 10 |
| TAB.2 - COMPOSIÇÃO PORCENTAL MÉDIA DOS ELEMENTOS QUÍMICOS PRESENTES NOS ÁCIDOSHÚMICOS E FÚLVICOS SEGUNDO SCHNITZER | 11 |
| TAB.3 - RELAÇÃO DE ÁCIDOS HÚMICOS COM CLORO | 12 |
| TAB.4 - PRINCIPAIS PRECURSORES DE TRIHALOMETANOS | 12 |
| TAB.5 - RELAÇÃO ENTRE TOX E THM. | 21 |
| TAB.6 - PORCENTAGENS DE REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA OBSERVADAS COM VÁRIAS DOSAGENS DE COAGULANTES E VALORES DE pH, PARA DIFERENTES AMOSTRAS DE ÁGUA BRUTA | 35 |
| TAB.7 - DADOS CINÉTICOS DA FORMAÇÃO DE THM EM FUNÇÃO DO pH, DOSAGEM DE CLORO E TEMPERATURA | 61 |
| TAB.8 - PARÂMETROS INICIAIS UTILIZADOS NO MODELO MATAMÁTICO | 63 |
| TAB.9 - INFORMAÇÃO BÁSICA NOS TRECHO DO SISTEMA DE DISTRIBUIÇÃO DE ÁGUA | 65 |
| TAB.10 - NÚMERO DE DISPERSÃO, TEMPO DE REAÇÃO E CONCENTRAÇÕES OBSERVADAS E PROGNOSTICADAS DA FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS TOTAIS NO SISTEMA DE DISTRIBUIÇÃO DA ESTAÇÃO 1 | 66 |
| TAB.11 - VALORES MÉDIOS DE PARÂMETROS USUAIS NO TRATAMENTO DA ETA 3-4 | 69 |
| TAB.12 - PARÂMETROS MEDIDOS NO PERÍODO DE ESTUDO | 77 |
| TAB.13- CONCENTRAÇÃO DE THMs NO SISTEMA DE BANCADA, EM FUNÇÃO DA DOSAGEM DE CLORO E AMÔNIA PARA A TEMPERATURA DE 10 °C | 85 |
| TAB.14- CONCENTRAÇÃO DE THMs NO SISTEMA DE BANCADA, EM FUNÇÃO DA DOSAGEM DE CLORO E AMÔNIA PARA A TEMPERATURA DE 15 °C | 86 |

| | |
|---|----|
| TAB. 15- CONCENTRAÇÃO DE THMs NO SISTEMA DE BANCADA, EM FUNÇÃO DA DOSAGEM DE CLORO E AMÔNIA PARA A TEMPERATURA DE 20 °C | 86 |
| TAB.16- PRODUÇÃO DE TTHMs PARA AS TEMPERATURAS DE 10, 15 E 20 °C | 91 |
| TAB.17- CONCENTRAÇÃO DE TTHMs FORMADOS NO SISTEMA DE BANCADA E REDE DE DISTRIBUIÇÃO | 99 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| FIG.1 - ESTRUTURA MOLECULAR DOS QUATRO THMs PRINCIPAIS | 20 |
| FIG.2 - ESTRUTURA MOLECULAR DO MATERIAL HÚMICO | 20 |
| FIG.3 - FORMAÇÃO DE THMs NA E.T.A. DE ALTO COTIA | 22 |
| FIG.4- INFLUÊNCIA DO pH SOBRE A REAÇÃO HALOFÓRMIA | 24 |
| FIG.5- EFEITO DO VALOR DE pH SOBRE A PRODUÇÃO DE TRIHALOMETANOS A PARTIR DE 1mg/L DE ÁCIDO HÚMICO, 25 °C, DOSAGEM DE CLORO 10mg/L | 25 |
| FIG.6 - INFLUÊNCIA DO pH NA FORMAÇÃO DE THM, DOSAGEM - CLORO 5mg/L TEMPERATURA 20 °C, TEMPO DE CONTATO 1,2 e 3 HORAS | 26 |
| FIG.7 - PRODUÇÃO MOLAR DE TTHMS | 26 |
| FIG.8 - EFEITO DO pH NA FORMAÇÃO DE THMs | 27 |
| FIG.9 - INFLUÊNCIA DO TEMPO DE REAÇÃO NA FORMAÇÃO DE CLOROFÓRMIO | 28 |
| FIG.10 - EFEITO DO TEMPO DE CONTATO NA FORMAÇÃO DE THMs COM TEMPERATURA 20 C | 29 |
| FIG.11 - PRODUÇÃO DE CLOROFÓRMIO COM TRÊS TEMPERATURAS DE ÁGUA BRUTA, pH 7, E DOSAGEM DE CLORODE 10mg/L | 30 |
| FIG.12 - INCREMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE TOX ATRAVÉS DO TEMPO COM VÁRIAS TEMPERATURAS, PARA ÁCIDOS HÚMICOS DE 4,4 mg/L DE TOC E DOSAGEM DE CLORO DE 10 mg/L | 31 |
| FIG.13 - EFEITO DA TEMPERATURA NA FORMAÇÃO DE THMs | 31 |
| FIG.14 - INFLUÊNCIA DA DOSAGEM DE CLORO NA FORMAÇÃO DE THM | 32 |
| FIG.15 - EFEITO DA DOSAGEM DE CLORO NA FORMAÇÃO DE THM PARA DIFERENTES TEMPOS DE CONTATO | 33 |
| FIG.16 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS | 34 |
| FIG.17 - DIAGRAMA DE ESTABILIDADE -SULFATO DE ALUMÍNIO-pH, PARA 5 mg/l DE ÁCIDO HÚMICO | 37 |

| | |
|---|----|
| FIG.18 - EFEITO DO pH NA COAGULAÇÃO DE ÁCIDOS HÚMICOS COM SULFATO DE ALUMÍNIO | 38 |
| FIG.19 - ESTEQUIOMETRIA DA COAGULAÇÃO DE ÁCIDOS HÚMICOS COM SULFATO DE ALUMÍNIO PARA pH 6 | 40 |
| FIG.20 - REMOÇÃO DE TOC EM FUNÇÃO DO pH E DA DOSAGEM DE COAGULANTE (SULFATO DE ALUMÍNIO) | 41 |
| FIG.21 - REMOÇÃO DE PRECURSORES DE TRIHALOMETANOS TOTAIS EM FUNÇÃO DO pH E DA DOSAGEM DE COAGULANTE (SULFATO DE ALUMÍNIO) | 41 |
| FIG.22 - PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE PRECURSOR DE CLOROBROMO METANO EM FUNÇÃO DO pH E DOSAGEM DE COAGULANTE (SULFATO DE ALUMÍNIO) | 42 |
| FIG.23 - CONCENTRAÇÃO DE THM _{ter} APÓS ADSORÇÃO EM CAG EM CINCINNATI, OHIO | 45 |
| FIG.24 - LOCALIZAÇÃO DO NÚMERO DE TRECHOS NA REDE DE TAIPEI, FORMOSA | 64 |
| FIG.25 - ESQUEMA DO TRATAMENTO DE ÁGUA NA ETA 3-4 DE CAMPINAS S.P | 69 |
| FIG.26 - LOCALIZAÇÃO DA ADUTORA CENTRAL DA ETA 3-4 DE CAMPINAS S.P | 71 |
| FIG.27 - ESQUEMA DA UNIDADE DE BANCADA | 75 |
| FIG.28 - CONCENTRAÇÃO DE THM _s MÉDIOS NA ETA 3-4 | 78 |
| FIG.29 - CONCENTRAÇÃO DE THM _s MÉDIOS NA SAIDA DA ETA 3-4 | 78 |
| FIG.30 - CONCENTRAÇÕES MÉDIAS E PORCENTAGEM DE THM _s NA SAIDA DA ETA | 79 |
| FIG.31 - CONCENTRAÇÕES DE THM _s NO PONTO INTERMEDIÁRIO DA REDE | 82 |
| FIG.32 - PORCENTAGENS DE THM _s NO PONTO INTERMEDIÁRIO DA REDE | 83 |
| FIG.33 - CONCENTRAÇÕES DE THM _s NA PONTA DE REDE DA LINHA DE DISTRIBUIÇÃO | 84 |
| FIG.34 - FORMAÇÃO DE TTHM _s NO SISTEMA DE BANCADA A 10°C | 87 |
| FIG.35 - CONCENTRAÇÕES DE TTHM _s NO SISTEMA DE BANCADA A 15 °C | 88 |
| FIG.36 - CONCENTRAÇÃO DE THM _s NO SISTEMA DE BANCADA COM 20 °C E DOSAGENS DE CLORO LIVRE E COMBINADO | 89 |
| FIG.37 - INFLUÊNCIA DO TEMPO DE REAÇÃO E TIPO DE DESINFETANTE NA FORMAÇÃO DE THM _s . | 90 |

| | |
|---|----|
| FIG.38 - CONCENTRAÇÃO DE THMs COM CLORO COMBINADO E DIFERENTES TEMPERATURAS OBTIDA NO SISTEMA DE BANCADA | 91 |
| FIG.39 - FORMAÇÃO DE THMs COM TEMPERATURAS TESTADAS | 92 |
| FIG.40 - SUPERFICIE DE FORMAÇÃO DE THMs APLICANDO CLORO E AMÔNIA | 93 |
| FIG.41 - VALORES DE CONCENTRAÇÃO NA SUPERFICIE DE FORMAÇÃO | 94 |
| FIG.42 - SUPERFICIE DE FORMAÇÃO DE THMs COM DOSAGENS DE CLORO E AMÔNIA | 95 |
| FIG.43 - VALORES DE TTHMs NA SUPERFICIE DE FORMAÇÃO APLICANDO CLORO | 95 |

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

| | |
|------------|---|
| AHS | substâncias húmicas aquáticas |
| °C | graus centígrados |
| C_0 | concentração inicial |
| C_t | concentração em um tempo t |
| C_∞ | concentração em um tempo infinito |
| C.G | cromatografia a gás |
| CETESB | Companhia de Tecnologia de Saneamento |
| Cl_2 | cloro gasoso |
| D | número de dispersão |
| DEAE | diethylaminoethyl |
| E.T.A | estação de tratamento de água |
| E.U.A | Estados Unidos de América |
| FDA | Food and Drug Administration |
| GAC | carvão ativado granular |
| g | gramas |
| k | taxa constante de reação |
| l | comprimento |
| L | litro |
| θ | tempo adimensional |
| mg | miligramas |
| NVTOC | carbono orgânico total não volátil |
| OMS | Organização Mundial da Saúde |
| Q | vazão (m^3/s) |
| s | segundos |
| SANASA | Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento |

| | |
|-------------------|---|
| t | tempo |
| T _{0,5} | tempo de formação do 50% de trihalometano (min) |
| T _{0,99} | tempo de formação do 99% de trihalometano (h) |
| THM | trihalometano |
| THMs | trihalometanos |
| THMter | trihalometano terminal |
| TOC | carbono orgânico total |
| TOX | compostos orgânicos halogenados |
| TTHM | trihalometanos totais |
| TTHMo | trihalometanos totais iniciais |
| μ | micro 10 ⁶ g |
| V | volume m ³ |

RESUMO

Com a preocupação voltada para a qualidade da água para o consumo humano, o presente trabalho teve a finalidade de avaliar o potencial de formação de trihalometanos nos sistemas de distribuição de água, fazendo um monitoramento a montante e a jusante da estação de tratamento de água ETA 3-4 da SANASA, Campinas, S.P, e em pontos ao longo da linha de distribuição, determinando assim as concentrações de substâncias húmicas e de trihalometanos. Outros parâmetros adicionais foram monitorados tais como: pH, temperatura da água, e concentração de cloro livre e combinado. Foi montado um sistema de bancada para analisar a influência da temperatura na formação de THMs, com temperaturas de 10, 15, e 20 °C. Na análise final foram correlacionados os valores de concentração de trihalometanos (THMs) obtidos na rede de distribuição e sistema de bancada, com os demais parâmetros monitorados. Os resultados indicaram uma baixa formação de THMs no sistema de distribuição da SANASA, que utiliza amônia e cloro na desinfecção, atingindo um máximo de 12,8 µg/L na ponta de rede. O sistema de bancada indicou que temperatura e tempos de reação não afetam a produção de THMs quando são empregadas cloraminas. Quando só o cloro é utilizado, esses parâmetros são importantes. No primeiro caso, com cloraminas, a temperatura é mais importante, no segundo caso, só cloro, o tempo de reação é maior significativo. Para 20 °C, o sistema de bancada apresentou taxas de produção de THMs de 0,78 e 3,69 µg/h.L respectivamente para cloraminas e cloro.

ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate trihalometanes formation in water distribution systems. Monitoring was done at points above and below the Water Treatment Plant 3-4, belonging to SANASA, Campinas, S.P, and at points along the distribution line. Major analyzed parameters were humic substances and trihalometanes. Other parameters were pH, water temperature, combined and free chlorine. A bench scale system was set to verify the effect of temperature on THM. Final results indicated a low THM formation in the public water distribution system, with ammonia and chlorine as disinfectant, reaching a maximum of 12,8 µg/L at line end. The bench scale system results showed that temperature and reaction time did not affect THM formation with chloramines. On the other hand those parameters were important with chlorine only as disinfectant. Temperature showed to be more important than reaction time for the first situation, but time was more significant for the second case. The THM production rates were 0,62 and 3,73 µg/h.L, respectively for chloramines and chlorine only, at 20 °C.

1 INTRODUÇÃO

Durante muitos anos a humanidade enfrentou epidemias ocasionadas pela presença de agentes patogênicos na água, praticamente sem dispor de nenhum mecanismo para sua defesa. Contudo, a adoção de técnicas de tratamento de água, como a desinfecção, para posterior distribuição às populações, nas últimas décadas do século passado e no início deste, neutralizaram importantes focos de aumento de mortalidade, em especial a infantil.

Com o aumento da população e do parque industrial, apareceram outros tipos de preocupação para com a saúde pública, notadamente com relação aos níveis de substâncias orgânicas potencialmente tóxicas presentes na água de abastecimento público. Pesquisas foram desenvolvidas e, no seu desenrolar, constatou-se que o cloro utilizado para a desinfecção da água poderia formar o clorofórmio e outros trihalometanos. Os resultados de testes em animais comprovaram o caráter cancerígeno destes produtos, suspeitando-se que o mesmo pode ocorrer com o homem. Uma descoberta desta amplitude veio a exigir rigorosas investigações que foram patrocinadas nos Estados Unidos pela *ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY* (USEPA). As conclusões destes trabalhos conduziram a

pela entidade ambiental americana a fixar o nível máximo admitido de trihalometanos na água de consumo humano como 100 µg/L.

A *National Academy of Science* dos Estados Unidos reconheceu os benefícios da desinfecção da água pelo cloro, que são ainda muitos superiores aos riscos potenciais que podem oferecer.

Como não poderia deixar de ser, uma das primeiras medidas que se impõe é o conhecimento dos níveis de trihalometanos nos sistemas públicos. Posteriormente, se houver necessidade, amparando-se num amplo programa de pesquisa e de controle de qualidade da água, pode-se verificar qual é a melhor técnica de tratamento aplicável. Entre elas, citam-se: a alteração do ponto de aplicação do cloro para a fase do processo de tratamento com baixo conteúdo de matéria orgânica, o uso moderado da pré-cloração, a operação do sistema distribuidor com baixo residual de cloro, ou ainda, se for economicamente viável, a utilização do carvão ativado granular.

Quanto à substituição do sulfato de alumínio pelo sulfato ferroso, coagulantes químicos utilizados em estações de tratamento de água, na remoção dos trihalometanos, estudos mais minuciosos devem ser executados para avaliar a sua eficácia como parecem indicar os resultados preliminares. A tomada de qualquer destas decisões tem como pré-requisito o não comprometimento, em nenhuma hipótese, da segurança bacteriológica da água distribuída. Outro aspecto a ser considerado é que a melhoria na técnica do tratamento convencional da água reduz os trihalometanos, mas isto somente pode ser obtido com pessoal habilitado e capacitado.

Estabeleceu-se uma grande polêmica sobre o assunto, levando a USEPA a uma ação destinada a conhecer o nível de exposição dos seres humanos aos compostos organoclorados e possíveis alternativas da sua remoção, a coordenar ou solicitar diversos estudos e levantamentos das concentrações destas substâncias nos sistemas públicos de abastecimento de água, principalmente naqueles que se utilizam da captação superficial.

Trihalometanos em águas de abastecimento ocorrem principalmente como produtos de reações químicas de oxidantes reagindo com matérias orgânicas presentes naturalmente na água. Sua formação está particularmente associada com o uso de cloro. Os quatro mais frequentes trihalometanos que ocorrem são: clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano e bromofórmio.

É importante reconhecer que o cloro é um eficiente desinfetante e os prejuízos do aumento de doenças devido a contaminantes microbiológicos resultantes da desinfecção incompleta são significativos.

O grande impacto causado junto aos meios ligados à saúde pública, ao serem questionados os possíveis riscos dos produtos de reação do cloro nos seres humanos, foi enorme. Avaliando a prática da cloração, tem-se que julgar toda uma história da epidemiologia comprovando que, por seu intermédio, ocorreu a eliminação das doenças transmissíveis pela água e seus inegáveis benefícios.

Os levantamentos epidemiológicos relacionando a concentração dos THM com morbidade e mortalidade por câncer não são estaticamente conclusivos, mas sugerem um elevado risco.

De concreto sabe-se que, até agora não foi identificado nenhum efeito tóxico em pessoas devido à exposição com curta duração ao clorofórmio existente comumente em pequenas concentrações no ar, alimentos ou na água dos sistemas públicos de abastecimento. Quando a USEPA fixou o limite de clorofórmio e outros trihalometanos na água para consumo humano, levou em conta a possibilidade potencial da substância ocasionar danos à saúde dos seres submetidos a uma exposição crônica, por toda uma vida, gerada pela ingestão do clorofórmio, mesmo a baixa concentração.

STEVENS et al. (1976), assinalaram que a alteração do tipo de desinfetante, sem um amplo programa de investigação, pode conduzir a consequências catastróficas. Os riscos são muitos maiores do que os benefícios, os quais aumentam ao considerar o desconhecimento quanto aos eventuais efeitos dos sub-produtos de outros desinfetantes.

Dentre as causas que explicam essa situação, deve-se assinalar que a maior preocupação de tais entidades tem sido o problema quantidade de água, para o qual existe demanda pública articulada, e assim o aspecto qualidade tende a ficar relegado para uma posição secundária.

Estas informações preliminares levam à suspeita de que a presença dos trihalometanos nas águas de abastecimento público seja apenas a ponta de um grande iceberg. Contudo para minimizar o problema enquanto não é possível eliminá-lo, deve-se conhecer os mecanismos pelos quais são introduzidos nos mananciais de abastecimento.

A origem dos compostos orgânicos nos mananciais pode ser de diferentes fontes, tais como descargas municipais, industriais, decomposição natural de matéria vegetal e animal, escoamento dos resíduos das áreas urbanas e rurais, bem como, das práticas de cloração da água e esgoto.

Quanto à sua origem, podem ser classificados em natural ou artificial. As substâncias naturais representam a maior parte e consistem, principalmente, de materiais húmicos e fúlvicos. Esses compostos são produzidos pela decomposição orgânica normal ou da transformação da biota.

Nos Estados Unidos observou-se que as águas de superfície e, em menor grau as águas subterrâneas, apresentam uma grande variedade desses poluentes, que abrangem desde os compostos de baixo peso molecular, como os hidrocarbonetos halogenados e os orgânicos monocíclicos à aqueles com altos pesos moleculares, como os biocidas e os compostos aromáticos policíclicos.

É extremamente necessário o conhecimento da presença de compostos organoclorados em águas de abastecimento, além de existir a necessidade de se estudarem os mecanismos de remoção de precursores antes ou durante o processo de tratamento de água ou do efluente final tratado.

A grande maioria da água de abastecimento distribuída à população brasileira tem a sua origem em rios, ou seja, em águas superficiais, e quase todas as estações de tratamento de água são de tipo convencional, utilizando as etapas de mistura rápida, coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção. Em algumas estações é feita pré-cloração e cloração intermediária. Os compostos químicos utilizados como coagulantes químicos são sulfato de alumínio, em sua

grande maioria, e cloreto férrico. A desinfecção normalmente é feita com cloro gasoso ou outras formas, tal como hipoclorito de sódio, e em outras estações é feita a amôniocloração, com a formação de cloraminas.

A ação do cloro sobre as substâncias húmicas formando compostos organoclorados já é conhecida, porém o potencial de formação de organoclorados a partir de cloro livre ou combinado é diferente. Sabe-se que a ação do cloro livre sobre as substâncias húmicas é mais efetiva na formação de trihalometanos. Existindo precursores orgânicos na água bruta ou tratada, com aplicação de cloro deverá ocorrer a formação de compostos organoclorados e ainda existe a possibilidade do aumento de sua concentração ao longo da rede.

Segundo ISAAC (1993), o risco para a saúde decorrente da presença de trihalometanos e de outros compostos organoclorados na água de abastecimento público existe, e a possibilidade de ocorrência de efeitos colaterais tão graves sobre a saúde dos consumidores tem levado inúmeros profissionais atuantes em todo o mundo no campo da Engenharia Sanitária a procurar em estabelecer, a partir de uma maior compreensão sobre a formação de tais compostos, processos ou procedimentos tecnicamente eficientes e economicamente viáveis para a solução de tão grave problema que ora se afigura.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a presença de compostos orgânicos precursores e a determinação de trihalometanos em sistemas de abastecimento de águas que utilizam desinfecção com cloraminas.

2.1.1 Objetivos Específicos

2.1.1.1 Determinar as concentrações de substâncias húmicas na água bruta, na água tratada da ETA e ao longo da rede de distribuição;

2.1.1.2 Determinar as concentrações dos quatro principais trihalometanos para os mesmos pontos; e,

2.1.1.3 Correlacionar a formação de trihalometanos com o tempo de detenção hidráulico, temperatura, pH, concentração de precursores e dosagem de cloro.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 INTRODUÇÃO

Esta revisão de literatura foi feita com base em trabalhos publicados a partir do ano de 1974, até 1995. Foi a partir de 1974 que pesquisadores e órgãos ambientais começaram a trabalhar com mais interesse na procura de metodologias para redução dos compostos halogenados nas águas superficiais.

A pesquisa bibliográfica foi feita através da base de dados da Biblioteca Central de Engenharia da Unicamp, incluídos compêndios de “Engineering Index” dos anos 1974 a 1988, e levantamento automatizado nos anos 1989 a 1995.

Desta coleta de informações, 95% foram referências internacionais, destacando-se a revista "American Water Works Association-AWWA", que apresentou a maior parte de publicações relacionadas com o assunto deste trabalho. Em nível nacional, a literatura é muito restrita, pois a produção de pesquisas nesta área está em desenvolvimento.

3.2 PRECURSORES DE THM

Os precursores são compostos orgânicos, principalmente ácidos húmicos e fúlvicos, produzidos pela degradação de vegetação, chamados de orgânicos “naturais” e normalmente denominados de substâncias húmicas. Os orgânicos sintéticos (feitos pelo homem) não são normalmente precursores de trihalometanos.

ODEN (1919), subdividiu aqueles materiais orgânicos em três classes: ácido fúlvico, ácido húmico e ácido himatomelânico.

Os ácidos fúlvicos apresentam peso molecular entre 100 e 1.000. As substâncias húmicas, ou humus, têm sido definidas de maneiras diversas, em função de suas múltiplas características e de sua natureza heterogênea e complexa. Estas substâncias são constituídas de ácidos amorfos, predominantemente aromáticos, hidrofílicos, com cadeias polieletrólíticas de peso molecular entre 100 e 100.000.

Nos valores de pH encontrados em águas naturais, as substâncias húmicas apresentam cargas negativas e as dimensões das moléculas, cujo grau de polimerização é função do pH, são da ordem de 3,5 a 10 nm. Sua carga negativa resultada da presença de grupos funcionais carboxil e fenol, que são dissociados com o aumento de pH, aumentando o número de cargas negativas presentes na solução e, conseqüentemente, a estabilização das macromoléculas causadoras de cor (TOLEDO citado por MENDES, 1989).

As substâncias húmicas foram inicialmente classificadas de acordo com sua solubilidade em diferentes condições. A classificação proposta por ODEN (1919) tem sido utilizada por diversos pesquisadores e é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1: Classificação das substâncias húmicas segundo ODEN (1919)

| NOME DA FRAÇÃO | CARACTERÍSTICA |
|----------------------|---|
| Ácido húmico | Fração solúvel em NaOH e insolúvel em ácidos minerais e álcool. |
| Ácido fúlvico | Fração solúvel em ácidos minerais e NaOH. |
| Ácido himatomelânico | Fração solúvel em NaOH e álcool; insolúvel em ácidos minerais. |
| Humina | Resíduo da separação dos compostos anteriores (insolúvel em água e NaOH). |

Fonte: MENDES 1989, p. 11

As três frações de ácidos são estruturalmente similares, diferenciando-se no peso molecular e conteúdo de grupos funcionais, com o ácido fúlvico possuindo menor peso molecular. A percentagem dos principais elementos químicos constituintes dos ácidos húmicos e fúlvicos é apresentado na Tabela 2.

Os ácidos fúlvicos contêm mais oxigênio e menos carbono e nitrogênio, apresentando maior número de grupos funcionais dos tipos COOH ; OH ; C=O por unidade de peso.

Os precursores têm significado sanitário devido à formação de trihalometanos e outros subprodutos da desinfecção. Entretanto, em concentrações muito altas podem causar cor desagradável à água e ainda podem ser nutrientes para crescimento microbiológico.

Em geral, os precursores são provavelmente não tóxicos ou nocivos à saúde humana nas concentrações encontradas na água potável.

Os compostos orgânicos em águas são precursores de halofórmios e outros compostos orgânicos halogenados, através de reações com cloro, e vem preocupando os organismos sanitários internacionais, devido à descoberta do grande potencial carcinogênico dos compostos halogenados quando ingeridos por animais, em testes de laboratório.

Tabela 2. Composição porcentual média dos elementos químicos presentes nos ácidos húmicos e fúlvicos segundo SCHNITZER (1976)

| ELEMENTO | ÁCIDO HÚMICO (%) | ÁCIDO FÚLVICO (%) |
|-----------------|----------------------------|-----------------------------|
| C | 50 - 60 | 40 - 50 |
| H | 4 - 6 | 4 - 6 |
| O | 30 - 35 | 44 - 50 |
| N | 2 - 6 | 1 - 3 |
| S | 0 - 2 | 0 - 2 |

Fonte: MENDES 1989, p.12

Estudos realizados por ROOK (1976) no sistema de tratamento de Rotterdam, mostraram a produção de quatro compostos halofórmios a partir de substâncias húmicas, quando a cloração era feita no intervalo de “*breakpoint*”, quais sejam: triclorometano (CHCl_3), tribromometano (CHBr_3), bromodiclorometano (CHBrCl_2), e dibromoclorometano (CHBr_2Cl).

Em estudo similar, BELLAR et al. (1974), demonstraram a presença de triclorometano, bromodiclorometano e dibromoclorometano em análises de cromatografia gasosa de água tratada, submetida à desinfecção com cloro livre.

BABCOCK & SINGER (1977), verificaram que os ácidos húmicos são muitos mais importantes na formação de trihalometanos do que os ácidos fúlvicos. Este estudo demonstrou que a reação do cloro com os ácidos húmicos é muito mais ativa que com os ácidos fúlvicos, consumindo 75% mais cloro e produzindo 117% mais clorofórmio por unidade de COT (carbono orgânico total) e 23% mais clorofórmio por unidade de cloro consumido. Na Tabela 3 apresentam-se as reações de ácidos húmicos com cloro.

Outra conclusão desses pesquisadores foi que o uso de sulfato de alumínio nas operações de coagulação para remoção de cor, remove substancialmente os precursores de halofórmio.

Tabela 3: Relação de ácidos húmicos com cloro.

| Composto Húmico | MCl ₂ consumido / M TOC-presente | mM-CHCl ₃ / M- TOC | mM-CHCl ₃ / M-CL ₂ consumido |
|-----------------|--|----------------------------------|---|
| Ácido Húmico | 1.4 | 13 | 9.2 |
| Ácido Fúlvico | 0.8 | 6 | 7.5 |

Fonte: Trussell & Umphres 1977, p. 607.

A Tabela 4 apresentada por JOHNSON & JENSEN (1986), resume as principais fontes de compostos orgânicos presentes em mananciais e que também foram identificados posteriormente como precursores de THMs por diversos pesquisadores.

A ocorrência de precursores pode variar com o corpo receptor, dependendo dele ser um rio, lago ou represa, do tipo do solo e da vegetação presente na bacia hidrográfica, e do tipo de ocupação urbana, industrial ou agrícola. Geralmente são encontrados ácidos húmicos e fúlvicos em concentrações mais representativas, porém outras formas de precursores podem eventualmente também estar presentes.

Tabela 4: Principais precursores de trihalometanos (THMs)

| FONTE | EXEMPLOS |
|-----------|---|
| Plantas | Produtos da degradação de ácidos húmicos e fúlvicos (resorcinol, ác. vanílico, ác. siríngico, ác. 3.5-dihidroxibenzóico.) |
| Algas | Biomassa de algas |
| Industria | Efluentes fenóis metil cetona, etc.) |

Fonte: Johnson & Jensen 1986, p.157

3.3 FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS

Os trihalometanos encontrados na água de consumo humano são membros da família dos compostos organohalogenados, como genericamente são designados os derivados do metano, onde três dos quatro átomos de hidrogênio são substituídos por átomos de cloro, bromo ou iodo.

Combinando estes átomos, são possíveis dez diferentes compostos, cujas fórmulas estruturais e nomenclaturas são listadas abaixo.

- 1) CHCl_3 : Triclorometano ou clorofórmio
- 2) CHBrCl_2 : Bromodiclorometano
- 3) CHBr_2Cl : Dibromoclorometano
- 4) CHBr_3 : Tribromometano ou bromofórmio
- 5) CHCl_2I : Dicloriodometano
- 6) CHBrClI : Bromocloriodometano
- 7) CHClI_2 : Clorodi-iodometano
- 8) CHBr_2I : Dibromiodometano
- 9) CHBrI_2 : Bromodi-iodometano
- 10) CHI_3 : Tri-iodometano ou iodofórmio

Os trihalometanos presentes na água de consumo humano são predominantemente os compostos 1 e 2, mas prevalecendo sempre o clorofórmio. Com relação aos compostos 3 e 4, estes são encontrados numa frequência normal, enquanto que o dicloriodometano (5) raramente é detectado, talvez pelas dificuldades para sua análise e quantificação.

A principal fonte do clorofórmio e outros trihalometanos na água de consumo humano provém da reação química do cloro livre aplicado na desinfecção com as substâncias húmicas, resultantes da decomposição orgânica normal ou do metabolismo da biota aquática.

Ao conjunto das substâncias orgânicas anteriormente mencionadas denomina-se precursores dos trihalometanos (THM) e cuja reação básica é a seguinte:

cloro (ou ions de bromo e/o iodo) + precursores = clorofórmios e outros trihalometanos.

