

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO

FORMAÇÃO E REMOÇÃO DE TRIHALOMETANOS EM
ÁGUAS DE ABASTECIMENTO TRATADAS, NA PRÉ-
OXIDAÇÃO, COM CLORO

Carlos Renato Marmo

Campinas, SP

2005

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO

FORMAÇÃO E REMOÇÃO DE TRIHALOMETANOS EM
ÁGUAS DE ABASTECIMENTO TRATADAS, NA PRÉ-
OXIDAÇÃO, COM CLORO LIVRE

Carlos Renato Marmo

Orientador: Prof. Dr. Ruben Bresaola Júnior

Dissertação de mestrado apresentada à Comissão de pós-graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de concentração de saneamento e ambiente.

Campinas, SP

2005

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

M345f Marmo, Carlos Renato
Formação e remoção de trihalometanos em águas de
abastecimento tratadas na pré-oxidação com cloro /
Carlos Renato Marmo.--Campinas, SP: [s.n.], 2005.

Orientador: Ruben Bresaola Júnior.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e
Urbanismo.

1. Água-Estações de tratamento. 2. Água-
Purificação-Oxidação. 3. Clorofórmio. 4. Água-
Purificação-Cloração. 5. Carvão. I. Bresaola Júnior,
Ruben. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e
Urbanismo. III. Título.

Título em Inglês: Trihalomethane formation and remotion in pre-oxidation water
treatment processes using chlorine.

Palavras-chave em Inglês: Water purification plants, Water-Purification-
Oxidation, Chloroform, Water-Purification-
Chlorination, Coal.

Área de concentração: Saneamento e Ambiente.

Titulação: Mestrado

Banca examinadora: Prof. Dr. Ruben Bresaola Júnior (UNICAMP),
Prof. Dr. Tsunao Matsumoto (UNESP),
Prof. Dr. José Roberto Guimarães (UNICAMP).

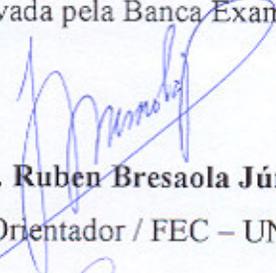
Data da defesa: 18/2/2005

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO

FORMAÇÃO E REMOÇÃO DE TRIHALOMETANOS EM
ÁGUAS DE ABASTECIMENTO TRATADAS, NA PRÉ-
OXIDAÇÃO, COM CLORO

Carlos Renato Marmo

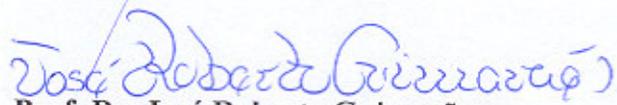
Dissertação de mestrado aprovada pela Banca Examinadora, constituída por:



Prof. Dr. Ruben Bresaola Júnior
Presidente e Orientador / FEC – UNICAMP



Prof. Dr. Tsunao Matsumoto
UNESP – Ilha Solteira



Prof. Dr. José Roberto Guimarães
FEC – UNICAMP

Campinas, 18 de fevereiro de 2005

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha mãe, minha irmã
e à minha esposa.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Ruben Bresaola Júnior, pela amizade e orientação. Destaco a paciência de conter os nossos anseios e ansiedades durante a realização da pesquisa, colocando-nos muitas vezes de volta à “Terra”, assim como a didática de um digno mestre na condução da orientação e no repasse de suas experiências de vida.

À Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Departamento de Saneamento e Ambiente, pela oportunidade de realizar o curso de mestrado.

Ao Prof. Dr. José Roberto Guimarães, o “Tuca”, pelo apoio no desenvolvimento do trabalho, incentivo e ajuda em diversas etapas da pesquisa.

À minha esposa, Nádia, pela paciência e carinho nos momentos mais difíceis.

À minha mãe, Dona Osmar, e minha irmã, Carolina, pelo apoio e por acreditar no meu potencial.

Ao amigo Bruno Santos, colega de curso, parceiro de pesquisa e companheiro das longas horas e madrugadas de laboratório. Figura fundamental nas discussões dos nossos experimentos e um grande companheiro de almoços, cafés, caronas e prosas.

Aos irmãos de República: Caio, Lesnir, Pedro e Gislaine, pela amizade e companheirismo, que com certeza eu nunca vou esquecer, principalmente das longas horas de

conversas, churrascos no apartamento, corridas no Parque do Taquaral, compras no “Paulistão”, risadas assistindo ao “Linha Direta”, discussões filosóficas, idas ao “Barril da Máfia”, etc.

Ao amigo e colega de pós-graduação Enelton Fagnani, pelo apoio essencial nas diversas etapas do desenvolvimento do trabalho, principalmente pela paciência de compartilhar os conhecimentos adquiridos.

Ao colega Rodrigo Cisternas, parceiro da equipe de pesquisas.

À Mary Andreazza, chefe do Laboratório de Protótipos, pela ajuda no desenvolvimento dos experimentos e “paciência” de nos agüentar nos longos meses de pesquisa.

Ao Prof. Dr. Carlos Gomes da Nave Mendes, pelo incentivo ao trabalho.

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.

À FAPESP, pelo financiamento da parte experimental, com recursos provenientes do Projeto de Auxílio à Pesquisa.

À Bahia Carbon Ltda, pela doação do carvão ativado em pó utilizado neste trabalho.

A todas as pessoas, que de certa forma, contribuíram com a realização deste trabalho.

*“Envelhecer acontece num piscar de olhos,
Um dia você está usando fraudas, no outro você se foi,
Mas as lembranças da infância ficam com você por um
longo tempo,
Lembro-me de um lugar..... uma cidade.....
Uma casa como muitas outras casas,
Um jardim como muitos outros jardins,
Uma rua como muitas outras ruas,
E, depois de todos esses anos,
Eu ainda olho para trás,
Maravilhado”.*

Kevin Arnold

SUMÁRIO

| | |
|--|-------------|
| LISTA DE TABELAS | xii |
| LISTA DE FIGURAS | xvii |
| LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS | xxi |
| RESUMO | xxiv |
| ABSTRACT | xxvi |
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 OBJETIVOS | 4 |
| 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 5 |
| 3.1 SUBSTÂNCIAS HÚMICAS..... | 5 |
| 3.1.1 Considerações gerais | 5 |
| 3.1.2 Propriedades dos compostos orgânicos naturais | 8 |
| 3.1.3 Fracionamento e caracterização de substâncias húmicas | 14 |
| 3.2 TRATAMENTO CONVENCIONAL DE ÁGUA | 21 |
| 3.2.1 Coagulação, floculação e sedimentação | 21 |
| 3.2.2 Remoção de precursores de trihalometanos | 27 |
| 3.2.3 Estudo do pré-tratamento com carvão ativado em pó na remoção de cor aparente, turbidez, ferro e manganês. | 32 |
| 3.2.4 Estudo do pré-tratamento com carvão ativado em pó na remoção de ácidos húmicos e outros compostos orgânicos..... | 35 |
| 3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS USADOS NO TRATAMENTO DE ÁGUA | 38 |
| 3.3.1 A utilização do cloro como oxidante e desinfetante..... | 38 |
| 3.4 SUB-PRODUTOS ORGÂNICOS DA OXIDAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS | 40 |
| 3.4.1 Considerações gerais | 40 |
| 3.4.2 Geração de subprodutos da desinfecção..... | 43 |
| 3.4.2.1 Efeito da variação do valor do pH, da temperatura e do tempo de contato..... | 43 |
| 3.4.2.2 Efeito da concentração e tipos de substâncias húmicas..... | 47 |
| 3.4.2.3 Efeito da dosagem de cloro | 49 |
| 3.5 CARVÃO ATIVADO | 51 |
| 3.5.1 Considerações gerais | 51 |
| 3.5.2 Isotermas..... | 52 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 3.5.3 | Adsorção de compostos orgânicos com a utilização de carvão ativado em pó (CAP) e granular (CAG) | 55 |
| 3.6 | RISCOS À SAUDE NA INGESTÃO DE SUBPRODUTOS DA DESINFECÇÃO | 61 |
| 3.7 | DETERMINAÇÃO DE TRIHALOMETANOS | 65 |
| 3.7.1 | Considerações gerais | 65 |
| 3.7.2 | Detecção de trihalometanos por cromatografia gasosa | 65 |
| 3.7.3 | Detecção de trihalometanos por espectrofotometria | 67 |
| 4 | MATERIAL E MÉTODOS..... | 70 |
| 4.1 | MATERIAL..... | 70 |
| 4.1.1 | Equipamentos | 70 |
| 4.1.2 | Reagentes e materiais de laboratório | 73 |
| 4.2 | METODOLOGIA..... | 76 |
| 4.2.1 | Considerações gerais | 76 |
| 4.2.2 | Caracterização da água bruta e ensaios iniciais..... | 78 |
| 4.2.2.1 | Escolha do poço fornecedor de água bruta e ensaios físico-químicos de monitoramento da fonte escolhida. | 78 |
| 4.2.2.2 | Preparação de padrões de clorofórmio seguido de leituras de THM no espectrofômetro para verificação do equipamento | 80 |
| 4.2.2.3 | Preparo das soluções de hipoclorito de sódio, ácidos húmicos e brometo de potássio, e caracterizações iniciais das mesmas..... | 85 |
| 4.2.2.3.1 | Hipoclorito de sódio | 85 |
| 4.2.2.3.2 | Ácidos húmicos | 86 |
| 4.2.2.3.3 | Brometo de potássio | 86 |
| 4.2.3 | Ensaio de oxidação das substâncias húmicas com cloro livre. | 87 |
| 4.2.3.1 | Preservação, coleta e caracterização das amostras oxidadas por cromatografia gasosa e espectrofotometria. | 89 |
| 4.2.4 | Ensaio de adsorção em carvão ativado em pó e tratamento convencional | 90 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 102 |
| 5.1 | CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA BRUTA E ENSAIOS INICIAIS | 102 |
| 5.1.1 | Caracterização inicial da água bruta..... | 102 |
| 5.1.2 | Monitoramento da qualidade da água bruta do poço do ginásio | 104 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 5.1.3 | Preparação de padrões de clorofórmio seguido de leituras de THM no espectrofotômetro para verificação do equipamento | 106 |
| 5.1.4 | Determinação da concentração de cloro livre no frasco de hipoclorito de sódio comercial | 108 |
| 5.1.5 | Ensaio de caracterização dos ácidos húmicos | 111 |
| 5.2 | ENSAIOS DE OXIDAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS COM CLORO LIVRE | 113 |
| 5.2.1 | Resultados em trihalometanos totais das reações de oxidação | 114 |
| 5.2.2 | Especiação dos compostos nas análises por cromatografia gasosa realizadas na etapa de oxidação. | 125 |
| 5.2.3 | Avaliação do parâmetro cloro residual durante a etapa de oxidação | 136 |
| 5.2.4 | Comparação entre os resultados de detecção de THM por espectrofotometria e cromatografia gasosa na etapa de oxidação. | 139 |
| 5.3 | ESTUDOS DE ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO EM PÓ SEGUIDO DE TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO PARA A VERIFICAÇÃO DA REMOÇÃO DOS TRIHALOMETANOS FORMADOS DURANTE A ETAPA DE OXIDAÇÃO | 142 |
| 5.3.1 | Ensaio de “jar test” para otimização dos procedimentos e parâmetros do tratamento (1ª fase). | 143 |
| 5.3.2 | Ensaio de “jar test” para remoção de trihalometanos por adsorção em carvão ativado em pó seguido de tratamento convencional (2ª fase). | 162 |
| 6 | CONCLUSÕES | 182 |
| 7 | RECOMENDAÇÕES | 185 |
| | ANEXOS | 187 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 219 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 3.1: Principais frações da matéria orgânica natural (MON) e os grupos químicos enquadrados nas categorias..... | 8 |
| Tabela 3.2: Classificação das substâncias húmicas de acordo com suas solubilidades em diferentes meios. | 11 |
| Tabela 3.3: Composição percentual média dos ácidos húmicos e fúlvicos, em massa. | 12 |
| Tabela 3.4: Propriedades dos ácidos húmicos e fúlvicos. | 12 |
| Tabela 3.5: Parâmetros e métodos para análise e caracterização de substâncias húmicas. | 16 |
| Tabela 3.6: Técnicas utilizadas e os parâmetros avaliados na pesquisa de LI et al. (2004) na determinação das características de amostras de ácidos húmicos extraídos de turfas. | 17 |
| Tabela 3.7: Distribuição fracionada, massas moleculares (Mk), composição elementar (%), proporção atômica e proporção de absorvância a 465 nm (E4) e a 665 nm (E6) de frações de ácidos húmicos. | 17 |
| Tabela 3.8: Conteúdos relativos de diferentes carbonos (alifáticos e aromáticos) de acordo com as frações de ácidos húmicos identificados a partir da técnica ¹³ C NMR. | 18 |
| Tabela 3.9: Porcentagem em peso de cinco frações de amostras de ácidos húmicos purificadas e não purificadas obtidas a partir do processo de fracionamento..... | 20 |
| Tabela 3.10: Características dos diferentes tipos de carbonos em ácidos húmicos determinados pela técnica ¹³ CNMR. | 21 |
| Tabela 3.11: Condições operacionais dos ensaios de “jar test”, em função do mecanismo de coagulação, dosagens e valores de pH estudados..... | 27 |
| Tabela 3.12: Dosagens e valores de pH otimizados em função dos maiores índices de remoção de ácidos húmicos para o mecanismo de adsorção-neutralização de cargas, de acordo com as características da água. | 28 |
| Tabela 3.13: Dosagens e valores de pH otimizados em função dos maiores índices de remoção de ácidos húmicos para o mecanismo de varredura, de acordo com as características iniciais da água. | 29 |
| Tabela 3.14: Parâmetros utilizados por RIBEIRO (1998) na pesquisa sobre a remoção de ácidos húmicos por coagulação-floculação. Primeira etapa: determinação da dosagem otimizada de sulfato de alumínio..... | 30 |

| | |
|--|----|
| Tabela 3.15: Parâmetros utilizados por RIBEIRO (1998) na pesquisa sobre a remoção de ácidos húmicos por coagulação-floculação. Segunda etapa: adição de carvão ativado em pó. | 31 |
| Tabela 3.16: Parâmetros utilizados por RIBEIRO (1998) na pesquisa sobre a remoção de ácidos húmicos por coagulação-floculação. Terceira etapa: oxidação com permanganato de potássio. | 31 |
| Tabela 3.17: Parâmetros utilizados nos ensaios de “jar test” % na etapa de oxidação com permanganato de potássio. | 32 |
| Tabela 3.18: Parâmetros físicos utilizados por STAHL (1996) para a etapa de verificação das condições otimizadas para os ensaios de “jar test” | 33 |
| Tabela 3.19: Características dos carvões ativados em pó utilizados nos ensaios realizados por STAHL (1996). | 34 |
| Tabela 3.20: Características do carvão CWZ 30 PAC utilizado nos ensaios de adsorção. | 35 |
| Tabela 3.21: Principais subprodutos da desinfecção e residuais dos desinfetantes..... | 42 |
| Tabela 3.22: Estudo da variação dos valores de pH em função da dosagem de cloro e produção de THM. | 44 |
| Tabela 3.23: Dosagens de cloro e valores de THM totais obtidos nos ensaios com 7 dias de tempo de contato e pH 7,0..... | 45 |
| Tabela 3.24: Variação da concentração de THM total, em função da cloração de águas de lagoas com diferentes características..... | 49 |
| Tabela 3.25: Características das águas das lagoas estudadas por BORGES (2002). | 50 |
| Tabela 3.26: Características da seção transversal e diâmetro molecular do clorofórmio (CHCl ₃), segundo diferentes autores..... | 55 |
| Tabela 3.27: Propriedades dos carvões ativados. | 56 |
| Tabela 3.28: Características dos carvões ativados comerciais e produzidos pela pesquisa de ABE et al. (2001), em função da quantidade de clorofórmio adsorvida. | 58 |
| Tabela 3.29: Resumo das principais características e constantes relacionadas à ensaios de adsorção de clorofórmio por carvão ativado. | 60 |
| Tabela 3.30: Potencial carcinogênico de uma substância química..... | 64 |
| Tabela 3.31: Classificação dos principais SPD no que se refere ao potencial carcinogênico..... | 64 |
| Tabela 3.32: Descrição sucinta dos principais métodos cromatográficos utilizados para a detecção de trihalometanos e suas principais características. | 66 |
| Tabela 3.33: Descrição das características principais do método THM Plus [®] da Hach para detecção de trihalometanos em amostras líquidas..... | 67 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 3.34: Principais interferentes e níveis máximos permitidos para os ensaios de detecção de trihalometanos por espectrofotometria, na metodologia desenvolvida e patenteada pela Hach..... | 69 |
| Tabela 4.1: Parâmetros e equipamentos utilizados na caracterização das amostras de água e outros procedimentos de pesquisa..... | 71 |
| Tabela 4.2: Equipamentos gerais..... | 71 |
| Tabela 4.3: Produtos químicos utilizados no desenvolvimento do trabalho..... | 74 |
| Tabela 4.4: Especificações técnicas do carvão ativado Bcarbon FM 125 da Bahia Carbon Agroindustrial Ltda..... | 75 |
| Tabela 4.5: Reagentes da Hach utilizados para as determinações das concentrações de cloro, ferro e manganês totais, brometos e trihalometanos por espectrofotometria..... | 76 |
| Tabela 4.6: Parâmetros e métodos utilizados para a caracterização e monitoramento da água bruta..... | 80 |
| Tabela 4.7: Reagentes com diferentes características, utilizados na realização de soluções padrões de clorofórmio..... | 80 |
| Tabela 4.8: Reagentes, fórmulas moleculares e marcas dos produtos químicos utilizados para as análises de cloro livre no frasco de hipoclorito de sódio..... | 85 |
| Tabela 4.9: Número de reatores e concentrações adotadas de cloro livre, ácidos húmicos e íon brometo para os ensaios de oxidação..... | 88 |
| Tabela 4.10: Dosagens de produtos químicos e valores de pH iniciais avaliados de acordo com o número dos ensaios para a primeira fase..... | 96 |
| Tabela 4.11: Parâmetros utilizados para os ensaios de “jar test” da primeira e segunda fase..... | 97 |
| Tabela 5.1: Parâmetros avaliados das amostras de água dos poços freáticos..... | 103 |
| Tabela 5.2: Resultados dos ensaios de monitoramento da qualidade da água bruta do poço freático do Ginásio Multidisciplinar da Unicamp..... | 105 |
| Tabela 5.3: Concentrações dos padrões de clorofórmio e valores detectados no espectrofotômetro DR 2500..... | 107 |
| Tabela 5.4: Determinação da concentração de cloro livre em três diferentes amostras de soluções de hipoclorito de sódio..... | 110 |
| Tabela 5.5: Determinação dos valores de absorvância de diferentes padrões de soluções de ácidos húmicos nos comprimentos de onda de 465 e 515 nm..... | 112 |
| Tabela 5.6: Resumo dos resultados obtidos na detecção de trihalometanos por espectrofotometria e cromatografia gasosa..... | 115 |
| Tabela 5.7: Medidas da formação de THM, pelo método espectrofotométrico, em função da relação cloro/ácidos húmicos..... | 117 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 5.8: Medidas da formação de THM pelo método cromatográfico, em função da relação cloro/ácidos húmicos..... | 117 |
| Tabela 5.9: Formação de trihalometanos totais em função da variação da concentração de ácidos húmicos preparadas em soluções com água Milli- Q® | 119 |
| Tabela 5.10: Principais parâmetros avaliados no trabalho de BORGES (2002) e na presente pesquisa, no que se refere ao estudo da formação de trihalometanos em função da relação Cl/AH..... | 120 |
| Tabela 5.11: Formação de THM para os tempos de oxidação de 1, 12 e 24 horas e diferentes dosagens de ácidos húmicos, quando aplicado 10,0 mg/L de cloro livre, sem a presença do íon brometo..... | 122 |
| Tabela 5.12: Concentrações de trihalometanos totais formados em função da variação da dosagem do íon brometo..... | 124 |
| Tabela 5.13: Valores de concentrações das espécies clorofórmio, diclorobromometano, dibromoclorometano e bromofórmio nas análises de THM por cromatografia gasosa para o estudo da variação da dosagem de cloro, sem a presença do íon brometo. | 126 |
| Tabela 5.14: Valores de concentrações das espécies clorofórmio, diclorobromometano, dibromoclorometano e bromofórmio nas análises de THM por cromatografia gasosa para a etapa de estudo da variação da dosagem de ácidos húmicos, sem adição do íon brometo..... | 128 |
| Tabela 5.15: Valores de concentrações das espécies clorofórmio, diclorobromometano, dibromoclorometano e bromofórmio nas análises de THM por cromatografia gasosa para a etapa de estudo da variação da dosagem do íon brometo..... | 129 |
| Tabela 5.16: Porcentagens da concentração total de trihalometanos, segundo as espécies estudadas, em função do tempo de contato e da dosagem do íon brometo..... | 131 |
| Tabela 5.17: Porcentagens médias de ocorrência das espécies clorofórmio, diclorobromometano, dibromoclorometano e bromofórmio de acordo com o tipo de estudo..... | 132 |
| Tabela 5.18: Formação de trihalometanos em função da variação do íon brometo para uma relação cloro/ácido húmico de 1/1 e tempo de contato de 7 dias..... | 134 |
| Tabela 5.19: Concentração de cloro residual das amostras, em função do tempo de contato, da concentração de ácidos húmicos e dosagem do íon brometo. | 137 |
| Tabela 5.20: Consumo de cloro em função da produção de THM, medidos por espectrofotometria. | 138 |
| Tabela 5.21: Resultados das análises de THM totais por espectrofotometria e cromatografia gasosa para as amostras oxidadas com cloro livre, na etapa de oxidação. | 139 |
| Tabela 5.22: Dosagens de produtos químicos e valores de pH iniciais avaliados de acordo com o número dos ensaios para a primeira fase. | 145 |
| Tabela 5.23: Resultados obtidos nos ensaios de “jar test” (primeira fase) para otimização dos procedimentos de tratamento..... | 148 |
| Tabela 5.24: Resultados obtidos no ensaio de “jar test” nº 27, denominado branco, da primeira fase, para otimização dos procedimentos de tratamento..... | 154 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 5.25: Remoções percentuais médias, de cor aparente e turbidez, em função de cada dosagem de carvão ativado em pó e sulfato de alumínio. | 157 |
| Tabela 5.26: Dosagens de sulfato de alumínio e valores de pH iniciais e de coagulação, em função de cada dosagem de carvão ativado em pó adotados para a segunda fase..... | 160 |
| Tabela 5.27: Resultados obtidos nos ensaios 28 e 29 no que se refere à valores de cor aparente e turbidez, iniciais e finais, e porcentagens de remoção..... | 165 |
| Tabela 5.28: Trihalometanos totais iniciais medidos por espectrofotometria para o reator nº 8 na etapa de oxidação e por espectrofotometria e cromatografia gasosa na etapa de tratamento por ensaios de “jar test”..... | 167 |
| Tabela 5.29: Resultados dos experimentos de adsorção, seguido dos processos de coagulação, floculação, sedimentação e filtração para remoção de trihalometanos e cloro residual no ensaio 28, com tempo de contato entre o CAP e amostra igual a 60 minutos..... | 169 |
| Tabela 5.30: Resultados dos experimentos de adsorção, seguido dos processos de coagulação, floculação, sedimentação e filtração para remoção de trihalometanos e cloro residual no ensaio 29, com tempo de contato entre o CAP e amostra igual a 120 minutos..... | 169 |
| Tabela 5.31: Especificação dos compostos clorofórmio, diclorobromometano, dibromoclorometano e bromofórmio, para os ensaios 28 e 29..... | 176 |
| Tabela 5.32: Tipos de carvões ativados comerciais e produzidos em laboratório e quantidades de clorofórmio adsorvida, em mg/g. | 179 |
| Tabela 5.33: Valores de taxas de adsorção de THM em função da quantidade de carvão ativado em pó (mg/g) para os ensaios com 60 e 120 minutos de tempo de contato. | 180 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 3.1: Mecanismos de formação das substâncias húmicas..... | 7 |
| Figura 3.2: Histograma médio dos componentes do carbono orgânico dissolvido para um manancial superficial com COD igual a 5,0 mg/L..... | 10 |
| Figura 3.3: Estrutura hipotética de substâncias húmicas aquáticas. (a) GAMBLE e SCHNITZER (1974) e (b) STEINBERG e MUENSTER (1985), citados por REBHUN e LURIE (1993). | 13 |
| Figura 3.4: Espectro de absorção de uma amostra típica de ácido húmico de origem aquática..... | 14 |
| Figura 3.5: Fluxograma esquemático demonstrando a metodologia para extração de ácidos húmicos, fúlvicos e humina de solos. | 15 |
| Figura 3.6: Distribuição de tamanhos de partículas na água. | 22 |
| Figura 3.7: Modelo representativo para o efeito da variação dos valores de pH com a adição de coagulante em águas com alta e baixa alcalinidade (100 e 10 mg/L de CaCO ₃)..... | 24 |
| Figura 3.8: Gráfico tridimensional (A) e unidimensional (B) do efeito da dosagem de coagulante e dos valores de pH de coagulação em função da turbidez remanescente do sobrenadante. | 26 |
| Figura 3.9: Turbidez remanescente em função do gradiente de velocidade para diferentes tempos de floculação, água com elevada turbidez..... | 26 |
| Figura 3.10: Efeito da dosagem de policloreto de alumínio no percentual de remoção de orgânicos durante a coagulação precedida de adsorção em CAP, pH 7,0. | 36 |
| Figura 3.11: Efeito da dosagem de policloreto de alumínio no percentual de remoção de orgânicos durante a aplicação simultânea de coagulante e CAP, pH 7,0. | 37 |
| Figura 3.12: Efeito da dosagem de policloreto de alumínio no percentual de remoção de orgânicos sem a presença de CAP, pH 7,0..... | 38 |
| Figura 3.13: Fluxograma de um esquema com opções estratégicas para a redução da formação de subprodutos da oxidação. | 43 |
| Figura 3.14: Efeito do tempo de contato na formação de THM totais. | 46 |
| Figura 3.15: Efeito dos valores de pH na formação de THM totais..... | 46 |

| | |
|--|-----|
| Figura 3.16: Efeito da variação da temperatura na formação de THM totais. | 47 |
| Figura 3.17: Efeito da variação da dosagem de cloro na formação de THM totais. | 51 |
| Figura 3.18: Fotografia de uma microscopia de varredura da superfície de uma amostra de carvão ativado em pó. | 52 |
| Figura 3.19: Representação gráfica das equações de Freundlich (a) e Langmuir (b). | 54 |
| Figura 3.20: Curvas de adsorção dos compostos investigados utilizando o carvão ativado DTO. | 57 |
| Figura 3.21: Curva de adsorção de clorofórmio a 25 °C com carvões ativados comerciais (A, B e C) e preparados em laboratório (D e E). | 58 |
| Figura 3.22: Avaliação dos riscos de desenvolvimento de câncer em homens, na ingestão de água potável em Ankara, Turquia. | 63 |
| Figura 3.23: Avaliação dos riscos de desenvolvimento de câncer em mulheres, na ingestão de água potável em Ankara, Turquia. | 63 |
| Figura 4.1: Foto do equipamento de “jar test”, colorímetro e turbidímetro Hach utilizados na pesquisa. | 73 |
| Figura 4.2: Espectrofotômetro DR 2500 da Hach e pHmetro de bancada Marte. | 73 |
| Figura 4.3: Fluxograma seqüencial dos procedimentos da pesquisa. | 77 |
| Figura 4.4: Fotografia ilustrando o sistema para aquecimento de água e da cubeta denominada como amostra. | 82 |
| Figura 4.5: Cubetas denominadas amostra e branco, após os procedimentos de mistura de reagentes, aguardando o desenvolvimento de cor de 15 minutos. | 83 |
| Figura 4.6: Procedimentos ilustrando a análise de THM por espectrofotometria. | 84 |
| Figura 4.7: Foto ilustrando os frascos (“vials”) de 40 mL para coleta de amostras nas análises cromatográficas. | 90 |
| Figura 4.8: Foto da bombona plástica de 50 litros utilizada para coleta de água no poço e como reator de oxidação na etapa 3 da pesquisa. | 92 |
| Figura 4.9: Fluxograma dos procedimentos adotados na primeira fase. | 93 |
| Figura 4.10: Foto registrando o momento quando era efetuada a adição de hipoclorito de sódio à mistura de água do poço e ácidos húmicos. | 94 |
| Figura 4.11: Curvas de variação do gradiente de velocidade em função da rotação do agitador. | 98 |
| Figura 4.12: Frascos de vidro Erlenmayer para coleta de amostras filtradas para análise de trihalometanos. | 100 |
| Figura 4.13: Fluxograma dos procedimentos adotados na segunda fase. | 101 |

| | |
|--|-----|
| Figura 5.1: Gráfico com a curva de variação das concentrações dos padrões de clorofórmio em função das concentrações medidas utilizando o método espectrofotométrico. | 108 |
| Figura 5.2: Curvas de variação da concentração de ácidos húmicos e absorbância para diferentes comprimentos de onda..... | 113 |
| Figura 5.3: Estudo de formação de THM, medidos por espectrofotometria, em função da variação da dosagem de cloro e do tempo de contato..... | 115 |
| Figura 5.4: Histogramas da produção de THM, medidos por espectrofotometria e cromatografia, em função da relação cloro/AH para os tempos de contato de 1, 12 e 24 horas. | 118 |
| Figura 5.5: Variação da produção de THM totais em função da relação cloro-ácidos húmicos..... | 120 |
| Figura 5.6: Variação da concentração de trihalometanos, medidos por espectrofotometria, em função da dosagem de ácidos húmicos e do tempo de contato com o cloro. | 122 |
| Figura 5.7: Foto dos reatores 7, 8 e 9 utilizados para as reações de oxidação com 10,0 mg/L de cloro e concentrações de ácidos húmicos respectivamente iguais a 2,5; 5,0 e 10,0 mg/L. | 123 |
| Figura 5.8: Variação da concentração de trihalometanos, medidos por espectrofotometria, em função da dosagem do íon brometo e do tempo de contato. | 125 |
| Figura 5.9: Cromatograma do reator 2 (dosagem de cloro = 5,3 mg/L; ácidos húmicos = 1,0 mg/L; sem a presença do íon brometo), para o tempo de contato de 24 horas..... | 127 |
| Figura 5.10: Cromatograma do reator 11 (dosagem de cloro = 10,0 mg/L; ácidos húmicos = 2,5 mg/L; íon brometo = 1,0 mg/L), para o tempo de contato de 24 horas..... | 130 |
| Figura 5.11: Variação da porcentagem da concentração total de THM em função da dosagem do íon brometo para os diferentes tempos de contato..... | 131 |
| Figura 5.12: Porcentagens médias de ocorrência das espécies clorofórmio, diclorobrometano, dibromoclorometano e bromofórmio de acordo com o tipo de estudo..... | 133 |
| Figura 5.13: Formação de trihalometanos, medidos por cromatografia gasosa, em função da relação brometos/cloro para os tempos de contato de 12 horas (reatores 7, 10 e 12). | 135 |
| Figura 5.14: Formação de trihalometanos, medidos por cromatografia gasosa, em função da relação brometos/cloro para os tempos de contato de 24 horas (reatores 7, 11 e 12). | 136 |
| Figura 5.15: Resultados da regressão linear para os dados de detecção de trihalometanos totais ($\mu\text{g/L}$) obtidos por cromatografia gasosa e espectrofotometria, na etapa de oxidação. | 140 |
| Figura 5.16: Fotografia do ensaio de “jar test” n° 27, denominado branco, com diferentes tonalidades, para variações nas dosagens de CAP iguais a 10, 20, 30, 50, 100 e 150 mg/L, da esquerda para a direita. | 157 |
| Figura 5.17: Gráficos das variações das porcentagens médias de remoção de cor aparente em função da dosagem de CAP para cada dosagem de coagulante (ensaios 1 a 26), comparativamente com o ensaio 27, denominado branco. | 158 |

| | |
|--|-----|
| Figura 5.18: Gráficos das variações das porcentagens médias de remoção de turbidez em função da dosagem de CAP para cada dosagem de coagulante (ensaios 1 a 26), comparativamente com o ensaio 27, denominado branco. | 159 |
| Figura 5.19: Fotografias da indicação do fenômeno de sedimentação de carvão ativado em pó para o ensaio nº 20, realizado na primeira fase. | 162 |
| Figura 5.20: Jarros preenchidos com a amostra no momento do acerto dos valores de pH e após a adição de CAP, respectivamente..... | 164 |
| Figura 5.21: Gráfico da variação dos valores de cor aparente iniciais e finais, em função da dosagem de CAP para os ensaios 28 e 29, segunda etapa..... | 166 |
| Figura 5.22: Gráfico da variação dos valores de turbidez iniciais e finais, em função da dosagem de CAP para os ensaios 28 e 29, segunda etapa..... | 167 |
| Figura 5.23: Variação do THM residual, medido por espectrofotometria em função da dosagem de CAP para os tempos de contato de 60 (ensaio 28) e 120 minutos (ensaio 29)..... | 171 |
| Figura 5.24: Cloro residual em função da dosagem de CAP para os tempos de contato de 60 e 120 minutos. | 172 |
| Figura 5.25: Porcentagens de remoção de THM, medidos por espectrofotometria, e cloro, em função da dosagem de CAP para os tempos de contato de 60 e 120 minutos..... | 173 |
| Figura 5.26: THM residual para as amostras dos ensaios 28 e 29, medidos por cromatografia gasosa em função da dosagem de CAP para os tempos de contato de 60 e 120 minutos..... | 175 |
| Figura 5.27: Concentrações de THM totais por cromatografia e espectrofotometria, nas etapas de oxidação e tratamento. | 178 |
| Figura 5.28: Fotografia ilustrando os detalhes dos jarros 1, 2 (a) e 5 e 6 (b), do ensaio de tratamento nº 28, após 3 horas de tempo de sedimentação..... | 181 |

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

a: constante da equação de Langmuir;

AH: ácidos húmicos;

AHS: fração hidrofóbica das substâncias húmicas;

b: constante da equação de Langmuir;

C: concentração do soluto remanescente após a adsorção ter sido completada;

CAG: carvão ativado granular;

CAP: carvão ativado em pó;

CAPES: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior;

CG: cromatografia gasosa;

¹³CNMR: espectrometria de ressonância magnética nuclear do estado sólido do carbono 13;

COD: carbono orgânico dissolvido;

COT: carbono orgânico total;

DBP: do inglês Disinfection by-products ou SPD;

DCE: detector de captura de elétrons;

EESC/USP: Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo;

EM: espectrometria de massas;

EPA: Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental – Estados Unidos);

FAPESP: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo;

FEC: Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da UNICAMP;

G: gradiente de velocidade;

HAA: ácidos haloacéticos;

HAN: haloacetoneitrilas;

Hif: fração hidrofílica das substâncias húmicas;

HK: haloacetonas;

HPSEC: cromatografia de alta performance de exclusão de tamanho;

IB: Instituto de Biologia da UNICAMP;

IHSS: Sociedade Internacional de Substância Húmicas;

IMEEC: Instituto de Matemática, Estatística e Computação Científica da Unicamp;

k: constante da equação de Freundlich;

LABSAN: Laboratório de Saneamento – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo - Unicamp;

LABPRO: Laboratório de Protótipos Aplicados ao Tratamento de Águas e Efluentes – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo - Unicamp;

m: massa de adsorvente na isoterma de carvão ativado;

Mk: massa molecular;

MIMS: espectrometria de massas por introdução via membrana;

MM: massa molar;

MOD: matéria orgânica dissolvida;

MON: matéria orgânica natural;

n: constante da equação de Freundlich;

N: rotação do equipamento de “jar test”, em rpm;

pH: potencial hidrogeniônico;

POA: processos oxidativos avançados;

ppb: partes por bilhão;

SABESP: Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo;

SANASA: Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento S/A – Campinas/SP;

SJWD: Estação de Tratamento de Água Startex-Sackson-Wellford-Duncan, Estados Unidos;

SM: Standard Methods;

SPD: subprodutos da desinfecção;

SUVA: absorvância específica a ultravioleta (specific ultraviolet absorbance,) definida como a absorvância da amostra a 254 nm dividida pela COD;

USNCI: Instituto Nacional do Câncer dos Estados Unidos;

UNICAMP: Universidade Estadual de Campinas;

UV: ultravioleta;

UV – 254 nm: absorvância à radiação ultravioleta no comprimento de onda de 254 nm;

UV-vis: ultravioleta visível;

THM: trihalometanos (mantida a nomenclatura americana);

TTHM: trihalometanos totais;

TOX: halogênios orgânicos totais;

x: quantidade de soluto adsorvido na isoterma de carvão ativado.

RESUMO

Marmo, Carlos Renato. Formação e remoção de trihalometanos em águas de abastecimento tratadas, na pré-oxidação, com cloro. Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 226 páginas. Dissertação de Mestrado.

A presente pesquisa avaliou, em escala de laboratório, a formação de trihalometanos (THM) produzidos em reações de oxidação, com cloro livre, de amostras de água contendo ácidos húmicos, sob diferentes concentrações e tempos de contato. O estudo também abrangeu a presença do íon brometo, como forma de se avaliar, qualitativa e quantitativamente, as diferentes espécies de THM produzidas. A detecção dos trihalometanos formados foi realizada, comparativamente, através de duas técnicas analíticas. A cromatografia gasosa, indicada para a análise de tais moléculas, permitiu a quantificação dos compostos clorofórmio, diclorobromometano, dibromoclorometano e bromofórmio. A espectrofotometria foi avaliada como metodologia alternativa à primeira, permitindo a expressão dos resultados apenas em THM totais. Foram realizados ensaios de remoção de THM por adsorção em diferentes concentrações de carvão ativado em pó (CAP), seguido de processos de coagulação com sulfato de alumínio, floculação, sedimentação e filtração, em reatores estáticos. Os resultados obtidos indicaram que a formação de THM é diretamente proporcional às concentrações de cloro, ácidos húmicos, íon brometo e ao tempo de contato das reações. Os procedimentos de adsorção em CAP, seguido de processos convencionais de tratamento de água, demonstraram remoções de THM das amostras da ordem de até 89%. O aumento da concentração de CAP de 10 para 150 mg/L, e do tempo de contato de adsorção de 60 para 120 minutos, contribuiu para os melhores desempenhos nos experimentos realizados. As técnicas de detecção de THM por cromatografia gasosa e por espectrofotometria apresentaram resultados diferentes nas condições destes ensaios.

Palavras chaves:

Tratamento de água, processos oxidativos, substâncias húmicas, THM, trihalometanos, cloração, carvão ativado em pó.

ABSTRACT

Marmo, Carlos Renato. Trihalomethane formation and remotion in pre-oxidation water treatment processes using chlorine. Campinas, College of Civil Engineering, Architecture and Urbanism, State University of Campinas, 2005. 226 pages. Master in Science Dissertation.

The present research evaluated, in laboratory scale, the formation of trihalomethanes (THM) produced in oxidation reactions, with free chlorine, of water samples with humic acids, in different concentrations and reaction time. This research also studied the presence of the bromide ion, to evaluate, qualitatively and quantitatively, the different species of THM produced. Trihalomethanes detection was comparatively investigated through two analytical techniques. The gaseous chromatography, indicated for the analysis of such molecules, resulted in the quantification of chloroform, dichlorobromomethane, dibromochloromethane and bromoform. The spectrophotometric technique was evaluated as an alternative methodology to the first one, allowing the expression of the results only in total THM. Static reactors were used to carry out assays of THM removal by adsorption in different concentrations of powdered activated carbon (PAC), followed by coagulation processes with aluminium sulphate, flocculation, sedimentation and filtration. The results indicated that THM formation is directly proportional to the concentrations of chlorine, humic acids, bromide ion and reaction time. The procedure of PAC adsorption, followed by conventional processes of water treatment were effective, showing THM removal from the samples of up to 89%. The increase in PAC concentration from 10 to 150 mg/L, and adsorption reaction time from 60 to 120 minutes, resulted in the best performances. The methodologies for THM based on gaseous chromatography and espectrophotometric presented different results in the laboratory conditions of these assays.

Keywords:

Water treatment process, oxidation processes, humic substances, THM, trihalomethanes, chlorination, powdered activated carbon.

1 INTRODUÇÃO

As pesquisas científicas demonstram que a água é um dos mais importantes recursos naturais do mundo, sendo que, sem ela, a vida não existe. Historicamente quando o homem deixou de ser nômade, as comunidades se desenvolveram às margens dos rios, onde fixavam suas residências e utilizavam os mananciais para o abastecimento e posterior e inadequadamente, disposição de resíduos. Com o crescimento das cidades, a urbanização fez com que os mananciais, anteriormente utilizados com certa segurança para o abastecimento público, tornassem ambientes para o lançamento de dejetos originários dos processos domésticos e industriais. Em 1854, um surto de cólera em Londres, causou a morte de 10.000 pessoas, relacionando positivamente as doenças entéricas de origem bacteriológica com o consumo de água contaminada com esgotos (BATES, 2000).

As reações de oxidação e desinfecção têm apresentado, recentemente, aspectos negativos, principalmente no que se refere à produção de compostos e subprodutos indesejáveis, provenientes das reações entre a matéria orgânica natural oxidada (substâncias húmicas) e os produtos químicos utilizados. Em 1974, pesquisadores holandeses e americanos (ROOK, 1974 e BELLAR et al., 1974) foram os pioneiros a detectar a presença de subprodutos halogenados após processos de desinfecção final de águas para abastecimento público. Resultados de recentes estudos corroboram com estes pesquisadores, indicando que o uso do cloro como oxidante promove a formação de subprodutos da desinfecção (SPD). As principais classes desses compostos são representadas pelos trihalometanos (THM), ácidos haloacéticos (HAA), haloacetnitrilas (HAN), entre outros (SERODES et al., 2003; YOON et al., 2003; WHITE et al., 2003; KIM et al., 2002).

Em 1976, conforme GARCIA-VILLANOVA et al. (1997), o Instituto Nacional do Câncer dos Estados Unidos (USNCI) publicou um relatório relacionando o consumo de clorofórmio ao desenvolvimento de câncer em ratos, com base em experimentos realizados em laboratório. KOMULAINEN (2004) e LEE, S. et al. (2004), estudaram e concluíram que os SPD apresentam riscos potenciais de causar câncer, e que pesquisas em torno das concentrações destes produtos e tempos de exposição aos mesmos são necessárias para a devida proteção da população consumidora de águas para abastecimento público, que contenham tais compostos.

A legislação brasileira, através do contido na portaria nº 518, de 25 de março de 2004, em vigência, pouco comenta ou recomenda sobre os subprodutos da oxidação/desinfecção, limitando-se a fixar em 100 µg/L (100 ppb) para trihalometanos totais (TTHMs) como um valor máximo permissível para águas tratadas e distribuídas em redes públicas de abastecimento (BRASIL, 2004).

Em função da literatura científica a respeito dos SPD, torna-se extremamente importante o desenvolvimento de estudos visando identificar, qualificar e quantificar subprodutos resultantes da oxidação de substâncias húmicas, especialmente quando se usa o cloro, haja visto que este é utilizado prioritariamente nas estações de tratamento de água como oxidante/desinfetante. Seu uso na pré, inter e pós cloração indica que, sob determinadas condições, o potencial para formação de SPD é preocupante, estando constantemente acima dos limites estabelecidos pelas normas internacionais.

O presente estudo procurou identificar a formação de trihalometanos totais, gerados a partir das reações do cloro com ácidos húmicos, variando-se as dosagens do oxidante, as concentrações do precursor orgânico e do íon brometo. A quantificação de THM foi realizada pelas técnicas de cromatografia gasosa e de espectrofotometria, permitindo uma comparação entre os métodos na detecção de tais compostos. Os processos cromatográficos permitiram a especificação dos THM formados, indicando quais as proporções de clorofórmio, diclorobromometano, dibromoclorometano e bromofórmio, em função da presença do íon brometo.

A remoção dos trihalometanos formados foi pesquisada pela realização de ensaios de adsorção em carvão ativado em pó, seguidos de processos físico-químicos de coagulação, floculação, sedimentação e filtração, utilizando reatores estáticos. Os ensaios permitiram inferir a respeito das concentrações adequadas do adsorvente, dosagens de coagulante e valores de pH de coagulação, assim como foram monitorados os parâmetros físico-químicos (cor aparente, turbidez e cloro residual) de controle da qualidade da água, após o tratamento.

2 OBJETIVOS

Identificar a formação de trihalometanos totais presentes na água, gerados a partir da oxidação de substâncias húmicas pelo cloro livre, como agente pré-oxidante, assim como a remoção dos subprodutos pela aplicação de carvão ativado em pó (CAP) seguido de processos físico-químicos de coagulação, floculação, sedimentação e filtração, usualmente empregados no tratamento de águas de abastecimento.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

3.1.1 Considerações gerais

A gênese das substâncias húmicas, ou humificação, é parte integrante do ciclo do carbono, na qual formas orgânicas desses elementos se acumulam e se estabilizam no solo (CARDOSO et al., 1992). A matéria orgânica natural é encontrada em fontes de águas subterrâneas e superficiais e consiste de substâncias húmicas, aminoácidos, açúcares, ácidos alifáticos, ácidos aromáticos e um grande número de outras moléculas orgânicas (THURMAN, 1985).

Os compostos orgânicos presentes na composição do solo podem ser classificados como substâncias húmicas e não húmicas. As substâncias não húmicas consistem de carboidratos, proteínas, peptídeos, aminoácidos e gorduras. Tais compostos são facilmente degradados por microrganismos presentes no solo (SPARKS, 1995).

Substâncias húmicas aquáticas podem ser definidas como compostos coloridos e polieletrólíticos, constituídos por ácidos orgânicos isolados da água por resinas adsorventes do tipo XAD, resinas de troca iônica com base fraca ou por procedimentos semelhantes. A maioria dos grupos funcionais inclui os ácidos carboxílicos, hidroxílicos fenólicos e outros grupos hidroxílicos (THURMAN, 1985).

GAFFNEY et al. (1996) comentam que as substâncias húmicas ocorrem em praticamente todos os tipos de solos, de águas e sedimentos da ecosfera. São provenientes da

decomposição de plantas e tecidos animais. Seu tamanho, massa molecular, composição elementar, estrutura química, número e posição dos grupos funcionais dependem da origem e da idade do material.

Existem, segundo CARDOSO et al. (1992), pelo menos quatro destacados processos, esquematizados na figura 3.1, de formação de substâncias húmicas durante a decomposição de resíduos orgânicos presentes no solo. O principal deles é a oxidação de substratos hidrolisados monoméricos para conduzir a polímeros macromoleculares de cor mais ou menos escura. Os primeiros estudos consideravam que o húmus era formado diretamente de produtos da degradação microbiana incompleta da lignina. A teoria mais antiga de formação do húmus é representada pelo processo nº 1, onde os açúcares e os aminoácidos, formados durante o metabolismo microbiano, continuam as reações de polimerização não enzimática para formar polímeros nitrogenados semelhantes ao húmus. No processo nº 3, os aldeídos e ácidos fenólicos, liberados pela lignina durante as reações com microrganismos, convergem enzimaticamente para quinonas, as quais se polimerizam na presença de compostos nitrogenados para formar macromoléculas parecidas com o húmus. O processo nº 2 é similar com o nº 3, exceto que os polifenóis são sintetizados por microrganismos a partir de fontes de carbono não lignínicas, como a celulose. Os polifenóis são então enzimaticamente oxidados a quinonas e convertidos em substâncias húmicas. As modificações na estrutura química da lignina, que perde grupos metoxil (CH_3O) com geração de hidroxifenóis e as reações de oxidação de cadeias alifáticas para formar grupos COOH são indicadas no processo nº 4. Deve ser destacado que os quatro processos podem acontecer simultaneamente no solo, porém, não com a mesma extensão ou na mesma ordem de importância.

Outra classificação frequentemente encontrada na literatura sobre os compostos orgânicos naturais na água refere-se às substâncias hidrofílicas e hidrofóbicas. A tabela 3.1 indica as principais frações orgânicas e os seus respectivos grupos químicos.

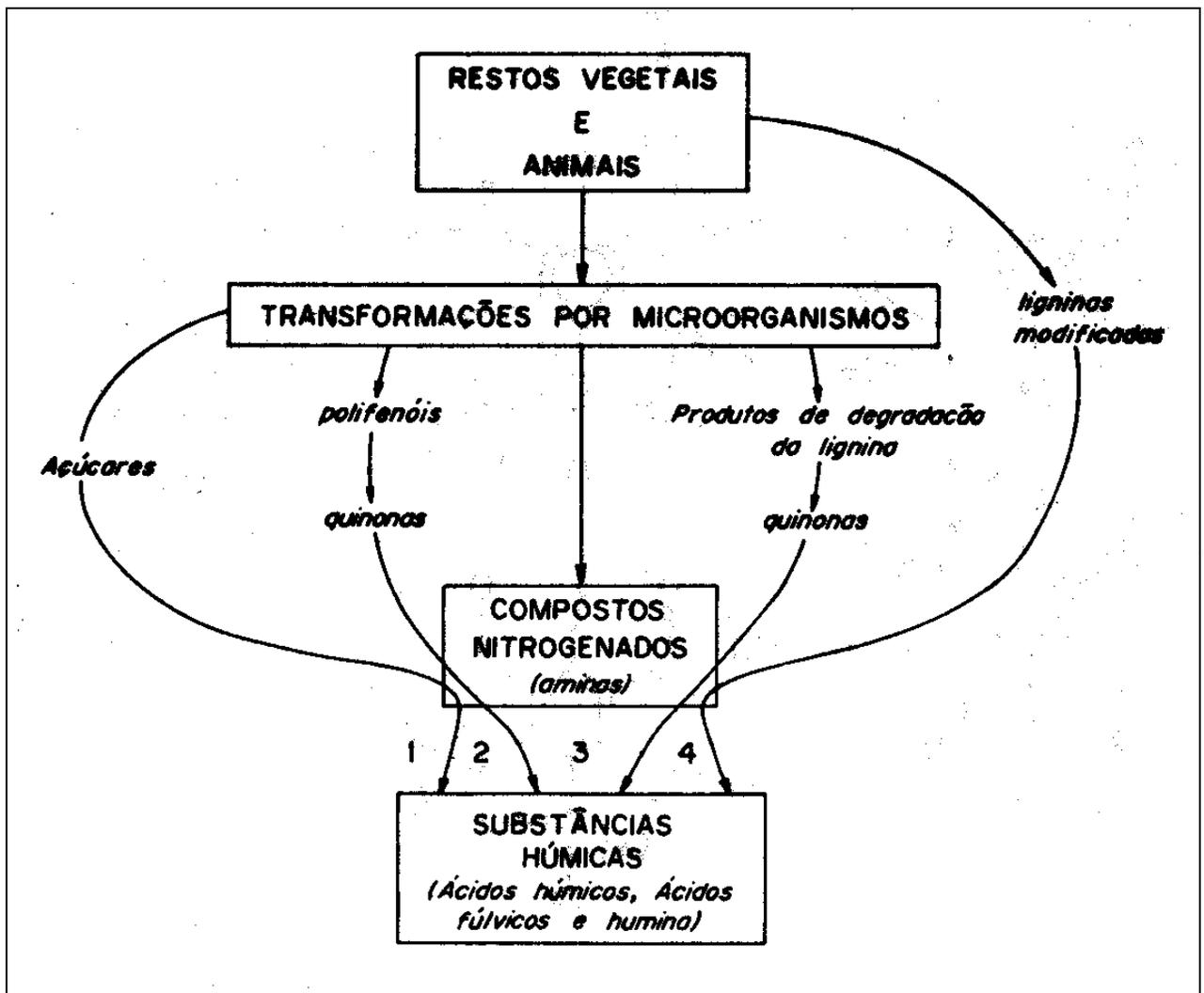


Figura 3.1: Mecanismos de formação das substâncias húmicas.
 Fonte: CARDOSO et al. (1992).

Tabela 3.1: Principais frações da matéria orgânica natural (MON) e os grupos químicos enquadrados nas categorias.

| Fração | Grupos químicos |
|---------------------------------|---|
| <i>Substâncias Hidrofóbicas</i> | |
| Ácidos fortes | Ácidos húmicos e fúlvicos, ácidos mono e dicarboxílicos, ácidos aromáticos. |
| Ácidos fracos | Fenóis, taninos, ácidos mono e dicarboxílicos com massa molecular inferior aos ácidos fortes. |
| Bases | Proteínas, amino aromáticos. |
| Neutros | Hidrocarbonos, aldeídos, metil acetonas, éteres, furanos. |
| <i>Substâncias Hidrofílicas</i> | |
| Ácidos | Açúcares, sulfônicos, ácidos mono e dicarboxílicos com massa molecular inferior aos ácidos fracos hidrofóbicos. |
| Bases | Aminoácidos, purinas, pirimidinas. |
| Neutros | Polissacarídeos, alquil álcoois, aldeídos e acetonas. |

Fonte: Adaptado de EDZWALD (1993).