A reação generalizada que ilustra a formação de THMs e outros subprodutos halogenados é a seguinte :

Ácido Hipocloroso + Ion Brometo + Matéria Orgânica Natural = Trihalometanos e outros sub-produtos halogenados.

Os sub-produtos halogenados comumente identificados em águas tratadas são :

Trihalometanos (THMs)

- _ Clorofórmio
- _ Bromodiclorometano
- _ Dibromoclorometano
- _ Bromofórmio

Ácidos Haloacéticos (HAAs)

- Ácido Monocloroacético
- _ Ácido Dicloroacético
- _ Ácido Tricloroacético

- _ Ácido Monobromoacético
- _ Ácido Dibromoacético

- _ Ácido Tribromoacético
- _ Ácido Bromocloroacético
- _ Ácido Bromodicloroacético
- _ Ácido Dibromocloroacético

Haloacetoneitrilas (HANs)

- _ Dicloroacetoneitrila
- _ Tricloroacetoneitrila
- _ Dibromoacetoneitrila
- _ Tribromoacetoneitrila
- _ Bromocloroacetoneitrila

Cianogênios

- _ Cianogênio cloreto
- _ Cianogênio brometo

Halopierins

- _ Cloropierin
- _ Bromopierin

Halocetonas

- _ Haloaldeidos

_ Halofenois

_ MX [3- cloro-4-(4 diclorometil)-5-hidroxi-2 (5H)- furanone]

Como já foi indicado, a matéria orgânica natural é o principal precursor com o qual reagem os halógenos para formar esse sub-produtos.

Na ausência de ion brometo (Br^-), unicamente sub-produtos clorados são formados. Com a presença de brometo, o cloro livre (ácido hipocloroso) rapidamente oxida brometo para ácido hipobromoso (HOBr), que junto com o ácido hipocloroso reagem com a matéria orgânica natural, par formar produtos de substituição de cloro-bromo misturados.

A amplitude de incorporação de bromo nos subprodutos da desinfecção, dependem da concentração de ion brometo relativa à quantidade de cloro livre aplicado. Com o aumento da concentração de bromo, maior vai ser a amplitude deste. Em águas de alta concentração de bromo, maiores a 1 mg/L, é possível primeiramente a formação de espécies bromadas, tais como bromofórmio e ácido dibromoacético (SINGER 1994).

O primeiro a detectar o problema de que o cloro utilizado nas estações de tratamento, reagindo com compostos orgânicos, poderia ter efeitos negativos sobre a saúde humana foi R.H. HARRIS. Este autor foi quem forneceu as primeiras indicações da possibilidade de correlação entre água de abastecimento e câncer (SANTOS 1987).

ROOK (1974), publicou trabalhos apresentando os halofórmios presentes em águas com significantes níveis imediatamente depois da cloração.

HARRIS (1974), desenvolveu um trabalho na cidade de Nova Orleans nos E.U.A., onde a mortalidade por câncer era uma das mais altas do país.

ROOK (1975) apresentou a mais completa relação de vários fatores que influenciam na formação de THMs, a partir da ação do cloro sobre os orgânicos naturais.

Em 1976 o Instituto Nacional de Cancer dos E.U.A. publicou resultados apresentando correlação entre elevadas doses de clorofórmio, o mais comun THM, e aparecimento de cancer em ratos.

Segundo HESPANHOL (1979), foram desenvolvidos numerosos estudos sobre o assunto levando então a USEPA (Environmental Protection Agency) a se pronunciar sobre o assunto. Em 1977, o relatório “National Organics Monitoring Survey “ incluiu resultados de trabalhos efetuados em 113 estações de tratamento de água onde foram detectados 27 compostos orgânicos com probabilidade de serem causadores da doença. Desta seleção, os trihalometanos (oriundo dos halogênios) foram considerados muito importantes, porque surgiram com frequência muito grande em todas as pesquisas realizadas nas águas de abastecimento cloradas. Como providência específica, a USEPA fixou o máximo nível do contaminante em 0,1 mg/L.

BATALHA (1979) sugeriu a regulamentação para o Brasil do valor proposto anteriormente pela USEPA, mesmo que as evidências do poder cancerígeno do clorofórmio só tivessem sido testadas em animais.

Seguindo a identificação de trihalometanos em águas cloradas para consumo, estão reconhecidos os THMs como a primeira classe de halogenados produzidos pela ação do desinfetante cloro na água. Ácidos Dicloroacéticos e Tricloroacéticos foram identificados como a segunda maior classe de sub-produtos por desinfecção de águas por cloro nas pesquisas de: (QUIMBY et al. 1980); (MILLER & UDEN 1983); (CHRISTMAN et al. 1983); (RECKHOW & SINGER 1984); (KRASNER et al. 1989).

Outros sub-produtos halogenados frequentemente identificados com concentrações baixas são: Haloacetonitrilas, Halocetonas, Cloropicrin, Cianogênio cloreto e Cloro hidratado.

De acordo com MACEDO (1983), foram observados níveis elevados de trihalometanos na água de abastecimento utilizada na região metropolitana de São Paulo, em efluentes finais de estações de tratamento e em pontas de rede, especialmente para as ETAs de Alto Cotia e Rio Claro, coincidentemente estações que utilizam águas brutas de mananciais protegidos.

SINGER et al.(1992), observaram que concentrações de ácidos haloacéticos, predominando os di e tricloroacéticos, foram os maiores contribuintes no aumento das concentrações de THMs. Parte dessa descoberta foi atribuída ao baixo pH de cloração durante o tratamento destas águas, comparado com os avaliados por KRASNER et al.(1989), que disseram que a formação de ácidos haloacéticos incrementa com a diminuição do pH, comparado com a formação de THM que aumenta com o incremento do pH.

Os fatores que influem na formação de sub-produtos halogenados são:

- pH ;
- Tempo de contato ;
- Temperatura e época do ano ;
- Natureza e concentração da matéria orgânica natural ;
- Dosagem de cloro e cloro residual ; e,
- Concentração de bromo.

DHARMARAJAH citado por MENDES (1989), recomenda a adoção de três alternativas para o controle de trihalometanos em águas para abastecimento público:

Outros sub-produtos halogenados frequentemente identificados com concentrações baixas são: Haloacetoneitrilas, Halocetonas, Cloropicrin, Cianogênio cloreto e Cloro hidratado.

De acordo com MACEDO (1983), foram observados níveis elevados de trihalometanos na água de abastecimento utilizada na região metropolitana de São Paulo, em efluentes finais de estações de tratamento e em pontas de rede, especialmente para as ETAs de Alto Cotia e Rio Claro, coincidentemente estações que utilizam águas brutas de mananciais protegidos.

SINGER et al.(1992), observaram que concentrações de ácidos haloacéticos, predominando os di e tricloroacéticos, foram os maiores contribuintes no aumento das concentrações de THMs. Parte dessa descoberta foi atribuída ao baixo pH de cloração durante o tratamento destas águas, comparado com os avaliados por KRASNER et al.(1989), que disseram que a formação de ácidos haloacéticos incrementa com a diminuição do pH, comparado com a formação de THM que aumenta com o incremento do pH.

Os fatores que influem na formação de sub-produtos halogenados são:

- pH ;
- Tempo de contato ;
- Temperatura e época do ano ;
- Natureza e concentração da matéria orgânica natural ;
- Dosagem de cloro e cloro residual ; e,
- Concentração de bromo.

DHARMARAJAH citado por MENDES (1989), recomenda a adoção de três alternativas para o controle de trihalometanos em águas para abastecimento público:

- 1) uso de um desinfetante que não reaja com as substâncias húmicas, formando trihalometanos (desinfetantes alternativos que não contenham cloro livre);
- 2) remoção das substâncias húmicas em fase de tratamento anterior à desinfecção; e,
- 3) remoção de trihalometanos após sua formação.

Todas essas vias de controle apresentam vantagens e desvantagens em sua aplicação.

SINGER (1994), apresenta estratégias para controlar a formação de sub-produtos halogenados:

_ controle da fonte;

_ remoção de precursores:

-coagulação;

-adsorção por carvão ativado granular,

-membrana de filtração;

_ alternativa de oxidantes e desinfetantes:

-cloro combinado (monocloramias),

-ozônio,

-dióxido de cloro

-permanganato,

-processos avançados de oxidação,

-luz ultravioleta; e,

_ remoção com ar.

O parâmetro THM é medido pela soma das concentrações (em massa) desses quatro trihalometanos principais. A Figura 1 apresenta a estrutura molecular dos quatro trihalometanos principais.

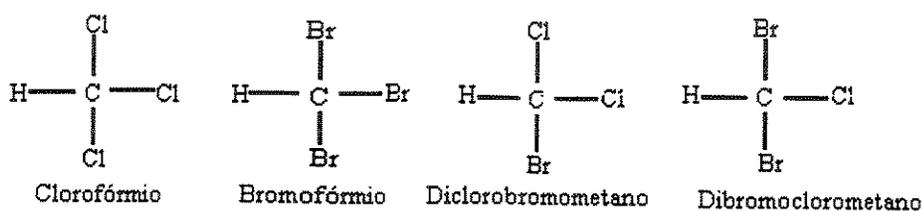


Figura 1: Estrutura molecular dos quatro THMs principais.

Na reação halofórmica, segundo TRUSSELL & UMPHRES (1978), a estrutura das moléculas do material húmico pode ser representada em forma simplificada como no modelo da Figura 2, ou seja uma grande massa amorfa de polihetero condensados, com certos grupos funcionais estendendo -se a partir de sua superfície que reagem com o cloro para formar THMs. Os grupos funcionais apresentados na Figura 2 são alguns daqueles que podem participar desta reação.

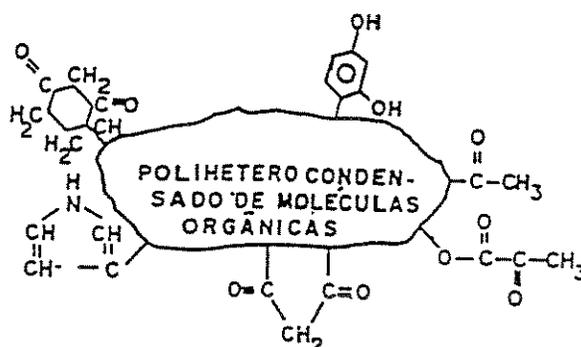


Figura 2: Estrutura molecular do material húmico
 Fonte TRUSSEL & UMPHRES.1978.

Segundo JOHNSON & JENSEN (1986), as principais reações para alcançar o nível máximo de contaminante são as concentrações de compostos de THM de águas medidas em águas de abastecimento cloradas, e a concernente para toxicidade e mutagenicidade de compostos orgânicos clorados.

Devido a que os THMs são de grande interesse por causa dos efeitos nocivos à saúde e significantes níveis em águas de abastecimento, diversas pesquisas mostraram que a ação do cloro livre sobre compostos orgânicos presentes na água pode também formar outros compostos organoclorados não voláteis. A Tabela 5 apresenta alguns resultados comparativos.

Um parâmetro padronizado pela EPA dos E.U.A para medir a fração não volátil dos compostos organohalogenados a qual envolve uma grande diversidade de compostos apresentando peso molecular numa grande faixa de variação é o halogênio orgânico total (TOX).

Tabela 5: Relação entre TOX e THM

| SUBSTRATO | CONDIÇÕES | TOX/THM |
|--|---|----------------|
| Ác. húmico, fulvicos, água subterrânea | pH = 7 COT = 3 mg/L T = 100 h Cl ₂ = 2-100 mg/l | 3,1 - 4,4 |
| Ác. húmicos e fúlvicos | pH = 7 COT = 5 mg/L T = 72 h Cl ₂ = 20 mg/L | 3,3 - 4,4 |
| Ácidos fúlvicos (Black Lake EUA) | pH = 7 COT = 421 mg/L T = 24 h Cl ₂ = 2488 mg/L | 4,8 |
| Ácidos húmicos (Rio Reno) | pH = 6.9 COT = 0.8 - 8 mg/L T = 0.5 h Cl ₂ = 15 mg/L | 7,0 - 11,2 |
| Clorofila | pH = 9.2 pH = 7 COT = 4.4 mg/L T = 24 h Cl ₂ = 20 mg/L | 3,0-4,0 4,6 |
| Solo (ácido húmico) | pH = 6 COT = 5.5 mg/L Cl ₂ = 10 mg/L | 1,6 |
| Água de torneira | * | 1,5 - 2,4 |

Fonte: Johnson & Jensen (1986), p. 156

* sem dados T = Tempo de reação

Segundo ISAAC (1993), quando se aplica no tratamento convencional a pré-cloração da água bruta, além da cloração final, os THMs vão sendo formados ao longo do processo até a saída da ETA, e continuam se formando na rede de distribuição até os pontos de consumo, atingindo concentrações máximas na ponta da rede mais distante.

Resultados de concentração de THMs obtidos na ETA de Alto Cotia quando a água é submetida ao tratamento convencional são apresentados na Figura 3.

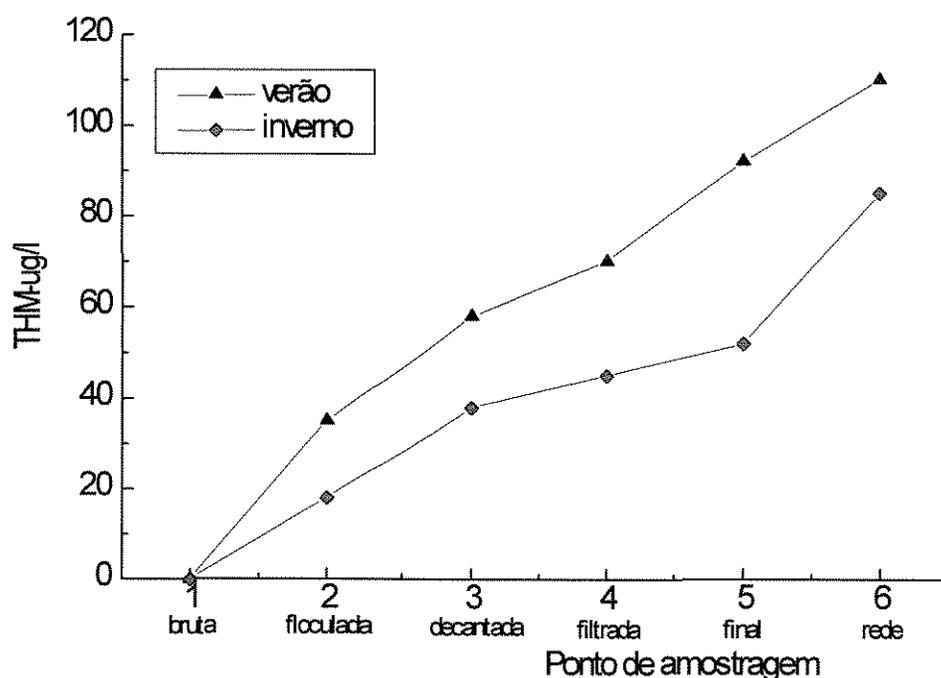


Figura 3: Formação de trihalometanos no sistema de abastecimento da ETA Alto Cotia.
Fonte: ISAAC 1993.

A exposição humana ao clorofórmio resulta de diversas fontes e que podem incluir o ar, sua presença como resíduo em alimentos, exposição ocupacional, usos medicinais, e na água para consumo humano.

A Food and Drug Administration dos Estados Unidos (FDA) proibiu o uso de clorofórmio nos medicamentos e cosméticos, e sugeriu eliminar a sua utilização nas embalagens dos alimentos por causa de seu potencial de risco. Dependendo dos níveis de trihalometanos, especialmente o clorofórmio

detectado na água de consumo humano, ela pode contribuir com 90 % da ingestão diária total.

Como resultados de experimentos observados em mamíferos expostos ao clorofórmio, este pode ter efeitos sobre o sistema nervoso central, toxicidade hepática e nefrológica, teratogenia e cancerização.

A Organização Mundial da Saúde (OMS) preocupada com o crescente aumento das substâncias orgânicas e sua falta de controle, procura obter ações preventivas e faz um alerta aos governos para darem maior atenção ao registro das substâncias químicas. As recomendações da OMS procuram estabelecer um controle maior por ocasião da aprovação do uso das substâncias químicas, com o conhecimento prévio das suas propriedades, grau de dispersão ambiental e sua toxicidade antes de introduzida ao mercado consumidor, a saber :

- 1) características químicas, incluindo uma descrição detalhada das impurezas e métodos de análises;
- 2). propriedades físico-químicas de importância com relação à dispersão, bio-acumulação e persistência no ambiente;
- 3) toxicidade do composto, sua impureza e metabólitos, incluindo efeitos mutagênicos, feto-tóxicos e cancerígeno;
- 4) usos propostos do produto e exposição humana provável; e,
- 5) métodos de disposição, incluindo problemas de reciclagem.

Testes de mutagenicidade de Ames (SANCHEZ et al. 1992), realizados por pesquisadores da Divisão de Microbiologia da CETESB e do Departamento de Microbiologia da USP revelaram o caráter mutagênico da água distribuída na região metropolitana da São Paulo

3.3.1 Fatores que Influem na Formação de THM

3.3.1.1 Efeito da variação dos valores de pH

Tem sido comprovado que a taxa de formação de THMs é maior com o aumento do valor de pH.

A influência do pH sobre a reação halofórmia de ácidos fúlvicos, quando são clorados por 4 horas a 10 °C, é apresentada por ROOK (1976) na Figura 4. Os resultados de CHCl_3 são apresentados em concentrações molares.

O incremento de concentração é especialmente evidente para valores de pH na faixa de 8 a 10, sendo menor a influência para pequenas variações em torno de pH 7.

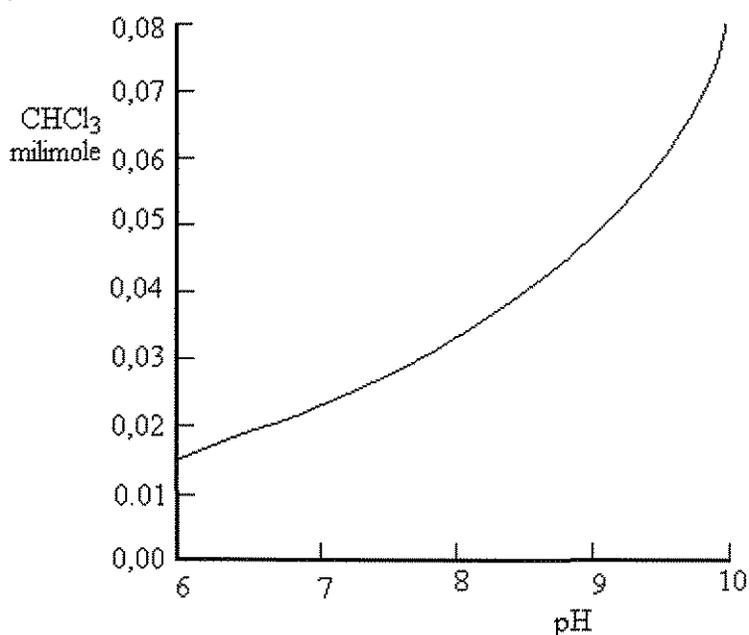


Figura 4: Influência do pH sobre a reação halofórmia.
Fonte: ROOK, J. 1976, p. 169

STEVENS et al. (1976), observaram que o pH na formação de THM é dependente da taxa de reação. A mesma curva característica é observada para diferentes valores de pH, verificando-se um incremento na formação de THM com o aumento do pH, devido ao aumento na taxa de reação dos ácidos húmicos, segundo a Figura 5.

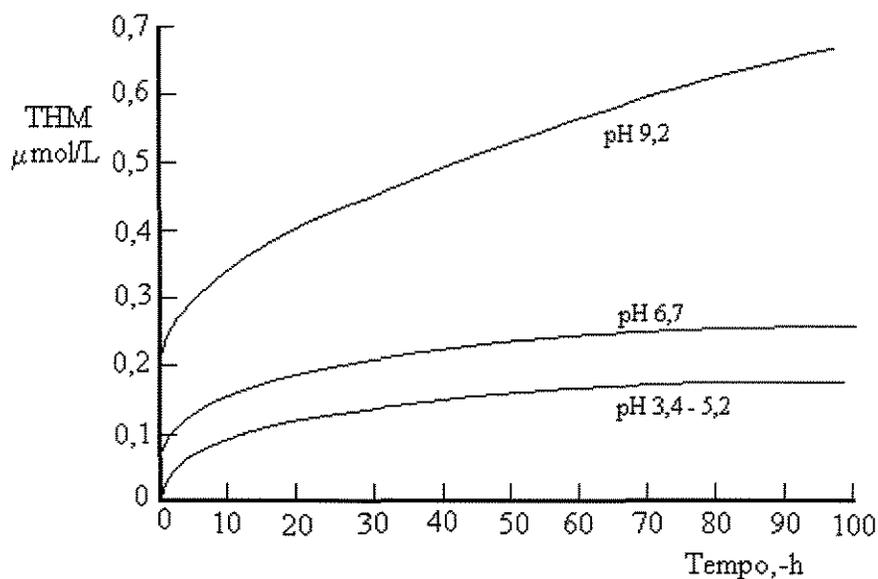


Figura 5: Efeito do valor de pH sobre a produção de trihalometanos a partir de 1mg/l de ácido húmico, 25 °C, dosagem de cloro 10 mg/L.

Fonte: STEVENS et al. 1976, p. 617

O efeito do pH também foi discutido pelos pesquisadores (ROOK 1975), (STEVENS et al. 1976), (MORRIS, J. & BAUM, B. 1977), e os resultados tomados dos estudos feitos pelo Contra Costa County Water District, na California, nos E.U.A, são mostrados através da Figura 6. Todas as amostras foram submetidas a uma dosagem de cloro de 5 mg/L e a um tempo de contato perto de 20 horas, antes que o cloro fosse extinto com o tiosulfato e antes que a análise de THM tenha sido feita.

Concluíram que poder-se-ia apresentar uma redução desejada de THM acima de 50 % , reduzindo o pH de 9 para 7.

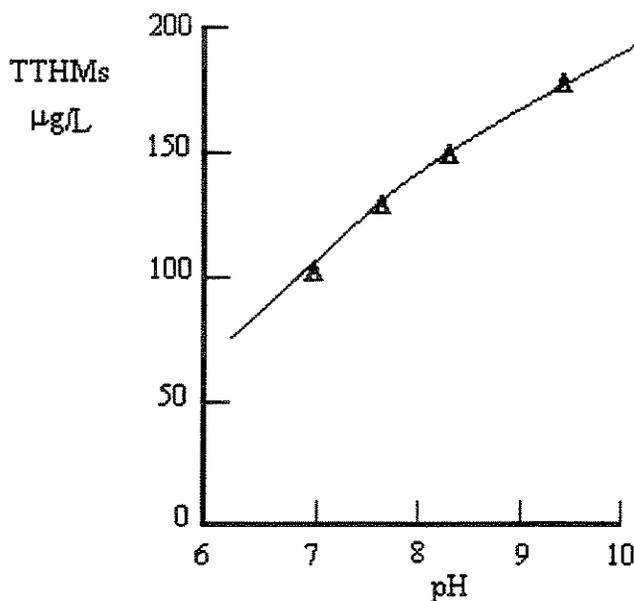


Figura 6: Influência do pH na Formação TTHM
Fonte: MOHAMED & RIZCA. 1995, p. 376

LANGE, A. et al.(1978) apresentam na Figura 7 o crescimento molar de THM (moles de THM produzido /100 mols de cloro consumido)em função dos valores de pH e do rendimento molar para o teste realizado. Os testes foram realizados com água submetida durante 20 horas de contato com uma dosagem de cloro de 5 mg/L

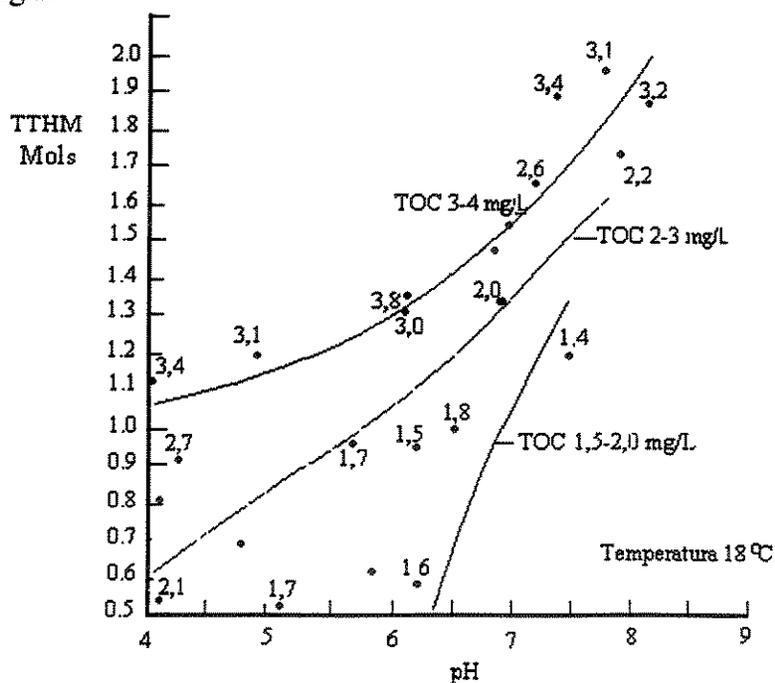


Figura 7: Produção molar de TTHMs
Fonte: TRUSSELL & UMPHRES. 1978, p. 607.

Nota-se que a concentração molar de THM em termos de COT sofre incrementos com o aumento do valor de pH, indicando desta forma que a taxa de produção de THM é bastante influenciado pelo mesmo.

Segundo MOHAMED et al.(1995), o valor de pH e tempo de contato, apresentam uma grande influência na formação de THMs, em águas tratadas. Valores de THMs são maiores com o aumento do valor de pH e tempo de contato. Na Figura 8 pode-se observar o efeito destes parâmetros.

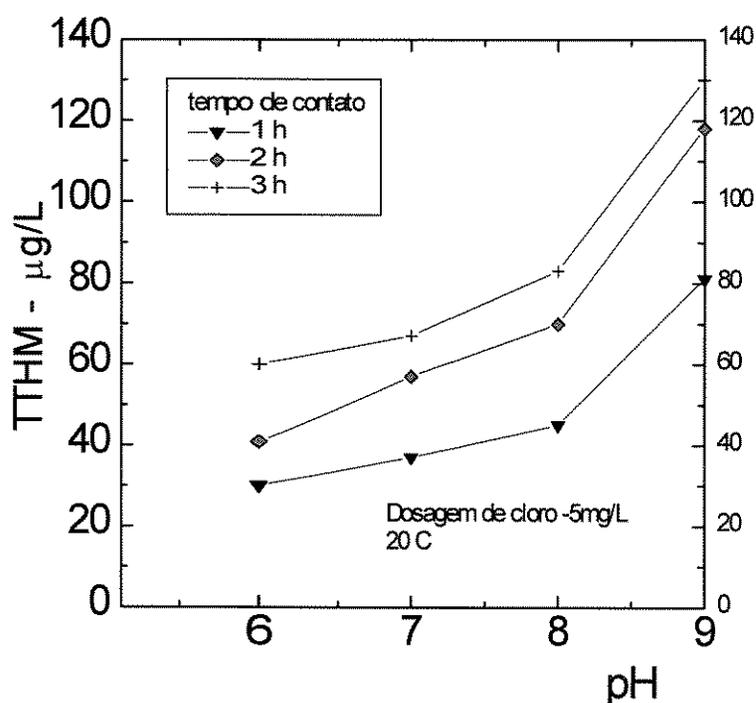


Figura 8: Efeito do pH na formação de THMs.

Fonte:MOHAMED et al. 1995. p. 376

Com estes resultados confirmam-se os resultados reportados por ROOK (1976), MORRIS and BAUM (1978), e TRUSSELL (1978).

A redução de 50 % na produção de THM poderia ser obtida mudando o valor de pH de 9 para 7, na água clorada.

3.3.1.2 Efeito do tempo de contato

A formação de THMs em condições naturais não é instântanea, completando-se em períodos de tempo de alguns minutos até dias, pois fatores de pH e temperatura são muitos significativos nessas reações químicas.

STEVENS et al.(1976) apresentam na Figura 9 o desenvolvimento do clorofórmio com o tempo, para uma solução de ácido fúlvico com concentração de TOC (carbono orgânico total) de 240 mg/L, tratado com 11mM de cloro para um valor de pH constante de 7,5 e temperatura de 10 °C. Observaram que a formação de clorofórmio, como função do tempo de contato do cloro com ácidos fúlvicos, aumentou rapidamente, segundo indicado na Figura 9.

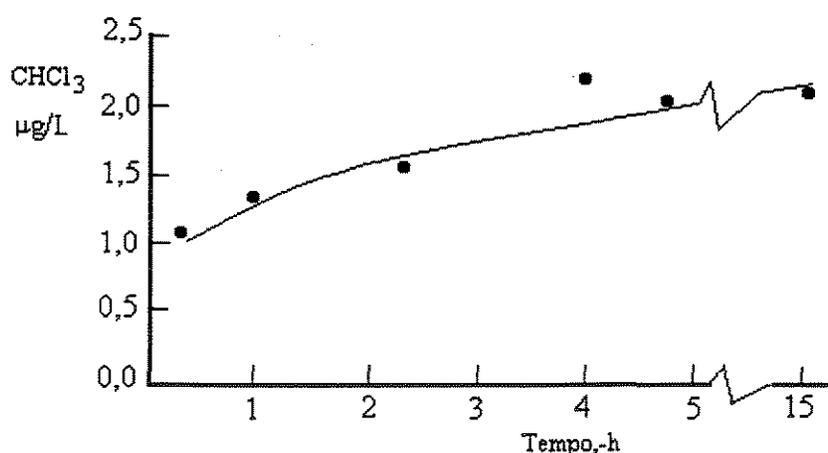


Figura 9. Influência do tempo de reação na formação de clorofórmio.

Fonte: STEVENS et al, 1976, p.616.

Segundo ISAAC (1993), quanto maior o tempo de contato entre o cloro e os precursores, maior deve ser a quantidade de THMs formados. Dai ser importante monitorar a concentração de trihalometanos na ponta da rede mais

distante da ETA, uma vez que os mesmos continuarão a se formar ao longo do percurso na distribuição.

Segundo MOHAMED et al. (1995), os níveis de concentração de THMs formados na cloração de águas naturais, para vários tempos de contato, são apresentados na Figura 10.

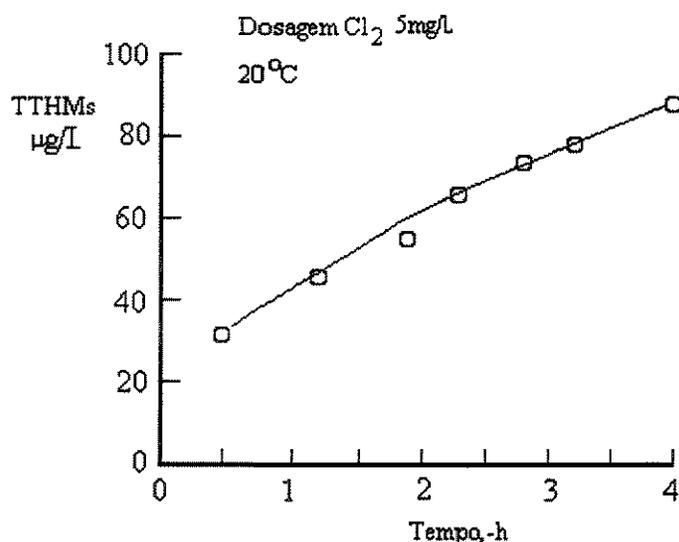


Figura 10: Efeito do tempo de contato na formação de THMs.

Fonte: MOHAMED et al. 1995. p. 376

As espécies e concentrações de THMs são progressivamente incrementadas com tempos de contato a partir de 30 minutos até 240 minutos. Deste mesmo modo, estes resultados confirmam os reportados por BABCOCK & SINGER (1979), e NORIN et al. (1981).

3.3.1.3 Efeito da Temperatura

Em geral com o aumento da temperatura, resulta uma maior taxa de formação de THM.

O efeito da temperatura sobre a taxa de reação de precursores presentes nas águas do rio Ohio, Cincinnati, E.U.A., foi investigado para verificar o

efeito potencial de sazonalidade nas águas brutas e tratadas, com uma faixa de temperatura de inverno para verão de 2 °C para 28 °C. Os resultados apresentados da variação de concentração de clorofórmio foi de 30 µg/L para 200 µg/L nas torneiras do consumidor, quando a água bruta era clorada com tempos de contato de 3 a 4 dias.

STEVENS et al.(1976) confirmaram estas observações utilizando temperaturas de 3, 25, e 40 °C, e verificaram que, com maiores temperaturas, incrementavam-se os níveis de THM. (Figura 11).

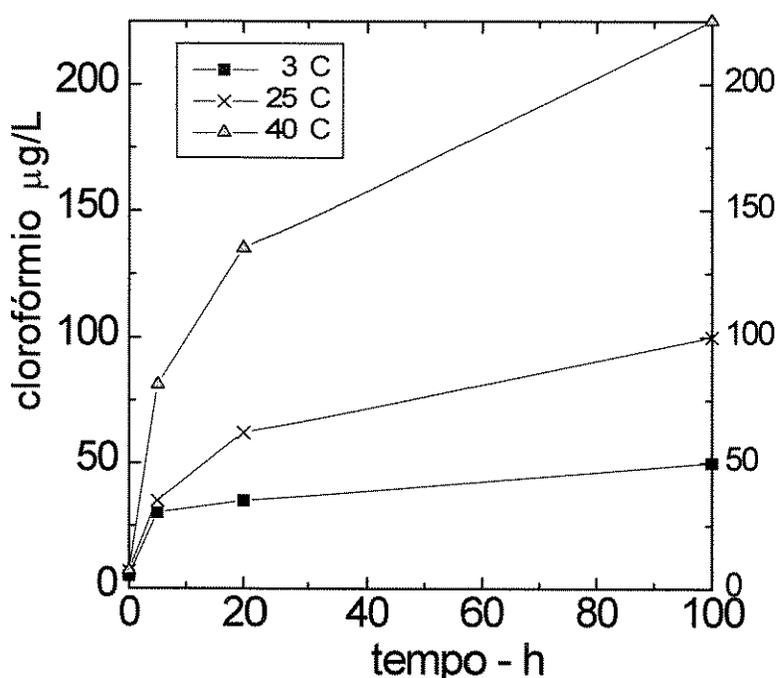


Figura 11: Produção de clorofórmio com três temperaturas de água bruta, pH 7, e dosagem de cloro de 10 mg/L.

Fonte: STEVENS et al. 1976, p. 618

Por outro lado, URANO & TAKEMASA (1986), observaram em seu estudo o incremento de compostos orgânicos halogenados (TOX) através do tempo, sob condições de temperaturas de 10, 20 e 40 °C, com resultados obtidos das reações que formam os compostos orgânicos halogenados a partir de ácidos húmicos. Na Figura 12 é apresentado este efeito.

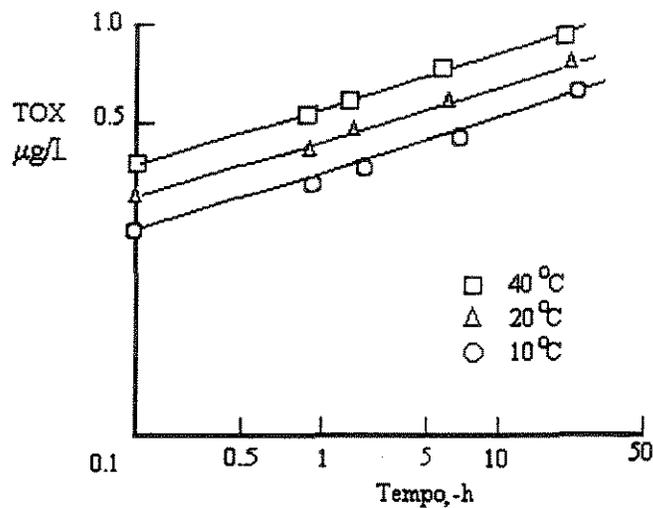


Figura 12: Incremento da concentração de TOX através do tempo com várias temperaturas, para ácidos húmicos de 4,4 mg/L de COT e dosagem de cloro de 10mg/L.

Fonte: URANO & TAKEMASA, 1986, p. 1556

MOHAMED et al.(1995), apresentaram no seu estudo o incremento da produção de THMs devida à elevação da temperatura. Na Figura 13 é mostrado este efeito, com três tempos de contato usando-se uma dosagem de cloro de 5 mg/L

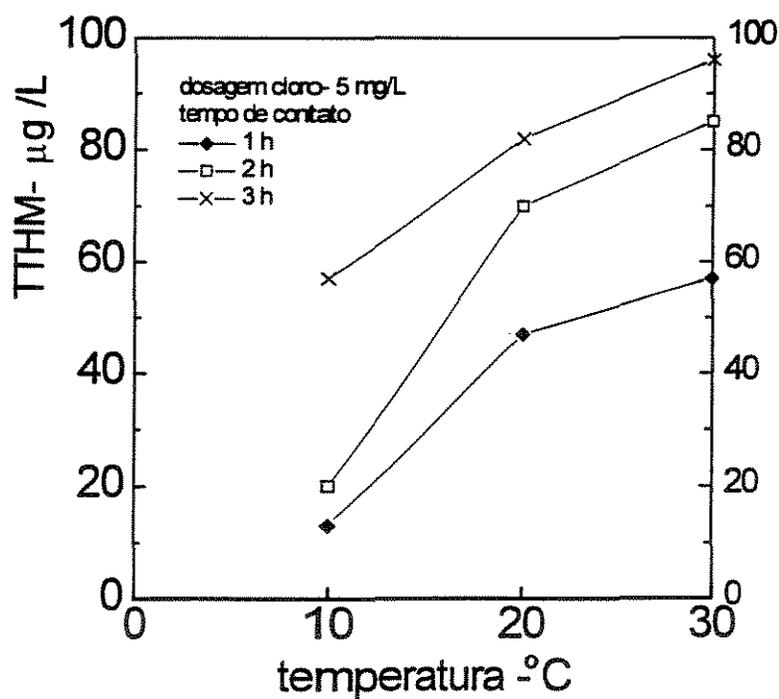


Figura 13: Efeito, da temperatura na formação de THMs.

Fonte: MOHAMED et al 1995, p. 377

3.3.1.4 Efeito da dosagem de cloro

Dos compostos de cloro que são formados na água, o cloro livre é o responsável principal pelo surgimento trihalometanos.

Segundo TRUSSEL et al.(1978), a taxa de formação de THMs em função do tempo e dosagem de cloro manifesta-se três regiões principais na dosagem de cloro onde a formação de THMs mantêm um padrão definido, e são identificadas conforme a Figura 14. A primeira região do diagrama refere-se àquela em que ocorre a demanda imediata de cloro, devido principalmente à reação deste com compostos inorgânicos tais como sulfeto, ferro e amônia. Como estes reagem rapidamente com o cloro, consumindo-o, só traços de THM são formados.

Uma vez que demanda imediata de cloro é satisfeita, o cloro adicional começa a reagir com a matéria orgânica presente. Dentro desta região há uma relação quase linear entre a dosagem de cloro e o nível de THM alcançado. Uma vez que se adicione cloro suficiente para atender a estas duas primeiras demandas, um residual de cloro é obtido, ocorrendo uma formação insignificante de THM.

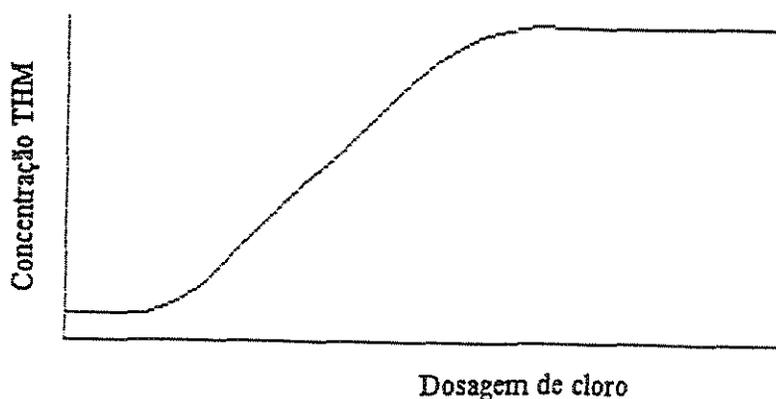


Figura 14: Influência da dosagem de cloro na formação de THM.

Fonte: TRUSSELL & UMPHRES. 1978, p. 609

MOHAMED et al.(1995), observaram em seu trabalho que quando a dosagem de cloro é aumentada, a produção de THMs alcançava valores altos. Na Figura 15 são apresentados estes resultados.

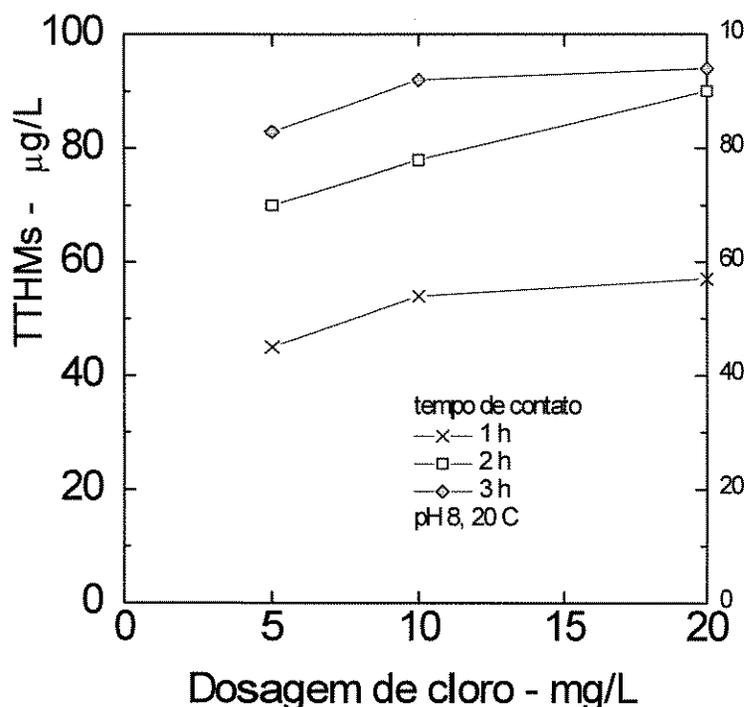


Figura 15: Efeito da dosagem de cloro na formação de THM, para diferentes tempos de contato.

Fonte:MOHAMED et al. 1995, p. 377

3.3.1.5 Efeito da concentração de precursores

Estudos feitos por STEVENS et al. (1976), revelaram a influência da concentração de ácidos húmicos na formação de trihalometanos.

A Figura 16 mostra as curvas com as taxas de reação para a formação de THM a partir de três concentrações de ácidos húmicos (0,1 , 0,5 , 1,0 mg/L). A variação nas taxas devido à aparente exaustão dos reagentes pode, também, ser observada à medida que as concentrações de THM vão tornando-se constantes.

Os resultados deste trabalho verificam uma vez mais que o tempo de reação é um fator importante na formação de THM, o qual já foi apresentado por outros pesquisadores.

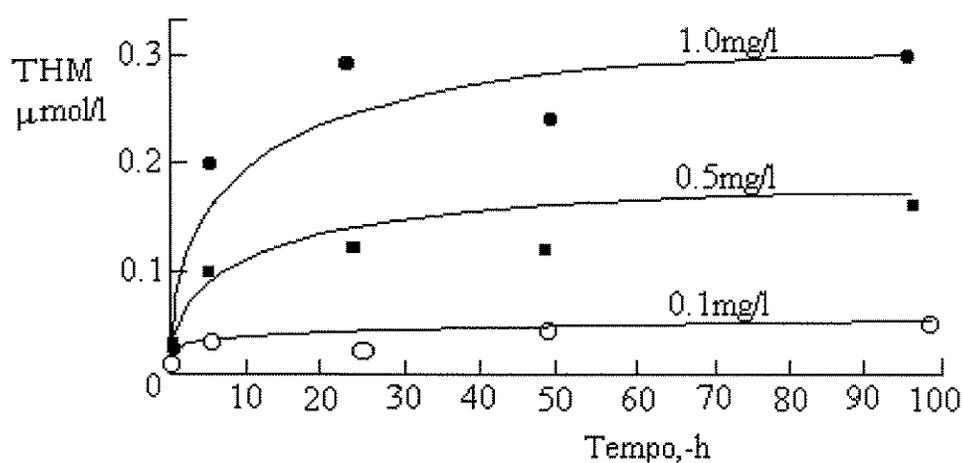


Figura 16: Efeito da concentração de substâncias húmicas

Fonte: STEVENS et al. 1976. p. 617

3.4 MÉTODOS DE REMOÇÃO DE PRECURSORES E DE TRIHALOMETANOS

3.4.1 REMOÇÃO DE PRECURSORES

3.4.1.1 COAGULAÇÃO

A coagulação é o processo de tratamento mais usado para a remoção de substâncias húmicas presentes em águas de abastecimento público.

Uma grande remoção de matéria orgânica foi observada, na coagulação de águas superficiais, de acordo com o indicado na Tabela 6.

Tabela 6: Porcentagens de remoção de matéria orgânica observadas com várias dosagens de coagulantes e valores de pH, para diferentes amostras de água bruta.

| AMOSTRA | | COAGULANTE | | pH | Remoção % |
|---------------------|-------------------|------------------|--------------|-----|-----------|
| Tipo | Concentração mg/L | Tipo | Dosagem mg/L | | |
| Ácido Húmico | 10 | Sulfato Alumínio | 37 | 6,0 | 85 |
| Ácido Húmico | 10 | Sulfato Alumínio | 37 | 7,0 | 65 |
| Ácido Húmico | 10 | Sulfato Alumínio | 37 | 8,0 | 40 |
| Ácido Húmico | 10 | Cloreto Férrico | 6.2 | 6,0 | 50 |
| Ácido Húmico | 10 | Cloreto Férrico | 6.2 | 7,0 | 38 |
| Ácido Húmico | 10 | Cloreto Férrico | 6.2 | 8,0 | 35 |
| Ác. Himatomelânico | 15 | Sulfato Alumínio | 37 | 5,0 | 95 |
| Ác. Himatomelânico | 15 | Sulfato Alumínio | 37 | 6,0 | 75 |
| Água Rio Reno | 29* | Sulfato Alumínio | 37 | 6,0 | 50 |
| Água Rio Reno | 29* | Sulfato Alumínio | 37 | 8,0 | 23 |
| Água Rio Reno | 29* | Cloreto Férrico | 6.2 | 6,0 | 50 |
| Água Rio Reno | 29* | Cloreto Férrico | 6.2 | 8,0 | 25 |
| Ácido Fúlvico | 25 | Sulfato Alumínio | 150 | 6,0 | 85 |
| Ácido Fúlvico | 25 | Sulfato Alumínio | 150 | 7,0 | 75 |
| Ácido Húmico | 25 | Cloreto Férrico | 50 | 5,5 | 90 |
| Ácido Húmico | 25 | Cloreto Férrico | 50 | 7,0 | 66 |
| Água R. Mississippi | 29* | Sulfato Alumínio | 50 | 5,5 | 70 |
| Água R. Mississippi | 20+ | Sulfato Alumínio | 50 | 7,0 | 50 |
| Água R. Mississippi | 20+ | Sulfato Alumínio | 50 | 8,0 | 20 |
| Ácido Húmico | 5 | Sulfato Alumínio | 20 | 6,0 | 85 |
| Ácido Húmico | 10 | Sulfato Alumínio | 50 | 6,0 | 94 |
| Ácido Húmico | 20 | Sulfato Alumínio | 75 | 6,0 | 91 |

* Conteúdo orgânico dissolvido + Conteúdo orgânico total

Fonte: Committee Report. Jour. AWWA, v.71, n.10, p. 591, 1979.

Segundo PACKHAM (1965), os mecanismos de desestabilização de substâncias húmicas, as quais, apresentam-se como soluções verdadeiras, ocorrem com a neutralização de grupos das moléculas carregadas negativamente, através de iterações químicas com espécies de alumínio carregadas positivamente.

HALL & PACKMAN(1965), estudaram o processo de coagulação de ácidos húmicos e fúlvicos de águas superficiais e estabeleceram a relação estequiométrica entre a dosagem ótima de coagulante para remover 50% de orgânicos, e a concentração de ácido húmico e fúlvico na água bruta, com o ácido fúlvico requerendo uma dosagem de coagulante maior que o ácido húmico.

MANGRAVITE et al.(1975) determinaram a influência da concentração de ácidos húmicos, dosagem de sulfato de alumínio e do pH, na estabilidade de sóis de ácidos húmicos. A Figura 17 apresenta o diagrama de estabilidade dos ácidos húmicos presentes na água bruta em concentração igual a 5 mg/L, em função do pH e a dosagem de sulfato de alumínio empregada.

Nas regiões 1 e 5 os sóis de ácidos húmicos são estáveis. Na região 6 os sóis são estáveis porem apresentam uma turbidez maior que quando não coagulados. Na área delimitada pelas linhas pontilhadas (região 3), ocorre a precipitação do hidróxido de alumínio. Nas regiões 5 e 6 os ânions de aluminato não interagiram com os ácidos húmicos. Na região 2 os ácidos húmicos foram desestabilizados pelos cations hidrolizados solúveis de alumínio.

MANGRAVITE et al.(1975) observaram que na região 4 os sóis de ácidos húmicos encontravam-se agregados, apresentando alta turbidez, porém permaneceram estáveis.

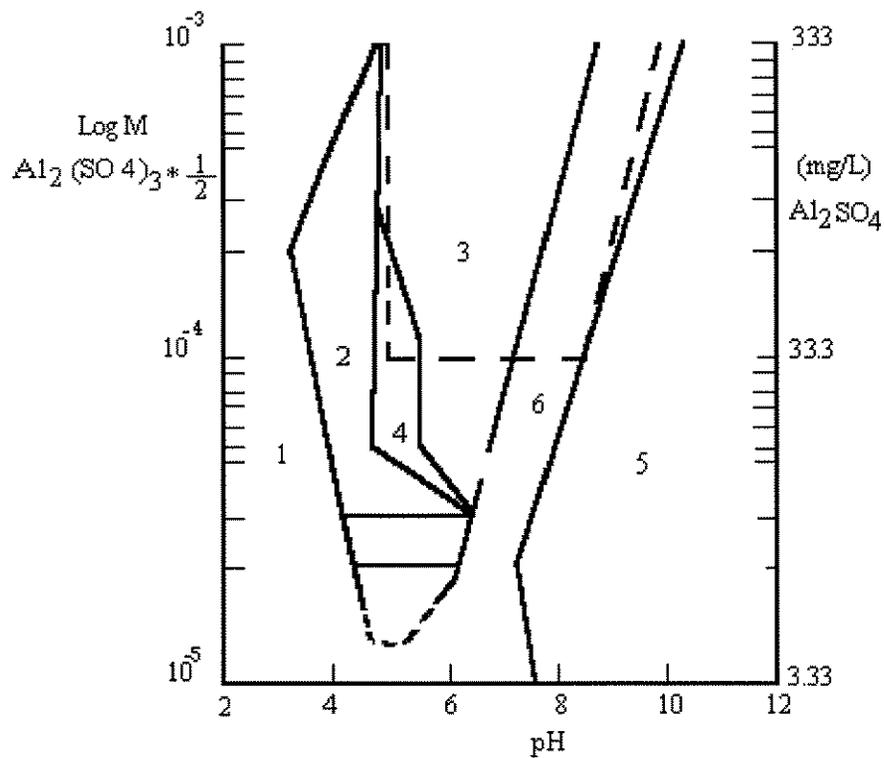


Figura 17: Diagrama de Estabilidade do Sulfato de Alumínio em função do pH para 5 mg/L de ácido húmico.

Fonte: COMMITTEE REPORT, 1979, p. 591

Nas Figuras 18 e 19, EDZWALD (1978) apresenta os resultados obtidos durante o estudo de coagulação de ácidos húmicos com sulfato de alumínio para diferentes valores de pH de coagulação.

Na Figura 18 observa-se que são requeridas altas dosagens de sulfato de alumínio na remoção de ácidos húmicos para valores de pH superiores a 6.

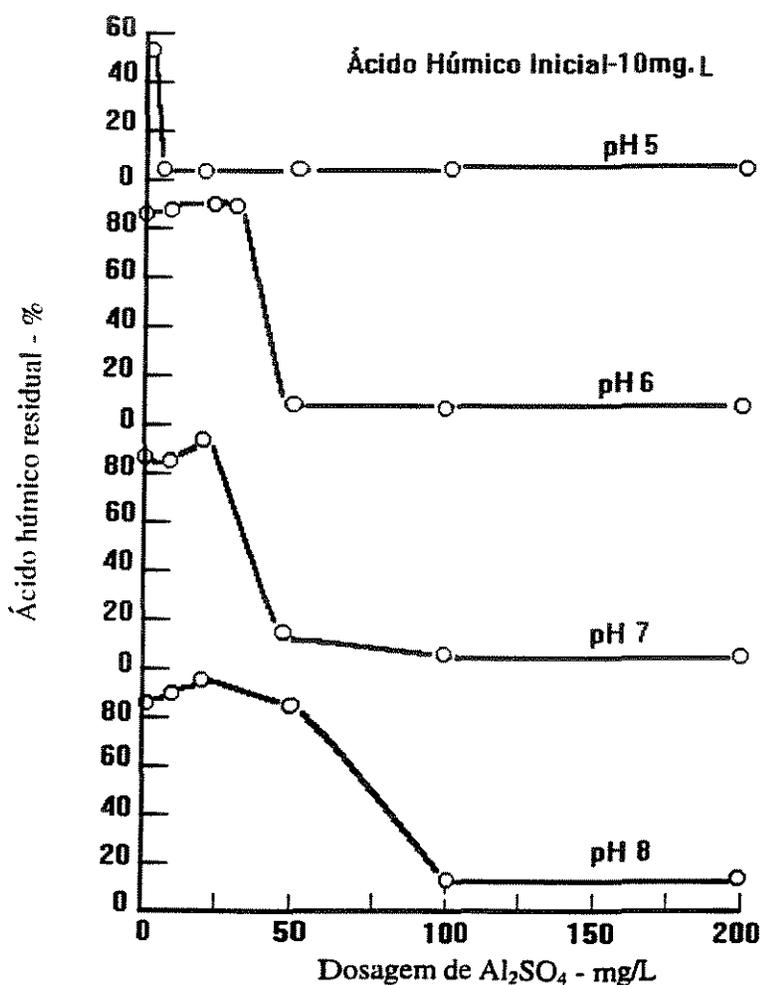


Figura 18: Efeito do pH na coagulação de ácidos húmicos com sulfato de alumínio.

Fonte: COMMITTEE REPORT, p.593

Na Figura 19 observa-se que as interações entre cátions de alumínio formados entre valores de pH de 4 a 6, e os ácidos húmicos, são especificamente químicas, resultando a neutralização e desestabilização dos mesmos, demonstrando haver uma relação estequiométrica entre dosagem de coagulante e concentração de ácidos húmicos para um valor de pH 6.

MORRIS(1975), revisou os problemas de produção de trihalometanos na cloração de águas para abastecimento e sugeriu algumas técnicas de tratamento, incluindo a coagulação e filtração antes da cloração para reduzir a concentração dos precursores (matéria orgânica).

ROOK(1976) demonstrou pequena potencialidade na redução de matéria orgânica precursora usando sais Fe III. De qualquer modo, seus experimentos de coagulação foram realizados com valores de pH na faixa de 7.6 a 7.8, a qual não é favorável para a remoção de cor usando coagulantes inorgânicos.

STEVENS et al.(1976), usaram água decantada para sua pesquisa, e verificaram que os precursores geradores de trihalometanos durante a cloração são, provavelmente misturas complexas de substâncias húmicas e compostos simples de baixo peso molecular contendo acetil.

Nesse mesmo trabalho, concluíram que a coagulação com sulfato de alumínio removeu a maioria dos precursores presentes na água bruta.

BABCOCK & SINGER(1979), investigaram até que ponto a produção de clorofórmio é reduzida quando a coagulação de ácidos húmicos e fúlvicos com sulfato de alumínio é feita antes da cloração. Os autores estabeleceram que a produção de trihalometanos foi maior com os ácidos húmicos do que com os ácidos fúlvicos, tendo ambos concentrações iniciais equivalentes. O clorofórmio foi reduzido acima de 70 % na coagulação com sulfato de alumínio, o qual remove seletivamente aquela fração de material húmico, o maior responsável pela produção de clorofórmio. Para a coagulação de ácidos fúlvicos também ocorreu uma remoção seletiva dos precursores de halofórmios.

KAVANAUGH(1978), realizou um estudo para a "Contra Costa County Water District", nos E.U.A, sobre o processo de coagulação para o melhoramento da remoção de precursores de THM. Os estudos indicaram que a dosagem de coagulante e o pH foram parâmetros de controle extremamente importantes. Significativamente as regiões ótimas para a remoção de turbidez e remoção de trihalometanos totais foram similares mas não equivalentes. Os valores de pH não foram constantes durante a cloração para a formação de trihalometanos,

concluindo que a concentração de trihalometanos totais dependem do pH inicial da solução.

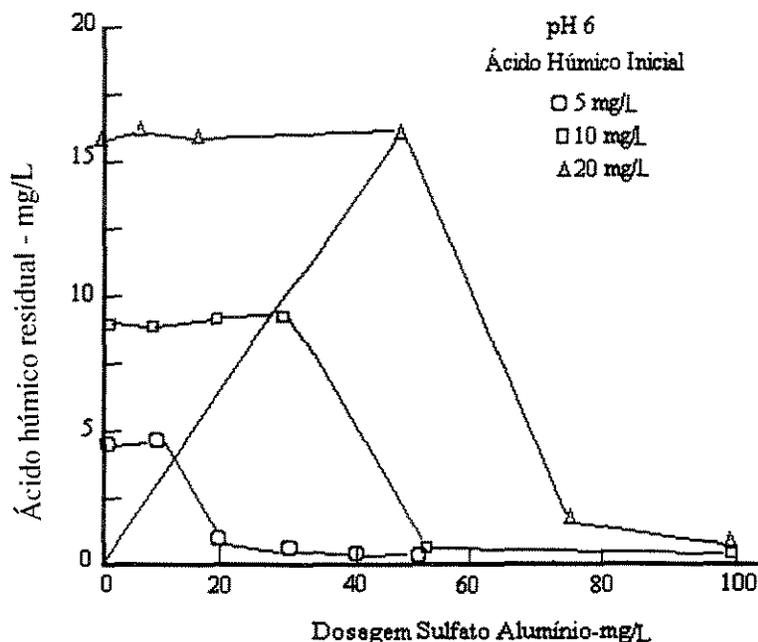


Figura 19: Estequiometria da coagulação de ácidos húmicos com sulfato de alumínio para pH 6.

Fonte: COMMITTEE REPORT, 1979. p. 593

SEMMENS & FIELD(1980), verificaram em seu estudo de remoção de precursores de trihalometanos, que a dosagem de coagulante e o pH foram as variáveis mais importantes. O processo de coagulação com sulfato de alumínio alcançou uma significativa remoção de compostos orgânicos da água do rio Mississippi.

Na figura 20 pode ser observada a redução de carbono orgânico total (COT), acima de 50 %, usando altas dosagens de coagulante e com valores de pH próximos a 5.

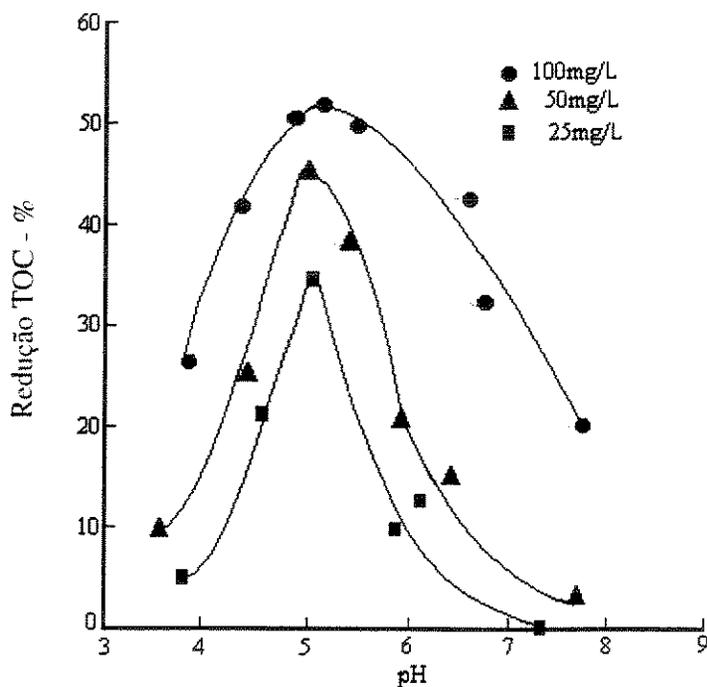


Figura 20: Remoção de TOC em função do pH e da dosagem de coagulante (sulfato de alumínio).

Fonte: SEMMENS, M. & FIELD, T. 1980. p. 478

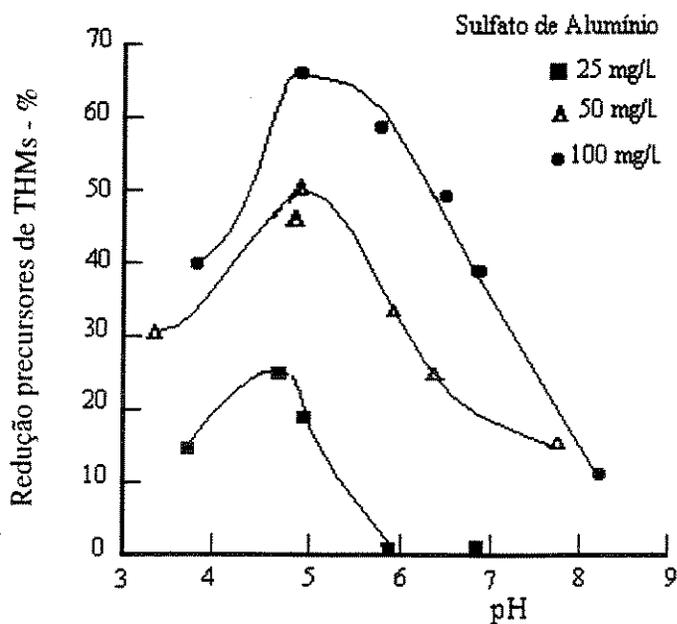


Figura 21: Remoção de precursores de trihalometanos totais (TTHM) em função do pH e da dosagem de coagulante (sulfato de alumínio).