3.1.2 Propriedades dos compostos orgânicos naturais

De acordo com SPARKS (1995), as substâncias húmicas são formadas por uma variedade de moléculas orgânicas de alta massa molecular (> 500 Da), com cores variando de marrom a preto. O termo, segundo o autor, é usado de forma genérica para descrever os materiais orgânicos coloridos do solo ou suas frações, obtidas com base em suas características de solubilidade. As substâncias húmicas podem ser divididas em ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e huminas.

A caracterização das frações húmicas dos solos tem grande utilidade na interpretação das transformações químicas das substâncias orgânicas naturais do meio ambiente. As relações entre as composições de carbono, nitrogênio e fósforo, nos ácidos húmicos e fúlvicos, são utilizadas para inferir sobre a origem, assim como as reações dos nutrientes, em solos de diferentes profundidades e zonas (CARTER, 1993).

REBHUN e LURIE (1993) explicam que, durante a década de 50, as substâncias húmicas aquáticas eram chamadas de ácidos amarelos. Segundo esses autores, em águas doces superficiais os compostos húmicos representam cerca de 40 a 60% do carbono orgânico dissolvido (COD), nelas presentes. O carbono orgânico dissolvido é o carbono orgânico presente em uma solução, que passa em um filtro de prata ou fibra de vidro com poros de 0,45 μm , sendo determinado por oxidação a dióxido de carbono (CO_2) (AWWA, 1998; THURMAN, 1985).

Segundo THURMAN (1985), a concentração de carbono orgânico dissolvido presente em águas subterrâneas pode variar de um valor mínimo e máximo, respectivamente iguais a 0,2 a 15,0 mg/L, com valores médios da ordem de 0,7 mg/L. A maioria dos mananciais confinados possui concentrações de COD inferiores a 2,0 mg/L. Tais concentrações são reduzidas devido a diversos fatores tais como o tempo de residência no confinamento, que pode ser de centenas a milhares de anos e possíveis fenômenos de adsorção do carbono orgânico pelos materiais que compõem a superfície dos grãos do aquífero.

SINGER (1999a) comenta que, de todos os constituintes da matéria orgânica natural, as substâncias húmicas representam cerca de 35 a 57% do COD das águas superficiais. O histograma apresentado por THURMAN (1985) na figura 3.2 aponta que 50 % do COD em águas naturais é composto de ácidos fúlvicos e húmicos, 30% de ácidos hidrofílicos, enquanto que os carboidratos, os ácidos carboxílicos e os aminoácidos representam respectivamente 10, 7 e 3%. SPARKS (1995) indica que a presença de substâncias húmicas na matéria orgânica natural que compõe um solo, dependendo das origens do mesmo, pode variar de 33 a 75 % do total da mesma. Segundo GAFFNEY et al. (1996), o conteúdo de substâncias húmicas dos solos varia de 0 a 10 %. Em águas superficiais, as concentrações dessas substâncias, expressas em carbono orgânico dissolvido, variam de 0,1 a 50,0 mg/L.

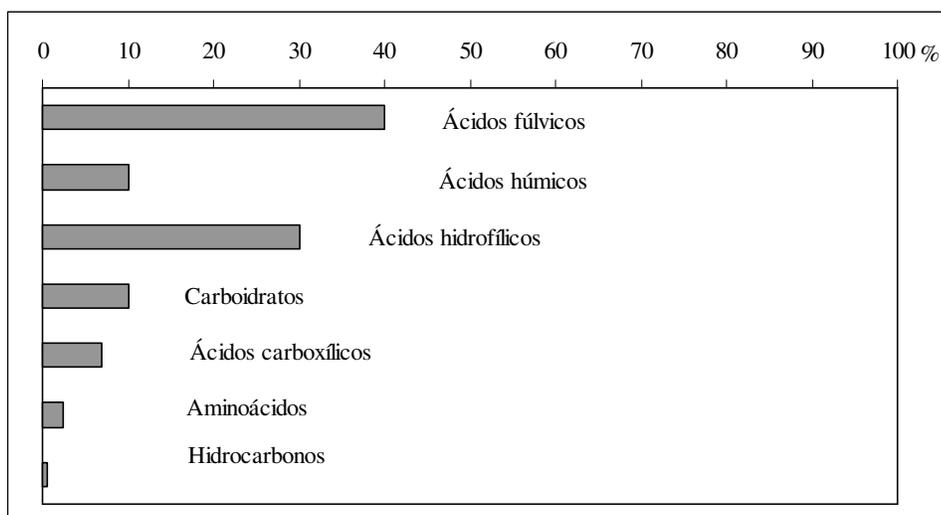


Figura 3.2: Histograma médio dos componentes do carbono orgânico dissolvido para um manancial superficial com COD igual a 5,0 mg/L.
 Fonte: Adaptado de THURMAN (1985).

O carbono orgânico total (COT) é um indicativo da concentração de substâncias húmicas nas águas e tem sido amplamente utilizado, porém ele não define a natureza das ligações do carbono no meio. A presença de duplas ligações na molécula de ácido húmico propicia a absorção de energia na faixa do ultravioleta - UV a 254 nm. O fator SUVA (specific ultraviolet absorbance) é um parâmetro operacional que indica a natureza da composição da matéria orgânica de origem natural. Este é definido como a absorbância da amostra submetida a uma fonte de comprimento de onda igual a 254 nm dividida pela concentração de carbono orgânico dissolvido (COD). Este fator é um indicador que sinaliza sobre a origem da matéria orgânica, bem como correlaciona a concentração de carbono aromático na molécula de ácido húmico (EDZWALD e TOBIASON, 1999; SINGER, 1999b; EDZWALD, 1993).

As substâncias húmicas são classificadas de acordo com a sua solubilidade em diferentes solventes. Os dados presentes na tabela 3.2 indicam as condições em que ocorrem a solubilização das frações húmicas, fúlvicas, himatomelânicas e huminas.

Tabela 3.2: Classificação das substâncias húmicas de acordo com suas solubilidades em diferentes meios.

| Fração | Característica |
|--------------------|---|
| Ácido Húmico | Fração solúvel em NaOH e insolúvel em álcool e ácidos minerais |
| Ácido Fúlvico | Fração solúvel em NaOH e ácidos minerais e insolúvel em álcool |
| Ác. Himatomelânico | Fração solúvel em NaOH e álcool e insolúvel em ácidos minerais |
| Humina | Resíduo da separação dos compostos anterior, insolúvel em NaOH e água |

Fonte: GAFFNEY et al. (1996) e SPARKS (1995).

THURMAN (1985), em termos de classificação, comenta que as substâncias húmicas que precipitam em meio ácido são os ácidos húmicos, e as que permanecem em solução são os fúlvicos. Geralmente os ácidos fúlvicos são mais solúveis em água porque contêm mais grupos funcionais carboxílicos e hidroxílicos na estrutura da molécula e baixa massa molecular, da ordem de 800 a 2.000 Daltons. Os ácidos húmicos, segundo o autor, têm massa molecular superior a 2.000 Daltons. GAFFNEY et al. (1996) corroboram sobre a classificação das substâncias húmicas, comentando que os ácidos fúlvicos são aqueles compostos orgânicos que são solúveis em água para qualquer valor de pH. Os ácidos húmicos, segundo os autores, são aqueles compostos que são insolúveis e solúveis, para valores de pH abaixo de 2 e maiores que 10, respectivamente.

A porcentagem em massa dos principais elementos químicos constituintes dos ácidos húmicos e fúlvicos está apresentada na tabela 3.3.

Tabela 3.3: Composição percentual média dos ácidos húmicos e fúlvicos, em massa.

| Elemento | EPA (1999) | | SPARKS (1995) | |
|----------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|
| | Ác. Húmicos (%) | Ác. Fúlvicos (%) | Ác. Húmicos (%) | Ác. Fúlvicos (%) |
| Carbono (C) | 50-60 | 40-50 | 54-59 | 41-51 |
| Hidrogênio (H) | 3-6 | 4-6 | 3-6 | 4-7 |
| Oxigênio (O) | 30-50 | 30-50 | 33-38 | 40-50 |
| Nitrogênio (N) | 1-4 | 1-4 | 1-4 | 1-3 |
| Enxofre (S) | 0-2 | 0-2 | 0-2 | 0-4 |

A tabela 3.4 ilustra as principais propriedades dos ácidos húmicos e fúlvicos de acordo com diferentes autores.

Tabela 3.4: Propriedades dos ácidos húmicos e fúlvicos.

| Característica | Ác. Húmico | Ác. Fúlvico | Autor (es) |
|----------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|---|
| Precipitação em meio ácido | Precipitam | Permanecem na solução | GAFFNEY et al. (1996); SPARKS (1995); THURMAN (1985). |
| Massa molecular | > 2000 Daltons | 800 a 2000 Daltons | SPARKS (1995); CARTER (1993); THURMAN (1985) |
| | Maior que dos ácidos fúlvicos | Menor que dos ácidos húmicos | |
| Solubilidade | Menos solúveis | Mais solúveis | SPARKS (1995) |
| Contribuição para a cor da águas | Amarelo claro a amarelo escuro | Marrom escuro a preto esverdeado | STEVENSON (1982) |

As substâncias húmicas são estruturas poliméricas constituídas de compostos aromáticos e alifáticos interligados de tal maneira que estes grupos perdem a sua identidade dentro da estrutura complexa. Os ácidos húmicos apresentam grupos fenólicos OH livres e ligados, estruturas de quinonas, unidades de oxigênio como ponte, grupos COOH variadamente dispostos no anel aromático e o composto nitrogênio como componente estrutural. Ocorre também a

presença de carboidratos e proteínas. Os ácidos fúlvicos são constituídos basicamente por ácidos fenólicos e benzocarboxílicos, ligados entre si por pontes de hidrogênio com abundância de grupos COOH formando uma estrutura polimérica de estabilidade considerável (CARDOSO et al., 1992).

A figura 3.3 (a e b) indica uma estrutura química provável proposta para as substâncias húmicas aquáticas, por diferentes pesquisadores.

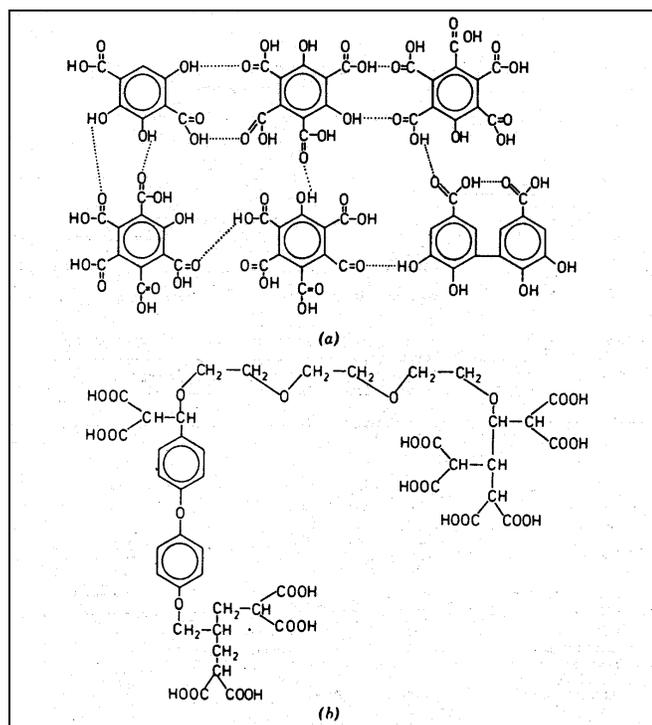


Figura 3.3: Estrutura hipotética de substâncias húmicas aquáticas. (a) GAMBLE e SCHNITZER (1974) e (b) STEINBERG e MUENSTER (1985), citados por REBHUN e LURIE (1993).

GAFFNEY et al. (1996) apresentam na figura 3.4 um espectro de absorção de um ácido húmico aquático. Não foi fornecida a concentração do composto para este teste. Conforme pode ser observado, o valor da absorbância geralmente diminui com o aumento do comprimento de onda com praticamente nenhuma absorção para valores acima de 550 nm. A absorção de luz nesta faixa de comprimento de onda pode iniciar inúmeros processos fotoquímicos, tais como produção de radicais peróxidos e hidroxilas.

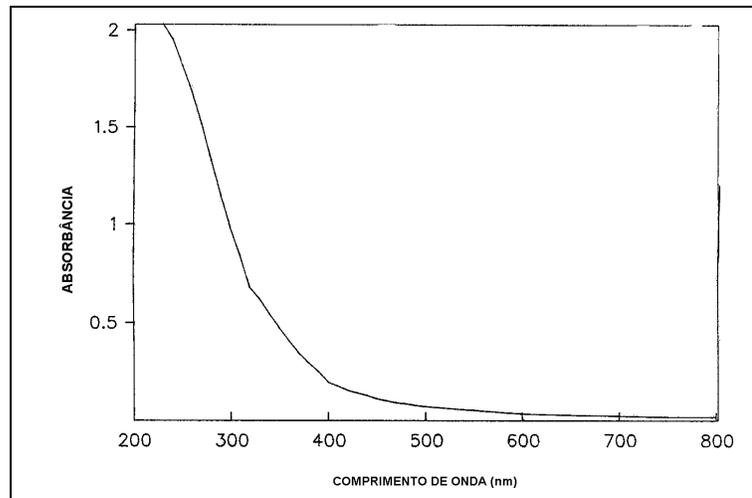


Figura 3.4: Espectro de absorção de uma amostra típica de ácido húmico de origem aquática.

Fonte: Adaptado de GAFFNEY et al. (1996).

3.1.3 Fracionamento e caracterização de substâncias húmicas

Ácidos húmicos e fúlvicos são tradicionalmente extraídos de solos utilizando-se soluções de hidróxido de sódio, conforme fluxograma do processo apresentado na figura 3.5. O material não solúvel é classificado como humina. A fração sobrenadante alcalina é acidificada a um valor de pH em torno de 2 com uma solução de ácido clorídrico (HCl). O ácido húmico precipita e o fúlvico mantém-se na solução, assim como outras moléculas menores tais como açúcares simples e aminoácidos. Estas moléculas podem ser separadas passando as soluções por resinas hidrofóbicas do tipo XAD-8. Os ácidos fúlvicos são adsorvidos pela resina, enquanto as moléculas hidrofílicas passarão através da coluna.

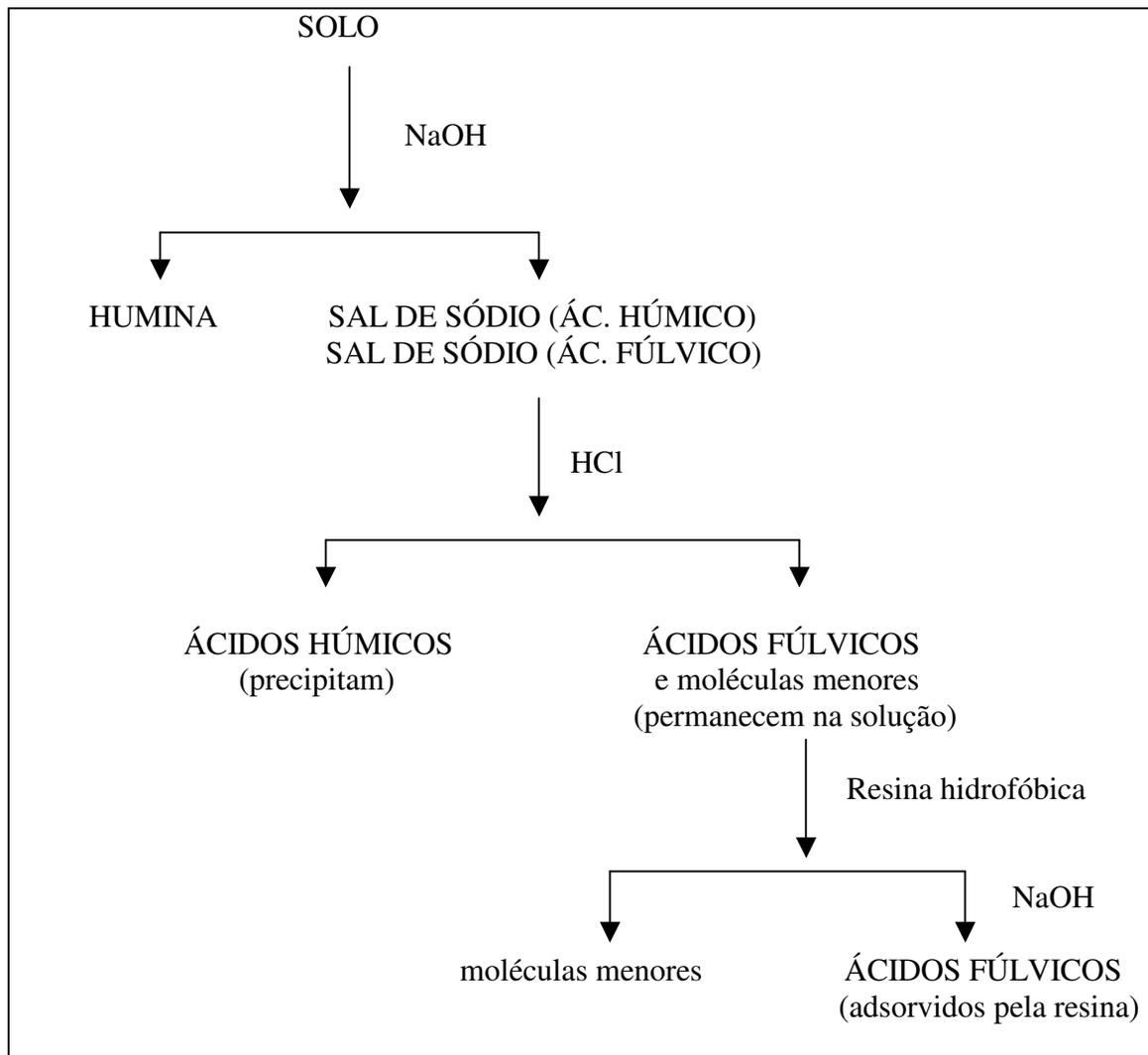


Figura 3.5: Fluxograma esquemático demonstrando a metodologia para extração de ácidos húmicos, fúlvicos e humina de solos.

Adaptado de GAFFNEY et al. (1996) e CARTER (1993).

Existem diversos métodos para caracterização de substâncias húmicas no que se refere aos parâmetros massa molecular e análise de grupos funcionais. A tabela 3.5 indica as principais técnicas utilizadas. Tais técnicas incluem métodos químicos e físicos, degradativos e não degradativos. Os métodos químicos geram informações de composição elementar e grupos funcionais nas estruturas estudadas. Os métodos degradativos utilizam processos oxidativos, redutivos, térmicos, e outras técnicas, que quebram as moléculas húmicas em unidades mais simples (GAFFNEY et al., 1996).

Tabela 3.5: Parâmetros e métodos para análise e caracterização de substâncias húmicas.

| Parâmetro | Métodos |
|---------------------------------|--|
| Determinação da massa molecular | Viscosidade, Osmometria de pressão de vapor, Ultracentrifugação, Filtração em gel, Varredura por laser, Desorção por espectrometria de massa |
| Análise de grupos funcionais | Espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier, Ressonância magnética nuclear ¹³ C, Ressonância eletrônica, Cromatografia gasosa por pirólise, Espectrometria de massa por pirólise, Espectroscopia infravermelha por pirólise e transformada de Fourier, titulação de pH |

Adaptado de GAFFNEY et al. (1996).

LI et al. (2004) utilizaram técnicas de ultrafiltração para o fracionamento de amostras brutas de ácidos húmicos, extraídos de turfas obtidas pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS). Segundo esses autores, o tamanho ou massa molecular aparente de uma molécula de ácido húmico é uma importante propriedade, bem correlacionada com a reatividade do mesmo em sistemas naturais. A tabela 3.6 ilustra as técnicas utilizadas e os parâmetros avaliados. Através das análises citadas nas tabelas 3.5 e 3.6, os pesquisadores obtiveram resultados de massa molecular, composição elementar e proporção atômica. Os dados da tabela 3.7 apresentam alguns resultados obtidos por LI et al. (2004).

Tabela 3.6: Técnicas utilizadas e os parâmetros avaliados na pesquisa de LI et al. (2004) na determinação das características de amostras de ácidos húmicos extraídos de turfas.

| Técnica | Parâmetro Avaliado |
|---|--|
| Ultrafiltração com membranas hidrofílicas de celulose | Fracionamento de amostras brutas. |
| Cromatografia de alta performance de exclusão de tamanho (HPSEC) | Tamanho molecular aparente de cada fração avaliada |
| Infravermelho, Radiação ultravioleta visível (UV-vis) e espectrometria de ressonância magnética nuclear do estado sólido do carbono 13 ($^{13}\text{CNMR}$) | Determinação das funções químicas das frações |
| Cromatografia gasosa por pirólise | Composição química das amostras |

Fonte: Adaptado de LI et al. (2004).

Tabela 3.7: Distribuição fracionada, massas moleculares (Mk), composição elementar (%), proporção atômica e proporção de absorvância a 465 nm (E4) e a 665 nm (E6) de frações de ácidos húmicos.

| Fração | Massa (%) | Mk (kDa) | Composição elementar (% massa) | | | | Proporção atômica | | | E₄/E₆ |
|------------------|------------------|-----------------|---------------------------------------|----------|----------|----------|--------------------------|------------|------------|------------------------------------|
| | | | C | N | H | O | H/C | O/C | N/C | |
| | | | | | | | | | | |
| F1 (< 1 kDa) | 1,9 | 1,07 | 48,7 | 4,0 | 3,3 | 44,0 | 0,81 | 0,68 | 0,0070 | 13,6 |
| F2 (1-3 kDa) | 1,6 | 1,18 | 48,5 | 3,6 | 3,5 | 44,3 | 0,87 | 0,69 | 0,064 | 13,2 |
| F3 (3-5 kDa) | 1,7 | 1,49 | 48,4 | 3,4 | 3,8 | 44,4 | 0,94 | 0,69 | 0,060 | 12,6 |
| F4 (5-10 kDa) | 2,0 | 1,77 | 49,9 | 3,9 | 3,9 | 42,3 | 0,94 | 0,63 | 0,067 | 11,7 |
| F5 (10-30 kDa) | 15,5 | 3,24 | 53,6 | 4,4 | 4,1 | 37,9 | 0,92 | 0,53 | 0,070 | 7,0 |
| F6 (30-100 kDa) | 22,2 | 5,25 | 54,0 | 4,6 | 4,3 | 37,1 | 0,96 | 0,52 | 0,073 | 6,1 |
| F7 (100-300 kDa) | 9,4 | 6,29 | 54,7 | 4,6 | 4,4 | 36,2 | 0,96 | 0,50 | 0,072 | 5,7 |
| F8 (>300 kDa) | 45,8 | 18,56 | 57,0 | 5,3 | 5,3 | 32,4 | 1,12 | 0,43 | 0,080 | 4,5 |

Fonte: Adaptado de LI et al. (2004).

Os resultados indicam que as maiores frações (F5 a F8) constituem 93 % do total de ácidos húmicos recuperados do processo de ultrafiltração. As massas moleculares médias variaram de 1,07 a 18,56 kDa. As mudanças na composição elementar refletem no aumento da razão H/C de 0,81 para 1,12 e na diminuição da razão O/C de 0,68 para 0,43. Tais variações indicam que as frações menores de ácidos húmicos têm maior polaridade e aromaticidade, quando comparado com as maiores, conforme pode ser constado na tabela 3.8 (LI et al., 2004). GAFFNEY et al. (1996) também corroboram indicando que os ácidos húmicos possuem mais estruturas aromáticas e menos alifáticas que os ácidos fúlvicos.

Tabela 3.8: Conteúdos relativos de diferentes carbonos (alifáticos e aromáticos) de acordo com as frações de ácidos húmicos identificados a partir da técnica ^{13}C NMR.

| Fração | OCH₃ (%) | Aromaticidade (%) |
|---------------|----------------------------|--------------------------|
| F1 | 5,3 | 38,5 |
| F2 | 5,1 | 39,8 |
| F3 | 7,6 | 38,8 |
| F4 | 8,3 | 39,2 |
| F5 | 9,3 | 37,1 |
| F6 | 8,9 | 36,7 |
| F7 | 9,3 | 35,1 |
| F8 | 9,8 | 27,0 |

Fonte: Adaptado de LI et al. (2004).

Conforme constatado pelos pesquisadores, a cromatografia gasosa por pirólise identificou diversos grupos químicos tais como fenóis, guaiacóis e siringóis, todos indicadores de material de lignina. Outros grupos a serem listados incluem proteínas e benzenos. Os autores concluem que os ácidos húmicos são uma mistura de macromoléculas orgânicas naturais com uma grande variabilidade de propriedades físico-químicas.

A definição de substâncias húmicas, conforme THURMAN (1985), baseia-se em metodologias de separação, adsorção em resinas tipo XAD e outras tecnologias apresentadas por

LI et al. (2004). Outros métodos também são aplicados para caracterização e inferência a respeito das propriedades físico-químicas desta classe de compostos orgânicos. Medidas de cor, absorvância sob variados comprimentos de onda e fluorescência também são técnicas utilizadas em grande escala (HAUTALA et al., 2000).

HAUTALA et al., (2000) pesquisaram a caracterização de ácidos húmicos e fúlvicos através de medições de cor aparente, absorvância, fluorescência e por cromatografia de alta performance por exclusão, em mananciais superficiais na Finlândia. Os autores estudaram as faixas de comprimento de onda mais adequadas, em nm, para a medição da cor aparente em amostras de água naturais contendo substâncias húmicas. O estudo analisou os seguintes comprimentos de onda: 350, 400, 410, 456, 465 e 490 nm, de amostras húmicas isoladas utilizando a resina XAD-8 e não fracionadas. Os valores de pH analisados foram de 4,4 e 7,0 mantidos com o uso de tampões. O parâmetro cor aparente foi medido com o uso de um espectrofotômetro e um comparador marca Lovibond 1.000.

Os índices mais satisfatórios obtidos entre a medição de cor pelo comparador e pelo espectrofotômetro foram atingidos nos comprimentos de onda de 400 nm (pH 4,4) e 465 nm (pH 7,0) com as amostras fracionadas. Medidas com as amostras não fracionadas geraram resultados mais próximos entre as técnicas a 465 nm (pH original) e a 400 e 465 nm (pH 7,0), validando o uso de comprimentos de onda de 465 e 400 nm para a medição de cor em amostras de água (HAUTALA et al., 2000).