Fonte: SEMMENS, M. & FIELD, T. 1980, p. 480.

As regiões ótimas para remoção de precursores de trihalometanos foram similares às obtidas para remoção de TOC, cujos resultados são apresentados

nas Figuras 21 e 22 .A máxima remoção de precursores de trihalometanos ocorreu com valores de pH de 5,0 a 5,3 chegando a remover 65 %, com dosagens de coagulante de 100 mg/L. Nota-se uma queda na eficiência de remoção com o uso de dosagens menores de coagulante.

Nota-se que com 25 mg/L de dosagem de coagulante, foi menos efetiva a remoção de precursores de THMs, que a remoção de COT (fig. 20). Também pode-se observar que com altas dosagens de coagulante, a remoção de precursores de THMs foi superior à remoção de COT.

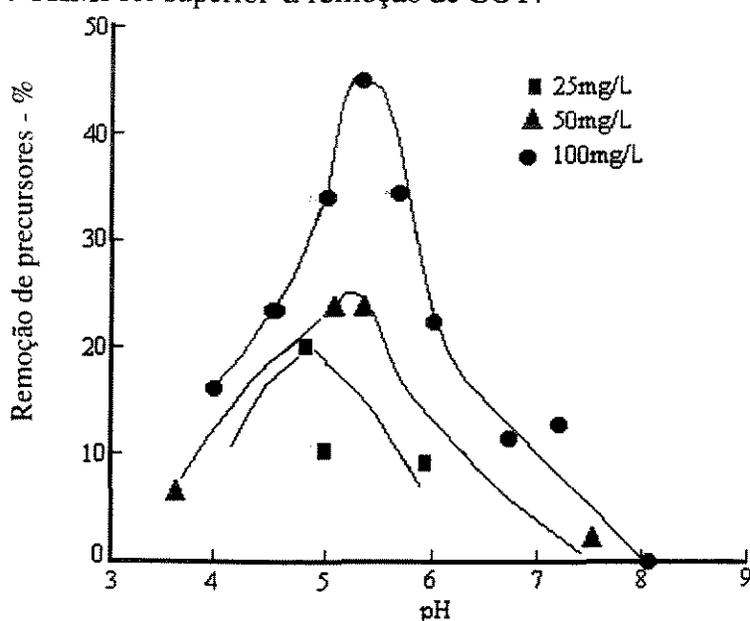


Figura 22: Porcentagem de remoção de precursor de clorobromometano em função do pH e dosagem de coagulante(sulfato de alumínio).

Fonte: SEMMENS, M. & FIELD, T. 1980. p. 478

3.4.2 REMOÇÃO DE TRIHALOMETANOS

3.4.2.1 ADSORÇÃO

É um processo físico-químico no qual uma substância é acumulada numa interface entre duas fases. Para o propósito de tratamento de água, a adsorção a

partir de soluções ocorre quando impurezas contidas na água acumulam-se numa interface sólido-líquido. O adsorvato é a substância que está sendo removida da fase líquida. O adsorvente é a fase sólida, na qual a acumulação ocorre.

Adsorção por carvão ativado é um importante processo para remoção de compostos orgânicos sintéticos, remoção de compostos causadores de cor, de sub-produtos da desinfecção e de precursores desses subprodutos além de compostos inorgânicos tais como metais pesados. O método parece ser mais econômico na separação de materiais, particularmente quando os sólidos dissolvidos estão presentes em concentrações relativamente baixas.

A adsorção ocorre quando a energia associada com uma superfície de um sólido, atrai espécies moleculares presentes na massa fluida. O carvão ativado pode ser descrito como um sólido que tem uma área superficial interna extremamente alta ao longo de seus poros, para conseguir capturar o máximo de material. O incremento da adsorção ocorre com a diminuição do pH, e este é mais eficiente quando os orgânicos em solução estão perto do ponto isoelétrico, e quando os compostos orgânicos são preferivelmente neutros.(HUTCHINS 1979)

Este processo ocorre em três etapas: macrotransporte, microtransporte, e sorção. O macrotransporte: envolve o movimento da matéria orgânica através da água, para a interface líquido-sólido por advecção e difusão. O microtransporte: envolve a difusão da matéria orgânica através do sistema de macroporos do carvão ativado granular, para as posições de microporos e submicroporos do grânulo de carvão ativado; enquanto que sorção é o termo usado para descrever a fixação da matéria orgânica no carvão ativado granular.

A capacidade de adsorção de um carvão para um contaminante pode ser determinada através de sua isoterma de adsorção.

A quantidade de adsorvato que pode ser consumida por um adsorvente, está em função das características e concentração do adsorvato e da temperatura.

Geralmente, a quantidade de material adsorvido é determinada em função da concentração a uma temperatura constante, e a função resultante é alcançada na isoterma de adsorção.[METCALF & EDDY(1991)].

Segundo LIKINS et al.(1988), a remoção de trihalometanos instantâneos e seus precursores, por carvão ativado granular, foi avaliada em várias estações que utilizavam diversos desinfetantes, os quais afetavam as concentrações de trihalometanos. O valor de THM terminal (THM_{term}) foi selecionado, já que representa a máxima concentração de trihalometanos(THM instantâneo + THM formado) no sistema de distribuição, em um determinado tempo.

Durante o estudo de Cincinnati, E.U.A. (rio Ohio), amostras de água tratada foram armazenadas à temperatura ambiente com cloro residual livre, para simular as condições atuais da água distribuída.

Nos Estados Unidos, várias estações de tratamento de água com sistema convencional mantiveram níveis de trihalometanos com concentrações abaixo do padrão exigido (100 µg/L.). Se este padrão for reduzido, outros processos de tratamento serão requeridos, e o carvão ativado granular deve ser uma alternativa importante para ser avaliada. O tempo no qual o carvão ativado granular (GAC) pode remover trihalometanos para alcançar possíveis padrões de 10, 25, 50, e 100 µg/L, determinarão sua eficiência como uma opção de tratamento viável. As curvas de saturação resultantes apresentaram a mesma forma geral. Por exemplo, em Cincinnati a concentração de THM_{term} de três dias, que não foi adsorvível foi cerca de 3 µg/L no início da operação e a saturação ocorreu após 50 dias de operação (Fig 23) (LIKINS et al.1988).

ISAAC (1993), demonstrou a viabilidade técnica do carvão ativado granular para o controle de sub-produtos da desinfecção, removendo os trihalometanos (THMs). Além disso, outros compostos orgânicos presentes na água podem ser removidos, aumentando, assim, a qualidade da mesma.

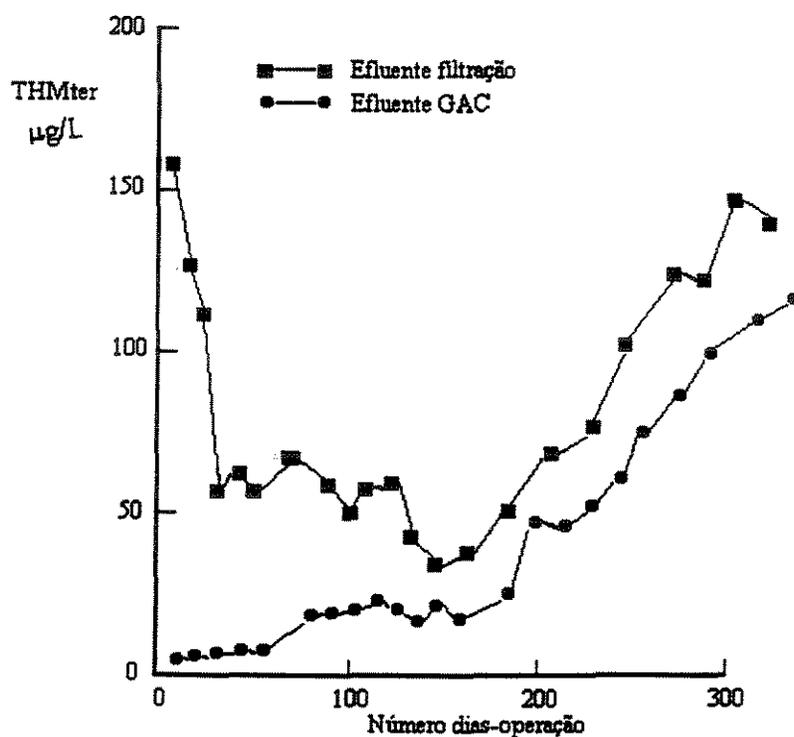


Figura 23: Concentração de THMter após adsorção em CAG em Cincinnati, Ohio.

Fonte: ISAAC. 1993. p. 102

3.4.2.2 AERAÇÃO

As principais aplicações da aeração na qualidade da água são relacionadas com a adição e a remoção de gases na água.

A aeração é usada nos sistemas de água de abastecimento para reduzir a concentração de substâncias voláteis que causam sabor e odor, tais como sulfeto de

hidrogênio, remoção de dióxido de carbono das águas subterrâneas e para a oxidação dos ions de ferro e manganês.

No processo de aeração encontra-se incluída a aeração difusa, aeração superficial e a aeração em contracorrente em torres de aeração com enchimento. Os equipamentos mais comumente usados na aeração são: difusores de ar, cascatas, e aeradores superficiais tipo turbina.

A aeração para a troca de gás em sua forma mais simples e direta, tem os seguintes objetivos:

- 1) Adição de oxigênio às águas para oxidar ferro e manganês dissolvidos;
- 2) Remoção de ácido sulfídrico para reduzir sabor e odor, a corrosão de metais e a interferência com a cloração;
- 3) Remoção de gás metano; e,
- 4) Remoção de substâncias voláteis produtoras de sabores e odores, desprendidas pelas algas e outros microrganismos.(FAIR et al.1971).

Muitos dos compostos que produzem sabor e odor ocorrem na água como resultado do crescimento de algas ou de despejos industriais que não são voláteis com a temperatura encontrada em águas naturais e podem ser removidas por aeração.

Altas temperaturas incrementam a volatilização dos compostos e diminuem os valores de saturação. A aeração para a remoção de materiais voláteis é mais efetiva em águas com temperaturas mais elevadas que em águas frias.A remoção por aeração de alguns gases como H_2S , CO_2 , e NH_3 , depende muito do pH da água. Baixos valores de pH beneficiam a remoção desses compostos por aeração(CLARK 1990).

A aeração reduz o nível total de trihalometanos, porém os compostos contendo bromo são difíceis de serem removidos. Os problemas com a aeração são a purificação do ar para prevenir a contaminação da água (VOGT et al. 1981).

HOUL et al. (1979) realizaram um trabalho para remover clorofórmio da água, utilizando uma torre com enchimento na qual foi injetado ar em contracorrente ao fluxo de água. O tipo de material de enchimento usado foram pedaços largos e finos de PVC, formando varias laminas paralelas inclinadas para interromper o contato entre a água e o ar.

As remoções de clorofórmio e amônia foram estudadas simultaneamente. Os resultados deste estudo apresentaram uma remoção de Clorofórmio de 97,5 %.

HUMPHRES et al.(1983) realizaram dois estudos para avaliar a remoção de trihalometanos por aeração em torre de enchimento.

O primeiro estudo foi feito usando água subterrânea com alto teor de cor, a qual foi removida por abrandamento com cal seguido por descoramento com cloro. A demanda de cloro é geralmente alta, neste caso uma concentração de cloro de 18 a 22 mg/L foi requerida para remover a cor e para proporcionar cloro residual livre para desinfecção.

As altas concentrações de substâncias húmicas e de dosagens de cloro produziram concentrações de trihalometanos totais(TTHM) superiores a 400 µg/L no sistema de distribuição. A aeração em torre de enchimento foi avaliada como um meio de reduzir a concentração de TTHM para menos de 25 µ/L, sem ter maiores alterações no tratamento existente. A torre de aeração foi localizada entre o filtro e o reservatório, podendo remover aproximadamente 100 µg/L dos 125 µg/L de TTHM formados durante o tempo de contato do cloro.

O segundo estudo foi feito numa grande estação de tratamento de água do tipo convencional, na California, E.U.A.

As concentrações de trihalometanos (THM) têm sido historicamente inferiores a 100 µg/L, mas num periodo de dois anos as concentrações variaram entre 150 a 300 µg/L. Este aumento temporário foi causado por níveis elevados de

brometo, os quais resultaram da intrusão de água do mar. Com o tempo o bromofórmio aumentou de 60 para 80% na concentração de THM. A aeração em torre de enchimento apresentou a melhor alternativa em custo e efetividade para atender o nível máximo de contaminante para TTHM(100 µg/L) durante períodos prolongados de intrusão de água de mar.

As remoções de trihalometanos obtidas no processo foram as seguintes:

- 1) Clorofórmio= 78 %;
- 2) Diclorobromometano= 74 %;
- 3) Dibromoclorometano= 59%; e,
- 4) Bromofórmio= 45 %.

3.4.3 OUTROS MÉTODOS DE REMOÇÃO

Além da coagulação, oxidação, e adsorção, um pequeno número de outros processos pode ser utilizado para a remoção de orgânicos. Resinas macrorreticulares podem ser usadas para a remoção de ácidos húmicos, com tempos de contato relativamente curtos. Este processo é mais usado em casos especiais tais como concentrações altas de ácidos húmicos.

Resinas de adsorção também comprovaram a remoção de compostos organoclorados, e a aeração com injeção de ar limpo através do carvão ativado para a remoção de orgânicos voláteis, processo que poderia ser muito econômico com altas concentrações de compostos orgânicos.

As alternativas finais são os processos de membrana que removem compostos orgânicos e inorgânicos. Estes processos poderiam ser efetivos se sais

orgânicos , assim como outros poluentes orgânicos de alto peso molecular, tivessem sido removidos [HEINRICH (1979)].

Outros autores consideram que a remoção de precursores pode ser feita com carbono orgânico granular.

3.5 CONTROLE DE TRIHALOMETANOS

A cloração é o processo de desinfecção comumente utilizado no tratamento de água, com custo relativamente baixo e facilidade de aplicação. O cloro reage com substâncias húmicas comumente encontradas em águas superficiais para formar trihalometanos (THM), principalmente o clorofórmio e bromodiclorometano. A decomposição da vegetação produz as substâncias húmicas (ácidos húmicos e fúlvicos) referidas como precursores.

Segundo VOGT et al.(1981), as alternativas para redução de trihalometanos são:

- 1) variação do ponto de aplicação do cloro e uso de desinfetantes alternativos que não produzam trihalometanos(especialmente o clorofórmio) em água de consumo humano;
- 2) melhorar a remoção dos precursores de THM antes da cloração; e,
- 3) tratamento para reduzir a concentração dos THM depois de formados.

Cada uma destas alternativas pode ser aplicada em conjunto ou separadamente, dependendo da qualidade da água e do grau de eficiência que se pode obter nas ações com o objetivo de minimizar a formação dos THM.

Segundo SYMONS et al (1981), a redução de trihalometanos depois de sua formação pode ser alcançada por aeração ou adsorção por carvão ativado.

Nos anos 70 a prática mais comum para o controle de sabor e odor e pré-desinfecção foi a cloração no “*breakpoint*” de águas superficiais, como o primeiro passo no processo. Agora, o cloro é adicionado depois da coagulação e sedimentação ou, se o controle prévio da população microbiana não é necessária, depois da filtração. A alteração do ponto de aplicação do cloro após a coagulação/sedimentação ou das unidades de filtração da água, diminui consideravelmente a formação dos trihalometanos.

3.5.1 DESINFETANTES ALTERNATIVOS

Nos estudos sobre o emprego de outros desinfetantes foram utilizadas as aplicações de ozônio, dióxido de cloro, e cloraminas. Estes três desinfetantes não produzem trihalometanos, embora eles possam provocar o aparecimento de outros sub-produtos ainda não identificados e cuja toxicidade é desconhecida.

Diversos pesquisadores indicam que a substituição do desinfetante não é a solução mais recomendada, devido a que pode-se incorrer no risco de trocar um problema por outro.

As cloraminas são desinfetantes fracos para bactérias e são pouco efetivas na inativação de cistos de protozoários ou vírus entérico, por essa razão, o uso delas incrementa o risco da sobrevivência de patógenos.

O dióxido de cloro usado para o controle de sabor e odor teve uma aplicação limitada como desinfetante da água. A principal vantagem é que produz um contínuo residual sem formação de cloraminas.

Como desvantagem destaca-se o inavaliável efeito sobre a saúde, dos produtos formados quando o dióxido de cloro reage com substâncias orgânicas na água.

O ozônio é considerado como um desinfetante efetivo que pode formar sub-produtos não conhecidos para a saúde humana. A desvantagem da oxidação com ozônio são o alto custo e a ausência ou carência de residual.

3.5.1.1 DIÓXIDO DE CLORO

O dióxido de cloro é obtido pela mistura de soluções de clorito de sodio e cloro em proporções controladas, como pode-se observar na equação 1:



O dióxido de cloro é um gás muito oxidante e que não pode ser transportado como o cloro, no estado líquido, necessitando que sua fabricação seja feita no local de uso. Os investimentos na instalação produtora de ClO_2 são elevados e justificáveis para uma produção superior a uma tonelada por dia.

O dióxido de cloro possui propriedades bactericidas, esporicidas e viruslidas, podendo também em alguns casos destruir os compostos orgânicos nocivos e oxidar compostos redutores, tais como: sulfatos ou óxidos metálicos. A ação bactericida do dióxido de cloro tem sido objeto de numerosos estudos, demonstrando-se que permite uma rápida eliminação das bactérias numa gama de pH superior ao cloro. Esta atividade do dióxido de cloro é relativamente independente do pH, enquanto que aquela do cloro baixa sensivelmente com o seu aumento. No caso das águas ligeiramente alcalinas a velocidade de desinfecção do dióxido é superior àquela do cloro.

O dióxido de cloro tem uma estabilidade muito maior que o cloro e sobretudo maior que o ozônio. Assim, uma água tratada com 0,35 ppm de ClO_2 e conservada na ausência de luz a 20°C contém ainda, após 48 horas, de 0,20 a 0,25 ppm de agente desinfetante. O cloro nas mesmas condições, praticamente desaparece ao fim de algumas horas e o ozônio, por outro lado, tem uma estabilidade de 20 minutos no máximo. O ClO_2 se mostra particularmente vantajoso quando a água deve permanecer durante tempos mais ou menos longos, nas redes de distribuição mantendo uma boa qualidade bacteriológica.

Por outro lado, além de não produzir trihalometanos, o dióxido de cloro tem como vantagem propiciar um residual ao longo do sistema de distribuição. Não obstante, como na ozonização, também se desconhece a eventual formação de subprodutos e sua toxicidade. Como desvantagem cita-se a criação de residuais de clorato e clorito, os quais são tóxicos e por este motivo o limite recomendado para estes residuais em água potável é de 0,5 mg/L. Em segundo lugar, o custo da desinfecção é maior, comparado com a desinfecção por cloro gasoso.

3.5.1.2 OZÔNIO

O ozônio é uma forma alotrópica do oxigênio, muito volátil, pouco solúvel na água, decompondo-se facilmente em temperaturas elevadas. Devido à sua baixa estabilidade, a produção de ozônio tem que ser feita no próprio local da aplicação, exigindo investimentos elevados nas instalações, além de alto consumo de energia elétrica.

Uma instalação completa de ozonização consiste de quatro unidades : um sistema de preparação de gás, gerador elétrico, um gerador de ozônio e um

contador. Na preparação do gás é necessária uma secagem do ar para prevenir a formação de ácido nítrico e para aumentar a eficiência da geração de ozônio. A porcentagem de ozônio produzida em ar é de 1% até 3%. O gás é aplicado na água e misturado para ter uma eficiente transferência de massa de ozônio dissolvido, podendo ser disperso na água por meio de poros difusores, injetores, misturadores de turbina, etc.

O ozônio é comumente usado na Europa como oxidante em tratamento de água, para uma variedade de propósitos, incluindo a remoção de cor, controle de sabor e odor, oxidação de orgânicos, oxidação de ferro e manganês e desinfecção.

Vantagens da Ozonização

- 1) diminuição de sabor, odor e cor;
- 2) é um forte oxidante que atua rapidamente sobre a matéria orgânica;
- 3) a sua ação desinfetante é efetiva numa grande faixa de variação de temperatura;
- 4) a sua ação bactericida e esporicida é rápida e maior que a de todos os outros agentes conhecidos;
- 5) não são gerados nem intensificados odores, porque não há formação de complexos de adição e substituição;
- 6) pode ser usado para remoção de pesticidas e outras substâncias orgânicas, tais como: detergentes, herbicidas, etc;
- 7) na sua decomposição na água produz unicamente o oxigênio;
- 8) seu poder oxidante não é afetado pelo pH da água; e,
- 9) não há possibilidade de perigo ou dano se a dose for excessiva.

Desvantagens da Ozonização

- 1) o ozônio é um gás muito venenoso. Não apresenta odor e nem cor perceptível, tornando-se muito perigoso;
- 2) existem casos em que o ozônio não reage imediatamente, como por exemplo com o etanol e outros. Assim, grandes cadeias orgânicas são quebradas em fragmentos e estes são mais facilmente metabolizados por microrganismos. Este fato, diado ao do ozônio não manter residual na água, conduzem ao crescimento de microrganismos no sistema distribuidor e, como consequência, podem ocorrer contínuas alterações na qualidade da água;
- 3) requisitos de energia elétrica, de custo, de instalação e operação são altos;
- 4) a mistura ozônio - ar, produzida pela necessária geração próxima ao ponto de aplicação, é apenas pouco solúvel na água e a produção se torna complicada quando a temperatura e a umidade são elevadas;
- 5) o processo é menos flexível que o do cloro para um ajuste de dosagem, no caso de variação de vazão e qualidade da água;
- 6) não existem técnicas analíticas suficientemente específicas ou sensíveis para o controle imediato e eficiente do processo; e,
- 7) as águas com alto teor de matéria orgânica (algas) exigem um pré-tratamento para satisfazer a demanda de ozônio.

Em resumo, o ozônio é um bom desinfetante e agente de controle de sabor e odor da água. Lamentavelmente o custo do equipamento de sua geração é mais elevado do que os cloradores convencionais e a despesa com a eletricidade, necessária para sua produção, é maior do que os necessarios na obtenção da doses equivalentes de cloro liquefeito.

Destaca-se como grande inconveniente do ozônio, a sua impossibilidade de produzir um residual que previna eventual contaminação do

sistema, além dos subprodutos que ocasionalmente podem vir a ser identificados. Isso é muito importante, principalmente para os sistemas distribuidores que possuem regiões operando com baixa pressão e eventualmente sujeitos a pressão negativa. Contudo, numa hipótese de que este problema fosse sanado, a presença de um residual é sempre uma exigência para garantir a saúde do consumidor. Por tanto, se a utilização do ozônio exige a adição de cloro para se ter um residual, este reagirá com os precursores orgânicos dos trihalometanos e, assim, poucas seriam as vantagens de seu uso.

3.5.1.3 CLORAMINAS

O cloro sob a forma de ácido hipocloroso, reage com a amônia presente na água formando monocloramina, dicloramina e tricloreto de nitrogênio. As reações ocorrem mais rapidamente em valores de pH baixo, onde a concentração do ácido hipocloroso não dissociado é mais elevada.

A ação bactericida das cloraminas é muito menor do que o cloro livre, dissociado ou não. Para um pH de 8,5, onde mais de 85% do ácido hipocloroso se apresenta dissociado o efeito bactericida deste último é pelo menos 25 vezes maior que o cloro combinado.

Diversos estudos confirmam que é necessário um tempo de contato aproximadamente 100 vezes superior para inativar as bactérias do grupo coliforme para uma mesma concentração de cloro livre. Por esta razão, as cloraminas não são recomendadas para utilização como único desinfetante da água em sistemas públicos de abastecimento, apesar de não produzirem trihalometanos.

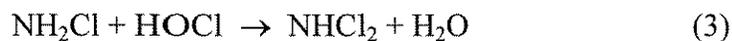
Devido ao seu baixo poder bactericida, a cloramina não deve ser usada exclusivamente, sendo necessário a adição de cloro para produzir um residual livre. Assim, pode haver formação dos trihalometanos. Não obstante, a simples constatação de residual combinado na água efluente da estação de tratamento não garante a ausência de cloro livre.

Segundo WILLIAMS, citado por NORMAN et al. (1980) investigações a longo prazo estudaram os efeitos de pH, temperatura, e a relação cloro-amônia, na conversão de amônia e cloro para cloraminas. Os passos conhecidos para a formação de cloraminas são:

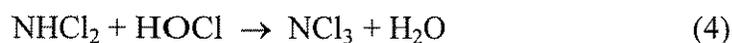
1. Monocloraminas:



2. Dicloraminas:



3. Tricloraminas ou Nitrogênio Triclorado:



Monocloraminas são formadas em valores de pH próximos de 7 para uma relação cloro-amônia-nitrogênio, por peso de 5 para 1.

Dicloraminas e Tricloraminas, as quais causam problemas de sabor e odor, são formadas com um pH abaixo de 6 e uma alta relação cloro-amônia-nitrogênio.

Como agente desinfetante em água potável as cloraminas oferecem as seguintes vantagens:

- 1) elas ajudam a prevenir o desenvolvimento de sabor desagradável proveniente dos fenóis e são usadas no controle de microrganismos nos decantadores, filtros, e sistemas de distribuição onde altas dosagens de cloro ocasionariam problemas de sabor. Elas fornecem fortes efeitos bactericidas quando a matéria orgânica esta presente e garantem um residual de longo alcance para inibição de pós formação;
- 2) reduzem o consumo de cloro, garantem adequadas dosagens sem preocupação de superdoses, e proporcionam boa estabilidade.

De qualquer modo o uso de cloraminas como desinfetante, apresenta desvantagens, destacando-se os longos tempos de detenção necessários para proporcionar um adequado controle bacterial, ou, em caso de tempos de detenção curtos, uso de altas dosagens de cloro

NORMAN et al.(1980) estudaram a possibilidade de usar cloraminas como uma alternativa de desinfetante que diminuiria a formação de trihalometanos no sistema de distribuição na cidade de Huron E.U.A. Verificaram a redução de concentração de trihalometanos (THMs) alcançada pelo uso de cloraminas, próxima de 50% na água tratada. Omitindo o período de transição, o valor da redução no sistema de distribuição foi de 75% , a partir de um teor de 154 $\mu\text{g/L}$ para 37 $\mu\text{g/L}$, que satisfaz o padrão do máximo de nível do contaminante (100 $\mu\text{g/L}$) exigido pela *ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY* (EPA) dos E.U.A

3.6 CINÉTICA DA FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS-THMs

Segundo TRUSSELL e UMPHRES (1978) os fatores que maior influência têm na taxa de reação de trihalometanos são: pH, temperatura,

concentração de precursores, dosagem de cloro, e a concentração do ion de bromo antes da adição de cloro.

A tradicional reação de halofórmio é de ordem zero com respeito ao cloro. Para o cloro e substrato orgânico são consideradas duas equações que podem ser utilizadas: uma descrevendo a taxa de consumo de cloro (Cl_2) e outra descrevendo a taxa de redução de precursores ou inversamente a taxa de produção de THM.

Se é assumido que a reação entre cloro residual e matéria orgânica húmica está relacionada com a concentração de cada um deles, então a relação obtida para a taxa de consumo de cloro é:

$$\frac{d[Cl_2]}{dt} = k_1[Cl_2][TOC] \quad (5)$$

Se é assumido que a ação de cloro não reduz significativamente a concentração total de materia húmica presente na água, então:

$$\ln \frac{[Cl_2]}{[Cl_2]_0} = -k_1[TOC]t \quad (6)$$

A equação (6) representa uma reação de primeira ordem com respeito ao cloro residual.

Se é assumido que a taxa de formação de trihalometanos é relacionada com o cloro residual, a seguinte equação é obtida:

$$\frac{dTHM}{dt} = -\frac{dc}{dt} = k_2(Cl_2)(C)^m \quad (7)$$

Onde: $\frac{dc}{dt}$ = taxa de reação

k = taxa constante de reação

m = Ordem da reação com respeito à concentração de precursor.

C = Concentração do precursor orgânico.

TRUSSELL e UMPHRES (1978) estimaram que a curva ajustava-se a uma reação de terceira ordem com respeito ao precursor ($m=3$).

MOHAMED & RISKHA (1995), realizaram um estudo para avaliar o tempo de contato, pH, dosagem de cloro e temperatura na formação de THM, como resultado da precloração de água bruta. A taxa de reação química é usualmente determinada por uma equação apresentada por diversos pesquisadores [Glasstone (1951); Meites (1981)] para uma reação de primeira ordem. A equação cinética é expressa da seguinte forma:

$$\ln C = \ln C_0 - kt \quad (8)$$

$$k = \frac{2,303}{t} \log \frac{C_0}{C} \quad (9)$$

Onde: k = taxa constante
 C_0 = concentração num tempo zero
 C = concentração num tempo t
 t = tempo

Embora na cloração com presença de excesso de cloro, a reação tenha sido assumida como de primeira ordem onde a concentração de (THM) foi medida.

A taxa foi calculada com a equação modificada:

$$k = \frac{2,303}{t} \log \frac{C_\infty}{(C_\infty - C_t)} \quad (10)$$

Onde: C_∞ = THM formado num tempo longo
 C_t = valor de THM num tempo t

A formação média de THM é determinada pela equação:

$$T_{0,5} = \frac{0,693}{k} \quad (11)$$

A formação de 99% é determinada pela equação:

$$T_{0,99} = \frac{4,606}{k} \quad (12)$$

Os autores concluíram no seu trabalho que:

- Em presença de excesso de cloro, a formação de THM processa-se como uma reação de primeira ordem;
- A taxa constante alcançada pelo clorofórmio (CHCl_3), diclorobromometano (CHBrCl_2), e trihalometanos totais (TTHMs) foram mais aproximadas que a de clorodibromometano (CHBr_2Cl), que alcançou um valor alto de 0.015 min^{-1} ;
- A taxa de reação de THMs incrementa progressivamente tanto que o valor de pH da água foi aumentando de 6 para 9;
- A concentração de THM incrementava conforme a dosagem de cloro era aumentada. De qualquer modo a formação de trihalometanos (THMs) não é diretamente proporcional à dosagem de cloro aplicada; e,
- O efeito da temperatura na produção de trihalometanos foi um pouco significativo quando, comparado com o que reportaram outros pesquisadores. Desta maneira repercutem diferentes variações na natureza dos precursores orgânicos na água bruta.

Na Tabela 7 foram apresentados os resultados, indicando que a taxa de reação de formação de trihalometanos (THMs) incrementava com o aumento do pH da água, dosagem de cloro, e da temperatura.

Tabela 7: Dados cinéticos da formação de THM em função dos valores de pH, dosagem de cloro e temperatura.

| PARÂMETRO | DADO CINÉTICO | | |
|----------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|
| | K(min ⁻¹) | T _{0,5} (min.) | T _{0,99} (h) |
| pH ^a | | | |
| 6 | 0,01 | 69,3 | 7,6 |
| 7 | 0,011 | 63,0 | 6,9 |
| 8 | 0,012 | 57,8 | 6,4 |
| 9 | 0,015 | 46,2 | 5,1 |
| DOSAGEM CLORO ^b | | | |
| 5 mg/L | 0,012 | 57,8 | 6,4 |
| 10 mg/L | 0,014 | 49,5 | 5,5 |
| 20 mg/L | 0,015 | 46,2 | 5,1 |
| TEMPERATURA ^c | | | |
| 10 °C | 0,010 | 69,3 | 7,6 |
| 20 °C | 0,012 | 57,8 | 6,4 |
| 30 °C | 0,014 | 49,5 | 5,5 |

Fonte: MOHAMED, A. & RIZKA, K.(1995), p.377

- a. Dosagem de cloro 5 mg/L- 20 °C
- b. pH 8 - 20 °C
- c. pH 8 - dosagem cloro 5 mg/L

Um estudo experimental e teórico de formação de trihalometanos em sistema de distribuição de água foi realizado em Taipei- Taiwan, por LOU & CHIANG (1994).Este trabalho foi realizado com uma metodologia diferente das outras usadas nos trabalhos mencionados nesta revisão, quando é prognosticado o aumento da concentração de trihalometanos, através de um modelo matemático, e que pode ser de muito interesse para desenvolver outras pesquisas.

Essas investigações compararam os valores medidos com os calculados de acôrdo com um modelo desenvolvido para água natural num sistema de distribuição. O estudo para a medição da concentração da formação de trihalometanos em duas estações de tratamento de água e no sistema de distribuição da área de Taipei foi executado.

As duas estações de tratamento convencional utilizaram como desinfetante cloro livre, com precloração e pós-cloração, com doses totais entre 1 e 3 mg/L.

Dezesseis amostras foram coletadas no sistema de distribuição, duas para as estações, que foram coletadas depois da filtração, antes da pós cloração. As amostras foram analisadas quanto aos seguintes parâmetros: trihalometanos, brometo, carbono orgânico não volátil, cloro, pH, e temperatura.

As concentrações iniciais de trihalometanos totais (TTHM₀), variaram entre 10 e 30 µg/L, sendo que 85% consistiam de clorofórmio; indicando que essas águas continham traços de brometo. Reagentes de clorofórmio, bromofórmio, bromodiclorometano, e dibromoclorometano foram usados para preparar a solução padrão de trihalometanos.

A concentração de TTHM no sistema de redes para água potável, foi determinada pela equação 13, apresentada em seguida:

$$[\text{TTHM}] = [\text{TTHM}]_0 + 7,01(\text{pH} - 2,3)^{0,11} [\text{NVTOC}]^{1,06} * t^{0,748} [\text{Cl}_2]_0^{0,764} \left\{ \int_0^{\infty} e^{-0,0393[\text{NVTOC}]t} \frac{1}{2\sqrt{\pi\theta D}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\pi D}\right] d\theta \right\}^{0,764}$$

(13)

[TTHM] concentração de trihalometanos totais depois de um tempo t(horas), em µg/L.

[TTHM]₀ concentração de trihalometanos totais iniciais na água filtrada antes da pós-cloração, em µg/L

[NVTOC] concentração de carbono orgânico total não volátil, mg/L

t tempo de reação, h.

[Cl₂]₀ dosagem de pós-cloro, mg/L

θ tempo, ilimitado

D número de dispersão, adimensional

Na tabela 8 estão indicados os resultados das análises da qualidade de água das amostras dos pontos nas estações (água filtrada), os quais são condições iniciais da equação 13.

Tabela 8: Parâmetros iniciais utilizados no modelo matemático.

| AMOSTRA ESTAÇÃO | Cl ₂ | (THM) _o | Br | NVTOC mg/L | pH | T °C |
|--------------------|-----------------|--------------------|--------|---------------|-----|---------|
| 1 | 0,55 | 20,5 | <0,001 | 0,6 | 7,1 | 21 |
| 2 | 0,55 | 17,1 | <0,01 | 0,4 | 7,1 | 21 |

Fonte: LOU, J.C & CHIANG, P.C. 1994, p.336

Estimativa do tempo de reação (t)

O tempo de reação da formação de trihalometanos totais nos sistemas de distribuição de água, geralmente depende da vazão, diâmetro e comprimento da rede.

A vazão Q_{ij} nos diferentes trechos do sistema de rede de distribuição de água, determinada pelo método Hardy-Cross; e os dados são mostrados na Figura 24 e Tabela 9.

Na Figura 24 é esquematizada a rede de distribuição de água de Taipei, contendo a localização das estações de tratamento de água, trechos de rede, e pontos de amostragens; dados que são importantes na metodologia do trabalho.

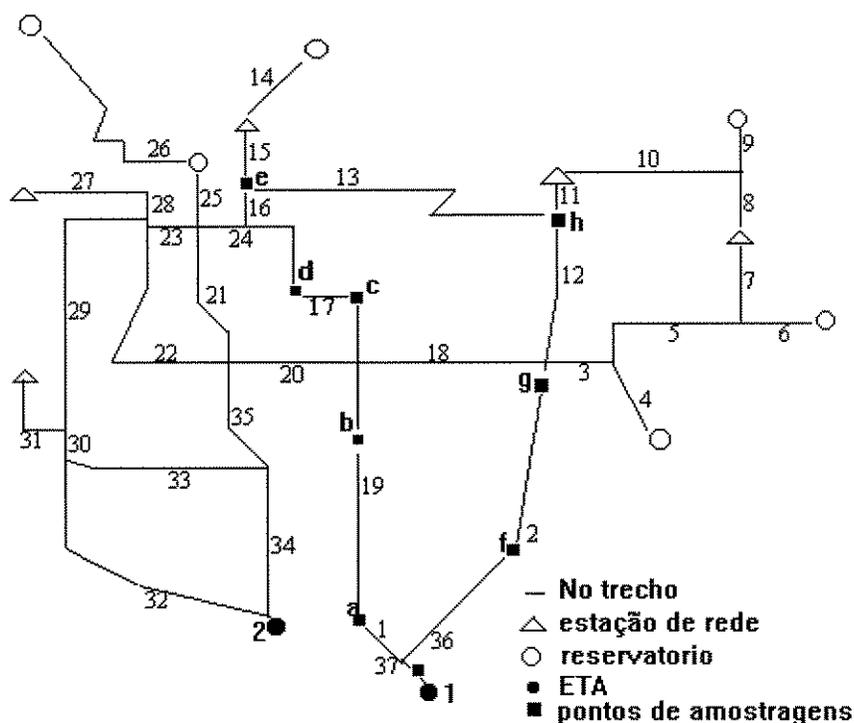


Figura 24 : Localização do numero de trechos na rede de Taipei, Formosa.

Fonte: LOU, J.C & CHIANG, P.C. 1994, p. 337

Com os dados obtidos, o tempo de reação t de vários pontos de amostragens foi calculado, usando a equação 14, e os resultados estão apresentados na Tabela 10:

$$Q = \frac{V}{t} \quad (14)$$

Estimativa do Número de dispersão-D

O número de dispersão D representa o grau da mistura axial na tubulação, que é apresentada como um reator “Plug Flow”, onde $D \rightarrow 0$, e quando é um reator completamente misturado, $D \rightarrow \infty$. O número de dispersão pode ser determinado pela equação:

$$D = 89500 f^{3,6} \left(\frac{d}{l} \right)^{0,859} \quad (15)$$

Onde : d = diametro-m

l = comprimento-m

f = coeficiente fricção Darcy.=0,04

Tabela 9: Informação básica nos trechos do sistema de distribuição de água

| TRECHOS | DIAMETRO | COMPRIMENTO | VAZÃO |
|---------|----------|-------------|---------------------|
| No-j | Dj-(m) | Lj-(m) | (m ³ /s) |
| 1 | 1,2 | 480 | 2,38 |
| 2 | 1,2 | 3320 | 2,97 |
| 3 | 1,0 | 1380 | 1,32 |
| 4 | 1,0 | 480 | 0,31 |
| 5 | 0,7 | 2580 | 0,57 |
| 6 | 0,6 | 2000 | 0,23 |
| 7 | 0,5 | 940 | 0,16 |
| 8 | 0,5 | 1400 | 0,16 |
| 9 | 0,9 | 560 | 0,35 |
| 10 | 1,0 | 2500 | 0,76 |
| 11 | 1,0 | 380 | 0,14 |
| 12 | 1,0 | 2280 | 0,36 |
| 13 | 0,6 | 444 | 0,11 |
| 14 | 0,8 | 1380 | 0,36 |
| 15 | 1,0 | 680 | 0,98 |
| 16 | 1,0 | 900 | 1,38 |
| 17 | 1,0 | 2600 | 1,08 |
| 18 | 1,0 | 2230 | 0,35 |
| 19 | 1,0 | 2800 | 1,98 |
| 20 | 0,8 | 1180 | 0,01 |
| 21 | 1,2 | 1560 | 2,34 |
| 22 | 0,6 | 2600 | 0,27 |
| 23 | 0,8 | 860 | 0,17 |
| 24 | 1,0 | 280 | 0,69 |
| 25 | 1,0 | 1600 | 0,97 |
| 26 | 0,6 | 3800 | 0,43 |
| 27 | 0,9 | 1840 | 0,39 |
| 28 | 1,0 | 330 | 0,08 |
| 29 | 0,8 | 3670 | 0,70 |
| 30 | 0,8 | 340 | 1,38 |
| 31 | 0,7 | 1440 | 0,36 |
| 32 | 1,2 | 4060 | 2,04 |
| 33 | 0,7 | 3520 | 0,24 |
| 34 | 1,2 | 1050 | 3,64 |
| 35 | 1,2 | 1860 | 3,00 |
| 36 | 1,0 | 480 | 1,47 |
| 37 | 1,0 | 480 | 1,47 |

Fonte: LOU, J.C & CHIANG, P.C. 1994, p.338

Na Tabela 10 são mostradas todas as concentrações observadas e prognosticadas de trihalometanos totais(TTHM).

Tabela 10: Número de Dispersão,Tempo de Reação, e Concentrações Observada e Pronosticada da Formação de Trihalometanos Totais no Sistema de Distribuição da Estação 1

| PONTOS DE AMOSTRAGEM NOS SETORES | NÚMERO DE DISPERSÃO D | TEMPO DE REAÇÃO (H) | TTHM OBSERVADO $\mu\text{g/L}$ | TTHM PROGNOST. $\mu\text{g/L}$ |
|----------------------------------|-----------------------|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| I | | | | |
| a | 0.0040 | 0.06 | 20.9 | 21.0 |
| b | 0.0010 | 0.21 | 22.1 | 21.7 |
| c | 0.0006 | 0.52 | 23.2 | 22.7 |
| d | 0.0005 | 0.70 | 23.2 | 23.3 |
| e | 0.0004 | 1.19 | 30.1 | 26.8 |
| IV | | | | |
| f | 0.0010 | 0.23 | 21.8 | 22.0 |
| g | 0.0007 | 0.41 | 22.4 | 23.0 |
| h | 0.0005 | 0.73 | 27.2 | 24.6 |

Fonte: LOU, J.C & CHIANG, P.C. 1994, p.340

O número de dispersão e o tempo de reação são dois fatores que influem na formação potencial de trihalometanos nos sistemas de redes de distribuição, para uma determinada dosagem de cloro.Os resultados indicaram que com uma maior distância entre o ponto de dosagem de cloro e o ponto de amostragem, aumentava-se a concentração de trihalometanos(THM); também observaram que num ponto de amostragem com pequeno número de dispersão ou longo tempo de reação (duração de passagem), pode-se apresentar um aumento na

concentração de trihalometanos totais(TTHM), como é visto na tabela 10, nos pontos **e e h**.

Para este trabalho são apresentados os resultados da estação 1, que acredita-se são suficientes para observar a influência dos parâmetros mencionados e dar a conhecer a existência de outra metodologia que pode ser utilizada na determinação da concentração de trihalometanos em sistemas de redes de distribuição de água no país.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Neste trabalho foi feito o monitoramento dos precursores orgânicos e dos compostos halogenados possivelmente formados, coletando-se amostras na própria estação de tratamento de água e na rede pública de distribuição, e também em um sistema de bancada.

4.1 DESCRIÇÃO DOS PROCESSOS DA E.T.A

A água bruta utilizada para o estudo, foi a água bruta e tratada na ETA 3-4 que é proveniente do Rio Atibaia.

Esta ETA está tratando uma vazão média de 2900 L/s, pelo sistema convencional, com aplicação na sua entrada de cal e carvão ativado. A cal utilizada para elevar o valor de pH em torno de 10,5, no qual pode ser precipitado o ferro e manganês presentes na água bruta, e o carvão ativado para remover matéria orgânica

e eliminação de odor, cloreto férrico é usado como coagulante. Cloração intermediária é feita na entrada do decantador laminar com a finalidade de evitar o crescimento de algas e, na saída do decantador convencional, para a oxidação de substâncias orgânicas. A desinfecção é feita com cloro e amônia para formar cloraminas. Finalmente é feita correção de pH com cal.

Um fluxograma do tratamento é apresentado na figura 25.

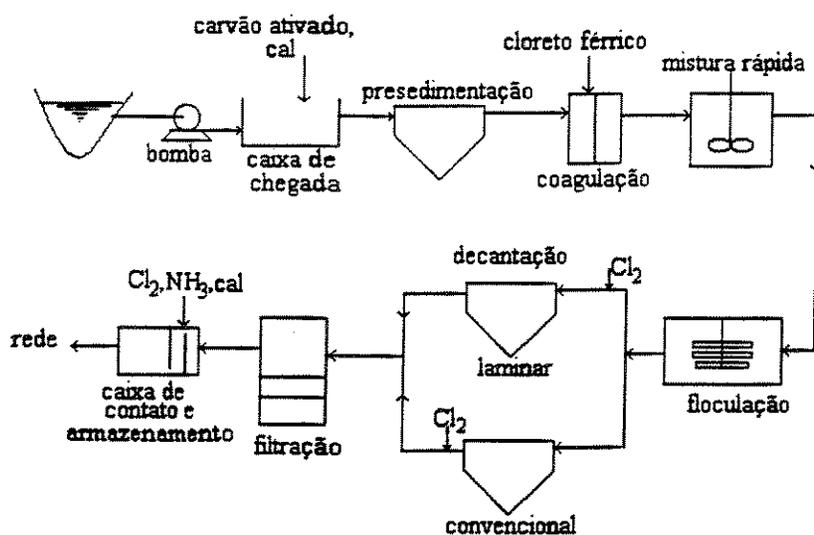


Figura 25: Esquema do tratamento de água na ETA 3-4 de Campinas - S.P

Alguns dos parâmetros de operação da ETA no período de estudo são apresentados na tabela 11.

Tabela 11: Valores médios de parâmetros usuais de tratamento na ETA 3-4.

| VAZÃO L/s | CAL mg/L | CARVÃO ATIVADO mg/L | CLORETO FÉRRICO mg/L | CLORO INTERM. mg/L | | PÓS- CLORO mg/L | AMÔNIA mg/L | pH |
|--------------|-------------|---------------------------|----------------------------|--------------------------|-----|-----------------------|----------------|-----|
| | | | | D3 | D4 | | | |
| 2900 | 7,0 | 2,4 | 65,3 | 1,78 | 1,5 | 6,7 | 1,44 | 7,1 |

D3: decantador da ETA 3.

D4: decantador da ETA 4

4.2 DETERMINAÇÃO DE PRECURSORES

A determinação das concentrações das substâncias orgânicas precursoras dos compostos halogenados foi feita através do teste de AHS- "Aquatic Humic Substances", método 5510 B, indicado pelo "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", em sua 17a. edição.

Neste teste foi utilizada uma resina específica para substâncias húmicas, do tipo DEAE. O líquido coletado no processo foi submetido a uma análise de Carbono Orgânico Total - COT num analisador com precisão de 0,1 mg/L.

As amostras para a determinação de AHS foram simples, representando condições pontuais e no instante da amostragem. As amostras para o monitoramento no sistema de abastecimento foram coletadas antes e depois da ETA 3 e 4, que utiliza água bruta do Rio Atibaia, operada pela SANASA, em Campinas, Estado de São Paulo. Além destas, foram coletadas amostras num ponto intermediário (reservatório Jardim Londres) e no ponto final da rede de distribuição (Campina Grande) segundo mostrado na figura 26. Os frascos para coleta foram de vidro, previamente preparados.

As concentrações de substâncias húmicas foram obtidas para água bruta e para água tratada.

Após da identificação das amostras, estas foram preparadas no Laboratório de Saneamento da Faculdade de Engenharia Civil da UNICAMP e analisadas no Laboratório de Química Analítica do Instituto de Química da UNICAMP.

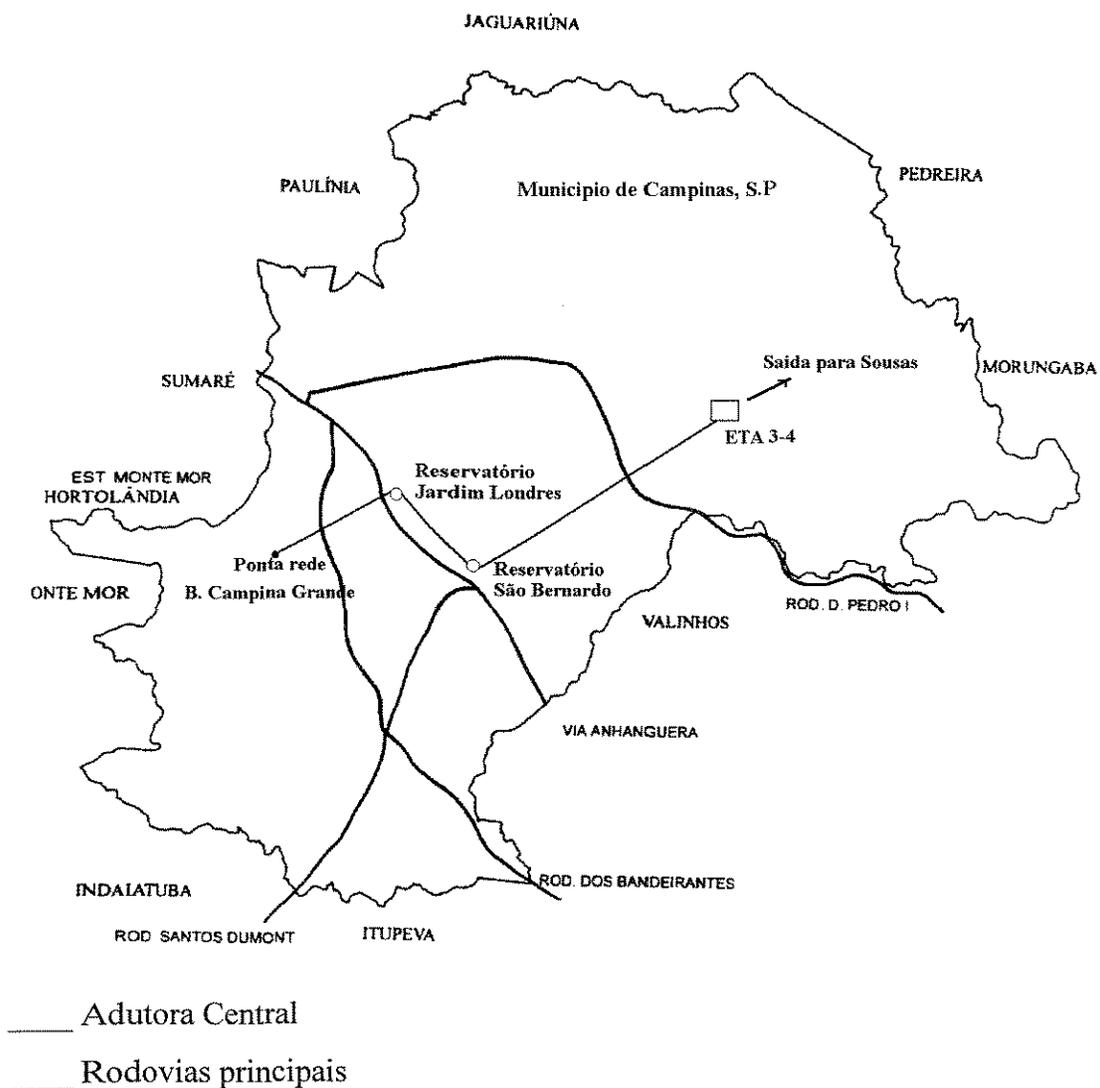


Figura 26: Localização da adutora central da ETA 3-4 de Campinas.

4.3 DETERMINAÇÃO DE TRIHALOMETANOS -(THM)

As análises de THM foram feitas pelo método *gas and trap* recomendado pelo "Standard Methods for Examination of Water and Wastewater", 17a. edição. As amostras foram coletadas diretamente nos frascos de vidro para cromatografia e previamente preparados. Os frascos continham ácido ascórbico como agente redutor, com o fim de inibir a formação adicional de THMs e de outros compostos organoclorados no período compreendido entre a coleta e a análise. As amostras foram refrigeradas a 4 °C logo após a coleta, para minimizar o potencial de volatilização dos compostos voláteis. As análises foram desenvolvidas em equipamento de cromatografia a gás (CG).

As amostras foram coletadas pontualmente, representando somente as condições no ponto e no instante da amostragem, ou seja, foi feita a determinação de THMs instantâneos. Os pontos de coleta foram os mesmos indicados para os precursores, isto é, antes e depois da ETA e num ponto intermediário e final da rede de distribuição (adutora central).

Os frascos após identificação foram encaminhados para análise acondicionados em recipientes de material isolante, do tipo isopor, contendo gelo para manter a temperatura baixa.

4.4 OUTRAS DETERMINAÇÕES

Além das análises de AHS e THMs anteriormente mencionadas, outras determinações de parâmetros que influem na formação de organoclorados foram feitas:

- Temperatura da água
- pH
- Cloro residual livre e combinado (método ortotolidina)

As concentrações de cloro livre e combinado foram determinadas em campo utilizando ortotolidina, para assim obter a concentração verdadeira no instante da coleta. Se fosse determinada em laboratório, a concentração seria menor por ser este composto volátil e consumido por matéria orgânica. Este método de determinação também é utilizado pela SANASA no sistema de abastecimento.

4.5 PERÍODO DE AMOSTRAGEM

As coletas de amostras foram feitas nos meses de abril e maio. A frequência de amostragem foi de dois dias por semana nos períodos determinados e

nos pontos mencionados anteriormente. Durante o monitoramento foram coletadas 83 amostras no total e analisadas para os parâmetros anteriormente mencionados.

Pontos de amostragens

1. entrada da ETA (água bruta)
2. saída da ETA (água filtrada antes da desinfecção)
3. ponto intermediário da rede; e,
4. ponto final da rede.

Foi também desenvolvido em laboratório um estudo de simulação da formação de THMs na rede, utilizando água filtrada, a partir de temperaturas estabelecidas. Para tanto, foi montado um reator de bancada com vários reatores, com agitação lenta, onde foram aplicadas dosagens de hipoclorito de sódio (NaOCl) e sulfato de amônia [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$] similares à utilizada na ETA 3-4 com cloro gasoso (Cl_2) e amônia (NH_3).

A concentração de hipoclorito de sódio foi determinada por titulação e a dosagem de sulfato de amônia foi determinada por relação de peso molecular.

Foram testadas as temperaturas de 10, 15, e 20 °C e durante cada teste foram coletadas amostras nos seguintes intervalos de tempo: 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 horas.

Para esta etapa de laboratório foram verificados os mesmos parâmetros anteriores. Na figura 27 é ilustrado o esquema de bancada utilizado no laboratório

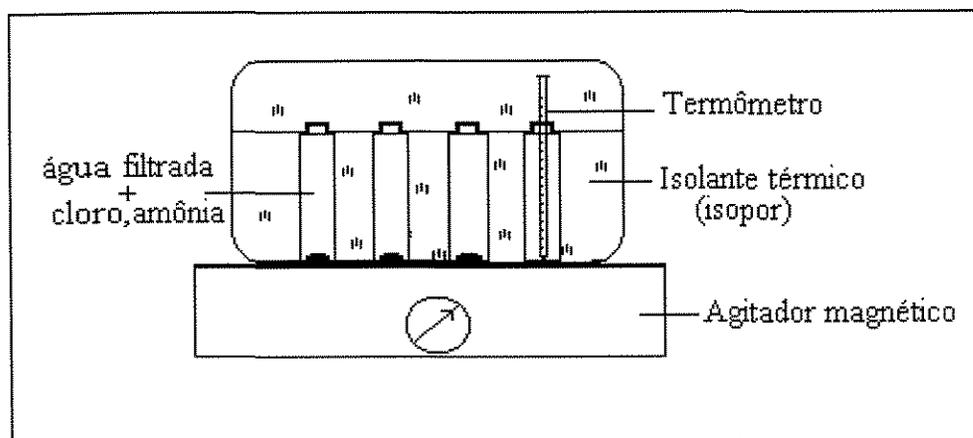


Figura 27: Esquema da unidade de bancada

Este sistema de bancada consta de um agitador magnético, material isolante e frascos para cromatografia com volumes de 22 ml.

Cada frasco com amostra é retirado do reator nos intervalos de tempo acima descritos, para sua posterior análise. Foram utilizados vários recipientes para evitar o *head space* que estaria presente se fosse usado um só recipiente para a amostra.

Para o controle da temperatura foi usado outro recipiente com água contendo um termômetro. Para controlar melhor a temperatura das amostras a 10 e 15 °C, o reator foi operado dentro de uma geladeira, reduzindo desta forma a variação de temperatura presente entre a parte interna e externa do reator. Já para a temperatura de 20 °C este reator foi operado à temperatura ambiente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS NA E.T.A 3-4

No presente estudo foram determinadas as concentrações dos quatro trihalometanos principais, na forma de trihalometanos instantâneos, encontrados em pontos da ETA 3 - 4.

Na tabela 12 são apresentados os resultados parciais e totais das concentrações de trihalometanos, obtidos para os quatro pontos de coleta.

A frequência de amostragem para THMs na entrada da ETA ou seja para água bruta, foi menor devido a sua baixa concentração encontrada inicialmente. No entanto, as concentrações de cloro sempre foram determinadas neste ponto.

Os valores médios de trihalometanos obtidos na entrada e saída da E.T.A, foram respectivamente de 1,69 a 6,25 $\mu\text{g/L}$, resultando em um acréscimo de concentração de 4,56 $\mu\text{g/L}$, ou seja, 270 % durante o processo de tratamento. Este acréscimo foi principalmente influenciado pela concentração de substâncias húmicas aquáticas (AHS) presentes na água bruta, dosagens de cloro aplicadas durante e após o processo, e o tempo de reação do cloro com essas substâncias precursoras.

Outros parâmetros tais como pH e temperatura permaneceram praticamente constantes durante o monitoramento, não tendo sido obtida nenhuma correlação entre esses parâmetros e a formação dos organoclorados.