SHIN et al. (1999) realizaram a caracterização química e o fracionamento de amostras sintéticas de ácidos húmicos (Aldrich Chemical) por espectrometria de ressonância magnética nuclear do estado sólido do carbono 13 ($^{13}\text{CNMR}$) e ultrafiltração. Foram realizadas também purificações de amostras não fracionadas utilizando o método de contato com uma resina de troca iônica e repetitivas precipitações e diluições. Os resultados encontrados pelos pesquisadores, no que se refere à porcentagem de peso das amostras fracionadas, são apresentados na tabela 3.9.

Tabela 3.9: Porcentagem em peso de cinco frações de amostras de ácidos húmicos purificadas e não purificadas obtidas a partir do processo de fracionamento.

| Tamanho da fração (kDa) | Ácido Húmico não purificado (% peso) | Ácido Húmico purificado (% peso) |
|------------------------------------|---|---|
| F1(> 300 kDa) | 19,9 | 14,0 |
| F2 (100-300 kDa) | 14,1 | 10,0 |
| F3 (50-100 kDa) | 4,2 | 5,7 |
| F4 (10-50 kDa) | 34,3 | 42,2 |
| F5 (1-10 kDa) | 27,5 | 28,3 |

Fonte: SHIN et al. (1999).

No que se refere aos grupos funcionais, os autores investigaram as porcentagens dos grupos orgânicos alifáticos, aromáticos e carboxílicos em amostras fracionadas, não fracionadas, purificadas e não purificadas, conforme tabela 3.10. Os valores indicam que as frações maiores (F1 e F2) contém grupos funcionais predominantemente alifáticos e as frações menores (F4 e F5), apresentam proporções elevadas de conteúdo aromático e carboxílico. Tais evidências convergem com os resultados obtidos por LI et al. (2004).

Tabela 3.10: Características dos diferentes tipos de carbonos em ácidos húmicos determinados pela técnica ^{13}C NMR.

| Ácido Húmico | Tamanho da fração (kDa) | Carbono alifático (%) | Carbono aromático (%) | Carbono carboxílico (%) | $C_{\text{arom}}/C_{\text{alif}}^{\text{at}}$ |
|----------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|---|
| Não purificado | Não fracionado | 55 ± 2 | 31 ± 2 | 14 ± 1 | 0,56 |
| Purificado | F1 (> 300) | 89 ± 2 | 7 ± 2 | 4 ± 1 | 0,08 |
| | F2 (100-300) | 71 ± 2 | 20 ± 2 | 9 ± 1 | 0,28 |
| | F3 (50-100) | 66 ± 2 | 23 ± 2 | 10 ± 1 | 0,33 |
| | F4 (10-50) | 43 ± 2 | 41 ± 2 | 16 ± 2 | 0,95 |
| | F5 (1-10) | 43 ± 2 | 40 ± 2 | 17 ± 1 | 0,93 |
| | Não fracionado | 57 ± 2 | 34 ± 2 | 9 ± 1 | 0,60 |

Fonte: SHIN et al. (1999).

3.2 TRATAMENTO CONVENCIONAL DE ÁGUA

3.2.1 **Coagulação, floculação e sedimentação**

A presença de partículas coloidais, substâncias húmicas e microrganismos na água, com o sistema estrutural e as cargas que as compõem, impede que as mesmas se aproximem e aglutinem-se formando flocos de modo a serem removidas por processos físicos tais como a sedimentação. A alteração das características eletrostáticas naturais das partículas e os mecanismos para a sua aproximação e futura remoção é chamada de coagulação-floculação (DI BERNARDO, 1993).

A coagulação, bem como seu tipo e mecanismos, dependem fundamentalmente das características das águas, conferidas através da presença de impurezas. Através da medição de

parâmetros tais como valores de pH, alcalinidade, cor, turbidez, temperatura, mobilidade eletroforética, força iônica, sólidos totais dissolvidos, distribuição de tamanhos das partículas em estado coloidal e em suspensão, pode-se ter uma sensibilidade ou conhecimento dos prováveis mecanismos que possam ocorrer durante o processo (DI BERNARDO, 1993). EDZWALD (1993) comenta que a coagulação é mais efetiva na remoção de material hidrofóbico (substâncias húmicas) e compostos com alta massa molecular se comparado com substâncias hidrofílicas e outras com baixa massa molecular.

A figura 3.6 ilustra a distribuição de tamanho das partículas e moléculas geralmente presentes nas águas. As partículas suspensas têm tamanhos que variam de 10^{-3} a 10^{-1} mm, e as coloidais situam-se entre 10^{-3} a 10^{-6} mm. Em virtude do seu reduzido tamanho, as partículas coloidais levariam um tempo muito grande, próximo ao infinito, para se sedimentar, caso não fossem desestabilizadas com o auxílio de um coagulante.

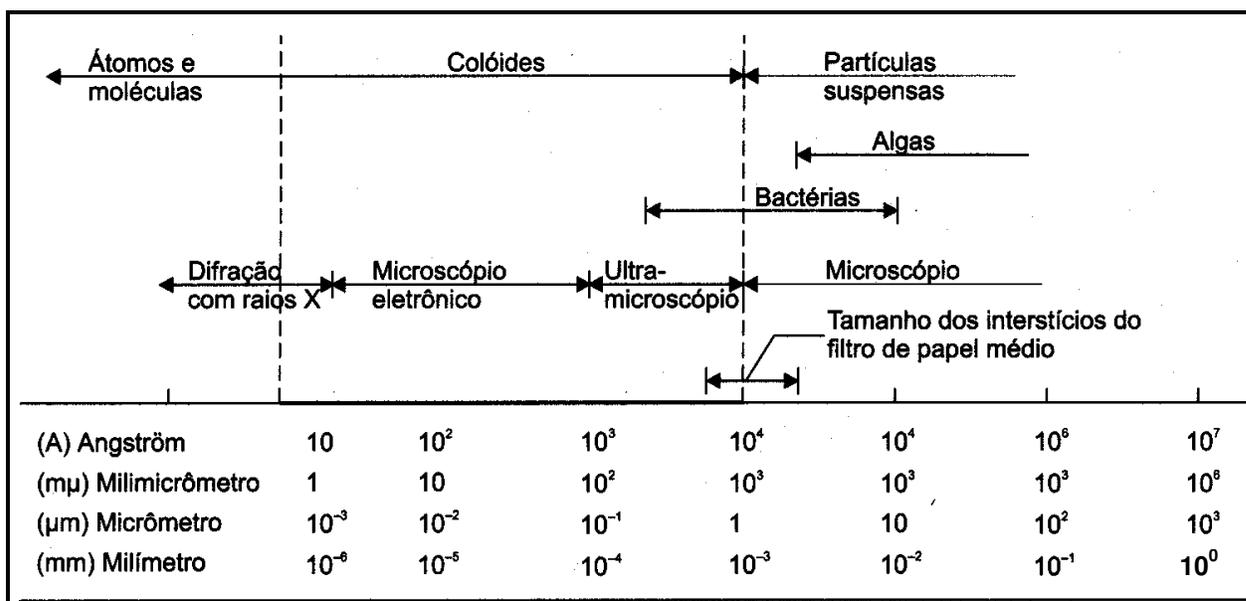


Figura 3.6: Distribuição de tamanhos de partículas na água.

Fonte: DI BERNARDO et al. (2002).

As partículas na água têm origens minerais (argilas, silicatos, hidróxidos de alumínio e ferro oxidados, asbestos, etc.) ou orgânicas (vírus, bactérias, algas, cistos de protozoários), sendo

de fundamental importância o seu conhecimento para o desenvolvimento de processos de tratamento de água (EDZWALD, 1993).

Segundo DI BERNARDO et al. (2002) e DI BERNARDO (1993), a coagulação é o resultado da ação de quatro mecanismos distintos: compressão da camada difusa, adsorção-neutralização de cargas, varredura e adsorção-formação de pontes. Existem algumas espécies químicas capazes de serem adsorvidas na superfície das partículas coloidais e, se estas possuírem carga contrária à da superfície dos colóides, poderá haver uma desestabilização dos mesmos. Tal mecanismo é muito importante quando o tratamento é realizado por meio das tecnologias de filtração direta, pois não há a necessidade da produção de flocos para posterior sedimentação e sim de partículas desestabilizadas, que serão removidas no meio filtrante.

De acordo com DI BERNARDO (1993), em função, principalmente, da dosagem de coagulante, do valor do pH da mistura e da concentração de alguns tipos de íons na água, poderá ocorrer a formação de precipitados. As partículas coloidais presentes comportam-se como núcleos de condensação para esses precipitados, que, desta forma, são removidas por sedimentação. Na coagulação com sais de alumínio e ferro, podem ser formadas, entre outras, as seguintes espécies de precipitados gelatinosos: $\text{Al}(\text{OH})_3$ (p) e $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (p).

Sulfato de alumínio, cloreto férrico e sulfato férrico têm características ácidas que causam alterações no valor do pH após a adição do coagulante. O nível de variação depende da alcalinidade, que é uma medida do tamponamento do pH de uma solução. Este tamponamento é dominado pelas espécies de carbonos inorgânicos dissolvidos (carbonatos e bicarbonatos). Uma água com alta alcalinidade será efetivamente tamponada e exibirá um limitado decaimento dos valores de pH após a adição do coagulante, enquanto uma fonte com baixa alcalinidade terá os seus valores de pH sensivelmente alterados (BUDD et al., 2004). A figura 3.7 ilustra, hipoteticamente, o fenômeno de tamponamento de águas com diferentes escalas de alcalinidade.

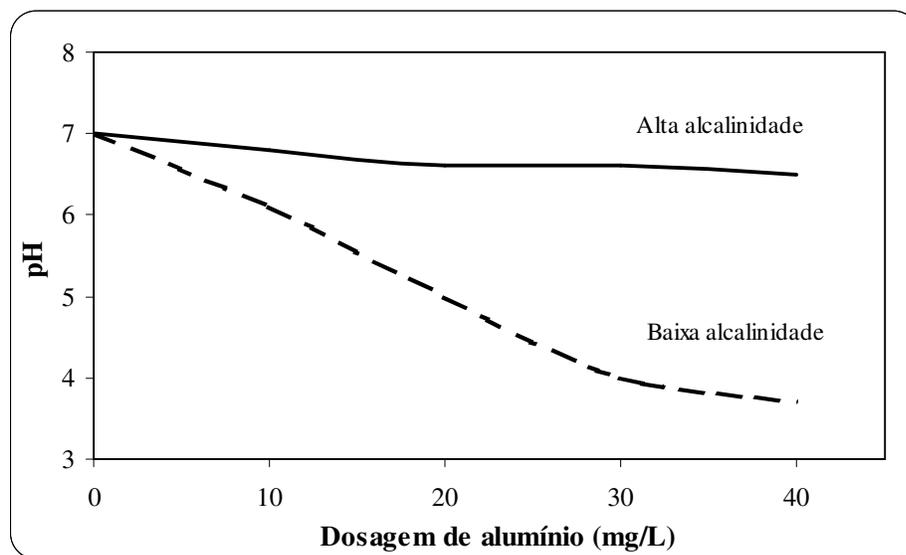


Figura 3.7: Modelo representativo para o efeito da variação dos valores de pH com a adição de coagulante em águas com alta e baixa alcalinidade (100 e 10 mg/L de CaCO_3).
 Fonte: Adaptado de BUDD et al. (2004).

Sais de alumínio e ferro são frequentemente utilizados como coagulantes no tratamento físico-químico de água e esgotos (BUDD et al., 2004; REBHUN e LURIE, 1993; EDZWALD, 1993). São efetivos na desestabilização de uma grande quantidade de partículas que conferem impurezas na água, incluindo as de origem coloidal e substâncias orgânicas dissolvidas. A ação dos mesmos é explicada em função de dois distintos mecanismos: adsorção-neutralização de cargas e a formação de precipitados. A importância relativa de tais mecanismos depende de fatores como o valor do pH e dosagem de coagulante. Pode ser observado que, no mecanismo de varredura, as dosagens e o valor do pH são relativamente maiores do que na adsorção-neutralização de cargas, dependendo das características da água (DUAN e GREGORY, 2003).

O efeito dos valores de pH pode ser considerado como crítico ao processo de coagulação. Sua importância deriva do fato de que os agentes ativos produzidos em consequência da adição dos sais metálicos (alumínio, ferro) são espécies hidrolizadas cuja formação depende deste parâmetro. Concomitantemente, os valores de pH afetam a superfície de carga das partículas e dos orgânicos, focos principais de remoção, assim como as cargas dos precipitados metálicos que serão formados em consequência da coagulação (BUDD et al., 2004).

A floculação, ou mistura lenta, segundo DI BERNARDO (1993), é necessária para proporcionar encontros entre as partículas e formar agregados ou flocos, visando a sua remoção por sedimentação. Com o aumento do tamanho dos flocos, as forças de cisalhamento podem causar a sua ruptura, sendo, portanto, uma mistura com menor grau de agitação se comparada àquela utilizada na coagulação. O estabelecimento do tempo de detenção e do gradiente de velocidade dependem, fundamentalmente, da qualidade da água bruta, já que esta será a responsável para definir todos os parâmetros envolvidos no processo.

BUDD et al. (2004), realizou ensaios de “jar test” com diversas amostras de água bruta de estações de tratamento de água dos Estados Unidos. A identificação da eficiência da formação de flocos foi medida através da turbidez remanescente do sobrenadante. A figura 3.8 apresenta os resultados gráficos dos ensaios de tratamento por batelada para a água bruta da estação de tratamento Startex-Jackson-Wellford-Duncan (SJWD) em Lyman, Estados Unidos. Os gráficos permitem inferir sobre a real importância dos valores de pH de coagulação na eficiência de remoção de turbidez, indicando áreas e regiões de melhor performance. A construção de tais diagramas permite extrapolar os resultados para a situação real, em maior escala, observada nas estações de tratamento de água (BUDD et al., 2004). As características iniciais da água são:

- alcalinidade: 16 mg CaCO₃/L
- turbidez: 33 uT;
- pH : 6,7;
- temperatura: 25 °C;
- carbono orgânico total: 2,4 mg/L;
- carbono orgânico dissolvido: 2,3 mg/L.

MENDES (1990), estudando o tratamento convencional de 10 tipos diferentes de águas naturais e sintéticas observou que, para cada tempo de floculação, havia um único gradiente de velocidade com o qual se obtinha maior remoção de cor ou de turbidez, da água bruta por sedimentação. As curvas da figura 3.9 ilustram que, conforme aumenta-se o tempo de floculação, ocorre uma diminuição do gradiente de velocidade ótimo para a floculação.

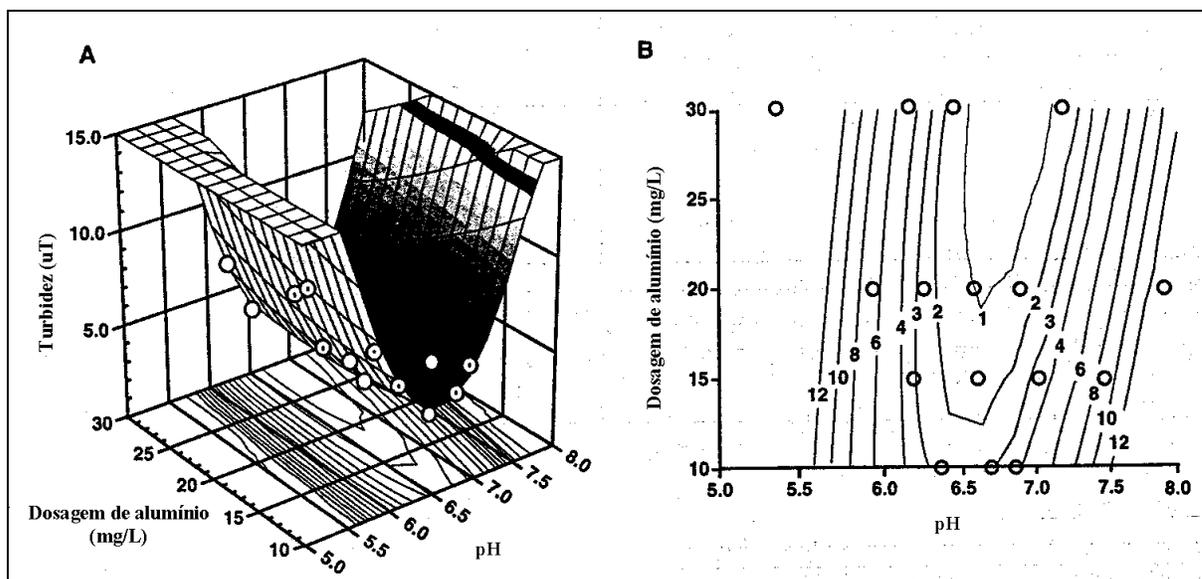


Figura 3.8: Gráfico tridimensional (A) e unidimensional (B) do efeito da dosagem de coagulante e dos valores de pH de coagulação em função da turbidez remanescente do sobrenadante.

Fonte: Adaptado de BUDD et al. (2004).

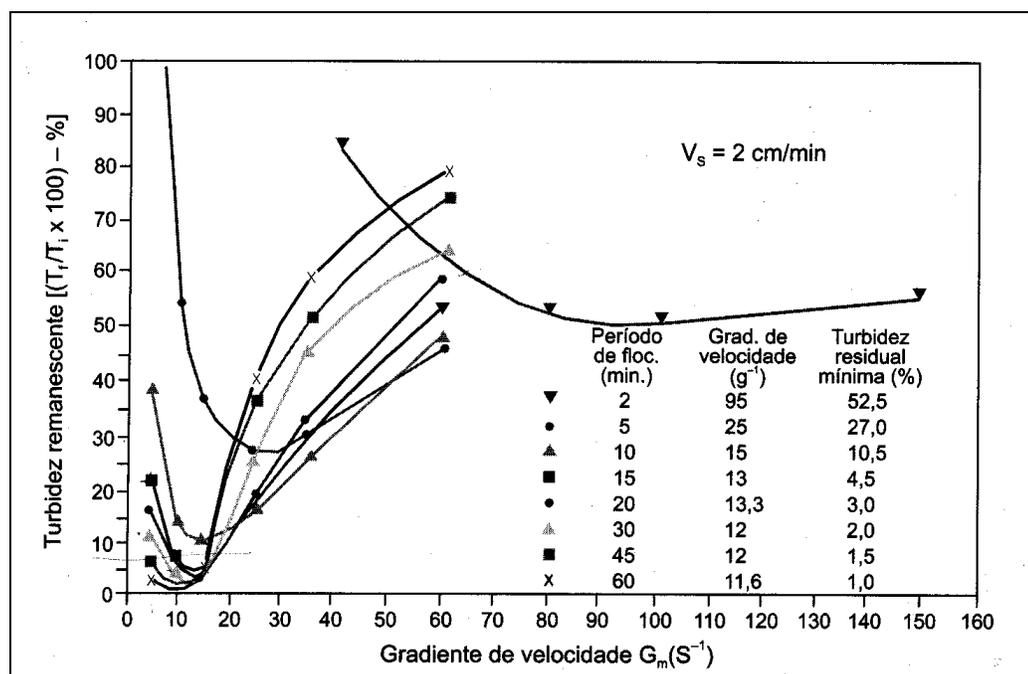


Figura 3.9: Turbidez remanescente em função do gradiente de velocidade para diferentes tempos de floculação, água com elevada turbidez.

Fonte: DI BERNARDO et al. (2002) e MENDES (1990).

3.2.2 Remoção de precursores de trihalometanos

DE SALVO (2002) estudou a remoção de precursores de trihalometanos utilizando o tratamento convencional de amostras de águas provenientes do Sistema Alto Cotia (SABESP). Os coagulantes pesquisados foram o sulfato de alumínio, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, e o cloreto férrico, FeCl_3 , atuando no mecanismo de coagulação por adsorção-neutralização de cargas e por varredura. A autora utilizou os parâmetros presentes na tabela 3.11. As tabelas 3.12 e 3.13 apresentam resultados que indicam os melhores valores de dosagens de coagulante, pH e eficiências de remoção de material húmico para o sulfato de alumínio e cloreto férrico, na adsorção-neutralização de cargas e varredura.

Tabela 3.11: Condições operacionais dos ensaios de “jar test”, em função do mecanismo de coagulação, dosagens e valores de pH estudados.

| Etapa | Mecanismo de coagulação | | | | |
|---------------------------------|---|---|----|----|----|
| | Adsorção-neutralização | Varredura | | | |
| Mistura rápida | $G = 250 \text{ s}^{-1}; t = 1 \text{ min}$ | $G = 100 \text{ s}^{-1}; t = 5 \text{ min}$ | | | |
| Floculação | $G = 20 \text{ s}^{-1}; t = 3 \text{ min}$ | $G (\text{s}^{-1})$ | 80 | 50 | 20 |
| | | $t (\text{min})$ | 10 | 10 | 10 |
| Valores de pH | 3,5 a 5,0 | 5,5 a 9,5 | | | |
| Dosagem de coagulante (mg/L) | 1,0 a 40,0 | 10,0 a 200,0 | | | |
| Tempo de sedimentação | Não aplicável | Não informado | | | |
| Filtração | Papel de filtro Whatman 40 | Papel de filtro Whatman 40 | | | |

Fonte: Adaptado de DE SALVO (2002).

A autora concluiu, com base nestes dados, que atuando no mecanismo de adsorção-neutralização de cargas, necessário à filtração direta, foram observados remoções de aproximadamente 90 e 100 % da cor verdadeira quando empregado o sulfato de alumínio e o cloreto férrico, respectivamente. No mecanismo de varredura, utilizado no tratamento convencional, obtiveram-se também reduções próximas de 100% da cor verdadeira, para ambos os coagulantes (DE SALVO, 2002). Segundo ela, as condições ideais obtidas no tratamento das

amostras de água, para o mecanismo de adsorção-neutralização de cargas foram: pH = 4,5 e 18,0 mg/L de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e, pH = 5,0 e 15,0 mg/L de FeCl_3 . No mecanismo de varredura, os pontos otimizados foram alcançados em valores de pH = 7,5 e 18,0 mg/L de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e, pH = 6,0 e 25,0 mg/L de FeCl_3 .

Tabela 3.12: Dosagens e valores de pH otimizados em função dos maiores índices de remoção de ácidos húmicos para o mecanismo de adsorção-neutralização de cargas, de acordo com as características da água.

| Coagulante (mg/L) | pH | Turbidez final (uT) | Cor verdadeira (uC) | | Remoção de material húmico (%) |
|---|-----|------------------------|---------------------|----------|--------------------------------------|
| | | | Inicial | Final | |
| <i>Sulfato de alumínio (Adsorção-neutralização de cargas)</i> | | | | | |
| 18 | 4,5 | 0,75 | 93 | 9 | 90 |
| <i>Cloreto férrico (Adsorção-neutralização de cargas)</i> | | | | | |
| 15 | 5,0 | 0,42 | 30 | < limite | ≅ 100 |
| 30 | 5,0 | 0,49 | 30 | < limite | ≅ 100 |
| 40 | 5,0 | 1,22 | 30 | < limite | ≅ 100 |

Fonte: Adaptado de DE SALVO (2002).

RIBEIRO (1998) estudou a remoção de precursores de trihalometanos, especialmente ácidos húmicos, em águas sintéticas quando submetidas a processos de adsorção em carvão ativado em pó (CAP) seguido de coagulação-floculação e sedimentação. A remoção dos ácidos húmicos foi medida através de análises usando a metodologia de absorção de radiação ultravioleta a 254 nm e pH 7,0. Sua pesquisa foi efetuada em três etapas, sendo realizados, na primeira, ensaios de “jar test” para determinar a dosagem de sulfato de alumínio otimizada para a coagulação nos mecanismos de adsorção-neutralização de cargas e varredura. A segunda etapa foi caracterizada pela adição de carvão ativado em pó em dois diferentes tempos de contato (30 e 60 minutos) seguido de tratamento convencional conforme dados obtidos na primeira etapa. Na terceira etapa foram realizados ensaios semelhantes aos da segunda, precedidos da adição de permanganato de potássio (KMnO_4), em dosagem variável. Foi verificada, portanto, a influência do uso do KMnO_4 no processo de adsorção do ácido húmico pelo carvão ativado em pó, bem como do residual de manganês total presente na água clarificada.

Tabela 3.13: Dosagens e valores de pH otimizados em função dos maiores índices de remoção de ácidos húmicos para o mecanismo de varredura, de acordo com as características iniciais da água.

| Coagulante (mg/L) | pH | Turbidez final (uT) | Cor verdadeira (uC) | | Remoção de material húmico (%) |
|--|-----|------------------------|---------------------|----------|--------------------------------------|
| | | | Inicial | Final | |
| <i>Sulfato de alumínio (varredura)</i> | | | | | |
| 35 | 6,0 | 0,49 | 21 | < limite | ≅ 100 |
| 40 | 6,0 | 0,41 | 21 | < limite | ≅ 100 |
| 45 | 6,0 | 0,42 | 21 | < limite | ≅ 100 |
| 50 | 6,0 | 0,72 | 21 | < limite | ≅ 100 |
| 60 | 6,0 | 0,83 | 21 | < limite | ≅ 100 |
| 45 | 7,0 | 0,62 | 30 | < limite | ≅ 100 |
| 50 | 7,0 | 0,74 | 30 | < limite | ≅ 100 |
| 60 | 7,0 | 0,88 | 30 | < limite | ≅ 100 |
| 70 | 7,0 | 0,92 | 30 | < limite | ≅ 100 |
| 80 | 7,0 | 0,80 | 30 | < limite | ≅ 100 |
| 90 | 7,0 | 0,97 | 30 | < limite | ≅ 100 |
| 150 | 7,0 | 0,39 | 30 | < limite | ≅ 100 |
| 16 | 7,5 | 0,65 | 26 | < limite | ≅ 100 |
| 18 | 7,5 | 0,37 | 26 | < limite | ≅ 100 |
| 20 | 7,5 | 0,40 | 26 | < limite | ≅ 100 |
| 25 | 7,5 | 0,43 | 26 | < limite | ≅ 100 |
| 30 | 7,5 | 0,40 | 26 | < limite | ≅ 100 |
| 40 | 7,5 | 0,36 | 26 | < limite | ≅ 100 |
| 60 | 7,5 | 0,66 | 26 | < limite | ≅ 100 |
| 20 | 8,0 | 0,37 | 26 | < limite | ≅ 100 |
| 25 | 8,0 | 0,36 | 26 | < limite | ≅ 100 |
| 60 | 8,0 | 0,41 | 26 | < limite | ≅ 100 |
| 80 | 8,0 | 0,40 | 26 | < limite | ≅ 100 |
| 90 | 8,0 | 0,73 | 26 | < limite | ≅ 100 |
| 100 | 8,0 | 0,97 | 26 | < limite | ≅ 100 |
| <i>Cloreto férrico (varredura)</i> | | | | | |
| 25 | 6,0 | 0,27 | 36 | < limite | ≅ 100 |
| 60 | 6,0 | 0,42 | 21 | < limite | ≅ 100 |
| 60 | 7,5 | 0,75 | 26 | < limite | ≅ 100 |
| 40 | 8,0 | 1,00 | 26 | < limite | ≅ 100 |
| 60 | 8,0 | 0,50 | 26 | < limite | ≅ 100 |
| 80 | 8,0 | 0,74 | 26 | < limite | ≅ 100 |

Fonte: Adaptado de DE SALVO (2002).