Tabela 12: Parâmetros medidos no período de estudo

| DATA | PONTOS DE COLETA | PARAMETROS | | | | | | | | | | TTHM µg/L |
|----------|------------------|------------|-----------|------------------------|-------|----------|-------|-----------------------------|---------------------|----------------------|-------------------|--------------|
| | | pH | T (°C) | CLORO RESIDUAL mg/L | | AHS | | TRIHALOMETANOS-THMs µg/L | | | | |
| | | | | LIVRE | COMB. | mg DOC/L | mg/L | CHCl ₃ | CHBrCl ₂ | CHBr ₂ Cl | CHBr ₃ | |
| 11/04/96 | 1 | 7.2 | 24 | - | - | 2.01 | 4.02 | 3.06 | 0.03 | 0.01 | 0.06 | 3.15 |
| | 2 | 7.2 | 24 | 0.5 | 4.0 | 1.5 | 3.0 | 8.22 | 1.14 | 0.20 | 0.07 | 9.62 |
| | 3 | 7.3 | 25 | 0.3 | 3.0 | 0.82 | 1.64 | 6.38 | 1.88 | 0.41 | 0.09 | 8.76 |
| | 4 | 7.3 | 25 | 0.2 | 2.5 | 0.98 | 1.96 | 6.30 | 2.23 | 0.59 | 0.04 | 9.16 |
| 16/04/96 | 1 | 7.0 | 24 | - | - | 2.14 | 4.28 | - | - | - | - | - |
| | 2 | 7.4 | 24 | 0.4 | 4.0 | 2.86 | 5.72 | 5.92 | 1.71 | 0.15 | 0.09 | 7.87 |
| | 3 | 7.5 | 24 | 0.3 | 2.0 | 0.84 | 1.68 | 6.04 | 2.06 | 0.40 | 0.17 | 8.68 |
| | 4 | 7.2 | 25 | 0.3 | 1.8 | - | - | 9.13 | 0.44 | 0.02 | 0.09 | 9.68 |
| 17/04/96 | 1 | 7.0 | 24 | - | - | 1.66 | 3.31 | - | - | - | - | - |
| | 2 | 7.4 | 23 | 0.5 | 4.0 | 1.08 | 2.162 | - | - | - | - | - |
| | 3 | 7.2 | 24 | 0.20 | 3.0 | - | - | 8.70 | 1.76 | 0.39 | 0.09 | 10.94 |
| | 4 | 7.0 | 25 | 0.20 | 2.0 | 1.118 | 2.236 | 6.77 | 2.33 | 0.77 | 0.14 | 10.01 |
| 23/04/96 | 1 | 7.0 | 21 | - | - | 0.80 | 1.60 | 0.27 | 0.05 | 0.04 | 0.02 | 0.037 |
| | 2 | 7.5 | 21.5 | 0.4 | 2.5 | 0.304 | 0.608 | 0.13 | 1.75 | 0.26 | 0.10 | 2.23 |
| | 3 | 7.0 | 23 | 0.2 | 2.0 | 0.54 | 1.08 | 0.13 | 1.97 | 0.33 | 0.06 | 2.49 |
| | 4 | 7.0 | 23.5 | 0.2 | 2.0 | 0.52 | 1.05 | 0.07 | 2.11 | 0.41 | 0.12 | 2.71 |
| 24/04/96 | 1 | 7.0 | 21 | - | - | 1.625 | 3.25 | - | - | - | - | - |
| | 2 | 7.0 | 22 | 0.5 | 3.0 | 0.82 | 1.64 | 0.12 | 1.61 | 0.24 | 0.09 | 2.06 |
| | 3 | 7.2 | 23 | 0.2 | 3.0 | 0.734 | 1.468 | 0.12 | 2.06 | 0.49 | 0.13 | 2.80 |
| | 4 | 7.5 | 24 | 0.2 | 2.0 | 1.797 | 3.594 | 0.12 | 2.23 | 0.54 | 0.14 | 3.03 |
| 26/04/96 | 1 | 7.2 | 21 | - | - | 2.237 | 4.47 | 0.10 | 0.02 | 0.01 | 0.03 | 0.16 |
| | 2 | 6.5 | 21 | 0.5 | 4.5 | 0.94 | 1.88 | 0.11 | 1.40 | 0.18 | 0.04 | 1.73 |
| | 3 | 6.5 | 23 | 0.3 | 2.2 | 0.434 | 0.87 | 0.13 | 2.35 | 0.66 | 0.16 | 3.29 |
| | 4 | 6.5 | 24 | 0.2 | 1.8 | 1.21 | 2.42 | 0.12 | 2.25 | 0.62 | 0.04 | 3.03 |
| 02/05/96 | 1 | 7.0 | 23 | - | - | 2.01 | 4.02 | - | - | - | - | - |
| | 2 | 6.8 | 23 | 0.3 | 4.2 | 1.39 | 2.78 | 3.06 | 1.10 | 0.22 | 0.04 | 4.41 |
| | 3 | 7.2 | 23 | 0.2 | 3.0 | 1.03 | 2.06 | 3.72 | 1.42 | 0.34 | 0.06 | 5.54 |
| | 4 | 7.5 | 24 | 0.2 | 2.0 | 1.70 | 3.40 | 3.74 | 1.57 | 0.48 | 0.06 | 5.74 |
| 03/05/96 | 1 | 7.2 | 20 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 2 | 7.2 | 21 | 0.4 | 4.1 | 2.17 | 4.34 | 9.16 | 0.66 | 0.07 | 0.04 | 9.93 |
| | 3 | 7.2 | 21 | 0.3 | 3.0 | 1.076 | 2.15 | 7.37 | 1.23 | 0.25 | 0.04 | 8.90 |
| | 4 | 7.0 | 22 | 0.3 | 2.5 | 0.88 | 1.76 | 7.76 | 1.26 | 0.31 | 0.05 | 9.38 |
| 09/05/96 | 1 | 7.1 | 22 | - | - | 0.78 | 1.56 | - | - | - | - | - |
| | 2 | 7.3 | 22 | 0.5 | 4.0 | 0.53 | 1.06 | 11.98 | 0.73 | 0.11 | 0.03 | 12.85 |
| | 3 | 7.3 | 23 | 0.3 | 3.0 | 0.43 | 0.86 | 5.16 | 1.89 | 0.81 | 0.10 | 7.95 |
| | 4 | 7.0 | 23 | 0.2 | 2.0 | 1.04 | 2.08 | 4.46 | 1.56 | 0.50 | 0.07 | 6.60 |
| 10/05/96 | 1 | 7.2 | 23 | - | - | 0.77 | 1.54 | - | - | - | - | - |
| | 2 | 7.4 | 23 | 0.5 | 4.5 | 0.55 | 1.10 | 13.87 | 0.5 | 0.06 | 0.03 | 14.46 |
| | 3 | 7.2 | 23 | 0.3 | 3.0 | - | - | - | - | - | - | - |
| | 4 | 7.0 | 24 | 0.2 | 2.2 | 0.54 | 1.08 | 11.12 | 1.26 | 0.33 | 0.08 | 12.80 |
| 13/05/96 | 1 | 7.3 | 24 | - | - | 1.57 | 3.14 | 3.65 | 0.03 | 0.01 | 0.01 | 3.70 |
| | 2 | 7.2 | 24 | 0.8 | 4.0 | 0.47 | 0.94 | 2.53 | 1.11 | 0.16 | 0.03 | 3.82 |
| | 3 | 6.8 | 23 | 0.5 | 2.2 | 0.92 | 1.84 | 3.23 | 1.51 | 0.12 | 0.12 | 5.28 |
| | 4 | 6.8 | 23 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 17/05/96 | 1 | 7.2 | 20 | - | - | 1.26 | 2.52 | - | - | - | - | - |
| | 2 | 7.4 | 20 | 0.5 | 4.0 | 0.34 | 0.68 | 4.49 | 1.03 | 0.16 | 0.08 | 5.76 |
| | 3 | 7.2 | 23 | 0.2 | 2.2 | 0.68 | 1.36 | 3.31 | 1.57 | 0.42 | 0.09 | 5.39 |
| | 4 | 7.0 | 23 | 0.2 | 2.0 | 0.56 | 1.12 | 4.69 | 1.56 | 0.42 | 0.07 | 6.74 |
| 24/05/96 | 1 | 7.1 | 23 | - | - | 0.45 | 0.90 | - | - | - | - | - |
| | 2 | 6.8 | 23 | 0.4 | 4.0 | 0.42 | 0.84 | 2.08 | 1.04 | 0.19 | 0.05 | 3.36 |
| | 3 | 7.0 | 24 | 0.3 | 2.0 | 0.50 | 1.0 | 2.75 | 1.65 | 0.63 | 0.07 | 5.10 |
| | 4 | 7.0 | 23 | 0.2 | 2.0 | 0.57 | 1.14 | 3.45 | 1.70 | 0.50 | 0.05 | 5.70 |
| 30/05/96 | 1 | 6.9 | 23 | -0.4 | 3.0 | 1.08 | 2.16 | 1.02 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 1.66 |
| | 2 | 7.0 | 23 | 0.3 | 2.5 | 0.32 | 0.64 | 2.09 | 0.89 | 0.12 | 0.02 | 3.12 |
| | 3 | 7.2 | 24 | 0.25 | 2.0 | 0.35 | 0.70 | 3.23 | 1.80 | 0.63 | 0.07 | 5.73 |
| | 4 | 7.2 | 23 | 0.3 | 1.8 | 0.79 | 1.58 | 4.34 | 1.76 | 0.41 | 0.06 | 6.57 |

1. Entrada ETA

2. Saída ETA(água filtrada)

3. Ponto intermediário

4. Ponta de Rede

Nas figuras 28 e 29 são representadas as concentrações de THMs encontradas na entrada e na saída da ETA, respectivamente.

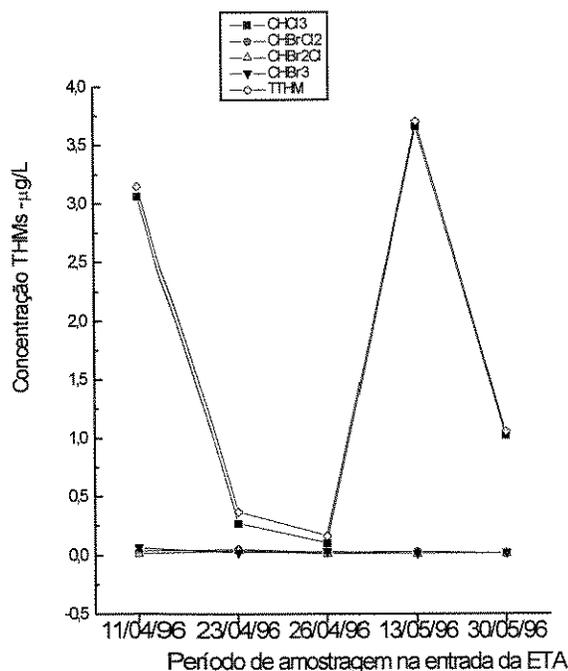


Figura 28: Concentração média de THMs na Entrada da E.T.A

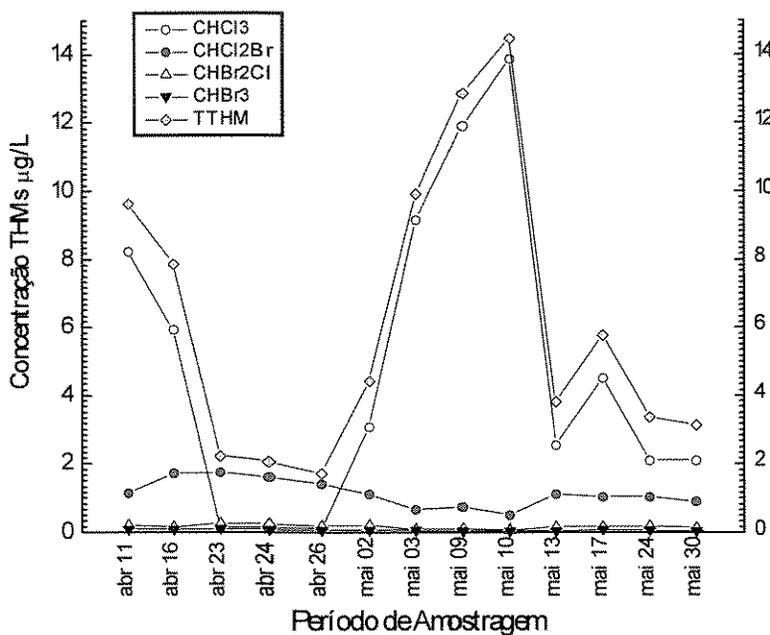


Figura 29: Concentração média de THMs na saída da ETA 3-4

Os valores de concentrações de THMs em torno de 3 µg/L que se observam na figura 28 possivelmente se devem aos compostos clorados provenientes de descargas feitas à montante da fonte, e que posteriormente reagiram com compostos orgânicos ali presentes.

Dos compostos organoclorados monitorados na água bruta e tratada, o triclorometano (CHCl_3), apresentou concentrações de 85 % e 63,89 %, respectivamente, indicando desta forma a sua predominância e uma quase ausência de ion brometo na água bruta. Pode-se sugerir que o bromodiclorometano (CHBrCl_2) foi praticamente formado a partir do bromo presente como impureza no composto de cloro aplicado na desinfecção. Estes resultados são compatíveis com os obtidos pelo Instituto Nacional de Câncer sobre a ocorrência de trihalometanos, onde o triclorometano foi o principal composto detectado. Com os resultados obtidos de concentração de THMs formados na ETA 3-4, verifica-se também os resultados obtidos pela SABESP, apresentados na figura 3. Na figura 30 está mostrada, no formato de barras, a ocorrência dos trihalometanos na saída da ETA.

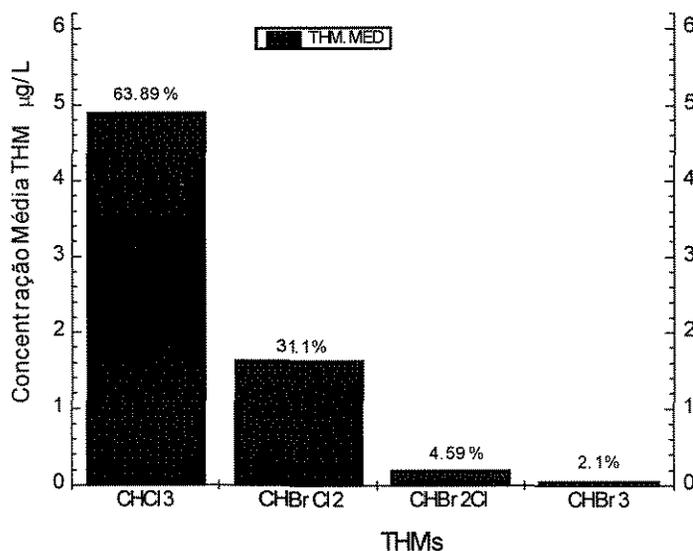


Figura 30: Concentrações médias e porcentagem de THMs na saída da ETA.

As substâncias húmicas, principais fontes precursoras dos trihalometanos, foram determinadas com analisador de carbono orgânico total

(COT), que alcança uma precisão analítica de 0,1 mg/L, segundo visto na metodologia.

Na tabela 12 e no anexo 1 (Tabela 1) são apresentados os resultados obtidos de concentrações de substâncias húmicas nos diferentes pontos de amostragem. Nota-se uma variação de concentração de substâncias húmicas de 2,83 para 1,96 mg/L, o que indica que a remoção média de massa húmica foi de 870 µg/L. Parte desse composto seria retido nas unidades de tratamento e outra parte a responsável pela formação de trihalometanos, reagindo com o cloro livre presente na água.

Tendo em conta que o valor médio de pH da água a ser desinfetada é de 7,0, pode-se considerar que cerca de 80 % do cloro aplicado estão presentes na forma de ácido hipocloroso (segundo a figura 4 do anexo 2), que imediatamente reage com amônia aplicada para formar as cloraminas, cuja reação foi apresentada na equação 2.

No monitoramento feito ao longo do estudo, foram fornecidos dados do registro diário da ETA, incluindo valores médios de pH, dosagens de cloro e amônia, entre outros, e que são apresentados no anexo (tabela 2).

Observe-se que com valores médios de dosagem de cloro de 6,7mg/L e dosagem de amônia de 1,44 mg/L, obtem-se uma relação cloro/amônia de 4,7(aproximadamente 5) e que com valores próximos de 7,0, monocloraminas e dicloraminas coexistem em proporções variadas, porém nestas condições as monocloraminas são prevaescentes e a determinação de cada uma delas é também dificultada.

Com o uso de cloraminas o poder desinfetante é reduzido em comparação com a utilização de cloro livre, mas por outro lado a redução de trihalometanos é bastante significativa, ainda mais tendo-se em conta que a aplicação de cloro e amônia é simultânea, ou seja, existe um intervalo de tempo muito pequeno entre a aplicação dos dois produtos nem tempo de reação do cloro com precursores antes da aplicação da amônia.

Além de considerar o fato do uso de cloraminas, as concentrações baixas de cloro livre detectadas foram as responsáveis pela presença de concentrações pequenas de THMs que por conseguinte não deverão representar nenhum risco para a saúde da população. Com esses resultados pode-se constatar o efeito produzido na formação de THMs quando são usadas cloraminas e quando é usado cloro livre nas E.T.As, como por exemplo no caso da Estação de Alto Cotia, em São Paulo, que apresentou concentrações próximas ao nível máximo de contaminante (100 µg/L). Na Figura 3 da Revisão Bibliográfica observa-se o efeito descrito.

5.2 FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS NA REDE DE DISTRIBUIÇÃO

Durante o período de estudo foi feita a determinação da concentração dos quatro principais trihalometanos, em dois pontos localizados na adutora central da ETA 3-4, conforme descrito na metodologia.

No anexo 1 (tabela 3) estão apresentados os valores médios das concentrações de trihalometanos totais, na saída da ETA, em um ponto intermediário e na ponta de rede (ponto final) os quais foram de 6,25, 6,2 e 7,0 $\mu\text{g/L}$ respectivamente. A variação das concentrações de THMs no ponto intermediário e na ponta de rede estão representados nas figuras 31 e 33, respectivamente. As porcentagens de cada THM no ponto intermediário estão mostradas na figura 32.

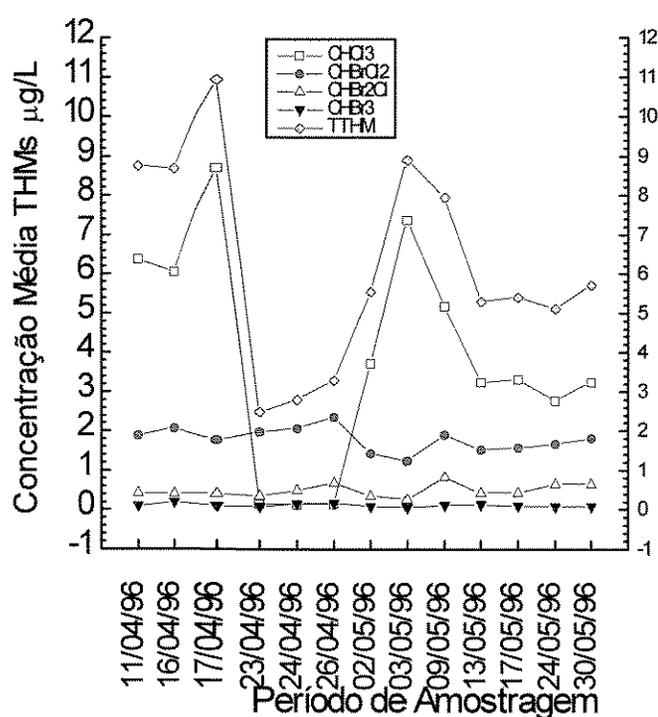


Figura 31: Concentrações de THMs no ponto intermediário da rede.

O clorofórmio medido apresentou concentrações variando na faixa de 0,11 a 13,87 $\mu\text{g/L}$ com valor médio de 4,51 $\mu\text{g/L}$, sendo este o composto de maior concentração encontrado, o que representou para cada ponto de amostragem uma porcentagens de 63,89, 52,55, e 56,75 %, a partir da saída da ETA, seguido pelo bromodichlorometano que apresentou concentrações médias de 1,63, 1,78, e 1,71

$\mu\text{g/L}$, equivalentes a 31,1, 36,10, 33,17 % para os mesmos pontos de monitoramento.

Também foram observados traços de dibromoclorometano e bromofórmio.

As porcentagens dos THMs em cada ponto monitorado ao longo do estudo estão apresentadas no anexo 1 (tabela 4).

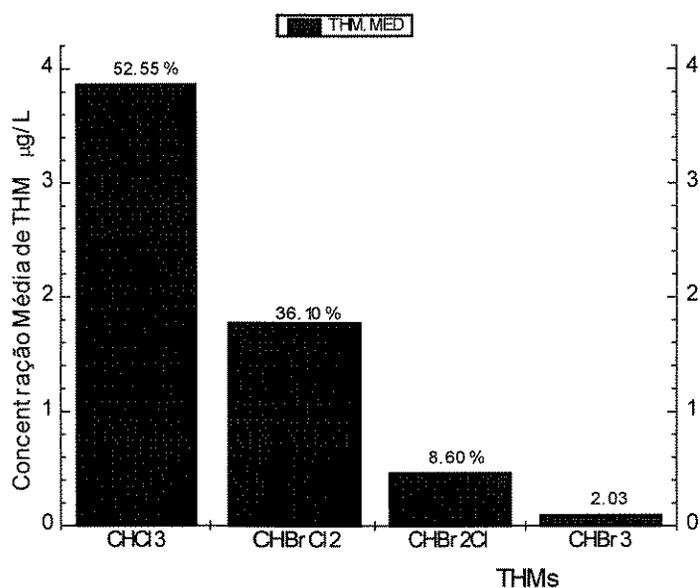


Figura 32: Porcentagens de THMs no ponto intermediário da Rede

Tomando como referência os dois pontos extremos da linha de distribuição monitorada (saída e ponta de rede), observa-se que a formação de THMs foi de $0,75 \mu\text{g/L}$, equivalente a 12 %, em 27.813 m de extensão e com um tempo de reação aproximado de 13 horas, determinado a partir da adoção de uma velocidade da água na rede de $0,6 \text{ m/s}$.

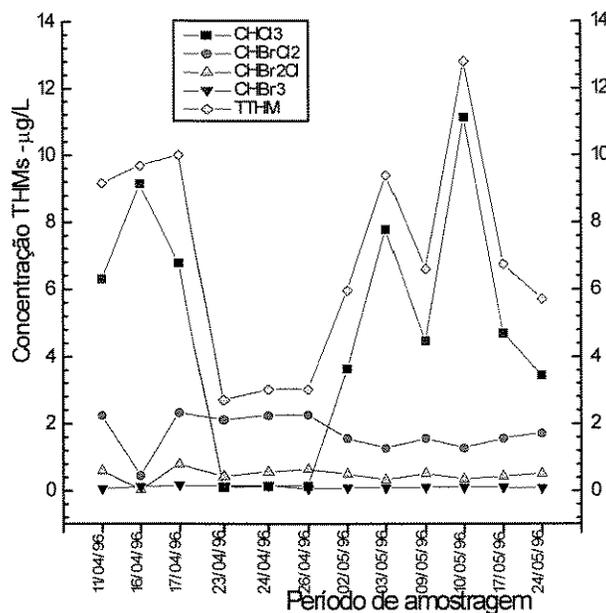


Figura 33: Concentrações de THMs na ponta de rede da linha de distribuição

Na figura 33 nota-se que a concentração na ponta de rede é insignificante comparada com a máxima permitida por norma ($100 \mu\text{g/L}$), o que dá para ver que estes compostos com as concentrações apresentadas, não apresentam risco à saúde da população. Este resultado pode ser explicado tendo-se em conta alguns fatores que foram observados:

- O cloro residual livre, como parâmetro mas importante na formação de trihalometanos, esteve presente na saída da ETA e ao longo da rede com concentrações muito baixas e desta maneira apresentando uma reação fraca para produzir níveis altos de trihalometanos. Na tabela 12 estão apresentados os valores de concentração de cloro residual livre e combinado;
- Ao longo da linha de distribuição estão localizados quatro reservatórios nos quais verifica-se um *head space*, o que pode significar uma possível ocorrência de volatilização de THMs; e;

- Outros parâmetros, tais como temperatura, pH, concentração de substâncias húmicas, permaneceram praticamente constantes ao longo da rede e possivelmente não influenciaram na formação de THM's. Resultados desses parâmetros estão mostrados na tabela 13.

5.3 SISTEMA DE BANCADA

Com o sistema de bancada foram realizados, diversos testes, tendo sido feito o monitoramento dos valores de concentração de trihalometanos para as temperaturas de 10, 15, e 20 °C, tempos de reação de 0 a 5 horas e dosagens de cloro e amônia similares às usadas na ETA 3-4. Nas tabelas 13, 14 e 15 são apresentados os resultados obtidos com o sistema de bancada.

Tabela 13: Concentrações de THMs no sistema de bancada, em função da dosagem de cloro e amônia, para a temperatura de 10 °C

| tempo de contato h | CHCl ₃ µg/L | | CHBrCl ₂ µg/L | | CHBr ₂ Cl µg/L | | CHBr ₃ µg/L | | TTHM µg/L | |
|-----------------------|---------------------------|------|-----------------------------|------|------------------------------|------|---------------------------|------|--------------|------|
| | C+A | C | C+A | C | C+A | C | C+A | C | C+A | C |
| 0,16 | 2,97 | 2,65 | 1,22 | 1,34 | 0,25 | 0,35 | 0,08 | 0,06 | 4,52 | 4,40 |
| 1 | 3,08 | 3,44 | 1,33 | 1,89 | 0,29 | 0,76 | 0,03 | 0,03 | 4,72 | 6,13 |
| 2 | 2,42 | 5,23 | 1,24 | 2,21 | 0,25 | 0,91 | 0,06 | 0,05 | 3,98 | 8,40 |
| 3 | 2,53 | 4,53 | 1,27 | 2,29 | 0,27 | 0,98 | 0,06 | 0,25 | 4,13 | 8,05 |
| 4 | 3,60 | 4,69 | 1,28 | 2,34 | 0,38 | 1,01 | 0,06 | 0,27 | 5,32 | 8,30 |
| 5 | 2,61 | 4,82 | 1,34 | 2,34 | 0,28 | 0,97 | 0,06 | 0,28 | 4,29 | 8,41 |

A: Dosagem de Sulfato Amônia: 5,20 mg/L

C: Dosagem de Hipoclorito de Sódio: 6,90 mg/L

Tabela 14: Concentrações de THMs no sistema de bancada, em função da dosagem de cloro e amônia, para a temperatura de 15 °C.

| tempo de reação h | CHCl ₃ µg/L | | CHCl ₂ Br µg/L | | CHBr ₂ Cl µg/L | | CHBr ₃ µg/L | | TTHM µg/L | |
|----------------------|---------------------------|------|------------------------------|------|------------------------------|------|---------------------------|------|--------------|------|
| | C+A | C | C+A | C | C+A | C | C+A | C | C+A | C |
| 0,16 | 2,84 | 3,25 | 0,96 | 1,33 | 0,19 | 0,54 | 0,05 | 0,04 | 4,04 | 5,15 |
| 1 | 2,48 | 3,37 | 1,08 | 2,19 | 0,23 | 1,47 | 0,02 | 0,15 | 3,82 | 7,17 |
| 2 | 2,47 | 3,89 | 1,15 | 2,31 | 0,26 | 1,50 | 0,02 | 0,30 | 3,90 | 8,00 |
| 3 | 2,46 | 4,15 | 1,22 | 1,26 | 0,28 | 1,70 | 0,02 | 0,20 | 3,98 | 7,31 |
| 4 | 2,92 | 5,29 | 1,27 | 2,58 | 0,28 | 1,74 | 0,02 | 0,20 | 4,49 | 9,81 |
| 5 | 3,00 | 4,39 | 1,28 | 2,65 | 0,28 | 1,79 | 0,02 | 0,22 | 4,58 | 9,05 |
| 6 | 2,67 | 4,57 | 1,25 | 2,71 | 0,28 | 1,85 | 0,02 | 0,22 | 4,22 | 9,36 |

A: Dosagem de Sulfato Amônia: 5,90 mg/L

C: Dosagem de Hipoclorito de Sódio: 8,0, mg/L

Tabela 15: Concentrações THMs no sistema de bancada, em função da dosagem de cloro e amônia, para a temperatura de 20 °C

| tempo de contato h | CHCl ₃ µg/L | | CHCl ₂ Br µg/L | | CHBr ₂ Cl µg/L | | CHBr ₃ µg/L | | TTHM µg/L | |
|-----------------------|---------------------------|------|------------------------------|------|------------------------------|------|---------------------------|------|--------------|-------|
| | C+A | C | C+A | C | C+A | C | C+A | C | C+A | C |
| 0,16 | 1,94 | 2,90 | 0,76 | 1,07 | 0,11 | 0,16 | 0,02 | 0,00 | 2,83 | 4,13 |
| 1 | 2,23 | 6,93 | 0,95 | 3,36 | 0,16 | 1,79 | 0,02 | 0,11 | 3,35 | 1,20 |
| 2 | 2,24 | 8,27 | 1,01 | 3,91 | 0,19 | 2,22 | 0,02 | 0,16 | 3,46 | 14,55 |
| 3 | 3,48 | 8,85 | 1,05 | 4,00 | 0,19 | 2,42 | 0,02 | 0,17 | 4,74 | 15,44 |
| 4 | 2,46 | 8,55 | 1,10 | 3,94 | 0,20 | 2,40 | 0,02 | 0,18 | 3,78 | 16,06 |
| 5 | 2,31 | 9,50 | 1,03 | 4,22 | 0,19 | 2,63 | 0,02 | 0,21 | 3,56 | 16,56 |

A: Dosagem de Sulfato Amônia: 5,90 mg/L

C: Dosagem de Hipoclorito de Sódio: 8,0, mg/L

Na figura 34 pode-se observar o desenvolvimento da formação de THMs durante 5 horas e com temperatura de 10 °C, utilizando-se concentrações de sulfato de amônia de 5,2 mg/L e hipoclorito de sódio de 6,9 mg/L. Para a curva de cloro e amônia se obteve uma correlação muito baixa dos dados, observando-se que o

tempo de reação não teve influência significativa na produção de THMs. A produção de trihalometanos foi pequena e a reta obtida no gráfico tem pouca declividade, apresentando uma produção aproximada de 0,04 $\mu\text{g}/\text{h.L}$, observada no anexo 2 (figura 1). Já para o cloro verificou-se uma boa correlação quando foi utilizada uma equação polinomial na regressão linear, tendo sido obtido um crescimento maior de concentração, verificando-se assim o efeito do cloro livre na formação destes compostos quando comparados com o uso de cloro combinado. Foi obtida neste caso uma taxa de produção de THMs de 1,85 $\mu\text{g}/\text{h.L}$.

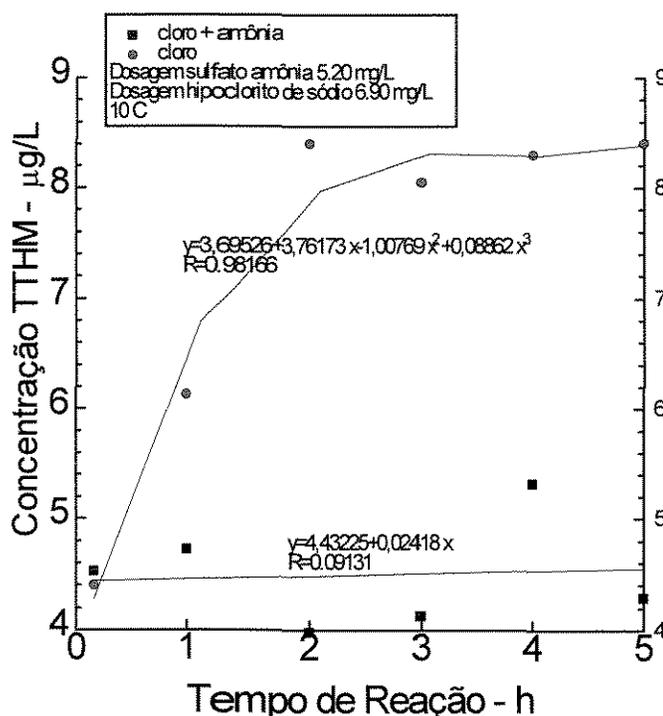


Figura 34: Formação de TTHMs no sistema de bancada a 10 °C

Observe-se nos valores da tabela 13 que em 5 horas de reação a diferença de concentração, entre os dois casos foi de 4,12 $\mu\text{g}/\text{L}$, equivalente a 96 %.

Na figura 35 apresenta-se a curva de variação do desenvolvimento da formação de THMs a 15 °C. No caso da curva de cloro e amônia, a correlação entre os dados foi melhor com respeito à obtida com 10 °C, como também o crescimento do nível de concentração de THM. O tempo de reação também não teve influência significativa na formação de THMs.

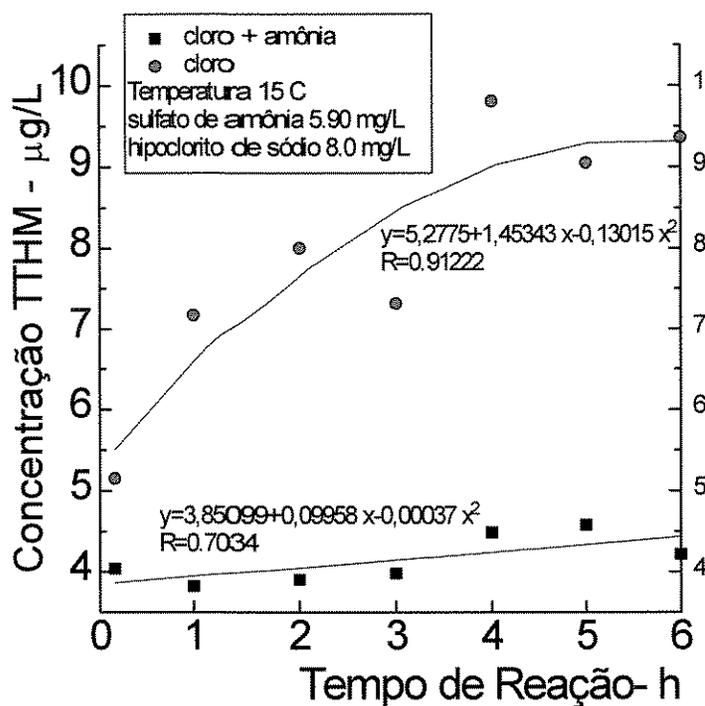


Figura 35: Concentração de TTHMs no Sistema de Bancada com 15 °C

Observe-se que na curva resultante usando cloro, a concentração de cloro livre e o tempo de reação foram fatores predominantes no aumento do nível de concentração de THMs, com uma produção aproximada de 1,08 µg/h.L e de 0,10 µg/h.L na curva resultante usando cloro e amônia anexo 2 (figura 2). Em 6 horas de reação a diferença de concentrações nas duas curvas foi de 5,14 µg/L, o que indica

que o cloro livre é responsável pela formação de 121 % a mais de THM, quando só o cloro é usado no processo de desinfecção.

Na figura 36 na forma de gráfico de barras, são apresentados os valores das concentração ao longo do período do teste à 20 °C, para os dois casos de desinfecção.

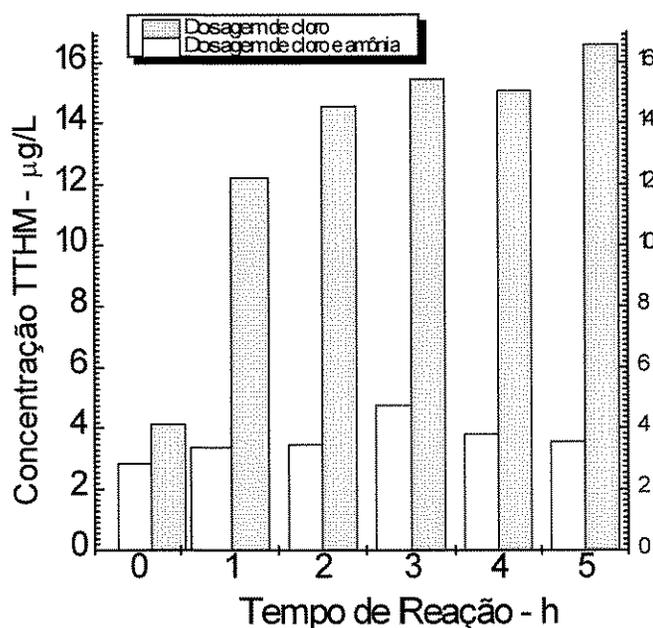


Figura 36: Concentração de TTHMs no sistema de bancada com 20 °C e dosagens de cloro livre e combinado

Na figura 37 apresentam-se as curvas de crescimento de trihalometanos para 20 °C. A curva resultante da aplicação de cloro mais amônia resultou em uma correlação de 0.80831, que é boa comparada com as obtidas para 10 e 15 °C. O tempo de reação continuou não sendo um fator importante na reação halofórmica. A curva resultante usando só cloro apresentou uma boa correlação (0,95848) e uma taxa aproximada de produção de trihalometanos de 3,69 µg/h.L. Observe-se no anexo 2(figura 3), sendo que o tempo de reação teve uma importante

contribuição na variação do nível de concentração que variou de 4,13 a 16,56 $\mu\text{g/L}$, que significa um aumento de 300 % ao longo do período de operação do sistema de bancada. A taxa de produção aproximada quando foram aplicados o cloro e amônia foi de 0,78 $\mu\text{g/h.L}$, anexo 2 (figura 3).

O aumento de temperatura com certeza influenciou o crescimento na concentração de THMs.

É importante lembrar que a formação de THMs não é instantânea, por tanto os valores de concentração inicial são da amostra (água filtrada) já que na ETA está-se aplicando cloro livre no processo de decantação.

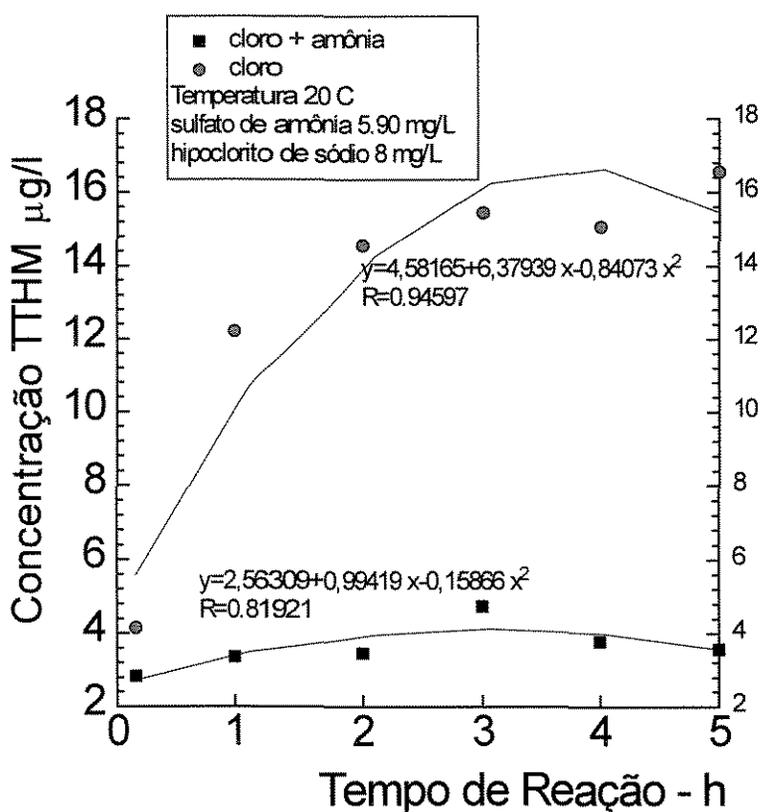


Figura 37: Influência do tempo de reação e tipo de desinfetante na formação de THMs

Na tabela 16 estão mostrados de forma resumida as taxas de produção de trihalometanos para as três temperaturas.

Tabela 16: Produção de TTHMs para as temperaturas de 10, 15 e 20 °C

| Temperatura °C | Produção µg/h.L | |
|-------------------|--------------------|------|
| | C+A | C |
| 10 | 0,04 | 1,85 |
| 15 | 0,10 | 1,08 |
| 20 | 0,78 | 3,69 |

Na figura 38 são mostradas as curvas obtidas para THMs no caso de desinfecção com cloro combinado, nas temperaturas de 10, 15, e 20 °C. Verifica-se mais uma vez a pequena influência do tempo de reação e também da temperatura. Também observou-se que não houve uma relação estequiométrica entre concentração formada e tempo de reação e uma tendência uniforme na produção de THMs.

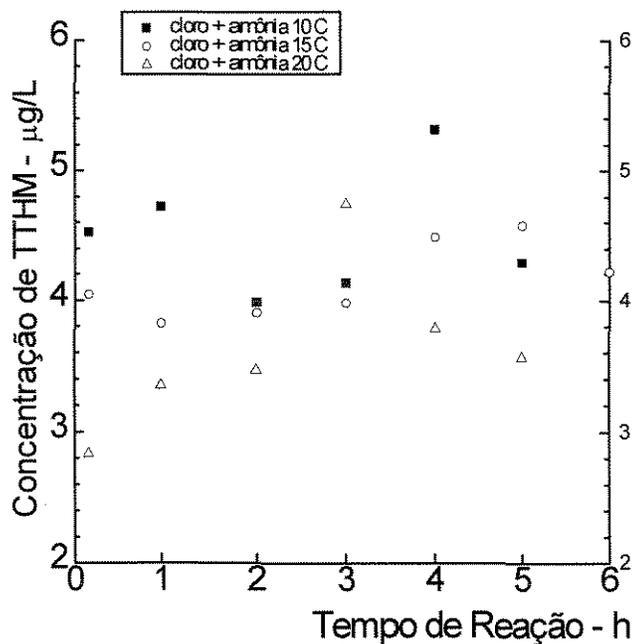


Figura 38: Concentração de THMs com cloro combinado e diferentes temperaturas, obtido no sistema de bancada

A aplicação das dosagens dos produtos foi simultânea e representaram uma relação molar de 5:1 (cloro:amônia), indicando desta maneira que o residual livre encontra-se com baixa concentração, porém um poder fraco para formação de organoclorados em concentrações que possam ameaçar a saúde pública.

Da mesma forma são mostradas na figura 39 as curvas obtidas para THMs no caso de desinfecção apenas com cloro. Neste caso é nítida a influência do tempo de reação e da temperatura, verificando assim os resultados obtidos por STEVENS et al (1976), MOHAMED et al (1995) que com o incremento da temperatura e tempo de contato, notaram acréscimos nos níveis de THMs.

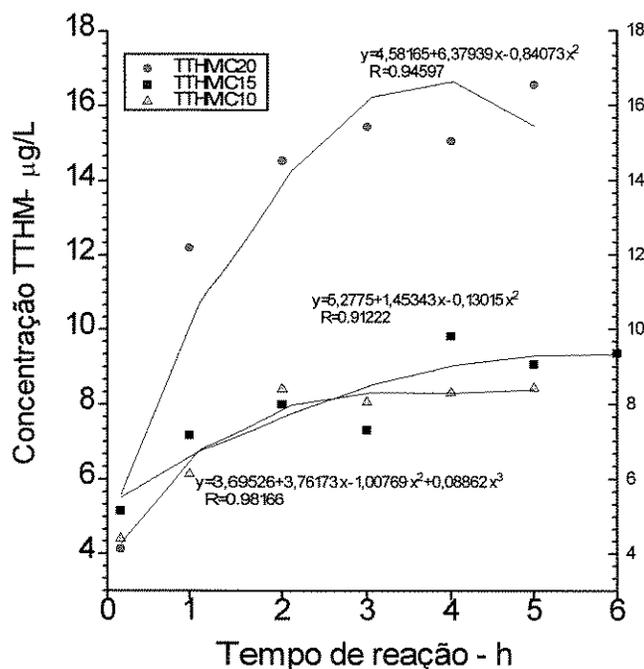


Figura 39: Formação de THMs com temperaturas testadas

Para obter-se uma equação no sistema de bancada, colocando-se em conjunto as concentrações de THM, tempos de reação e temperaturas, foi usado programa estatístico que interpolou esses resultados, gerando uma superfície de formação de trihalometanos para cloro e amônia, com sua respectiva equação. O modelo obtido é determinístico já que foi feita uma interpolação de dados.

Na figura 40 apresenta-se a superfície gerada por interpolação dos resultados obtidos, quando foram dosados cloro e amônia. A equação do tipo polinomial resultante da interpolação foi a seguinte:

$$Z = 5.001 + 0.022X - 0.042Y - 0.028X^2 + 0.015XY - 0.003Y^2 \quad (16)$$

Z = Concentração de TTHMs, $\mu\text{g/L}$

X = tempo de reação, h.

Y = temperatura, $^{\circ}\text{C}$

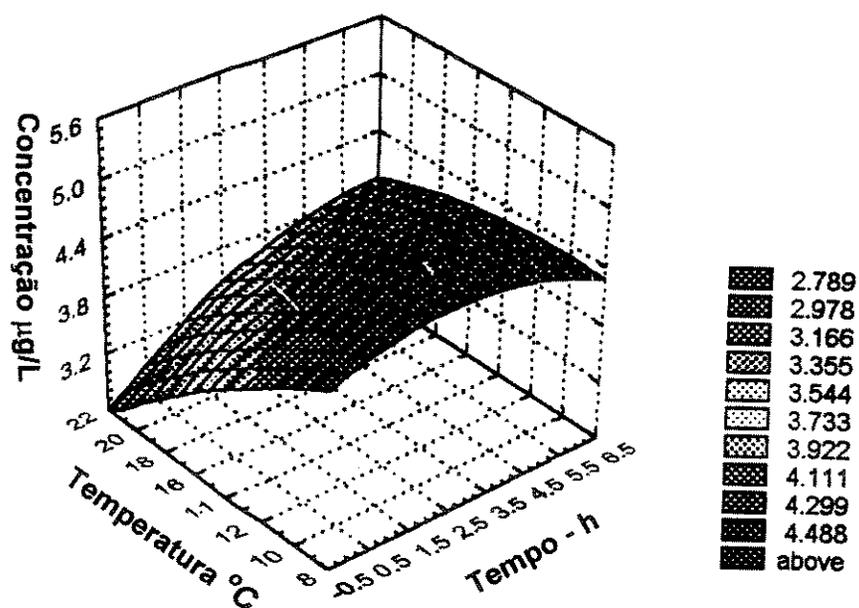


Figura 40: Superfície de formação de trihalometanos aplicando cloro e amônia

Na figura 41 são apresentados os valores de concentração de trihalometanos, mostrando um corte da superfície de formação de cloro e amônia, facilitando a observação do comportamento com diferentes tempos e temperaturas.

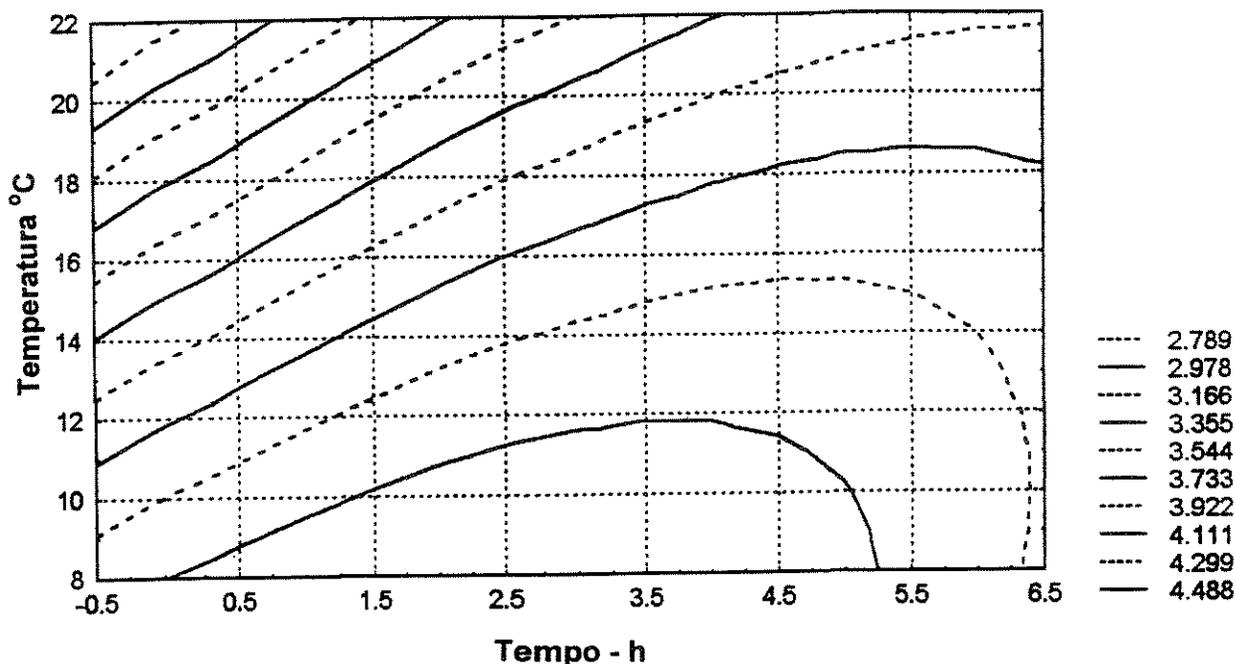


Figura 41: Valores de concentração na superfície de formação

Na figura 42 é apresentada a superfície de formação gerada por interpolação dos resultados quando foi dosado cloro livre, e na figura 43 estão apresentados os valores de concentração de THMS em corte da superfície de formação de cloro livre, facilitando a observação do comportamento das curvas de concentração num tempo e temperatura determinada.

A equação do tipo polinomial resultante foi a seguinte:

$$Z = 20.22 + 1.233X - 2.501Y - 0.379X^2 + 0.13XY + 0.091Y^2 \quad (17)$$

Z= TTHMs, $\mu\text{g/L}$

X= tempo de reação, h

Y= temperatura, $^{\circ}\text{C}$

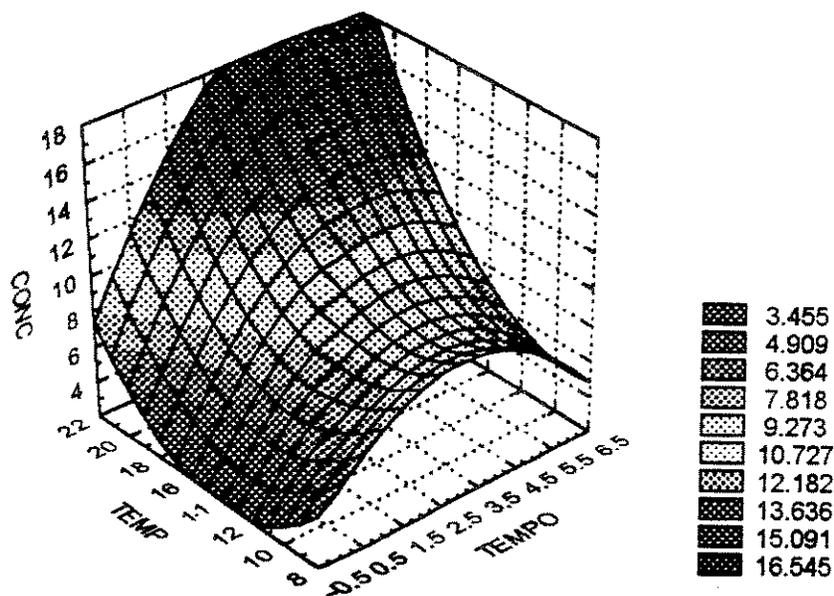


Figura 42: Superfície de formação de TTHMs com dosagens de cloro e amônia.

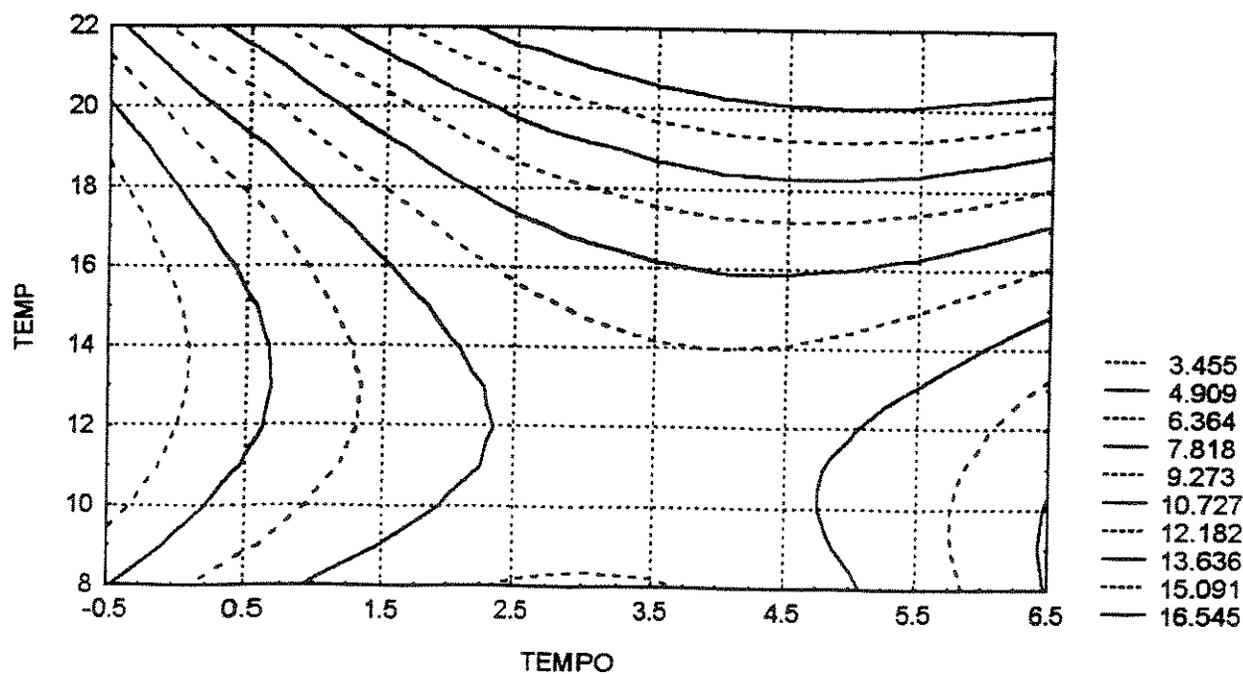


Figura 43: Valores de TTHMs na superfície de formação aplicando cloro

Já utilizando o programa estatístico *Statistical Analysis System* (SAS), foi feita uma análise de regressão múltipla linear com equação do tipo quadrática, para determinar o melhor modelo adaptado aos resultados de concentração de trihalometanos (Z), tempo de reação (T) e temperatura (G). Em seguida são apresentados diferentes modelos obtidos e sua correspondente correlação, tendo em conta o tipo de desinfetante.

Para cloro e amônia

Modelo 1:

variável independente: tempo de reação (T)

$$Z = 3.82 + 0.10T \quad (18)$$

$$R^2 = 0.1043$$

Esta equação teve uma correlação muito baixa e o nível de significância para o tempo de reação foi de 17.44 %.

O nível de significância indica a probabilidade de um parâmetro ser igual a zero.

Modelo 2:

variável independente: temperatura (G)

$$Z = 5.4 - 0.087G \quad (19)$$

$$R^2 = 0.3801$$

Este modelo apresentou uma correlação baixa e o nível de significância da temperatura de 0.49%.

Modelo 3:

variáveis independentes: tempo de reação (T), temperatura (G)

$$Z = -2.12 + 0.99T + 0.59G \quad (20)$$

$$R^2 = 0.6222$$

Este modelo já apresentou melhor correlação que os modelos anteriores e valores dos níveis de significância para o tempo e temperatura de 0.65 e 0.09% respectivamente, indicando desta maneira que dos parâmetros, a temperatura apresentou maior influência na formação de trihalometanos totais (TTHMs).

Para o cloro livre:

Modelo 1:

variável independente: tempo de reação (T)

$$Z = 6.69 + 0.99T \quad (21)$$

$$R^2 = 0.2309$$

O modelo apresenta uma correlação muito baixa, e o nível de significância de 3.73 %.

Modelo 2:

variável independente: temperatura (G)

$$Z = 0.58 + 0.59G \quad (22)$$

$$R^2 = 0.3913$$

A equação apresenta uma correlação baixa e a temperatura um nível de significância de 0,42 %.

Modelo 3:

variáveis independentes: tempo de reação (T), temperatura(G).

$$Z = -2.12 + 0.99T + 0.59G \quad (23)$$

$$R^2 = 0.6222$$

Este modelo apresentou melhor correlação que os anteriormente ilustrados; a temperatura e tempo de reação apresentam níveis de significância de

0,09 e 0,65 % respectivamente, indicando desta maneira que a temperatura é mais significativa que o tempo de reação na formação de THMs.

Modelo 4:

variáveis independentes: tempo de reação (T), temperatura(G), temperatura ao quadrado (G^2).

$$Z = 20.91 + 1.095T - 2.75G + 0.11G^2 \quad (24)$$

$$R^2 = 0.7494$$

Neste caso do uso de cloro livre como desinfetante primário, observa-se a melhor correlação comparada às obtidas nos modelos anteriormente apresentados. Os níveis de significancia para o tempo de reação, temperatura e temperatura ao quadrado foram de 0,1, 3,89 e, 1,46 % respectivamente. Segundo estes resultados observa-se que o tempo de reação está influenciando mais na formação de TTHMs, no teste de bancada implantado neste estudo.

Se comparamos as equações obtidas por interpolação com as obtidas pela análise de regressão, tendo em conta o tipo de desinfetante; podemos observar uma semelhança entre elas, tal é o caso das constantes e dos valores dos coeficientes que assim mesmo acompanham as mesmas variáveis.

5.4 COMPARAÇÃO DA FORMAÇÃO DE THMs NA REDE E SISTEMA DE BANCADA

Para comparar a formação dos compostos organoclorados apresentada na rede e no sistema de bancada, é preciso ter em conta que os parâmetros considerados no sistema de bancada sejam similares aos parâmetros encontrados na

rede de distribuição. São considerados o tipo de desinfetante (cloro e amônia), temperatura de 20 °C, que é mais próxima à encontrada na rede, e tempo de reação. Além destes parâmetros tem-se o ponto de saída da ETA como referência para determinar o tempo de reação na rede.

Na tabela 17 são apresentados os resultados de TTHMs formados nos dois casos.

Tabela 17: Concentração de TTHMs formados no sistema de bancada e rede de distribuição

| SISTEMA | TRECHO | EXT. m | VEL. m/s | TEMPO REAÇÃO h | T °C | TTHM µg/L | TTHM FORMADO µg/L |
|---------|-----------------|-----------|-------------|----------------------|---------|--------------|-------------------------|
| REDE | pontos 2 - 3 | 15.133 | 0,6 | 7 | 23 | 3,36-5,1 | 1,74 |
| BANCADA | | | | 5 | 20 | 2,83-3,56 | 0,73 |

Ext.: extensão
vel.: velocidade

Comparando-se a formação de THM em cada caso, observa-se que existe uma tendência similar do valor da concentração, tendo em conta que no sistema de bancada foi determinado para 5 horas, contra 7 horas na rede e 20 °C comparada com 23 °C na rede.

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

- Durante o período deste estudo pode-se verificar uma formação baixa de THM na água tratada da ETA 3-4 da SANASA, Campinas, S.P, e na linha de distribuição estudada, atingindo um valor máximo de 12,80 $\mu\text{g/L}$ na ponta de rede, bem abaixo do limite de 100 $\mu\text{g/L}$;
- Apesar da estação de tratamento de água estar removendo cerca de 870 $\mu\text{g/L}$, em termos de massa húmica, a produção de THMs não foi significativa. Desconhece-se a taxa de transformação da massa de substâncias húmicas removidas para a massa de trihalometanos produzidos;
- Na comparação dos resultados observados no estudo do sistema de abastecimento e sistema de bancada pode ser verificada uma tendência similar entre os dois na formação de THMs quando da aplicação de cloro e amônia;
- O controle de THMs por cloraminas mostrou uma pequena produção de THM; mas é importante considerar que outros compostos organo-halogenados igualmente tóxicos podem ser produzidos;

- As temperaturas e tempos de reação testados, não foram parâmetros importantes na formação de THMs, quando são empregadas cloraminas como desinfetante, tanto na rede pública como no sistema de bancada. Por outro lado, esses parâmetros foram importantes na produção de THMs no sistema de bancada quando cloro livre foi utilizado;
- Na análise estatística dos dados obtidos no sistema de bancada, verifica-se que: quando da aplicação de cloro mais amônia a temperatura foi mais importante do que o tempo na produção de THMs. No caso do uso de cloro como desinfetante primário, o tempo de reação apresenta maior significância;
- Quanto à taxa de formação de THMs, foram obtidos os seguintes resultados para o sistema de bancada, para 20 °C: 0,78 µg/h.L, para a amônia mas cloro, e 3,69µg/h.L, para cloro; e,
- Em vista dos resultados obtidos pode-se sugerir um possível estudo de substituição do processo de desinfecção da ETA 3-4, para somente cloro, se a preocupação fôr apenas os trihalometanos.

7 ANEXO

7.1 ANEXO 1:

Tabela 1: Valores de concentração de AHS nos pontos de amostragem

| PONTOS AMOST. | ÁGUA BRUTA | | | SAIDA ETA | | | PONTO INT. | | | PONTA REDE | | | |
|---------------|------------|-----------|-------------|-----------|-----------|-------------|------------|-----------|-------------|------------|-----------|-------------|----------|
| | DATA | TOC mgC/L | AHS mgDOC/L | AHS mg/L | TOC mgC/L | AHS mgDOC/L | AHS mg/L | TOC mgC/L | AHS mgDOC/L | AHS mg/L | TOC mgC/L | AHS mgDOC/L | AHS mg/L |
| | 11/04/96 | 100.77 | 2.01 | 4.02 | 75.15 | 1.5 | 3.0 | 41 | 0.82 | 1.64 | 49.1 | 0.98 | 1.96 |
| | 16/04/96 | 71.23 | 2.14 | 4.28 | 107.52 | 2.86 | 5.72 | 42 | 0.84 | 1.68 | | | |
| | 17/04/96 | 165.62 | 1.656 | 3.31 | 54.05 | 1.081 | 2.162 | | | | 44.72 | 1.118 | 2.238 |
| | 23/04/96 | 48.13 | 0.80 | 1.60 | 20.29 | 0.30 | 0.60 | 61.286 | 0.54 | 1.08 | 26.023 | 0.52 | 1.05 |
| | 24/04/96 | 117.40 | 1.625 | 3.25 | 61.25 | 0.82 | 1.64 | 91.75 | 0.73 | 1.46 | 89.83 | 1.80 | 3.60 |
| | 26/04/96 | 139.81 | 2.24 | 4.48 | 56.35 | 0.94 | 1.88 | 43.36 | 0.43 | 0.86 | 60.52 | 1.21 | 2.42 |
| | 02/05/96 | 67.16 | 2.01 | 4.02 | 53.69 | 1.39 | 2.78 | 51.47 | 1.03 | 2.06 | 84.85 | 1.70 | 3.40 |
| | 03/05/96 | | | | 108.60 | 2.17 | 4.34 | 53.80 | 1.076 | 2.15 | 43.85 | 0.88 | 1.76 |
| | 09/05/96 | 156.7 | 0.78 | 1.56 | 47.28 | 0.53 | 1.06 | 57.34 | 0.43 | 0.86 | 165.8 | 1.04 | 2.08 |
| | 10/05/96 | 82.77 | 0.77 | 1.54 | 72.80 | 0.55 | 1.10 | | | | 87.24 | 0.54 | 1.08 |
| | 13/05/96 | 125.84 | 1.57 | 3.14 | 93.2 | 0.47 | 0.94 | 61.5 | 0.92 | 1.84 | | | |
| | 17/05/96 | 74.19 | 1.26 | 2.52 | 34.10 | 0.34 | 0.68 | 68.10 | 0.68 | 1.36 | 39.82 | 0.56 | 1.12 |
| | 24/05/96 | 73.54 | 0.45 | 0.90 | 81.70 | 0.42 | 0.84 | 70.34 | 0.50 | 1.0 | 55.75 | 0.57 | 1.14 |
| | 30/05/96 | 107 | 1.08 | 2.16 | 53.68 | 0.32 | 0.64 | 43.42 | 0.35 | 0.70 | 59.27 | 0.79 | 1.58 |
| | | | | X=2.83 | | | X=1.96 | | | X=1.39 | | | X=1.95 |