RIBEIRO (1998) utilizou nos ensaios de “jar test” um agitador mecanizado individual para cada reator e, mediante adaptações nos diâmetros das polias, foi possível obter gradientes de velocidade superiores a 1.000 s^{-1} . As soluções de ácido húmico comercial (Aldrich) foram feitas com água destilada, utilizando-se uma concentração de $4,0 \text{ mg/L}$, em todos os ensaios. A tabela 3.14 ilustra os principais parâmetros e respectivos valores, utilizados nos ensaios de simulação do tratamento convencional por RIBEIRO (1998). Estão presentes na tabela 3.15 as dosagens de carvão ativado em pó e os tempos de contato estudados para a realização da segunda etapa da pesquisa. Os parâmetros para os ensaios de “jar test” foram os mesmos adotados na primeira etapa, com coagulação por varredura.

Tabela 3.14: Parâmetros utilizados por RIBEIRO (1998) na pesquisa sobre a remoção de ácidos húmicos por coagulação-floculação. Primeira etapa: determinação da dosagem otimizada de sulfato de alumínio.

| Fase | Parâmetro | Valor(es) |
|--|-----------------------------|------------------------|
| <i>Mecanismo de coagulação: adsorção-neutralização</i> | | |
| Mistura rápida | Dosagem sulfato de alumínio | 1,0 a 12,0 mg/L |
| | Gradiente de velocidade | 1.000 s^{-1} |
| | Tempo de contato | 30 s |
| Floculação | Gradiente de velocidade | 20 s^{-1} |
| | Tempo de contato | 5 min |
| <i>Mecanismo de coagulação: varredura</i> | | |
| Mistura rápida | Dosagem sulfato de alumínio | 10,0 a 35,0 mg/L |
| | Gradiente de velocidade | 100 s^{-1} |
| | Tempo de contato | 30 s |
| Floculação | 1º gradiente de velocidade | 80 s^{-1} |
| | 1º tempo de contato | 10 min |
| | 2º gradiente de velocidade | 50 s^{-1} |
| | 2º tempo de contato | 10 min |
| | 3º gradiente de velocidade | 20 s^{-1} |
| | 3º tempo de contato | 10 min |
| Sedimentação | Não efetuada | |

Fonte: Adaptado de RIBEIRO (1998).

Tabela 3.15: Parâmetros utilizados por RIBEIRO (1998) na pesquisa sobre a remoção de ácidos húmicos por coagulação-floculação. Segunda etapa: adição de carvão ativado em pó.

| Parâmetro | Valor (es) |
|------------------------------------|---------------------|
| Carvão ativado em pó | 5,0 a 30,0 mg/L |
| Gradiente de velocidade da mistura | 100 s ⁻¹ |
| Tempos de contato | 30 e 60 min |

Fonte: Adaptado de RIBEIRO (1998).

A adição de permanganato de potássio ocorreu conforme apresentado na tabela 3.16. O tratamento convencional também foi semelhante ao realizado na primeira etapa para coagulação por varredura, mantendo-se a dosagem de coagulante em 20 mg/L.

Tabela 3.16: Parâmetros utilizados por RIBEIRO (1998) na pesquisa sobre a remoção de ácidos húmicos por coagulação-floculação. Terceira etapa: oxidação com permanganato de potássio.

| Parâmetro | Valor (es) |
|------------------------------------|---------------------|
| Permanganato de potássio | 1,0 a 3,0 mg/L |
| Gradiente de velocidade da mistura | 300 s ⁻¹ |
| Tempos de contato | 1 min |
| Dosagem de CAP | 7 a 20 mg/L |
| Gradiente de velocidade da mistura | 100 s ⁻¹ |
| Tempo de contato | 30 min |

Fonte: Adaptado de RIBEIRO (1998).

Os resultados obtidos por RIBEIRO (1998) na primeira etapa mostraram remoções de ácidos húmicos de até 98,3%. Esta eficiência foi obtida com dosagens de sulfato de alumínio compreendidas entre 8,0 e 10,0 mg/L e valores de pH entre 4,2 e 4,5. No pré-tratamento com carvão ativado em pó, agindo no mecanismo de varredura, os resultados atingiram índices de remoção de ácidos húmicos próximos de 100%, com uma dosagem de coagulante de 35 mg/L. O tempo de contato da suspensão de CAP a 15 mg/L com as amostras de água foi de 30 minutos. Também foram observados índices semelhantes para 25 mg/L de sulfato de alumínio e 10 mg/L de CAP. A utilização do permanganato de potássio combinado com o CAP atingiu índices de

remoção também próximos de 100 % para as dosagens de oxidante, coagulante e carvão ativado em pó presentes nos dados da tabela 3.17.

Tabela 3.17: Parâmetros utilizados nos ensaios de “jar test” % na etapa de oxidação com permanganato de potássio.

| Coagulante (mg/L) | CAP (mg/L) | KMnO₄ (mg/L) | pH final |
|--------------------------|-------------------|--------------------------------|-----------------|
| 20,0 | 7,0 | 1,4 | 7,9 |
| 20,0 | 7,0 | 2,2 | 7,3 |
| 20,0 | 7,0 | 2,4 | 7,3 |
| 20,0 | 7,0 | 2,5 | 7,3 |
| 20,0 | 10,0 | 1,0 | 7,4 |
| 20,0 | 15,0 | 1,0 | 7,3 |
| 20,0 | 20,0 | 1,0 | 7,5 |

Fonte: Adaptado de RIBEIRO (1998).

3.2.3 Estudo do pré-tratamento com carvão ativado em pó na remoção de cor aparente, turbidez, ferro e manganês.

STAHL (1996) realizou ensaios de “jar test” na avaliação da eficiência do uso do carvão ativado em pó como pré-tratamento para remoção de cor aparente, turbidez, ferro, manganês e carbono orgânico total. A água em estudo foi coletada do Rio Atibaia, manancial de abastecimento da cidade de Campinas (SP), em seção próxima à captação da SANASA. A pesquisa foi realizada em quatro diferentes etapas. Na primeira etapa foi feita a verificação dos valores de tempo de detenção e gradientes de velocidade a serem adotados nos ensaios de “jar test” para as demais fases do trabalho. Já na segunda foram realizados ensaios de “jar test” para construção de diagramas de coagulação em função da remoção de cor e turbidez. Na terceira etapa do trabalho foi verificada a eficiência da coagulação com sulfato de alumínio na remoção de ferro e manganês, previamente adicionados à água bruta. Na quarta, e última etapa, o autor verificou a influência do pré-tratamento com carvão ativado em pó, na remoção de cor aparente, turbidez, ferro, manganês e carbono orgânico total.

A tabela 3.18 contém os parâmetros e valores para os ensaios de “jar test” utilizados por STAHL (1996) na primeira etapa. O autor utilizou uma dosagem de sulfato de alumínio de 25 mg/L, com valores de pH de coagulação variáveis na faixa de 5,46 a 8,95. Também foram utilizadas dosagens de suspensões de cal iguais a 20, 50 e 100 mg/L. A velocidade de sedimentação adotada foi de 1 cm/min. A segunda etapa foi caracterizada pela aplicação de dosagens de coagulante variando entre 10 e 80 mg/L, com valores de pH entre 4 e 9. Os parâmetros físicos de mistura rápida, floculação e sedimentação foram adotados de acordo com o estudo nº 1, da tabela 3.18.

Tabela 3.18: Parâmetros físicos utilizados por STAHL (1996) para a etapa de verificação das condições otimizadas para os ensaios de “jar test”.

| Estudo | Mistura rápida | | Floculação | | Sedimentação | |
|--------|----------------------|-------|----------------------|---------|----------------------|---------|
| | G (s ⁻¹) | T (s) | G (s ⁻¹) | T (min) | G (s ⁻¹) | T (min) |
| 1 | 100 | 30 | 90 | 10 | 0 | 10 |
| | | | 50 | 10 | | |
| | | | 18 | 10 | | |
| 2 | 100 | 30 | 90 | 8 | 0 | 10 |
| | | | 50 | 8 | | |
| | | | 18 | 8 | | |
| 3 | 100 | 30 | 20 | 30 | 0 | 10 |

Fonte: Adaptado de STAHL (1996).

Na etapa seguinte, de verificação da eficiência de remoção de ferro e manganês, STAHL (1996) variou as dosagens de sulfato ferroso amoniacal entre 1 e 5 mg/L e de sulfato manganoso na faixa de 0,4 a 2,0 mg/L. A etapa quatro pesquisou dois tipos diferentes de adsorventes, cujas características são apresentadas na tabela 3.19. Os mesmos foram produzidos e distribuídos por fabricantes diferentes e eram utilizados cotidianamente nas estações de tratamento de água nº 3 e 4 da SANASA, em Campinas. Foram aplicadas dosagens de CAP variando entre 10 e 400 mg/L, para os tempos de contato de 30, 60 e 90 minutos.

Tabela 3.19: Características dos carvões ativados em pó utilizados nos ensaios realizados por STAHL (1996).

| Característica | Unidade | Valor |
|---------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| Número de iodo | mg de I ₂ /g | mín. 600 |
| Índice de fenol | g/L | máx. 2,5 |
| Umidade | % em massa | máx. 8,0 |
| Massa específica aparente | g/cm ³ | 0,2 a 0,75 |
| Granulometria | % em massa que passa | peneira ABNT n° 100: 99% (mín) |
| | | peneira ABNT n° 200: 95% (mín) |
| | | peneira ABNT n° 325: 90% (mín) |

Fonte: Adaptado de STAHL (1996).

Os resultados obtidos por STAHL (1996), para otimização da remoção de cor aparente (98,3%) e turbidez (99,5%) da água bruta, indicaram que a melhor dosagem de coagulante e valor de pH de coagulação foram, respectivamente, iguais a 28,0 mg/L e 6,68. No que se refere às remoções de ferro e manganês, os resultados apresentaram diferenças na eficiência do tratamento dos dois tipos de compostos. A retirada de ferro total, em todos os reatores, ficou acima de 95%, enquanto que, para o manganês total, ocorreu uma variação de 27 a 93%, este último para a água bruta, sem qualquer introdução de sulfato manganoso. Concentrações de manganês total acima de 0,99 mg/L apresentaram problemas maiores de remoção, não chegando a atender ao padrão de qualidade, quando submetidas aos ensaios realizados (STAHL, 1996).

Segundo STAHL (1996) a utilização do pré-tratamento com CAP na remoção de cor aparente, turbidez e manganês mostrou que os dois tipos de carvões, A e B, foram pouco eficientes na remoção dos compostos de manganês, atingindo valores remanescentes de 11,1 e 46,9 %, respectivamente (tempos de contato de 90 minutos e dosagens de 250,0 mg/L). As concentrações remanescentes de manganês foram iguais a 0,2 mg/L quando usado o carvão tipo A e 1,37 mg/L, utilizando o tipo B.

Ainda segundo o autor, a aplicação de CAP, de modo geral, apresentou uma maior remoção de cor aparente, sendo o tipo A, o mais eficiente com o aumento da dosagem e do tempo de detenção. A dosagem ótima, segundo o mesmo autor, foi de 250 mg/L. Foram atingidos valores residuais de cor aparente da ordem de 2,5 %. Ainda foi verificado que a remoção da

turbidez só se mostrou mais eficiente na utilização do CAP tipo A, com concentrações da ordem de 150 mg/L, não apresentando uma tendência de maior eficiência com o aumento da dosagem da suspensão. Desta forma, o autor concluiu que o uso do carvão ativado em pó é viável para ser adotado como pré-tratamento, visando a remoção de substâncias de origens orgânicas, não sendo recomendado para adsorção de sais de manganês (STAHL, 1996).

3.2.4 Estudo do pré-tratamento com carvão ativado em pó na remoção de ácidos húmicos e outros compostos orgânicos.

TOMASZEWSKA et al. (2004) estudaram a eficiência da combinação de processos de adsorção em carvão ativado em pó, seguido de coagulação, floculação e sedimentação no tratamento de águas sintéticas na presença de ácidos húmicos e fenol. Os autores realizam a pesquisa em três etapas:

- 1) adsorção de fenol e ácidos húmicos em carvão ativado;
- 2) coagulação conduzida sem a presença de adsorvente;
- 3) coagulação otimizada com cloreto de polialumínio e adsorção em CAP.

O carvão ativado utilizado foi o da marca CWZ 30 PAC produzido pela empresa polonesa Gryfskand. As características do mesmo são apresentadas na tabela 3.20:

Tabela 3.20: Características do carvão CWZ 30 PAC utilizado nos ensaios de adsorção.

| Parâmetro | Valor |
|-----------------------------|-------------------------|
| Área superficial específica | 982 m ² /g |
| Volume total dos poros | 0,22 cm ³ /g |
| Diâmetro médio dos poros | 2,1 nm |

Fonte: Adaptado de TOMASZEWSKA et al. (2004)

A dosagem de carvão ativado escolhida foi de 700 mg/L, dose suficiente para reduzir a concentração de fenol para valores abaixo de 0,0005 mg/L, máximo permitido da presença do composto orgânico em águas, segundo a legislação polonesa. A dosagem de coagulante variou de

1,52 a 7,62 mg/L, misturados por 1 minuto a 100 rpm. A floculação foi realizada com uma rotação de 10 rpm durante 15 minutos, seguido de uma sedimentação de 1 hora sem qualquer agitação. Os experimentos de coagulação com o policloreto de alumínio foram realizados entre os valores de pH de 6 a 7. Os experimentos foram conduzidos com (a) adição de coagulante e CAP simultaneamente e (b) coagulante sendo adicionado após um período de contato de 60 minutos entre o CAP, a solução de ácidos húmicos (8 mg/L) e fenol (1 mg/L).

Os resultados obtidos nos ensaios de “jar test” estão expressos nas figuras 3.10 e 3.11. A figura 3.12 avalia o efeito da remoção dos parâmetros, sem a adição de CAP nos ensaios com os reatores estáticos.

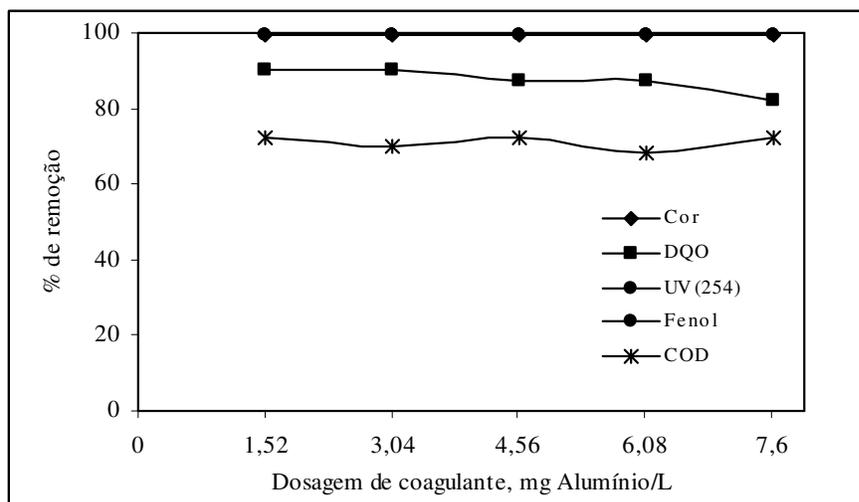


Figura 3.10: Efeito da dosagem de policloreto de alumínio no percentual de remoção de orgânicos durante a coagulação precedida de adsorção em CAP, pH 7,0.

Fonte: Adaptado de TOMASZEWSKA et al. (2004).

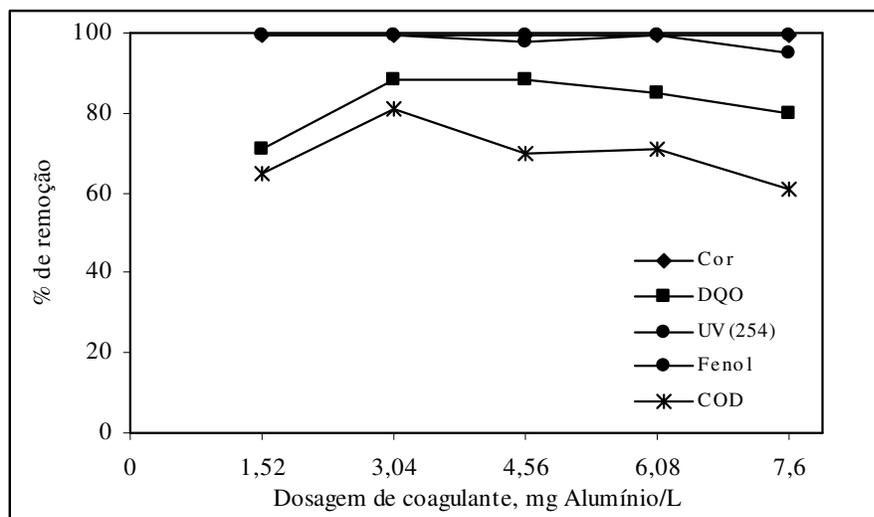


Figura 3.11: Efeito da dosagem de policloreto de alumínio no percentual de remoção de orgânicos durante a aplicação simultânea de coagulante e CAP, pH 7,0.

Fonte: Adaptado de TOMASZEWSKA et al. (2004).

Os dados da figura 3.10 demonstram que nestas condições, todos os parâmetros apresentaram índices de remoção próximos de 100%, enquanto que nas condições do experimento da figura 3.11 os resultados não atingiram a mesma performance, em virtude, provavelmente, da aplicação simultânea do adsorvente e do coagulante no processo. O gráfico presente na figura 3.12 ilustra que houve uma redução na eficiência de remoção de orgânicos sem a presença de CAP. Observa-se que o fenol não foi removido da solução, assim como os outros parâmetros de controle não obtiveram a mesma performance quando da aplicação do carvão ativado. Deste modo, os autores concluíram que a coagulação otimizada com a adsorção em CAP tem melhores resultados quando o coagulante é precedido da aplicação de carvão ativado, se comparado com a aplicação simultânea dos dois elementos. O carvão ativado em pó, adicionado como adsorvente de orgânicos contribuiu também para otimizar a sedimentabilidade dos flocos formados (TOMASZEWSKA et al., 2004).

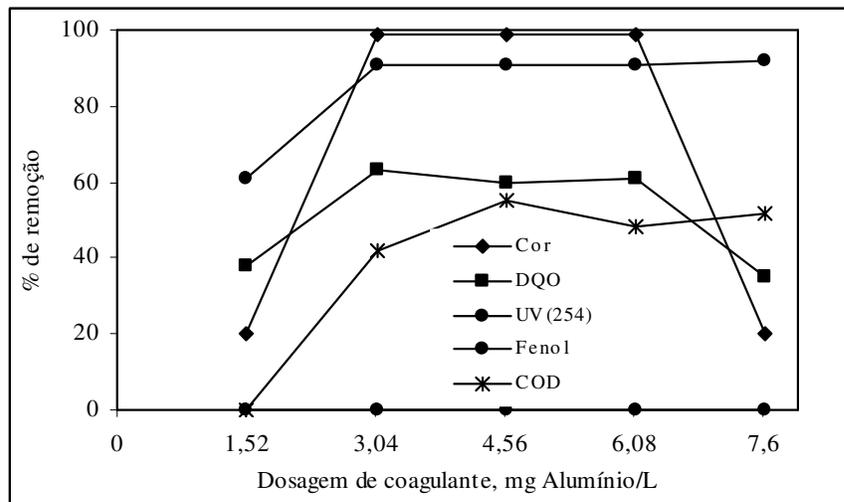


Figura 3.12: Efeito da dosagem de policloreto de alumínio no percentual de remoção de orgânicos sem a presença de CAP, pH 7,0.

Fonte: Adaptado de TOMASZEWSKA et al. (2004).

3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS USADOS NO TRATAMENTO DE ÁGUA

3.3.1 **A utilização do cloro como oxidante e desinfetante**

A desinfecção de uma água de abastecimento para fins de distribuição pública é um processo oxidativo em que se usa um agente químico, com o qual se tem por objetivo a eliminação de microrganismos patogênicos que possam estar presentes na água (DANIEL, 2001; DI BERNARDO, 1993, RICHTER e NETTO, 1991).

Os desinfetantes mais comumente usados nas estações de tratamento são o gás cloro, o dióxido de cloro, as cloraminas, o ozônio e o permanganato de potássio (EPA, 1999). Outras formas de desinfecção/oxidação podem ocorrer através do uso de radiação ultravioleta (UV) e processos oxidativos avançados (POA).

Segundo REYNOLDS e RICHARDS (1995), o cloro é o desinfetante mais usado, pois é efetivo em concentrações variando de 1,0 mg/L a 15,0 mg/L e, quando comparado a outros compostos, seu custo torna-se economicamente mais viável, dependendo das características da

água. Além disso, o cloro tem propriedades de manter residuais na água, qualidade necessária para sistemas de distribuição pública. Além do cloro gasoso, segundo DI BERNARDO (1993), este pode ser empregado na desinfecção de água para consumo humano sob a forma de compostos clorados tais como: hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio e dióxido de cloro. O cloro, na forma gasosa, quando adicionado à água isenta de impurezas, se hidrolisa segundo a Eq (01). Dependendo do valor do pH da água, o ácido hipocloroso, HClO, se dissocia formando o íon hipoclorito, OCl⁻, conforme Eq (02):



A presença e a concentração das espécies presentes na Eq (02) são dependentes do valor do pH. Predomina-se a forma ácida (HOCl) para valores abaixo de 6,5. Acima de 8,5 a concentração do íon hipoclorito (OCl⁻) é proporcionalmente maior, sendo este cerca de 100 vezes menos eficiente na inativação de microrganismos que o HOCl (EPA, 1999; DI BERNARDO, 1993). A presença do ânion brometo durante o processo de oxidação/desinfecção pode causar uma reação com o ácido hipocloroso (WESTERHOFF et al., 2004), formando o ácido hipobromoso, de acordo com a Eq (03).



As reações do cloro, nesta situação, têm um menor valor de pKa (7,5) se comparadas com a do bromo (8,8), favorecendo a formação do ácido hipobromoso (WESTERHOFF et al., 2004). Os autores também concluíram em suas pesquisas que as reações do brometo com a matéria orgânica natural (substâncias húmicas e ácidos hidrofílicos) são mais rápidas que as do cloro, na ordem de 10 vezes. Os ácidos hipocloroso e hipobromoso reagem com o material orgânico de origem natural formando subprodutos halogenados, cujos principais representantes são os trihalometanos (BORGES, 2002).

O cloro pode ser fornecido na forma de hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio e na forma de gás cloro. O hipoclorito de sódio é produzido quando o cloro gasoso é dissolvido em

uma solução de hidróxido de sódio. A aplicação de hipoclorito de sódio à água produz o ácido hipocloroso, de acordo com a Eq (04). (EPA, 1999).



A pré-oxidação, em muitos casos citada como pré-cloração, é freqüentemente praticada nas estações de tratamento de água com o intuito de oxidar compostos de ferro e manganês, além de inibir o crescimento de algas e outros organismos (HUANG e YEH, 1999). Recentes estudos indicam a pré-oxidação com cloro como uma possibilidade na degradação de hormônios estrógenos dotados de anéis fenólicos em suas moléculas (LEE, B. et al., 2004).

BORGES (2002) estudou a formação de THM na pré-oxidação de águas contendo algas. O autor concluiu que existe a possibilidade do aparecimento de organoclorados tanto tendo como precursor orgânico o material algal bruto quando o intracelular. O estudo sugere que seja ideal remover estes microrganismos antes de se executar o processo de oxidação. A proliferação de algas nos mananciais é altamente influenciada pela poluição das águas e pela maior quantidade de nutrientes presentes, provenientes dos despejos de esgotos e do uso de fertilizantes, ricos em fósforo e nitrogênio, que por efeito de drenagem de áreas agrícolas, são carreados para os mananciais.

3.4 SUB-PRODUTOS ORGÂNICOS DA OXIDAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

3.4.1 **Considerações gerais**

No meio aquático, produtos halogenados são formados quando a matéria orgânica natural, na forma de substâncias húmicas, reage com o cloro ou com o bromo livre (EPA, 1999; SINGER, 1999b). Pesquisando a presença de halofórmios em águas naturais de mananciais superficiais, ROOK (1974) e BELLAR et al. (1974) foram os pioneiros em relacionar o uso do cloro na desinfecção com a formação de organoclorados. Subprodutos não halogenados,

conforme comentado pela EPA (1999), são também formados quando outros oxidantes tais como dióxido de cloro e permanganato de potássio, reagem com compostos orgânicos da água.

A formação e as características dos subprodutos da desinfecção (SPD) dependem de vários fatores, tais como a concentração de substâncias húmicas aquáticas, tipo e dosagem de oxidante, tempo de contato, concentração do íon brometo, valores de pH, temperatura, etc. (SINGER, 1999b; EPA, 1999). A geração de diferentes tipos e concentrações variadas de subprodutos de desinfecção depende, principalmente, do tipo de desinfetante, da qualidade da água, da seqüência e unidades de tratamento, do tempo de contato e de fatores tais como a alcalinidade, valor de pH e temperatura (DANIEL, 2001). YOON et al. (2003) comentam que as substâncias húmicas possuem o potencial de gerar subprodutos indesejáveis da desinfecção tais como trihalometanos, ácidos haloacéticos, haloacetonas e haloacetronitrilas, como resultado das reações com o cloro.

Na tabela 3.21 estão relacionados os principais subprodutos da desinfecção possíveis de serem produzidos por cloro livre ou por diferentes oxidantes usados no tratamento de água. Esses estão agrupados em quatro categorias distintas, que incluem: os residuais dos desinfetantes, os orgânicos halogenados, os subprodutos inorgânicos e orgânicos da oxidação.