Tabela 2: Parâmetros usuais na ETA 3-4

| DATA | VAZÃO L/s | COR | | TURBIDEZ | | pH | CARVÃO ATIVADO mg/L | CLORETO FERRICO mg/L | CLORAÇÃO INTER mg/L | | POS CLORAÇÃO mg/L | AMÔNIA mg/L | RAZÃO CL ₂ /NH ₄ |
|----------|--------------|-----|-----|----------|------|-----|---------------------------|----------------------------|---------------------------|------|-------------------------|----------------|---|
| | | B | T | B | T | | | | D4 | D3 | | | |
| | | | | | | | | | | | | | |
| 11/04/96 | 2920 | 75 | 2,8 | 18 | 0,4 | 7,2 | 3,0 | 65 | 1,8 | 1,6 | 5,87 | 1,32 | 4,45/1 |
| 16/04/96 | 2900 | 90 | 3,2 | 16 | 0,3 | 7,0 | 1,5 | 72 | 1,72 | 1,81 | 6,39 | 1,45 | 4,4/1 |
| 17/04/96 | 2880 | 90 | 2,8 | 20 | 0,2 | 7,0 | 1,0 | 62 | 1,56 | 1,51 | 6,08 | 1,21 | 5,02/ |
| 23/04/96 | 2918 | 85 | 6,2 | 25 | 0,4 | 7,0 | 2,8 | 75 | 1,60 | 1,66 | 6,0 | 1,14 | 5,25/1 |
| 24/04/96 | 2952 | 60 | 2,0 | 20 | 0,3 | 7,0 | 2,5 | 75 | 1,5 | 1,7 | 7,35 | 1,76 | 4,17/1 |
| 26/04/96 | 2870 | 72 | 2,0 | 23 | 0,3 | 7,2 | 3,0 | 56,5 | 2,04 | 2,03 | 7,55 | 1,45 | 5,21/1 |
| 02/05/96 | 2957 | 60 | 2,0 | 18 | 0,3 | 7,0 | 2,7 | 73 | 1,83 | 2,0 | 6,57 | 1,60 | 4,10/1 |
| 03/05/96 | 2911 | 50 | 2,5 | 17 | 0,5 | 7,2 | 2,74 | 70 | 1,47 | 1,66 | 5,26 | 1,72 | 3,05/1 |
| 09/05/96 | 2944 | 82 | 3,0 | 19 | 0,4 | 7,1 | 2,5 | 59,6 | 1,60 | 1,99 | 5,87 | 1,32 | 4,0/1 |
| 10/05/96 | 2935 | 75 | 2,5 | 20 | 0,55 | 7,2 | 2,75 | 57 | 1,99 | 1,85 | 7,09 | 1,32 | 5,3/1 |
| 13/05/96 | 2933 | 75 | 2,0 | 18 | 0,36 | 7,3 | 3,07 | 66 | 0,85 | 2,0 | 7,5 | 1,14 | 6,25/1 |
| 17/05/96 | 2900 | 90 | 2,5 | 29 | 0,42 | 7,2 | 0,52 | 65 | 1,61 | 1,99 | 6,90 | 1,34 | 5,1/1 |
| 24/05/96 | 2898 | 100 | 2,5 | 16 | 0,40 | 7,1 | 3,1 | 56 | 1,89 | 2,32 | 8,0 | 1,63 | 4,9/1 |
| 30/05/96 | 2607 | 75 | 7,5 | 14 | 0,41 | 6,9 | 2,5 | 62 | 2,12 | 2,5 | 7,35 | 1,76 | 4,2/1 |
| média | 2895 | | | | | 7,1 | 2,4 | 65,3 | 1,68 | 1,90 | 6,7 | 1,44 | 4,65 |

B: bruta
T: tratada

Tabela 3: Valores de concentração média de THMs no período de estudo

| | ABRIL | | | | | | MAIO | | | | | | | | \bar{X} | THMs % | Peso Molecular $\mu\text{g/mol}$ | |
|--|-------|------|-------|------|------|------|------|------|-------|-------|------|------|------|------|-----------|--------|----------------------------------|--------------------|
| | 11 | 16 | 17 | 23 | 24 | 26 | 02 | 03 | 09 | 10 | 13 | 17 | 24 | 30 | | | | |
| ENTRADA- ETA | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CHCl ₃ - $\mu\text{g/L}$ | 3,06 | | | 0,27 | | 0,1 | | | | | 3,65 | | | 1,02 | 1,62 | 85,10 | 101590,7 | |
| CHBrCl ₂ - $\mu\text{g/L}$ | 0,03 | | | 0,05 | | 0,02 | | | | | 0,03 | | | 0,01 | 0,028 | 5,75 | 9420,17 | |
| CHBr ₂ Cl - $\mu\text{g/L}$ | 0,01 | | | 0,04 | | 0,01 | | | | | 0,01 | | | 0,01 | 0,016 | 3,65 | 7602,22 | |
| CHBr ₃ - $\mu\text{g/L}$ | 0,06 | | | 0,02 | | 0,03 | | | | | 0,01 | | | 0,02 | 0,03 | 5,60 | 14152,94 | |
| TTHM - $\mu\text{g/L}$ | 3,15 | | | 0,37 | | 0,16 | | | | | 3,70 | | | 1,05 | 1,686 | | <u>132766,03</u> | |
| SAIDA -ETA | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CHCl ₃ - $\mu\text{g/L}$ | 8,22 | 5,92 | | 0,13 | 0,12 | 0,11 | 3,06 | 9,16 | 12 | 13,9 | 2,53 | 4,49 | 2,08 | 2,09 | 4,9 | 63,89 | 76270,6 | |
| CHCl ₂ Br - $\mu\text{g/L}$ | 1,14 | 1,71 | | 1,75 | 1,61 | 1,40 | 1,10 | 0,66 | 0,73 | 0,50 | 1,11 | 1,03 | 1,04 | 0,89 | 1,63 | 31,10 | 50950,8 | |
| CHBr ₂ Cl - $\mu\text{g/L}$ | 0,20 | 0,15 | | 0,26 | 0,24 | 0,18 | 0,22 | 0,07 | 0,11 | 0,06 | 0,16 | 0,16 | 0,19 | 0,12 | 0,20 | 4,59 | 9560 | |
| CHBr ₃ - $\mu\text{g/L}$ | 0,07 | 0,09 | | 0,10 | 0,09 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,08 | 0,05 | 0,02 | 0,05 | 2,10 | 5307,35 | |
| TTHM - $\mu\text{g/L}$ | 9,62 | 7,87 | | 2,23 | 2,06 | 1,73 | 4,41 | 9,93 | 12,85 | 14,49 | 3,82 | 5,76 | 3,36 | 3,12 | 6,247 | | <u>142088,75</u> | |
| PONTO INTERMEDIARIO | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CHCl ₃ - $\mu\text{g/L}$ | 6,38 | 6,04 | 8,70 | 0,13 | 0,12 | 0,13 | 3,72 | 7,37 | 5,16 | | 3,23 | 3,31 | 2,75 | 3,23 | 3,87 | 52,55 | 62733,14 | |
| CHCl ₂ Br - $\mu\text{g/L}$ | 1,88 | 2,06 | 1,76 | 1,97 | 2,06 | 2,35 | 1,42 | 1,23 | 1,89 | | 1,51 | 1,57 | 1,65 | 1,80 | 1,78 | 36,10 | 59142,27 | |
| CHBr ₂ Cl - $\mu\text{g/L}$ | 0,41 | 0,40 | 0,39 | 0,33 | 0,49 | 0,66 | 0,34 | 0,25 | 0,81 | | 0,42 | 0,42 | 0,63 | 0,63 | 0,47 | 8,60 | 17912,10 | |
| CHBr ₃ - $\mu\text{g/L}$ | 0,09 | 0,17 | 0,09 | 0,06 | 0,13 | 0,16 | 0,06 | 0,04 | 0,10 | | 0,12 | 0,09 | 0,07 | 0,07 | 0,096 | 2,03 | 5130,44 | |
| TTHM - $\mu\text{g/L}$ | 8,76 | 8,68 | 10,94 | 2,49 | 2,80 | 3,29 | 5,54 | 8,90 | 7,95 | | 5,28 | 5,39 | 5,10 | 5,72 | 6,22 | | <u>144917,95</u> | |
| PONTA DE REDE | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CHCl ₃ - $\mu\text{g/L}$ | 6,30 | 9,13 | 6,77 | 0,07 | 0,12 | 0,12 | 3,64 | 7,76 | 4,46 | 11,1 | | | 4,69 | 3,45 | 4,34 | 4,76 | 66,06 | 7886110,68 |
| CHCl ₂ Br - $\mu\text{g/L}$ | 2,23 | 0,44 | 2,33 | 2,11 | 2,23 | 2,25 | 1,57 | 1,26 | 1,56 | 1,26 | | | 1,56 | 1,70 | 1,76 | 1,71 | 26,80 | 4390617,20 |
| CHBr ₂ Cl - $\mu\text{g/L}$ | 0,59 | 0,02 | 0,77 | 0,41 | 0,54 | 0,62 | 0,48 | 0,31 | 0,50 | 0,33 | | | 0,42 | 0,50 | 0,41 | 0,45 | 6,20 | 1291336,00 |
| CHBr ₃ - $\mu\text{g/L}$ | 0,04 | 0,09 | 0,14 | 0,12 | 0,14 | 0,04 | 0,06 | 0,05 | 0,07 | 0,08 | | | 0,07 | 0,05 | 0,06 | 0,08 | 0,94 | 237567,14 |
| TTHM | 9,16 | 9,68 | 10,01 | 2,71 | 3,03 | 3,03 | 5,97 | 9,38 | 6,60 | 12,8 | | | 6,74 | 5,70 | 6,57 | 7,00 | | <u>13805631,02</u> |

Tabela 4: Porcentagens de THMs nos pontos monitorados durante o período de estudo

| PONTO AMOSTRAGEM | ABRIL | | | | | | MAIO | | | | | | | | | \bar{X} |
|-------------------------|-------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-----------|
| | 11 | 16 | 17 | 23 | 24 | 26 | 02 | 03 | 09 | 10 | 13 | 17 | 24 | 30 | | |
| ENTRADA | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CHCl ₃ | 97.14 | | | 71.00 | | 62.5 | | | | | 98.6 | | | 96.2 | 85.10 | |
| CHBrCl ₂ | 0.95 | | | 13.15 | | 12.5 | | | | | 0.86 | | | 0.94 | 5.75 | |
| CHBr ₂ Cl - | 0.32 | | | 10.50 | | 6.2 | | | | | 0.27 | | | 0.94 | 3.65 | |
| CHBr ₃ | 1.73 | | | 5.35 | | 18.8 | | | | | 0.27 | | | 1.90 | 5.60 | |
| SAIDA | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CHCl ₃ | 85.4 | 75 | | 5.8 | 5.8 | 6.3 | 69.2 | 92.2 | 93.2 | 96 | 66 | 77.4 | 62 | 67 | 63.89 | |
| CHBrCl ₂ | 11.8 | 14.8 | | 78 | 78 | 81 | 25 | 6.6 | 5.6 | 3.46 | 29 | 18 | 31 | 28.5 | 31.1 | |
| CHBr ₂ Cl - | 2.0 | 1.9 | | 11.6 | 11.6 | 10.4 | 5.0 | 0.7 | 0.85 | 0.41 | 4.17 | 2.7 | 5.6 | 3.8 | 4.59 | |
| CHBr ₃ | 0.8 | 8.3 | | 4.6 | 4.6 | 2.3 | 0.8 | 0.5 | 0.35 | 0.13 | 0.83 | 1.9 | 1.4 | 0.7 | 2.10 | |
| PONTO INTERMEDIO | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CHCl ₃ | 72.8 | 69.7 | 79.5 | 5.22 | 4.3 | 3.9 | 67 | 83 | 64.8 | | 61.2 | 61.4 | 54 | 56.4 | 52.5 | |
| CHBrCl ₂ | 21.5 | 23.7 | 16.1 | 79 | 73.5 | 71 | 25.6 | 13.8 | 23.7 | | 28.6 | 29 | 32 | 31.4 | 36.1 | |
| CHBr ₂ Cl | 4.6 | 4.6 | 3.5 | 13.2 | 17.5 | 20 | 6.0 | 2.8 | 10.2 | | 7.9 | 7.8 | 12.4 | 11 | 8.6 | |
| CHBr ₃ | 1.10 | 2.0 | 0.9 | 2.58 | 4.7 | 5.1 | 1.4 | 0.4 | 1.3 | | 2.3 | 1.8 | 1.6 | 1.2 | 2.03 | |
| PONTO REDE | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CHCl ₃ | 68.8 | 94.3 | 67.6 | 2.5 | 3.9 | 3.9 | 63.3 | 82.7 | 67.7 | 86.9 | | 69.6 | 60.5 | 66.06 | 56.75 | |
| CHBrCl ₂ | 24.3 | 4.5 | 23.2 | 77.8 | 73.6 | 74 | 27.3 | 13.4 | 23.7 | 9.8 | | 23 | 29.8 | 26.8 | 33.17 | |
| CHBr ₂ Cl | 6.4 | 0.21 | 7.7 | 15 | 17.8 | 20.5 | 8.3 | 3.3 | 7.5 | 2.6 | | 6.2 | 8.8 | 6.2 | 8.5 | |
| CHBr ₃ | 0.5 | 0.99 | 1.5 | 4.7 | 4.7 | 1.6 | 1.1 | 0.6 | 1.1 | 0.7 | | 1.2 | 0.9 | 0.94 | 1.58 | |

7.2 ANEXO 2

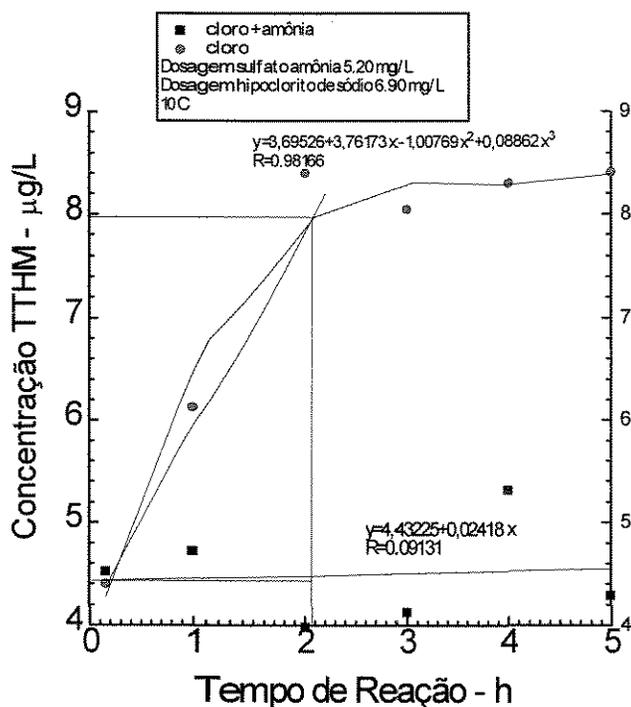


Figura 1: Taxa de produção de trihalometanos a 10 °C

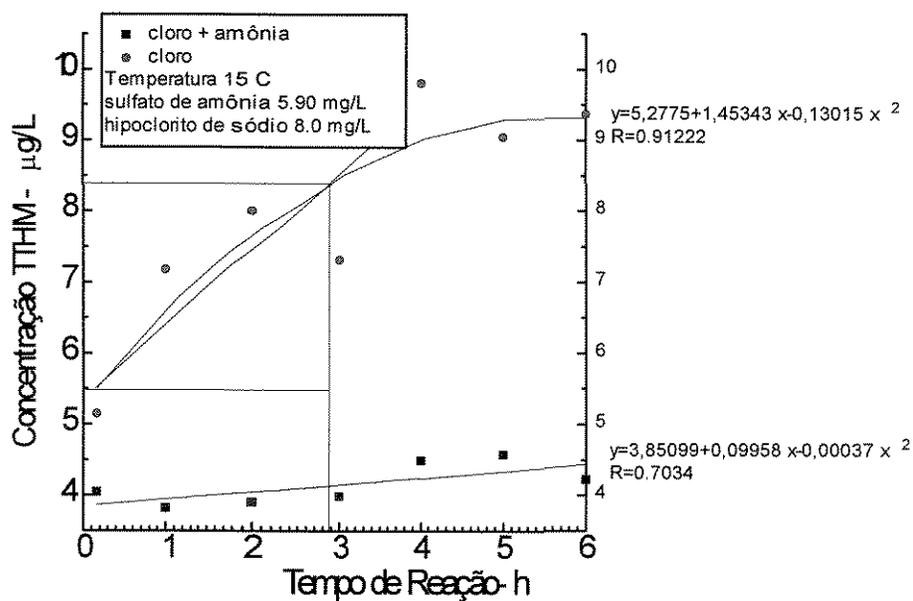


Figura 2 : Taxa de produção de THMs a 15 °C

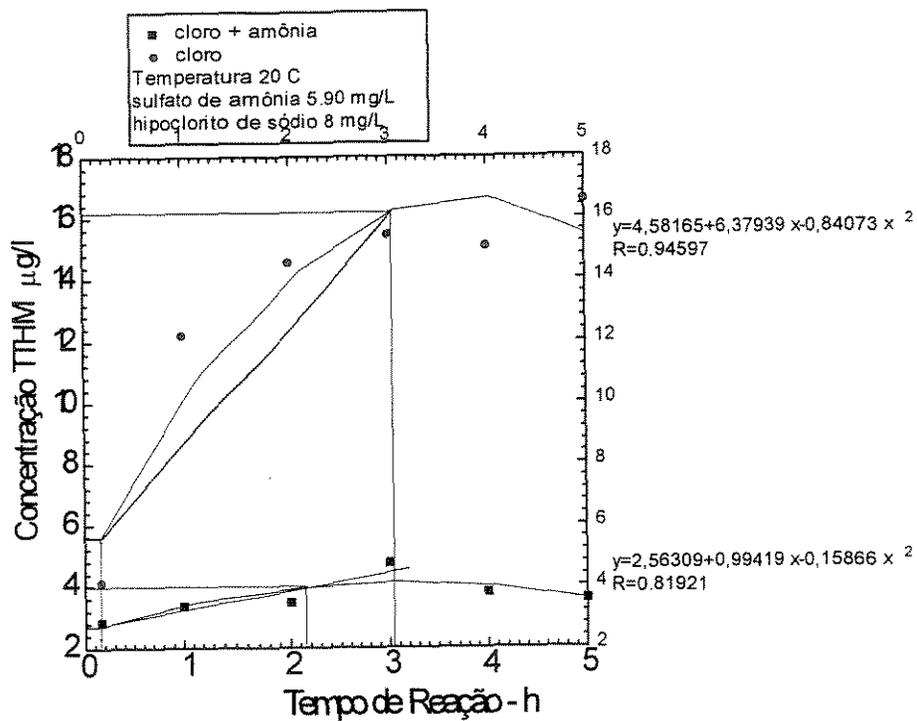


Figura 3: Taxa de produção de TTHMs a 20 °C

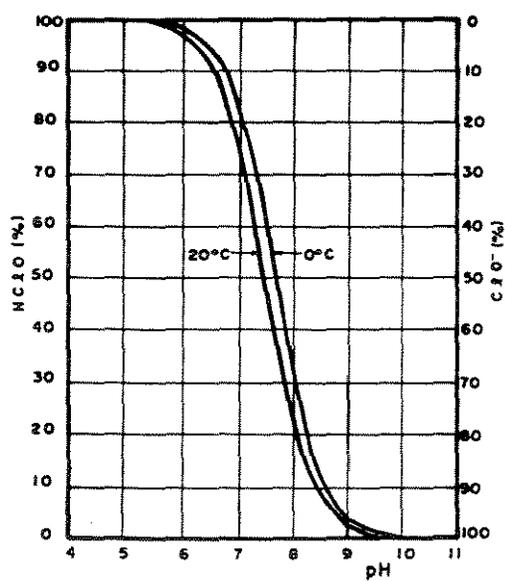


Figura 4: Dissociação do ácido hipocloroso em função do pH

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BABCOCK, D. and SINGER, P. Chlorination and coagulation of humic and fulvic acids. Proc. 97th. Ann. **Journal of the American Water Works Association**, conf., paper 16-6 jun. 1977. Apud TRUSSELL, R.R. ; UMPHRES, M.D. The formation of trihalomethanes, **Journal of the American Water Works Association**, Denver, v. 70, n. 11, Nov. 1978.

BABCOCK, D. B. & SINGER, P. C. Chlorination and coagulation of humic and fulvic acids. **Journal of the American Water Works Association**, Denver, v.71, n.3, p. 149, Mar.1979.

CLARK, R.M. Water Supply. in: CORBITT, R. A. ed.1. McGraw Hill, 1990. v. 1, cap. 5, 5.1-5.225.

BELLAR, T.;LICHTEN BURG, J. AND KRONER, R. The occurrence of organohalides in finished drinking waters. **Journal of the American Water Works Association**, v.66, P. 703, dec. 1974.

BATALHA, B.L. A presença de Clorofórmio e outros Trihalometanos em Águas de Consumo Humano. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. 10, CETESB, Manaus, 1979.

CHRISTMAN, R.F. ; NORWOOD, D.L. ; MILLINGTON, D.S. et al. Identity and yields of major halogenated products of aquatic fulvic acid chloration. *Environmental Science and technology*, v.17, n. 10, p.625, 1983. Apud. SINGER, P.C.

COMMITTEE Report. Organics removal by coagulation: A review and research needs. **Journal of the American Water Works Association**, Denver, v. 71, n. 10, p. 588-603, oct. 1979.

COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO - SABESP. Estudo de processos de desinfecção visando a redução de trihalometanos, segunda etapa, São Paulo, 1986.(estudo técnico, SCD-DCS.3/SPR-DPO.1).

DEMARCO, J. Removing trihalomethanes from drinking water. **Water Engineering & Management**, v.128, n. 7, p.50-54. 1981. Apud. WARREN VIESSMAN, JR. ; MARK, J.H. *Water supply and pollution control*. 4ed. New York: Harper & Row, 1985. 797p.

- EDZWALD, J.K. Coagulation of humic substances. Presented at alche mgt., Atlanta, Ga. 1978. Apud Committee Report. Organics removal by coagulation: A review and research needs. **Journal of the American Water Works Association**, Denver, v. 71, n. 10, p. 588-603, oct. 1979.
- FAIR, GORDON. M.; GEYER, JOHN. ; OKUN, DANIEL. A. Aeration and gas transfer. in: ____**Elements of Water Supply and Wastewater Disposal. 2. ed.** Canada. John Wiley & Sons. 1971. cap.12. p.610.
- FLEISCHACKER, S.J. and RANDTKE, S.J. Formation of Organic Chlorine apud.Public Water Supplies. **Journal American Water World Association.** Denver, v.75, n.3, p.132 - 138, marc. 1983.
- GLASSTONE, S. Textbook of phisical chemistry, pp.1050-1054. Macmillan, London. 1951. Apud. MOHAMED, A. EL-DIB. &RISKA, K.A. THMs formation during chlorination of raw Nile river water. **Water Research**, Exeter, v.29, n. 1, p.375-378, 1995.
- HALL, E.S. & PACKHAM, R.F. Coagulation of organic color with hidrolizing coagulants. **Journal of the American Water Works Association**, Denver, v. 57, n.9, p.1149.set.1965. Apud. Committee Report Organics Removal by Coagulation : A review and research needs. journal of the American Water Works Association, Denver, v. 71, n. 10, p. 588-603.out. 1979.

HEINRICH, SONTHEIMER. Applying Oxidation and Adsorption Techniques: A Summary of Progress. **Journal of the American Water Works Association**, Denver, v. 71, n. 11, Nov. 1979

HESPANHOL, I. Remoção de compostos orgânicos de água de consumo humano. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL SOBRE COMPOSTOS ORGÂNICOS EM ÁGUAS PARA CONSUMO HUMANO,1, CETESB, São Paulo, 1979.

HOUEL, N., PEARSON, F. , and SCLEK, R. R. Air Stripping of Chloroform from Water. **Journal of the Environmental Engineering Division**, v. 105, n. 4, p. 777-781, aug 1979.

HUTCHINS, R.A. Activated carbon system for separation of liquids. In: SCHWEITZER, P.A. Handbook of separation techniques for chemical engineers, 1.ed. Estados Unidos.: Mc Graw-Hill, 1979. v. 1, capítulo1, p. 415-447.

ISAAC, R. L. Controle de trihalometanos em sistemas de abastecimento: Remoção por Adsorção em Coluna de Carvão Ativado Granular em Estação de Tratamento de Água. São Carlos: Escola Politécnica da USP, 1993, 200p. Dissertação de Mestrado.

JOHNSON, J.D.& JENSEN, J.N.: THM and TOX formation: Routes, rates and precursors. **Journal of the American Water Works Association**, Denver, v. 78, n. 4, p. 156, abril 1986.

KAVANAUGH, M.C. Modified coagulation for improved removal of trihalomethane precursors. Proc. **Journal of the American Water Works Association** 98th Ann. conf., Atlantic City, n. 5, 1978. Apud. Committee Report organics removal by coagulation: A review and research needs, **Journal of the American Water Works Association**, Denver, v.71, n.10, p.588-603, oct.1979.

KRASNER, S.W. ; McGUIRE, M.J. ; JACANGELO, J.J. et al. The occurrence of disinfection by-products in drinking water. **Journal of the American Water Works Association**, Denver, v. 81, n. 8, p. 41, 1989.

LANGE, A. et al. Coagulation for removal of trihalomethane precursor at the Ralph D. Bollman treatment plant. Proc.98 th. Ann. AWWA conf., Atlantic City. Jun. 1978. Apud. TRUSSELL, R.R. And UMPHRES, M.D. The Formation of Trihalomethanes. **Journal of the American Water Works Association**, v. 70, n. 11, nov. 1978.

LIKINS, B.W. ; CLARK, R.M. ; ADAMS, J.Q. Granular activated carbon for controlling THMs. **Journal of the American Water Works Association**, v. 8, n. 5, p. 85, may. 1988.

LOPES, C. Trihalometanos. Engenharia Sanitária, Rio de Janeiro, v. 26, n. 12, p.190-194, abril/junho 1987.

LOU, J. C. and CHIANG, P.C. A study of trihalomethanes formation in a water distribution system. **Hazardous Waste and Hazardous Materials**. New York, v.11, n.2 p.333-343, 1994.

MACEDO, L.H.H. ; NOGUTI, M. ; YOSHIO, H. Estudo dos trihalometanos In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA, 12, Santa Catarina, 1983, Anais. Rio de Janeiro, ABES, 1983.

MANGRAVITE, F.J. et al. Removal of humic acid by coagulation and microflotation. **Journal of the American Water Works Association**, Denver, v. 67, n.2, p. 88, fev. 1975.

MEITES, I. An introduction to chemical equilibrium and kinetics, p. 33-48. Pergamon Press, Oxford. Apud. MOHAMED, A.E. & RIZKA, K.A. THMs formation during chlorination of raw Nile river water. **Water Research**, Exeter, v. 29, n. 1, p. 375-378, 1995.

METCALF & EDDY. Wastewater Engineering. 3.ed. Estados Unidos. McGraw-Hill, 1992. capítulo 7, pag. 314-324.

MOHAMED, A.E. & RIZKA, K.A. THMs formation during chlorination of raw Nile river water. **Water research**, Exeter, v. 29, n. 1, p.375-378, 1995.

MORRIS , J.C. Formation of halogenated organics by chlorination of water supplies.EPA 600/1-75-002.Mar. 1975. Apud. Committee Report Organics Removal by Coagulation:A review and research needs. **Journal of the American Water Works Association**, Denver, v. 71, n.10, p.588-603, oct. 1979.

MORRIS, J. & BAUM, B. Precursors and mechanisms of haloform formation in the chlorination of water supplies. Presented at gatlinberg conf., 1977. Apud. TRUSSELL, R.R. & UMPHRES, M.D. The formation of trihalomethanes. **Journal of the American Water Works Association**, Denver, v.70, n. 11, p.604,nov. 1978.

NORMAN, THOMAS ;HARMS, L.L.; LOOYENGA , R.W.The Use of Chloramines to Prevent Trihalomethane Formation. **Journal of the American Water Works Association**, Denver, v. 72,n. 3, p.176, Março 1980.

ODEN, S. Humic Acids. kolloidchem. Belh, 11:75, 1919. Apud. Committee Report Organics Removal by Coagulation:A review and research needs. **Journal of the American Water Works Association**, Denver, v. 71, n.10, p.588-603, oct. 1979.

QUIMBY, B.D. ; DELANEY, M.F. ; UDEN, P.C.; AND BARNES, R.M.

Determination of the aqueous chlorination products of humic substances by gas chromatography with microwave emission detection. **Anais. Chemistry**, v.52, p.259, 1980.

ROOK, J. J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters. **Water Treatment and Examination**, v. 23, part.2, p.234, 1974.

ROOK, J.J. Haloforms in Drinking Water, **Water Treatment and Examination**.Denver, v.68, n.3,p.168, mar. 1976.

ROOK, J. J. Formation and occurrence of haloforms in drinking water. Proc. 95th Ann. **Journal of the American Water Works Association**, Denver, v. 32, n. 4,jun. 1975.

SANCHEZ, P.M. ; MARTINS, M.T. et al. Assessment of mutagenic activity in drinking water from Sao Paulo city, Brazil. **Environmental Toxicology and Water Quality: An International Journal**, v. 7, p.141, 1992.

SANTOS, C. Trihalometanos. **Revista Engenharia Sanitaria, Rio de Janeiro**, v. 26, n. 2, p. 190 - 194, Abr/Jun -1987.

SCHNITZER, M. The chemistry of humic substances. *Environmental Biogeochemistry*. v. 1 (J.ONriagu, editor). Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich. 1976. Apud Committee Report Organics Removal by Coagulation: A review and research needs. **Journal of the American Water Works Association**, Denver, v. 71, n.10, p.588-603, oct. 1979.

SEMMENS, M.J. & FIELD, J.K. Coagulation: Experiences in organics removal. *Journal of the American Water Work Association*, Denver, v.72, n.8, p.476-483, aug.1980.

SINGER, P.C. Control of disinfection by-products in drinking water. **Journal of Environmental Engineering Water**. New York, v.120, n. 4, jul/aug. 1994.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, AWWA, WPCF, 17a. ed.1989.

STEVENS, A. et al. Chlorination of organic in drinking water. **Journal of the American Water Works Association**, Denver, v. 68, n. 11, p. 615- nov. 1976.

SYMONS, J.M. ; STEVENS, A.A. ; CLARK, R.M. ; GELDREICH, E.E. ; LOVE, O.T. ; in TCHOBANOGLOUS, G. & SCHROEDER, E.D. **Water Quality**, Addison Wesley Publishing. Co. 768p., 1985.

TRUSSELL, R.R. and UMPHRES, M.D. The formation of trihalomethane. **Journal of the American Water Works Association**, Denver, v. 70, n.11, p. 604-610, nov. 1978.

TRUSSELL, R.R. Factors Influencing the Formation of Trihalomethanes. Paper presented at: California Nevada section. **Journal of the American Water Works Association**. Seminar on "organics in domestic water supplies"; Palo Alto. Apud. MOHAMED, A. et alli. THMs Formation During Chloration of Raw Nile River Water. **Water Research**, v. 29, n. 1, jan. 1995.

UMPHRES, D. M., TATE, CAROL. , KAVANAUGH, M. , TRUSSELL, R. Remoção de THM por Aeração em Torre de Enchimento. **Journal of the American Water Works Association**. Denver, v.75, n. 8, p. 414-418, Aug1983

URANO, K. & TAKEMASA, T. Formation equation of halogenated organic compounds when water is chlorinated. **Water Research**, Exeter, v. 20, n. 12, p. 1555- 1560, dec.1986.

VOGT, C. & REGLI, S. Controlling trihalomethanes while attaining disinfection. **Journal of the American Water Works Association**, Denver, v. 73, n.1, p.33-40,1981.

WARREN VIESSMAN, J.R. ; MARK, J. H. **Water Supply and Pollution Control.**

4 ed. New York: Harper & Row, 1985, 797p.

WILLIAMS, D.B. Control of free residual chlorine by ammoniation. **Journal of the**

American Water Works Association, Denver, v.55, n.9, p.1195, sep.1963. Apud:

NORMAN, THOMAS ;HARMS, L.L.; LOOYENGA , R.W.The Use of

Chloramines to Prevent Trihalomethane Formation. **Journal of the American**

Water Works Association, Denver, v. 72,n. 3, p.176, Março 1980.