Tabela 3.21: Principais subprodutos da desinfecção e residuais dos desinfetantes.

| SUB-PRODUTOS DA DESINFECCÃO E RESIDUAIS DOS DESINFETANTES | |
|--|--|
| Residuais dos desinfetantes | Subprodutos orgânicos halogenados |
| <p><u>Cloro livre</u> Ácido hipocloroso Íon hipoclorito</p> <p><u>Cloraminas</u> Monocloramina</p> <p>Subprodutos inorgânicos</p> <p><u>Ion clorato</u> <u>Ion clorito</u> <u>Ion bromato</u> <u>Ion iodato</u> <u>Peróxido de hidrogênio</u> <u>Amônia</u></p> <p>Subprodutos orgânicos da oxidação</p> <p><u>Aldeídos</u> Formaldeído Acetaldeído Glioxol Hexanol Heptanol</p> <p><u>Ácidos carboxílicos</u> Ácido hexanóico Ácido heptanóico Ácido oxálico</p> <p><u>Carbono Orgânico assimilável</u></p> | <p><u>Trihalometanos (THM)</u> Clorofórmio Diclorobromometano Dibromoclorometano Bromofórmio</p> <p><u>Ácidos Haloacéticos (HAA)</u> Ácido monocloraacético Ácido dicloroacético Ácido tricloroacético Ácido monobromoacético Ácido dibromoacético</p> <p><u>Haloacetoneitrilas (HAN)</u> Dicloroacetoneitrila Bromocloroacetoneitrila Dibromoacetoneitrila</p> <p><u>Haloacetonas (HK)</u> 1,1 – dicloropropanona 1,1,1 – tricloropropanona</p> <p><u>Clorofenóis</u> 2 – clorofenol 2,4 – diclorofenol 2,4,6 – triclorofenol</p> <p><u>Cloropicrinas</u> <u>Cloridrato</u> <u>Cloreto de cianogênio</u> <u>N – organocloroaminas</u> <u>3 – cloro – 4 (diclorometil) – 5 hidroxil 2 (5H)</u> <u>furanona</u></p> |

Fonte: Adaptado de EPA (1999).

Em uma estação de tratamento de água para abastecimento público, os esforços para controlar a formação de SPD estão focados na ação de selecionar e controlar a qualidade da água do manancial, em virtude das variações dos parâmetros físicos, químicos e biológicos. Outras opções abrangem a remoção dos precursores de SPD, comumente classificados como substâncias húmicas, otimizando os processos de coagulação-floculação. Mudanças do ponto de aplicação de oxidantes, limitação do tempo de contato, seleção de produtos químicos alternativos e remoção

dos subprodutos formados também figuram como técnicas a serem adotadas (HARMS, 1999). Na figura 3.13 é esquematizado um fluxograma com prováveis estratégias para a redução da formação de subprodutos da oxidação.

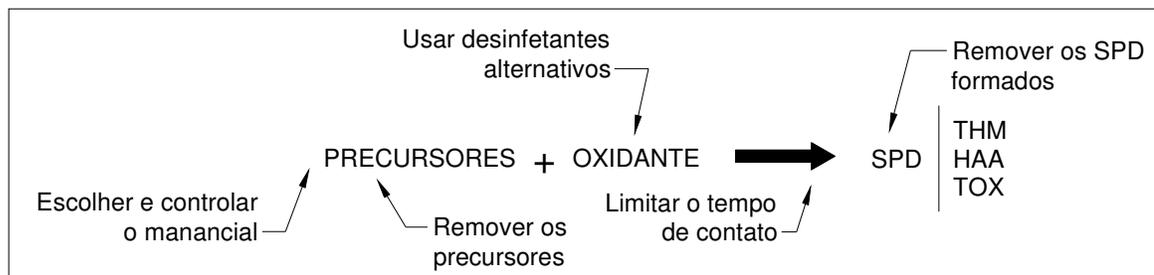


Figura 3.13: Fluxograma de um esquema com opções estratégicas para a redução da formação de subprodutos da oxidação.

Fonte: Adaptado de HARMS (1999).

3.4.2 Geração de subprodutos da desinfecção

Segundo estudos relatados por KIM et al. (2002) os principais halofórmios, chamados de trihalometanos, formados pela desinfecção com cloro são: triclorometano (clorofórmio – CHCl_3), diclorobromometano (CHBrCl_2), dibromoclorometano (CHBr_2Cl) e tribromometano (bromofórmio – CHBr_3). No trabalho, os autores detectaram as porcentagens de ocorrência para cloração de águas superficiais, sem a presença do íon brometo, iguais a 68,5%; 24,4%; 7,0% e 0,1%, respectivamente para CHCl_3 , CHBrCl_2 , CHBr_2Cl e CHBr_3 . Com relação aos outros SPD, as porcentagens encontradas foram de: THM totais (52,6%), HAA (19,6%), HAN (16,6%) e HK (11,2%). A presença de dibromoclorometano e bromofórmio, bem como das diferentes concentrações dos respectivos THM, é função dos brometos inorgânicos presentes na água bruta (BORGES, 2002; FAWELL, 2000).

3.4.2.1 Efeito da variação do valor do pH, da temperatura e do tempo de contato.

Estudos de ROOK (1974), como pioneiro, e mais recentemente KIM et al. (2002), verificando a formação de SPD para águas superficiais de rios coreanos concluíram que a taxa de formação de THM foi aumentada conforme foi elevado o valor do pH da amostra. Os experimentos de KIM et al. (2002) foram realizados com tempos de contato de 6, 24 e 48 horas e

valores de pH variando na faixa de 5,5 a 7,0. O incremento encontrado nas concentrações de SPD variou de 55 a 93%, para o maior valor de pH, comparando-o com os menores. Nestes estudos os autores pesquisaram águas que apresentaram valores médios de COD iguais a 5,45 mg/L e pH na faixa de 7,95.

BORGES (2002) realizou ensaios investigando o efeito da variação do valor do pH em amostras de soluções de ácido húmico comercial. As condições do experimento indicaram dosagens de cloro variando entre 5,0 e 15,0 mg/L, valores de pH iguais a 6,0 e 9,0 e tempo de contato de 7 dias com temperaturas da água variando entre 20 e 25 °C. De acordo com os resultados apresentados na tabela 3.22, pode ser observado que as diferenças na formação de THM, quando aumentou-se o valor do pH de 6,0 para 9,0, corroboram com os resultados obtidos por KIM et al. (2002).

Tabela 3.22: Estudo da variação dos valores de pH em função da dosagem de cloro e produção de THM.

| Dosagem de cloro (mg/L) | pH 6,0 | pH 9,0 | pH 6,0 | pH 9,0 |
|-------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | THM (µg/L) - 20 °C | THM (µg/L) - 20 °C | THM (µg/L) - 25 °C | THM (µg/L) - 25 °C |
| 5,0 | 26 | 45 | 72 | 86 |
| 10,0 | 46 | 63 | 117 | 135 |
| 15,0 | 50 | 64 | 90 | 148 |

Fonte: Adaptado de BORGES (2002).

O incremento na temperatura das águas e, conseqüentemente, nas reações do cloro com as substâncias húmicas tem influência no aumento da taxa de formação de THM (SADIQ e RODRIGUEZ, 2004; YOON et al., 2003; SINGER, 1999b). BORGES (2002) verificou a influência da variação da temperatura na formação de THM ao clorar amostras (suspensões a 5%) com algas *Microcystis panniformis*. As dosagens de cloro aplicadas às amostras variaram de 10 a 20 mg/L, com ajustes de temperaturas para 20 e 25 °C. O estudo apresentou dados que indicaram acréscimos da ordem de 13% nas concentrações de THM formados quando se aumentou a temperatura da água de 20 para 25 °C. Em outro ensaio foram preparadas soluções de ácidos húmicos a 5,0 mg/L, aplicando-se cloro às amostras em diferentes concentrações (2,5; 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 mg/L). Estas foram mantidas por 7 dias a 20 e 25 °C onde, posteriormente, foram

realizados ensaios de detecção de trihalometanos. Os resultados são apresentados na tabela 3.23. Observa-se, pelos dados indicados na tabela, que os acréscimos na formação de trihalometanos foram da ordem de até 50%, nas amostras cloradas a 25 °C, quando comparados aos valores obtidos, nas mesmas condições, para uma temperatura menor (20 °C) (BORGES, 2002).

Tabela 3.23: Dosagens de cloro e valores de THM totais obtidos nos ensaios com 7 dias de tempo de contato e pH 7,0.

| Amostra | Dosagem de cloro (mg/L) | THM (µg/L) - 20 °C | THM (µg/L) - 25 °C | Acréscimo (%) |
|----------------|--------------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------|
| 1 | 2,5 | 28 | 42 | 50,0 |
| 2 | 5,0 | 64 | 76 | 18,8 |
| 3 | 10,0 | 75 | 104 | 38,7 |
| 4 | 15,0 | 86 | 110 | 27,9 |
| 5 | 20,0 | 99 | 116 | 17,2 |

Fonte: Adaptado de BORGES (2002).

Em condições naturais, a formação dos THM não é instantânea, podendo ser completada no período de alguns minutos, horas e até mesmo dias (BORGES, 2002; DI BERNARDO, 1993). Estudos de KIM et al. (2002) também verificaram que, quanto maior o tempo de contato, maior a quantidade de THM formados. Amostras cloradas com 48 horas de tempo de contato apresentaram incrementos da concentração de THM da ordem de 225% quando comparadas com um tempo de 6 horas. Tal informação torna-se importante, haja visto a necessidade do monitoramento de tais parâmetros, não somente da qualidade da água na saída da estação de tratamento, mas também nas pontas das redes de distribuição, onde o tempo de reação torna-se, de uma maneira geral, cada vez maior.

MOHAMED e ALI (1995) realizaram estudos de formação de trihalometanos para as águas do Rio Nilo, no Egito, considerando o valor de pH, temperatura e tempo de contato como parâmetros. Os valores de pH foram variados entre 6,0 e 9,0; os tempos de contato entre 30 e 240 minutos e temperaturas entre 10 e 30 °C. As figuras 3.14, 3.15 e 3.16 representam os resultados obtidos por MOHAMED e ALI (1995) para os estudos do efeito do tempo de contato, valor de pH e temperatura, respectivamente. A concentração de trihalometanos demonstrou ser dependente do tempo de contato entre o cloro e os precursores em todos os estudos apresentados.

As variações ocorridas entre o tempo inicial de 30 minutos e o final, igual a 4 horas, indicaram crescimentos de até 300% ao longo do período estudado.

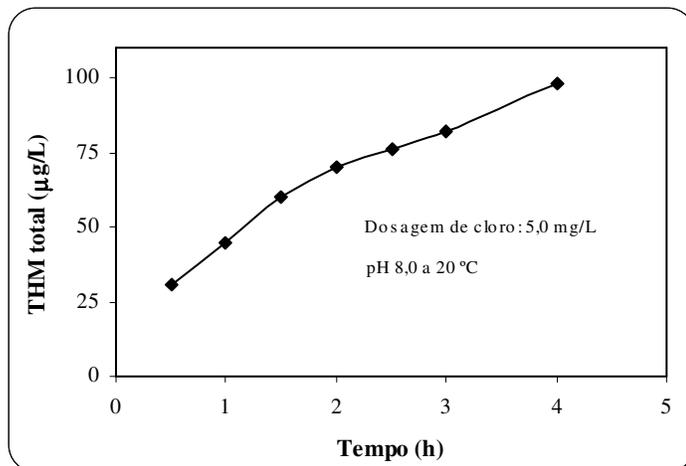


Figura 3.14: Efeito do tempo de contato na formação de THM totais.
Fonte: Adaptado de MOHAMED e ALI (1995).

Os resultados obtidos nos ensaios de variação dos valores de pH elucidaram a relação existente entre este parâmetro e a formação de trihalometanos. As concentrações de THM aumentaram consideravelmente conforme foi incrementado o valor do pH de 6,0 a 9,0, complementando os estudos indicados anteriormente.

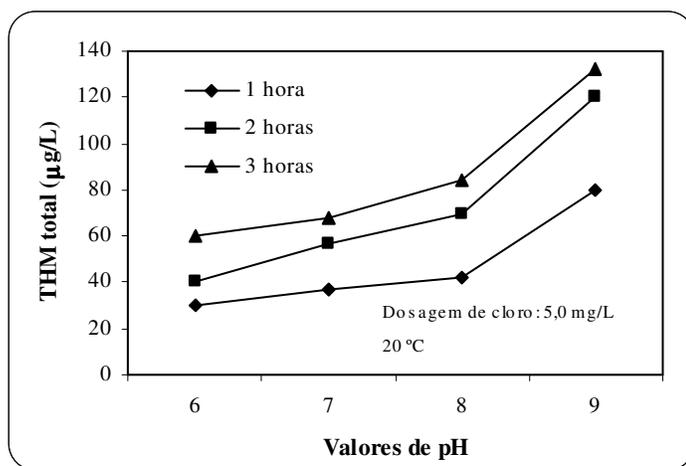


Figura 3.15: Efeito dos valores de pH na formação de THM totais.
Fonte: Adaptado de MOHAMED e ALI (1995).

O aumento da temperatura da água nas reações químicas de oxidação com cloro indicou que o parâmetro também é fundamental para a formação de trihalometanos. Acréscimos de 20 °C, para uma água com temperatura inicial de 10 °C, fez com que a concentração de THM quadruplicasse, considerando um tempo de contato de 2 horas.

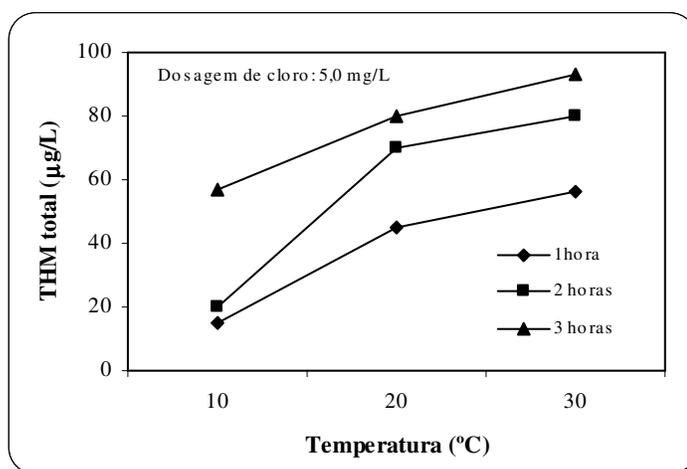


Figura 3.16: Efeito da variação da temperatura na formação de THM totais.
Fonte: Adaptado de MOHAMED e ALI (1995).

3.4.2.2 Efeito da concentração e tipos de substâncias húmicas

RECKHOW et al. (1990) isolaram 10 diferentes tipos de ácidos húmicos e fúlvicos e estudaram a reação individualizada com o cloro na formação de SPD. Os pesquisadores encontraram que a absorvância às radiações UV (254 e 400 nm) foi maior para os ácidos húmicos, refletindo a maior quantidade de conteúdo aromático em sua estrutura, assim como maior massa molecular. As condições do experimento foram: pH 7,0; consumo de cloro igual a 2,14 mg/mg COT para ácido húmico e 1,14 mg/mg COT para ácido fúlvico. A produção de SPD foi maior efetuando-se as reações de oxidação somente com ácido húmico. Em média, as concentrações de SPD ficaram 37% superiores, quando comparadas às mesmas condições do experimento, tendo como precursor somente o ácido fúlvico. Foram encontrados valores de até 80% de incremento, na produção do ácido tricloroacético, quando foi utilizado isoladamente o ácido húmico.

As pesquisas de WESTERHOFF et al. (2004) também evidenciaram que os ácidos húmicos, possuindo um conteúdo aromático maior que os ácidos fúlvicos, produzem maiores quantidades de SPD. Os autores investigaram e compararam a produção de THM, em reações de cloração, com esses dois diferentes ácidos, na presença e na ausência do íon brometo. O grupo orgânico resorcinol, presente nos ácidos húmicos, possui duas estruturas funcionais hidroxílicas (OH) ligadas a um anel benzênico. O resorcinol apresentou o maior consumo de halogênio, no caso cloro, quando comparado com os outros compostos constituintes da matéria orgânica natural tais como o fenol, ácido benzóico, ácido málico e ácido vanílico. A produção relativa de THM foi de aproximadamente 0,1 mol/mol de resorcinol e 0,001 mol/mol de ácido málico e benzóico (WESTERHOFF et al., 2004). Os autores concluíram que os compostos com maior teor aromático consomem os oxidantes com uma taxa mais intensa, sendo proporcionalmente os principais responsáveis pela formação de trihalometanos.

Recentes pesquisas indicam que as frações hidrofílicas da matéria orgânica natural também têm importância semelhante na produção de trihalometanos, comparando-se com as frações hidrofóbicas, representadas pelos ácidos húmicos e fúlvicos (IMAI et al., 2003 e POMES et al., 1999).

IMAI et al. (2003) efetuaram estudos da formação de THM em função das características da MON presente nas águas eutrofizadas do Lago Kasumigaura, no Japão. Foram separadas frações hidrofóbicas e hidrofílicas e analisadas quanto à distribuição do tamanho molecular, relação UV/COD e formação de subprodutos da desinfecção. A oxidação utilizou soluções de hipoclorito de sódio de maneira que o cloro residual livre, após 24 horas, ficasse em torno de 1,0 a 2,0 mg/L. Foi detectado na pesquisa que as frações hidrofóbicas não são as principais precursoras da formação de THM, conforme consta em diversos trabalhos publicados. A presença de grupos fenólicos na fração hidrofílica pode ter um fator responsável pela similaridade da produção de organoclorados (IMAI et al., 2003). Referentemente à produção de THM, a fração hidrofílica (HiF) e fração hidrofóbica (AHS) apresentaram taxas de formação de 0,176 e 0,195 $\mu\text{mol THM/mol C}$, respectivamente. Em termos de concentração de THM, os valores encontrados foram de 0,374 e 0,229 $\mu\text{mol THM/L}$, respectivamente para HiF e AHS. A contribuição, em termos percentuais, na concentração de matéria orgânica dissolvida (MOD) foi

de 35% para a fração hidrofóbica e 57% para a hidrofílica. Os autores destacaram que estes resultados foram obtidos para o caso específico do manancial estudado (IMAI et al., 2003).

3.4.2.3 Efeito da dosagem de cloro

A dosagem de cloro tem sido reportada como proporcional à formação de trihalometanos, conforme estudos de BORGES (2002), MOHAMED e ALI (1995). BORGES (2002), estudando a cloração de amostras de água de lagoas com dosagens variáveis de cloro, concluiu que conforme foi aumentada a concentração do oxidante, a concentração de THM total também indicou crescimento. Tais resultados são comprovados no conteúdo da tabela 3.24. As características das águas das lagoas estudadas são indicadas na tabela 3.25.

Tabela 3.24: Variação da concentração de THM total, em função da cloração de águas de lagoas com diferentes características.

| Cloro dosado (mg/L) | Trihalometanos totais (µg/L) | | | | | |
|------------------------------------|-------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | Lagoa | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 0 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 |
| 10 | 47 | 67 | 56 | 33 | 213 | 86 |
| 15 | 57 | 75 | 60 | 115 | 214 | 160 |
| 20 | 67 | 87 | 64 | 132 | 215 | 176 |
| 25 | 83 | 92 | 67 | 214 | 224 | 203 |

Fonte: Adaptado de BORGES (2002)

Tabela 3.25: Características das águas das lagoas estudadas por BORGES (2002).

| Lagoa | Local | COT (mg/L) | Turbidez (uT) | Cor aparente (uC) | pH |
|--------------|--------------|-------------------|----------------------|--------------------------|-----------|
| 1 | Unicamp | 3,2 | 13,3 | 52 | 6,38 |
| 2 | Unicamp | 3,8 | 9,1 | 20 | 6,34 |
| 3 | Unicamp | 2,5 | 19,8 | 64 | 6,88 |
| 4 | Unicamp | 31,1 | 41,0 | 318 | 7,43 |
| 5 | Jundiaí | 6,3 | 60,0 | 180 | 7,20 |
| 6 | Campinas | 6,9 | 6,7 | 28 | 7,20 |

Fonte: Adaptado de BORGES (2002).

BORGES (2002), analisando os resultados das tabelas 3.24 e 3.25, verificou que as águas das lagoas 4 e 6, com maiores valores de concentração de COT e cor aparente não tiveram as mais altas concentrações de THM, apesar de terem apresentado resultados superiores às lagoas 1, 2 e 3. A lagoa 5, com maior formação final de THM na dosagem de cloro de 25,0 mg/L, não apresentou variações ao longo do estudo do aumento da concentração de oxidante.

MOHAMED e ALI (1995) realizaram o estudo da formação de THM em função da variação da dosagem de cloro. Foi utilizada uma solução estoque de 20,0 mg/L preparada pelo borbulhamento de gás cloro em água bidestilada livre de orgânicos. A produção de THM aumentou conforme ocorreram incrementos na dosagem de cloro, entretanto sua formação não foi proporcional à aplicação do oxidante, conforme pode ser observado na figura 3.17. A partir de certa dosagem de cloro, não há concentração suficiente de precursor para que a reação continue aumentando linearmente. Os ensaios de cloração foram realizados com a mesma amostra de água, tendo, portanto, limitada a sua quantidade de matéria orgânica natural (MOHAMED e ALI, 1995).

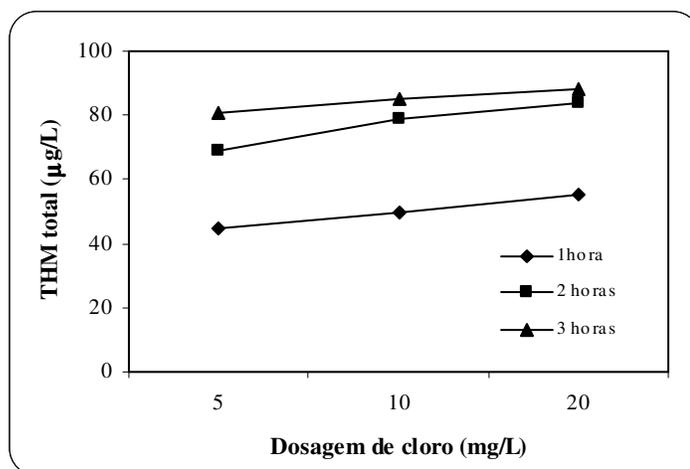


Figura 3.17: Efeito da variação da dosagem de cloro na formação de THM totais.
 Fonte: Adaptado de MOHAMED e ALI (1995).

3.5 CARVÃO ATIVADO

3.5.1 Considerações gerais

O carvão ativado é um elemento oriundo de material carbônico, com uma estrutura porosa e desenvolvida, o que lhe confere grande área específica e habilidade de adsorver substâncias de origens orgânica e inorgânica, tanto na fase gasosa quanto na líquida (JANKOWSKA et al., 1991). A figura 3.18 ilustra uma fotografia, feita em microscópio de varredura, da superfície de uma amostra de carvão ativado em pó, onde podem ser detectados os sítios que permitem a adsorção de moléculas.

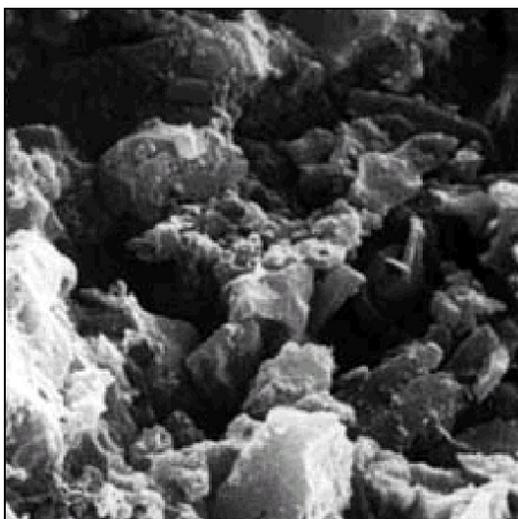


Figura 3.18: Fotografia de uma microscopia de varredura da superfície de uma amostra de carvão ativado em pó.

Fonte: NORIT (2004).

O processo de ativação do carvão é realizado através de dois estágios de tratamento a temperaturas consideradas relativamente elevadas. O primeiro é geralmente efetuado a temperaturas de 400 °C com a função de promover uma desidratação do material. O segundo estágio ocorre com valores de temperaturas que podem variar no intervalo de 500 a 900 °C, e irão garantir as aberturas nos poros do carvão, devido à completa queima das paredes adjacentes do material carbônico (OTOWA, et al., 1997).

3.5.2 Isotermas

Segundo JANKOWSKA et al. (1991), as propriedades adsorventes do carvão ativado são estimadas pelas isotermas de adsorção da fase líquida. A determinação da adsorção de apenas uma substância, em meio aquoso, é insuficiente para caracterizar as propriedades do carvão. Assim, as características são estimadas pela comparação dos resultados obtidos com diferentes adsorbatos. Para tanto, são usadas moléculas como o azul de metileno, o fenol e o iodo.

Os testes de adsorção de fenol, segundo SALAME et al. (2003), qualificam o carvão quanto às suas propriedades químicas e porosidade. O índice de adsorção de iodo procura mensurar a área superficial específica do carvão, sendo definido como o número de miligramas de iodo adsorvido por grama de carvão ativado, em solução aquosa (ABE et al., 2001).

JANKOWSKA et al. (1991) comentam que o teste de adsorção de azul de metileno é um indicador da capacidade do carvão em adsorver moléculas com dimensões lineares superiores a 1,5 nm.

Um modelo matemático que descreva com exatidão o fenômeno de adsorção ainda não foi encontrado devido à grande variabilidade de sistemas adsorbato-adsorventes. Existem, entretanto, diversas formulações empíricas que procuram simular o fenômeno, estas denominadas de equações de Freundlich, de Langmuir, de Dubinin e Radushkevich (BEMBNOWSKA et al., 2003; UCHIDA et al., 1999; STAHL, 1996). A equação de Freundlich está baseada na premissa de que o adsorvente apresenta uma superfície heterogênea, composta de classes diferentes de sítios de adsorção, conforme modelo apresentado nas Eq (05) e (06) (BEMBNOWSKA et al., 2003; RAZVIGOROVA et al., 1997):

$$\frac{x}{m} = K \cdot C^{\frac{1}{n}} \quad (05)$$

ou na forma logarítmica, $\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log K + \frac{1}{n} \cdot \log C$ (06)

onde:

x: quantidade de soluto adsorvido (mg ou g);

m: massa do adsorvente (mg ou g);

C: concentração do soluto remanescente após a adsorção ter sido completada (mg/L);

K e n: constantes relativas a cada soluto.

Segundo BEMBNOWSKA et al. (2003), o coeficiente K da equação de Freundlich é um indicador aproximado da capacidade do adsorvente e a constante $(1/n)$ representa a intensidade de adsorção.

O modelo de Langmuir assume que existem poros na superfície do adsorvente, e cada um desses sítios é capaz de adsorver uma molécula. As equações Eq. (07) e (08) representam o modelo de Langmuir.

$$\frac{x}{m} = \frac{a \cdot b \cdot C}{1 + a \cdot C} \quad (07)$$

$$\text{ou} \quad \frac{1}{(x/m)} = \frac{1}{b} + \frac{1}{a \cdot b \cdot C} \quad (08)$$

onde:

x: quantidade de soluto adsorvido (mg ou g);

m: massa do adsorvente (mg ou g);

C: concentração do soluto remanescente após a adsorção ter sido completada (mg/L);

a e b: constantes relativas a cada soluto.

As equações de Freundlich e Langmuir podem ser visualizadas, de forma genérica, nos gráficos da figura 3.19.

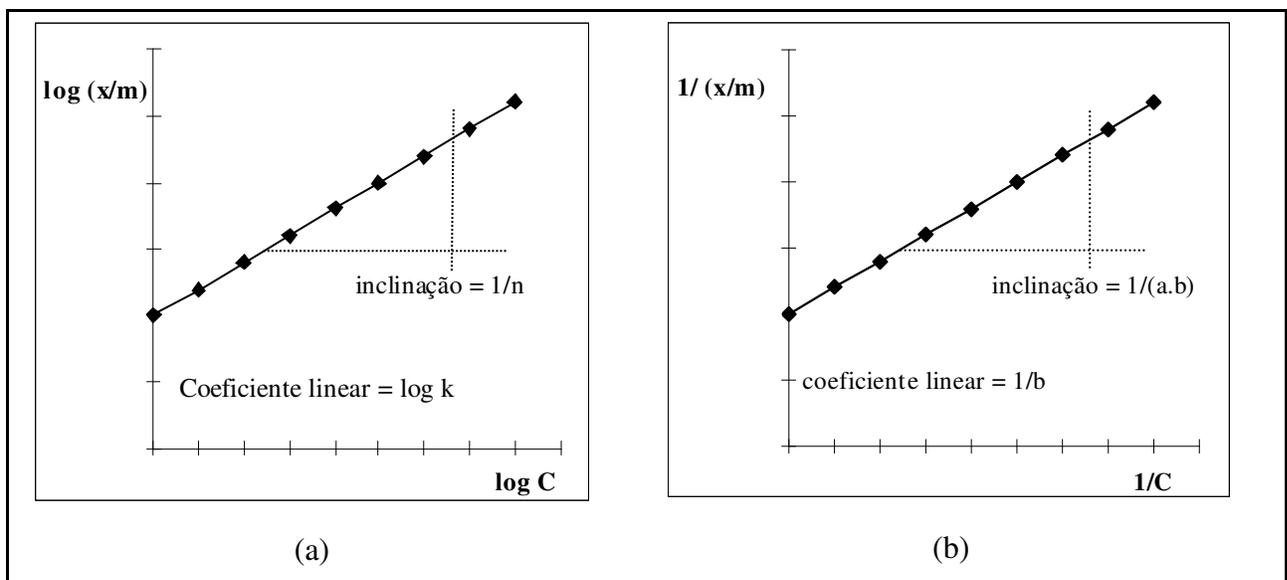


Figura 3.19: Representação gráfica das equações de Freundlich (a) e Langmuir (b).
Fonte: Adaptado de BENEFIELD et al., (1982)

3.5.3 Adsorção de compostos orgânicos com a utilização de carvão ativado em pó (CAP) e granular (CAG)

Diversas pesquisas têm destacado o uso do carvão ativado na adsorção de compostos orgânicos em amostras de água. Sua aplicabilidade vem ao encontro das necessidades cada vez mais constantes de promover o tratamento adequado à águas de abastecimento e residuárias. Em função dos experimentos desenvolvidos neste trabalho, foi destacado o uso do carvão ativado na adsorção de clorofórmio, comparativamente com outras moléculas orgânicas. As características da molécula de clorofórmio, fundamentais para estudos de adsorção do composto por CAP ou CAG, sob condições otimizadas, são mostradas na tabela 3.26.

Tabela 3.26: Características da seção transversal e diâmetro molecular do clorofórmio (CHCl_3), segundo diferentes autores.

| Características da molécula de clorofórmio | Valor | Fonte |
|--|----------------------|--------------------------|
| Área da seção transversal | 0,28 nm ² | CHIANG et al. (2001) |
| Diâmetro molecular | 0,59 nm | BEMBNOWSKA et al. (2003) |
| Diâmetro molecular | < 0,465 nm | OTOWA et al. (1997) |

BEMBNOWSKA et al. (2003), estudaram a eficiência do carvão ativado granular na remoção de clorofórmio e a aplicabilidade dos modelos mais usados na descrição do fenômeno de adsorção em soluções aquosas. Dentre os compostos estudados (clorofórmio CHCl_3 ; 1,1,2,2-tetracloroetano – S-TET; 1,1,2,2-tetracloroetileno – PER; 1,2-dicloropropano - DCP; Bis-1-cloroisopropil - BCIPE), o clorofórmio era o composto de maior solubilidade em água, menor volume molar, menor diâmetro molecular e menores constantes de Freundlich para cada tipo de carvão. O experimento foi conduzido com 3 tipos diferentes de carvão ativado da marca Gryfskand Ltda. As características de cada um deles são indicadas na tabela 3.27. O tempo de contato para a construção das curvas de adsorção foi de 20 horas a 30 °C.

Tabela 3.27: Propriedades dos carvões ativados.

| Propriedade | Carvão | | |
|--|--------|-------|----------|
| | DTO | AG-5 | WD-EXTRA |
| Densidade em massa (g/dm^3) | 365 | 428 | 415 |
| Área superficial específica (m^2/g) | 943 | 651 | 756 |
| Volume de microporos < 2 nm (cm^3/g) | 0,309 | 0,170 | 0,261 |
| Volume de mesoporos 2-50 nm (cm^3/g) | 0,102 | 0,056 | 0,090 |
| Diâmetro granular (mm) | 0,525 | 1,270 | 1,230 |

Fonte: Adaptado de BEMBNOWSKA et al. (2003).

Os ensaios de adsorção do clorofórmio indicaram diferentes resultados para cada tipo de carvão. Os experimentos utilizando o carvão DTO demonstraram que este material foi mais eficiente que as demais marcas (AG-5 e WD-EXTRA). A figura 3.20 ilustra as curvas de adsorção dos compostos estudados utilizando o carvão DTO. Os símbolos “a” e “c_e” representam, respectivamente, a capacidade de adsorção por grama de carvão e a concentração de equilíbrio do soluto.

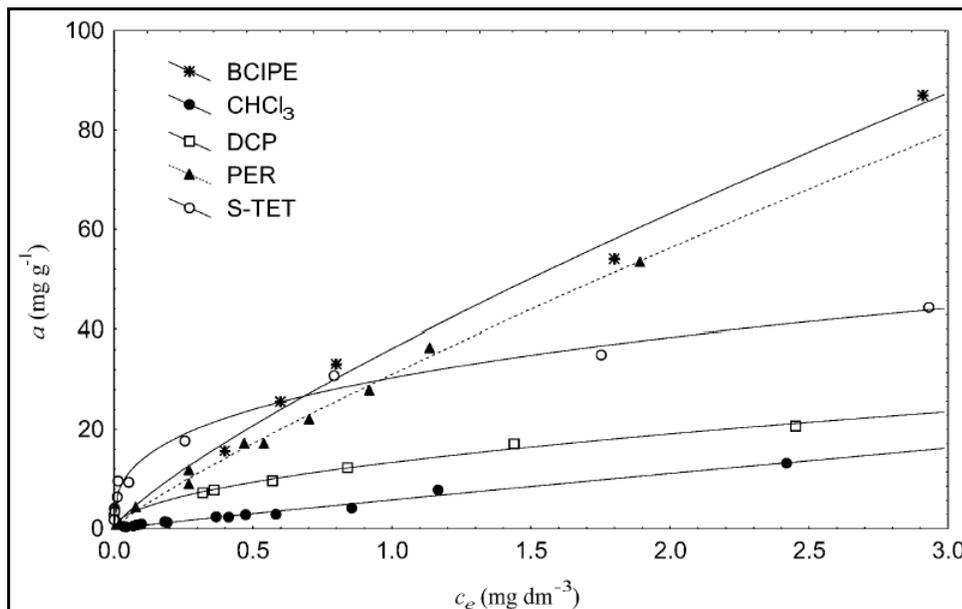


Figura 3.20: Curvas de adsorção dos compostos investigados utilizando o carvão ativado DTO.

Fonte: BEMBNOWSKA et al. (2003).

Segundo BEMBNOWSKA et al. (2003), o clorofórmio foi o composto químico que apresentou a menor taxa de adsorção, conforme pode ser visto pela figura 3.20. O valor de K médio para o clorofórmio foi de 3,05 contra 20,29 do 1,1,2,2-tetracloroetano. Os autores concluíram que a fração de microporos (poros entre 0,8 e 2,0 nm) é alta no carvão que apresentou a melhor eficiência. As dimensões adequadas dos poros, para a remoção dos compostos estudados, situam-se entre 1,0 e 1,2 nm, já que os adsorbatos, em geral, são melhor adsorvidos em sítios 1,3 a 1,7 vezes maiores que o seu diâmetro. Foi detectado que o carvão DTO possuía a maior fração de poros com diâmetros de aproximadamente 1,0 nm. O estudo indicou que o volume dos sítios do adsorvente e o tamanho molecular dos adsorbatos foram fatores preponderantes na determinação da eficiência de adsorção.

Com o intuito de verificar a relação entre a capacidade de adsorção e a superfície específica de 5 carvões, ABE et al. (2001) estudaram a remoção de clorofórmio em processos de tratamento de água. Os autores concluíram que carvões com índice de adsorção de iodo na faixa de 760 mg/g demonstraram o melhor rendimento, independente do material usado. Foram pesquisados tipos de carvões ativados em pó com índices de iodo compreendidos entre 400 a

1200 mg/g. A figura 3.21 indica as curvas de adsorção de 3 tipos de carvões ativados comerciais (A, B e C) e dois produzidos pelos autores (D e E). As características e as quantidades de clorofórmio adsorvidas estão apresentadas na tabela 3.28.

Tabela 3.28: Características dos carvões ativados comerciais e produzidos pela pesquisa de ABE et al. (2001), em função da quantidade de clorofórmio adsorvida.

| Carvão | Diâmetro médio dos poros (nm) | Quantidade de clorofórmio adsorvida a 30 µg/L (mg/g) |
|--------|-------------------------------|--|
| A | 3,88 | 0,132 |
| B | 2,22 | 0,475 |
| C | 1,95 | 0,940 |
| D | 1,82 | 4,350 |
| E | 1,78 | 5,610 |

Fonte: Adaptado de ABE et al. (2001).

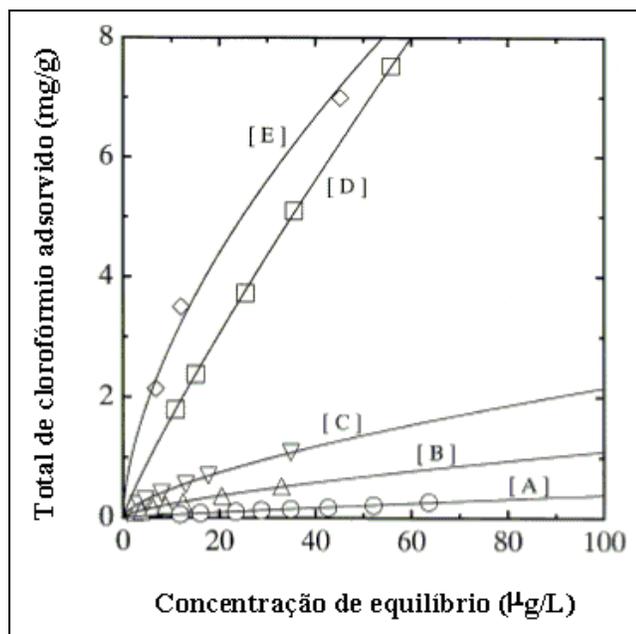


Figura 3.21: Curva de adsorção de clorofórmio a 25 °C com carvões ativados comerciais (A, B e C) e preparados em laboratório (D e E).

Fonte: Adaptado de ABE et al. (2001).

Os resultados demonstraram que os carvões ativados preparados em laboratório (D e E), com diâmetro médio dos poros na faixa de 1,80 nm, apresentaram sensíveis diferenças de adsorção de CHCl₃, se comparados aos materiais comerciais (A, B e C). O carvão tipo E indicou

uma taxa de adsorção 42,4 vezes maior que o tipo A, nas mesmas condições de concentrações iniciais de clorofórmio.

A tabela 3.29 apresenta um resumo das principais características e constantes relacionadas por diferentes autores quanto à adsorção de clorofórmio por carvão ativado granular e em pó.

Tabela 3.29: Resumo das principais características e constantes relacionadas à ensaios de adsorção de clorofórmio por carvão ativado.

| Autor (es) | Nº de iodo (mg/g) | Tempo contato | Tipo | Concentração clorofórmio | Material | Área Superficial (m ² /g) | Volume Poro (cm ³ /g) | Diâmetro médio do poro (nm) | K | (1/n) | Dosagem Carvão (mg/L) |
|---------------------------|-------------------|---------------|----------|--------------------------|----------|--------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|--|-------|-----------------------|
| ABE et al. (2001) | 400-1200 | - | pó | 30 µg/L | 1 | 1331 | 1,29 | 3,88 | - | - | - |
| | | | | | 2 | 827 | 0,468 | 2,22 | | | |
| | | | | | 3 | 1359 | 0,662 | 1,95 | | | |
| | | | | | 4 | 590 | 0,269 | 1,82 | | | |
| | | | | | 5 | 714 | 0,317 | 1,78 | | | |
| RAZVIGOROVA et al. (1998) | 210-1110 | 5 h | granular | 0,203 mg/L | 1 | 1175 | 0,910 | - | - | - | 10-130 |
| | | | | | 2 | 750 | 0,920 | | | | |
| | | | | | 3 | 650 | 0,830 | | | | |
| | | | | | 4 | 198 | 0,320 | | | | |
| OTOWA et al. (1997) | - | 2 h | pó | 50 µg/L | 1 | > 3000 | - | - | 0,060 | 0,737 | - |
| | | | | | 2 | 1530 | | | 0,021 | 0,912 | |
| BEMBNOWSKA et al. (2003) | - | 20 h | granular | - | 1 | 943 | - | 0,8 – 1,0 | 4,66 | 0,75 | - |
| | | | | | 2 | 756 | | 0,8 – 1,8 | 2,17 | 0,87 | |
| | | | | | 3 | 651 | | 0,9 – 1,8 | 2,33 | 0,90 | |
| UCHIDA et al. (1999) | - | - | granular | 1,0 mg/L | 1 | 918 | - | - | 38,3 | 0,72 | - |
| | | | | | 2 | 1754 | | | 0,846 (r < 20 Å) 0,510 (r < 100 Å) 0,846 (r < 20 Å) 0,904 (r < 100 Å) | 1,6 | |
| DI BERNARDO (1993) | - | - | granular | - | 1 | - | - | - | 2,6 | 0,73 | - |

Legenda: (-) não avaliado; (r) raio do poro ativo; K e (1/n) constantes da equação de Freundlich.

3.6 RISCOS À SAÚDE NA INGESTÃO DE SUBPRODUTOS DA DESINFECÇÃO

A preocupação com os possíveis riscos à Saúde Pública associados à ingestão de subprodutos orgânicos provenientes das reações de oxidação de substâncias húmicas surgiu por volta de 1970, conjuntamente com os trabalhos de ROOK (1974) e BELLAR et al. (1974). Os resultados positivos dos bioensaios sobre carcinogenicidade levaram, rapidamente, ao estudo de um valor limite de concentração máxima aceitável para esses compostos em águas para abastecimento público. Resultados de pesquisas realizadas por KOMULAINEN (2004), LEE, S. et al. (2004) e TOMINAGA E MIDIO (1999) indicam que existe uma alta probabilidade no desenvolvimento de câncer de bexiga, cólon e reto na exposição a estes compostos presentes na água.

Em 1979, a EPA aconselhou que o limite máximo para a soma das concentrações de quatro THM (clorofórmio + bromodiclorometano + dibromoclorometano + bromofórmio) deveria ser de 100 µg/L na água para consumo humano (TOMINAGA e MIDIO, 1999). Em 1998, a EPA reduziu a concentração máxima permissível de THM para 80 µg/L (EPA, 2004; EPA, 1998). No Brasil, as normas vigentes estabelecem valores máximos de 100 µg/L (BRASIL, 2004), mantido pela Portaria 518/2004, de 25 de março de 2004, em substituição à Portaria 1469/2000, de 29 de dezembro de 2000 (BRASIL, 2000).

LEE, S. et al. (2004), estudando a ocorrência de problemas de saúde pública na ingestão de SPD, formulou uma equação matemática correlacionando o fator potencial de câncer devido a uma substância e as quantidades ingeridas pela população em 19 localidades na região de Hong Kong. Foram encontrados resultados que permitiram calcular probabilidades de desenvolvimento de câncer em 1 caso para cada 10.000 pessoas, na ingestão de água com concentrações de THM da ordem de 66 µg/L. Segundo o autor, o percentual médio de contribuição para o desenvolvimento de câncer nas 19 localidades pesquisadas, em função do composto, foi de 59% para o bromodiclorometano, 24% para o clorofórmio, 17% para o bromodiclorometano e 0% para o bromofórmio. Este último dado não significa que o bromofórmio não apresente risco à saúde, e sim que, nas concentrações detectadas nas amostras e, através de estudos de volumes ingeridos,

as probabilidades são muito reduzidas de desenvolvimento de câncer pela ingestão contínua desta substância (LEE, S., et al., 2004). Os autores ainda complementam que a água potável não é somente utilizada para ingestão, mas também para cozimento de alimentos, banho, limpeza e outros fins. Desta forma, haveria um alto potencial de contato com os contaminantes, principalmente pela ingestão, mas também pelo contato dérmico e inalação nos múltiplos usos da água. Destacaram, ainda, que os trihalometanos são compostos voláteis, principalmente o clorofórmio, este presente em maior concentração nas amostras cloradas.

TOKMAK et al. (2004) avaliaram a ocorrência de trihalometanos e os riscos de desenvolvimento de câncer em 22 distritos na Turquia. A cidade de Ankara possui 3 estações de tratamento de água do tipo convencional dotadas de pré-oxidação, coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção. A concentração média de trihalometanos obtida na água na seção da saída da estação de tratamento foi de 35 µg/L. Os resultados da avaliação do risco de câncer no consumo de água potável, para homens e mulheres, residentes em Ankara, na Turquia são apresentados nas figuras 3.22 e 3.23, respectivamente. As figuras ilustram que o maior fator de risco no desenvolvimento de câncer por trihalometanos dá-se através da via oral, sendo superior a 1 caso a cada 1 milhão de pessoas em todas as cidades analisadas. Apesar dos níveis de THM serem inferiores ao estipulado pela EPA (80 µg/L), existem riscos aproximados de desenvolvimento, a cada ano, de 1 caso de câncer num universo de 5 milhões de pessoas que vivem em Ankara e mantêm contato com a água distribuída pela companhia local (TOKMAK et al., 2004).

A Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA), classificou o potencial carcinogênico de uma substância química conforme as evidências de desenvolvimento de câncer em humanos e em animais sob condições de laboratório. Esta classificação encontra-se exemplificada na tabela 3.30.

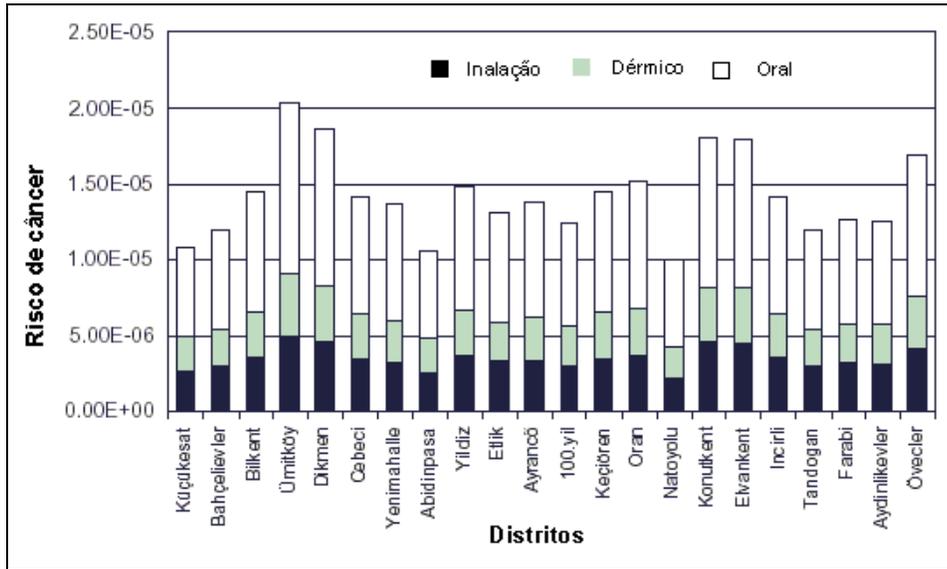


Figura 3.22: Avaliação dos riscos de desenvolvimento de câncer em homens, na ingestão de água potável em Ankara, Turquia.
 Fonte: Adaptado de TOKMAK et al. (2004).

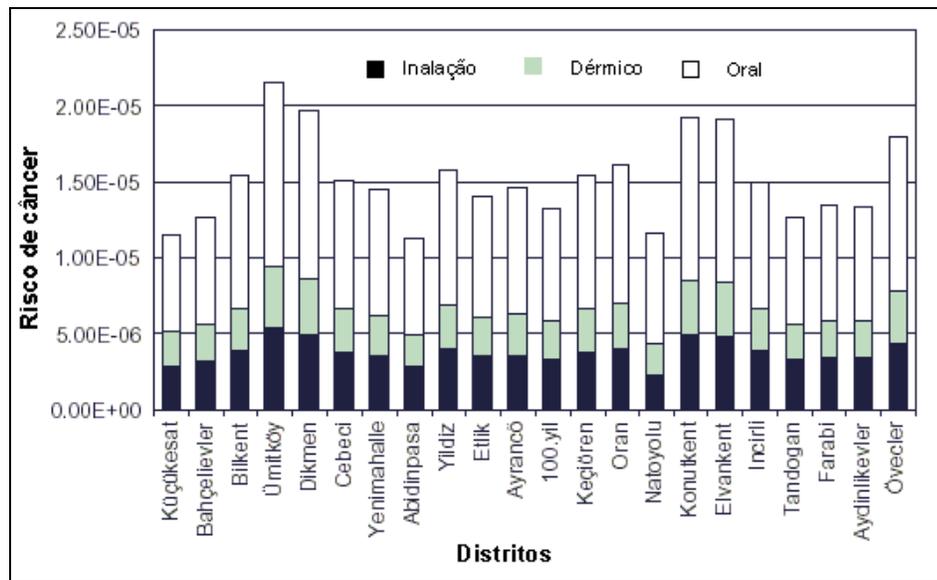


Figura 3.23: Avaliação dos riscos de desenvolvimento de câncer em mulheres, na ingestão de água potável em Ankara, Turquia.
 Fonte: Adaptado de TOKMAK et al. (2004).

Tabela 3.30: Potencial carcinogênico de uma substância química.

| Grupos | Evidências |
|---|--|
| GRUPO A: Cancerígeno aos humanos | Evidências suficientes dos estudos epidemiológicos mostram associação entre a exposição e o câncer |
| GRUPO B: Provável cancerígeno aos humanos | Evidências limitadas dos estudos epidemiológicos (B1) e/ou evidências suficientes dos estudos em animais (B2) |
| GRUPO C: Possível cancerígeno aos humanos | Evidências limitadas dos estudos em animais e sem dados ou dados inadequados para humanos |
| GRUPO D: Não classificado | Evidências de carcinogênese inadequadas ou sem evidências |
| GRUPO E: Sem evidências de carcinogênese para humanos | Sem evidências de carcinogênese em, no mínimo, dois testes em diferentes espécies de animais adequados ou em estudos epidemiológicos adequados |

Fonte: Adaptado de EPA (1999)

A EPA classificou, em 1999, alguns compostos de acordo com o seu potencial carcinogênico, onde estão citados os de maior ocorrência, assim como alguns inorgânicos, conforme tabela 3.31.

Tabela 3.31: Classificação dos principais SPD no que se refere ao potencial carcinogênico.

| Contaminante | Potencial carcinogênico | Contaminante | Potencial carcinogênico |
|---------------------|--------------------------------|---------------------|--------------------------------|
| Clorofórmio | B2 | Clorato | - |
| Bromodiclorometano | B2 | Clorito | D |
| Dibromoclorometano | C | Bromato | B2 |
| Bromofórmio | B2 | Cloridrato | C |

Fonte: Adaptado de EPA (1999)

3.7 DETERMINAÇÃO DE TRIHALOMETANOS

3.7.1 Considerações gerais

A determinação dos subprodutos da desinfecção tem se tornado extremamente importante para as concessionárias de tratamento e distribuição de água potável. Tal fato deve-se, principalmente, aos resultados recentes das pesquisas envolvendo os processos de formação e remoção de tais substâncias, indesejáveis para o abastecimento público, assim como novas descobertas a respeito do alto potencial carcinogênico destes compostos.

A metodologia clássica para a detecção de tais compostos em amostras aquosas aponta para a determinação por cromatografia gasosa, sendo esta reconhecida mundialmente e recomendada pelos principais organismos de padronização de ensaios para tratamento de água tais como o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater e a Environmental Protection Agency (EPA). Tecnologias alternativas, no que se refere à praticidade e custos econômicos, têm sido pesquisadas e, embora ainda não homologadas, tornam-se alternativas comercialmente disponíveis.

3.7.2 Detecção de trihalometanos por cromatografia gasosa

A tabela 3.32 indica quais os principais métodos cromatográficos utilizados na detecção de trihalometanos em amostras aquosas. A sigla em inglês “Purge and Trap” refere-se à concentração de espécies químicas por purgação da fase gasosa com um gás de arraste seguido de uma etapa de trapeamento (aderência a um suporte sólido). Segundo BORGES (2002), um gás inerte é borbulhado através da amostra de água, causando a remoção dos compostos voláteis. Os compostos são então trapeados num tubo adsorvente, geralmente construído numa câmara de dessorção equipada com um mecanismo que, quando ativado, permite a liberação das substâncias e em conseqüência, a análise das mesmas por cromatografia.

Tabela 3.32: Descrição sucinta dos principais métodos cromatográficos utilizados para a detecção de trihalometanos e suas principais características.

| Fonte | Método | Extração/Concentração | Separação | Detecção | Especiação |
|----------|--------|-----------------------|-----------|----------|------------|
| | 524.2 | “Purge and Trap” | CG | EM | Sim |
| EPA | 551.1 | Líquido-líquido | CG | DCE | Sim |
| | 552.2 | Líquido-líquido | CG | DCE | Sim |
| | 6210 | “Purge and Trap” | CG | EM | Sim |
| Standard | 6230 | “Purge and Trap” | CG | EM | Sim |
| Methods | 6232 | Líquido-líquido | CG | DCE | Sim |
| | 6232 | “Purge and Trap” | CG | EM | Sim |

Legenda:

CG: cromatografia gasosa;

EM: espectrometria de massas;

DCE: detector de captura de elétrons.

Fonte: AWWA (1998); EPA (1995).

A extração líquido-líquido é uma técnica de remoção de fase por um solvente adequado, utilizando-se um funil de separação ou um extrator contínuo. Este é um dos processos mais utilizados na preparação de amostras para análise de orgânicos em água. Normalmente consome muito tempo e pode haver perdas do analito por evaporação, ou devido à formação de emulsão no processo de extração (BORGES, 2002).

O método EPA 524.2 é aplicado para a identificação e simultânea quantificação de compostos orgânicos voláteis purgáveis em águas superficiais, subterrâneas e de abastecimento, em qualquer estágio do processo de tratamento. Sua metodologia é indicada para uma faixa grande de compostos orgânicos, incluindo trihalometanos, que possuem alta volaticidade e baixa solubilidade na água e podem ser removidos por procedimentos de purga e captura (EPA, 1995).

O desenvolvimento do método EPA 524.2 se resume em quatro diferentes procedimentos. Em uma primeira fase, os compostos orgânicos voláteis com baixos valores de solubilidade em água são extraídos (purgados) da matriz por borbulhamento de um gás inerte através da amostra aquosa. Os componentes purgados da amostra são capturados em um tubo contendo materiais adsorventes adequados. Quando o processo de purga é completado, o tubo

adsorvente é aquecido e retro fluxionado com gás hélio para dessorver os componentes capturados da amostra em uma coluna capilar de cromatografia gasosa (CG) interligado a um espectrômetro de massa (EM). A coluna é programada para aquecer e separar os analitos que serão analisados pelo EM, complementando-se a segunda fase. Em seguida, os compostos provenientes do cromatógrafo são identificados por comparação do seu espectro de massa e tempo de detenção na coluna com padrões presentes na biblioteca do equipamento. Os espectros de massa e tempos de detenção dos padrões são obtidos por análises nas mesmas condições das amostras investigadas. Por fim os analitos são quantificados utilizando-se de procedimentos de calibração padrão. A concentração de cada componente identificado é mensurada relacionando a resposta da quantificação iônica produzida no espectrômetro de massa com um padrão interno conhecido (EPA, 1995).

As principais interferências ao método, durante as análises, podem ser identificadas como materiais voláteis no laboratório e impurezas no gás inerte de purga ou no adsorvente. Análises de laboratório em reagentes comumente chamados de brancos produzem informações sobre a presença de contaminantes.

3.7.3 Detecção de trihalometanos por espectrofotometria

A tabela 3.33 indica as principais características do método THM Plus[®] da Hach, no que se refere aos processos de extração, concentração, separação, detecção e especiação de trihalometanos em amostras líquidas.

Tabela 3.33: Descrição das características principais do método THM Plus[®] da Hach para detecção de trihalometanos em amostras líquidas.

| Fonte | Método | Extração/Concentração | Separação | Detecção | Especiação |
|-------|-----------------------|-----------------------|-----------|-------------------|------------|
| Hach | THM Plus [®] | Não necessária | Não | Espectrofotômetro | Não |

Fonte: HACH (1999).

No método espectrofotométrico registrado pela Hach, os THM presentes na amostra irão reagir com o composto N, N,-dietilnicotinamida sob condições aquecidas e alcalinas para formar um dialdeído intermediário. A amostra é então resfriada e acidificada a pH 2,5. O dialdeído intermediário formado reage com 7-naftilamida-1,3 ácido disulfônico para formar uma base colorida Schiff que absorve cor a um comprimento de onda igual a 515 nm. A cor formada é diretamente proporcional à quantidade de THM presente na amostra. Os resultados são reportados, na forma de clorofórmio, na faixa de 0 a 200 ppb ($\mu\text{g/L}$) (HACH, 1999).

A análise de trihalometanos pelo método espectrofotométrico é baseada nas reações de Fujiwara (ESPIGARES et al., 2003; HUANG e SMITH, 1984). As reações são utilizadas para mensurar hidrocarbonos halogenados, e são caracterizadas pela coloração avermelhada desenvolvida quando compostos de tal natureza são aquecidos reagindo com hidróxido de sódio (NaOH) e piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). Tal reação tem sido estudada para a determinação das concentrações de compostos orgânicos polihalogenados no ar, extratos de tecidos e fluidos corporais (HUANG e SMITH, 1984). Os principais interferentes ao método, conforme testes realizados pela Hach, são descritos na tabela 3.34.

Tabela 3.34: Principais interferentes e níveis máximos permitidos para os ensaios de detecção de trihalometanos por espectrofotometria, na metodologia desenvolvida e patenteada pela Hach.

| Interferente | Níveis máximos |
|---------------------|--|
| Cloro | 10 ppm |
| Cobre | 1000 ppm |
| Dureza, Ca | 1000 ppm CaCO ₃ |
| Dureza, Mg | 4000 ppm CaCO ₃ |
| Ferro | 10 ppm |
| Chumbo | 2 ppm |
| Mercúrio | 10 ppm |
| Monocloramina | 20 ppm |
| Níquel | 10 ppm |
| Bisulfito de sódio | 100 ppm |
| EDTA | Interfere negativamente em todos os níveis |

Fonte: HACH (1999).

4 MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa foi realizada nas áreas do Laboratório de Saneamento (LABSAN) e do Laboratório de Protótipos Aplicados ao Tratamento de Águas e Efluentes (LABPRO) pertencentes à Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Unicamp. No LABPRO foram realizados os ensaios de oxidação, medição de trihalometanos por espectrofotometria e simulação, em bancada, de tratamento convencional de água com a utilização de reatores estáticos.

As análises de trihalometanos por cromatografia gasosa foram realizadas nos Laboratórios da Empresa Tasqa Serviços Analíticos Ltda, localizada em Paulínia (SP). O material e a metodologia utilizada na pesquisa estão descritos nos itens que compõem este capítulo. Os ensaios foram realizados no período compreendido entre maio e dezembro de 2004.

4.1 MATERIAL

4.1.1 Equipamentos

Os parâmetros e equipamentos utilizados no desenvolvimento deste trabalho, bem como marcas e modelos são indicados na tabela 4.1. A tabela 4.2 explicita marcas e modelos de equipamentos usados na preparação de reagentes, obtenção de água destilada e deionizada, bem como o controle do tempo das reações de oxidação e ensaios de “jar test”.

Tabela 4.1: Parâmetros e equipamentos utilizados na caracterização das amostras de água e outros procedimentos de pesquisa.

| Parâmetro | Equipamento |
|--|--|
| pH, temperatura | pHmetro digital de bancada, Marte, modelo MB10, com sensor de temperatura acoplado em inox (faixa de temperatura 0 a 100 °C) |
| Alcalinidade | pHmetro digital de bancada, Thermo-Orion, modelo 410 |
| Condutividade | Condutivímetro, Micronal, modelo B330 |
| Turbidez | Turbidímetro Hach Modelo 2100 D |
| Cor aparente | Colorímetro Hach Modelo DR 890 |
| Cloro residual, ferro e manganês total, brometos, trihalometanos totais (espectrofotometria) | Espectrofotômetro da marca HACH, modelo DR2500 |

Tabela 4.2: Equipamentos gerais.

| Equipamento | Utilização |
|--|--|
| Balança semi-analítica, Ohaus, modelos Explorer e Precision Plus | quantificação de reagentes |
| Balança analítica, Mettler, modelo H20T | quantificação de reagentes |
| Estufa de secagem e esterilização, Fanem, modelo 315 SE | Preparação de reagentes |
| Destilador, Fanem, modelo 724/2-A | Obtenção de água destilada para lavagem de vidrarias e preparo de soluções |
| Deionizador, Permutation, modelo DE1800 | Obtenção de água deionizada para preparo de soluções |
| Cronômetro manual digital | Controle do tempo nos ensaios de “jar test” e nas reações de oxidação |

A detecção de trihalometanos por cromatografia gasosa utilizou um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas de acordo com as características descritas:

- Cromatógrafo a gás marca HP 6890-5973, com coluna capilar modelo Supelco 2-4154. A coluna possui comprimento de 60,0 m e diâmetro nominal de 250 µm. A espessura nominal do filme é de 1,50 µm e a temperatura máxima atingida é de

aproximadamente 230 °C. O fluxo inicial do equipamento é de 1,0 mL/min, com velocidade média de 26 cm/s;

- Espectrômetro de Massas marca HP 5973; Injetor automático Dynatech PTA-30, Purge & Trap CDC 6000.

Para os ensaios de “jar test” foi utilizado um equipamento de agitação mecânica fabricado pela Nova Ética Equipamentos Científicos S.A, modelo 218/LDB. O aparelho possui um sistema que permite a utilização de até 6 reatores, simultaneamente, com ajustes de rotação de 0 a 500 rpm e conseqüentemente, gradientes de velocidade da ordem de 0 a 800 s⁻¹.

Os seis reatores em acrílico, que integram o conjunto, têm individualmente volume útil de 2 litros. Os mesmos possuem seção quadrada, em planta, medindo 11,5 cm de lado, altura total de 21 cm e parede com espessura de 5 mm. O agitador é constituído de um eixo vertical de 5 mm de diâmetro e rotor tipo turbina, confeccionado com paleta de aço inox, medindo 7,0 cm x 2,5 cm. Um acessório do aparelho, que possibilita a coleta simultânea de água decantada dos seis reatores, consiste de um suporte capaz de acomodar doze frascos, sendo seis para descarte de água das mangueiras e outros seis, para coleta de amostras.

A figura 4.1 contém fotos que mostram o equipamento de “jar test”, com o pHmetro de bancada em amarelo (a), o colorímetro e o turbidímetro (b). A figura 4.2 apresenta as fotos do espectrofotômetro DR 2500 da Hach (a) com os reagentes utilizados para os ensaios de trihalometanos e o pHmetro de bancada (b) efetuando medidas dos valores de pH de uma amostra.



(a)



(b)

Figura 4.1: Foto do equipamento de “jar test”, colorímetro e turbidímetro Hach utilizados na pesquisa.



(a)



(b)

Figura 4.2: Espectrofotômetro DR 2500 da Hach e pHmetro de bancada Marte.

4.1.2 Reagentes e materiais de laboratório

São apresentados, na tabela, 4.3, os produtos químicos, as marcas e a aplicação dos mesmos no desenvolvimento do trabalho.

Tabela 4.3: Produtos químicos utilizados no desenvolvimento do trabalho.

| Reagente | Marca | Aplicação |
|----------------------------------|-------------------|--|
| Hipoclorito de sódio PA – 4 a 6% | Vetec | Oxidante |
| Ácido húmico PA | Aldrich | Reações de oxidação |
| Brometo de potássio PA | Merck | Reações de oxidação |
| Clorofórmio UV/HPLC – 98,9 % | Merck | Curva de verificação de resposta do DR-2500 |
| Etanol PA – 96% | Merck | Diluição do clorofórmio em água deionizada |
| Sulfato de alumínio PA | Vetec | Coagulante |
| Ácido nítrico PA – 65% | Synth | Correção de pH e limpeza de frascos |
| Hidróxido de sódio PA | JT Baker | Correção de pH |
| Hidróxido de cálcio PA | JT Baker | Correção de pH |
| Ácido acético glacial PA | Synth | Determinação de cloro livre no frasco de hipoclorito de sódio. |
| Amido solúvel PA | Synth | |
| Dicromato de potássio PA | Synth | |
| Iodeto de potássio PA | Synth | |
| Ácido sulfúrico – 96% PA | Synth | Determinação de cloro livre no frasco de hipoclorito de sódio, ensaios de alcalinidade |
| Tiosulfato de sódio PA | Merck | Determinação de cloro livre no hipoclorito de sódio, preservação das amostras para cromatografia gasosa. |
| EDTA sal dissódico PA | Synth | Ensaio de dureza |
| Cloreto de amônio PA | Ecibra | |
| Negro de Eriocromo T PA | Hopkin & Williams | |
| Carvão ativado em pó | Bahia Carbon | Ensaio de “jar test” e adsorção de trihalometanos |

Na tabela 4.4 são apresentadas as especificações técnicas do carvão ativado em pó (CAP) utilizado no trabalho, e que foi, graciosamente fornecido pela Bahia Carbon AgroIndustrial Ltda. Segundo o fabricante, este carvão apresenta as seguintes características de identificação:

- **Marca:** Bcarbon 125 FM;
- **Origem:** Vegetal – 100% Casca de côco;
- **Produção:** processo de ativação física com vapor d’água e calor (960 °C);
- **Aplicações:** purificação de efluentes municipais e industriais, orgânicos, tratamento de óleos essenciais, ciclamatos, glutamatos, álcoois, querosene, entre outros;

Tabela 4.4: Especificações técnicas do carvão ativado Bcarbon FM 125 da Bahia Carbon Agroindustrial Ltda.

| Característica | Valor |
|---|--|
| Número de iodo | Mín. 750 mg/g |
| Número de melação | Mín. 190 |
| Adsorção de azul de metileno | Mín. 12 g/100 g |
| pH | 7,0 a 9,0 |
| Massa específica | 0,40 a 0,65 ($\pm 0,05$) g/cm ³ |
| Granulometria: retido na malha 325 mesh | Máx. 8 % |
| Ferro | Máx. 0,01 % |
| Umidade ao embalar | Máx. 8 % |
| Solubilidade | Insolúvel em água e solventes orgânicos |

Os ensaios de filtração, realizados após os procedimentos de coagulação, floculação e sedimentação, utilizaram filtros de papel da marca Schleicher & Schuell, com as características descritas pelo fabricante:

- Faixa branca;
- Diâmetro nominal: 110 mm;
- Tipo: 589 – 2;
- Tamanho dos poros: 4 a 12 μm ;
- Filtração: média a rápida;
- Tempo de filtração (Classificação Herzberg): 140 s;
- Classificação: DIN 53 135: 2 b;
- Espessura da folha: 0,19 mm;
- Massa específica: 85 g/m².

As determinações das concentrações de cloro, ferro e manganês totais, brometos e trihalometanos das amostras por espectrofotometria foram realizadas com o auxílio do espectrofotômetro DR 2500 da Hach. Nesses ensaios foram utilizados os reagentes apresentados na tabela 4.5.

Tabela 4.5: Reagentes da Hach utilizados para as determinações das concentrações de cloro, ferro e manganês totais, brometos e trihalometanos por espectrofotometria.

| Reagente | Registro | Ensaio |
|---------------------------------|-----------------|--|
| DPD Total Chlorine Reagent | 21056-69 | Cloro Total |
| Ferro Ver | 21057-69 | Ferro Total |
| Buffer Powder Citrate Type | 21076-69 | Manganês Total |
| Sodium Periodate | 21077-69 | |
| DPD Total Chlorine Reagent | 21056-69 | Bromo |
| THM Plus Reagent 1 (15 mL) | 27539-29 | Trihalometanos totais por espectrofotometria |
| THM Plus Reagent 2 (330 mL) | 27540-48 | |
| THM Plus Reagent 3 (110 mL) | 27541-42 | |
| THM Plus Reagent 4 (100 saches) | 27566-99 | |

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Considerações gerais

A pesquisa foi desenvolvida em três etapas distintas, representadas pelos procedimentos de caracterização da água bruta e estudos iniciais, ensaios de oxidação com cloro livre e ensaios de adsorção em carvão ativado em pó seguido de tratamento convencional simulado em instalações de bancada com sulfato de alumínio. A figura 4.3 ilustra um fluxograma resumido da seqüência de ensaios. Os itens posteriores descrevem com maiores detalhes cada etapa.

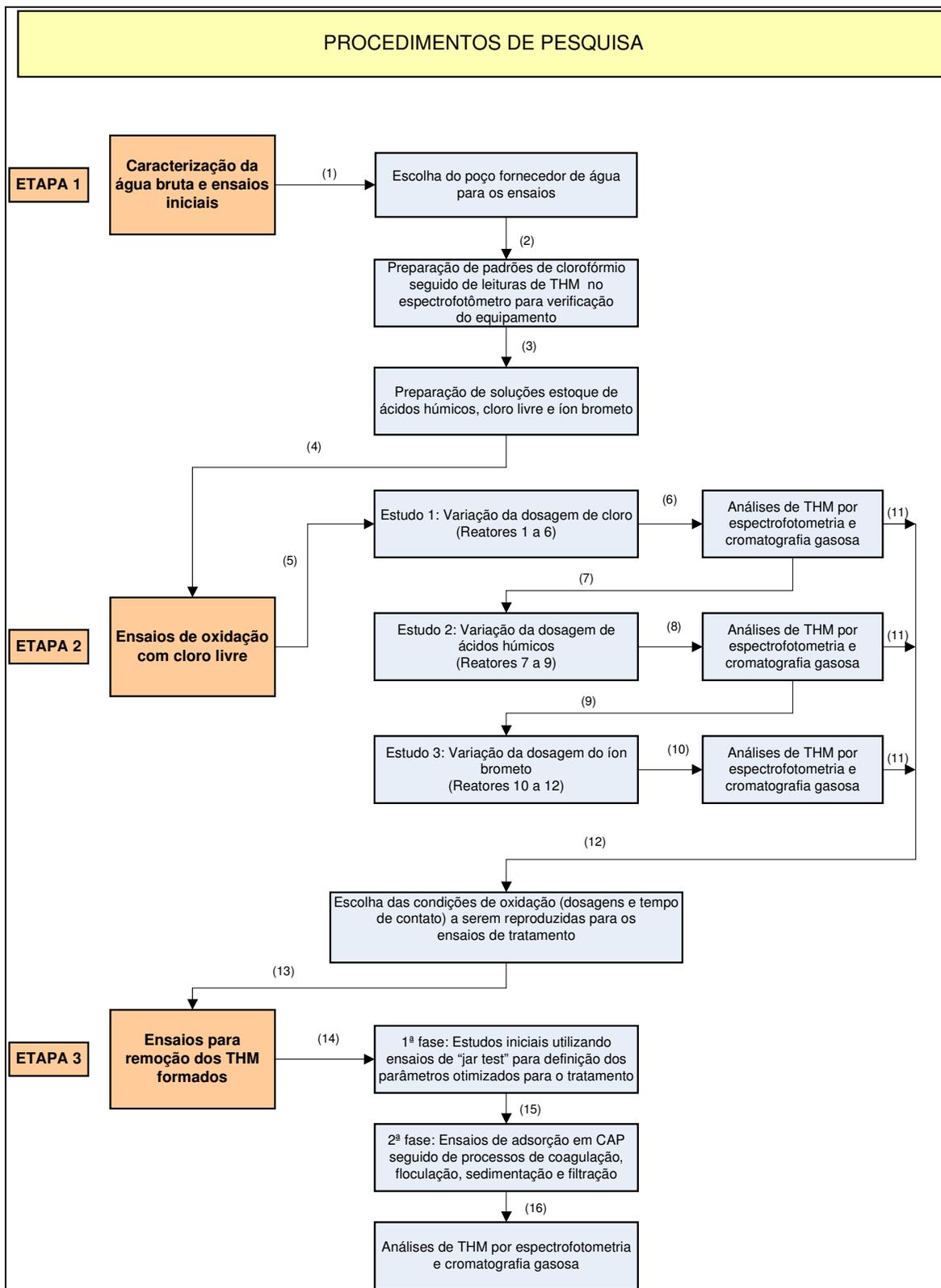


Figura 4.3: Fluxograma seqüencial dos procedimentos da pesquisa.

4.2.2 Caracterização da água bruta e ensaios iniciais

A caracterização da água bruta e os ensaios iniciais destacaram-se como a primeira etapa da pesquisa. Foram realizados, neste contexto, ensaios físico-químicos em amostras de água de três poços freáticos, preparação de padrões de clorofórmio seguido de leituras de THM no espectrofotômetro para verificação do equipamento e preparação de soluções estoques de ácidos húmicos, cloro livre e íon brometo.

4.2.2.1 Escolha do poço fornecedor de água bruta e ensaios físico-químicos de monitoramento da fonte escolhida.

A água bruta adotada na pesquisa teve como fonte procedente o poço freático localizado nas dependências do Ginásio Multidisciplinar da Unicamp. A escolha deste manancial levou em consideração resultados de ensaios iniciais de caracterização realizados em amostras de mais duas fontes existentes: poço próximo ao Instituto de Biologia (IB) e outro nas imediações do Instituto de Matemática, Estatística e Computação Científica (IMEEC).

Na caracterização das amostras foram realizadas análises de determinação de cor aparente, turbidez, alcalinidade, dureza, pH, condutividade, temperatura, cloro residual, brometos, ferro e manganês total. Tais ensaios indicaram o comportamento e as variações na qualidade da água ao longo do período da pesquisa. A execução das referidas análises deu-se nos Laboratórios de Saneamento (LABSAN) e de Protótipos Aplicados ao Tratamento de Águas e Efluentes da FEC (LABPRO). As amostras, para tais fins, foram coletadas em frascos plásticos de volume igual a 5 litros, previamente lavados e mantidos por 24 horas em uma solução de ácido nítrico (Synth) a 0,5 % (v/v). Imediatamente antes à coleta, os frascos foram condicionados diversas vezes com a água do poço para eliminar quaisquer resíduos que pudessem alterar a qualidade da água coletada e interferir nos resultados das análises.

Em função dos resultados obtidos, optou-se por adotar como fonte fornecedora de água para a pesquisa o poço localizado próximo ao Ginásio Multidisciplinar, uma vez que este

apresentou características mais constantes ao longo do período estudado. Deve ser destacado que o poço próximo ao Instituto de Biologia não pôde ser utilizado, já que neste a bomba dosadora de cloro localiza-se antes do registro para coleta de água. Tal fato é confirmado pela presença de cloro nas análises, o que inviabilizaria o estudo proposto neste projeto, em virtude do mesmo utilizar soluções de hipoclorito de sódio para as reações de oxidação de ácidos húmicos. As coletas para o monitoramento da qualidade da água do poço escolhido foram realizadas continuamente ao longo da pesquisa, tanto para os ensaios de oxidação, quanto para os ensaios de “jar test”. O poço freático do Ginásio Multidisciplinar apresenta as seguintes características:

- Profundidade: 200 m;
- Vazão máxima: 11,3 m³/h;
- Diâmetro: 6 polegadas;
- Revestimento: tubo de aço preto;
- Nível estático: 21 m;
- Nível dinâmico: 120 m;
- Tipo de bomba: submersa EBNARA BHS 412-14, 10 hp;
- Profundidade da bomba: 150 m.

O perfil geológico característico do local da escavação do poço apresenta uma camada inicial de 9 m em solo residual, seguido posteriormente, de solo diabásico, sedimentos da formação Itararé, arenito fino e embasamento cristalino.

A tabela 4.6 indica os parâmetros e métodos utilizados na caracterização e monitoramento da qualidade da água do poço freático, de acordo com AWWA (1998) e HACH (2001).

Tabela 4.6: Parâmetros e métodos utilizados para a caracterização e monitoramento da água bruta.

| Parâmetro | Método |
|------------------|---|
| pH | SM 4500 H ⁺ B - Electrometric Method |
| Temperatura | SM 2550 B - Laboratory and Field Method |
| Condutividade | SM 2510 B - Laboratory Method |
| Cor aparente | SM 2120 C - Spectrophotometric Method |
| Turbidez | SM 2130 B - Nephelometric Method |
| Alcalinidade | SM 2320 B - Titration Method |
| Dureza | SM 2340 C - EDTA Titrimetric Method |
| Cloro residual | Hach Method 8167 – DPD Method |
| Mangans total | Hach Method 8034 – Periodate Oxidation Method |
| Ferro total | Hach Method 8008 – Ferover Method |
| Brometos | Hach Method 8164 – DPD Method |

4.2.2.2 Preparação de padrões de clorofórmio seguido de leituras de THM no espectrofotômetro para verificação do equipamento

Com o intuito de se verificar a precisão das respostas de detecção de trihalometanos pelo método THM Plus da Hach, foram utilizadas soluções padrões de clorofórmio (CHCl₃), etanol e água deionizada. Os compostos utilizados, respectivas fórmulas moleculares, densidades, concentrações e fabricantes estão apresentados na tabela 4.7.

Tabela 4.7: Reagentes com diferentes características, utilizados na realização de soluções padrões de clorofórmio.

| Reagente | Fórmula molecular | Concentração (%) | Densidade (g/mL) a 20 °C | Fabricante |
|----------------------------|------------------------------------|-------------------------|---------------------------------|-------------------|
| Clorofórmio padrão UV/HPLC | CHCl ₃ | 98,9 | 1,48 | Merck |
| Etanol PA | CH ₃ CH ₂ OH | 96 | 0,79 | Merck |

O procedimento adotado para este ensaio foi realizado conforme itens (a) a (d).

a) Foram pipetados 4 mL do frasco de clorofórmio em um balão volumétrico de 100 mL, seguido da complementação do volume com etanol, de modo que não houvesse visualização de separação de fases, obtendo-se assim uma solução designada como solução 1. Em seguida, foi transferida uma alíquota de 4 mL desta solução para outro balão de 100 mL, completando-o, também com etanol, procurando evitar qualquer tipo de agitação que pudesse provocar a perda de clorofórmio por efeito de volatilização. Desta forma foi obtida a solução 2;

b) Posteriormente, foram transferidos 6 mL da solução 2 para um balão de volume igual a 250 mL e completado com água deionizada. Esta solução foi designada como solução 3. Finalmente, diluiu-se 4 mL da anterior em 250 mL de água deionizada (solução 4);

c) Foram preparados 11 diferentes padrões com concentrações de clorofórmio variando entre um valor mínimo de 5,4 e um máximo de 197,0 $\mu\text{g/L}$, transferindo-se alíquotas da solução 4 para balões volumétricos de 100 mL, completando-os com água deionizada.

d) De posse das concentrações padrões de clorofórmio, foram realizados os ensaios de detecção de trihalometanos segundo os procedimentos recomendados pelo método da Hach, seguindo o roteiro explicitado na seqüência. Esta metodologia foi adotada em todas as análises de THM realizadas por espectrofotometria, tanto para a etapa de oxidação quanto para o tratamento.

- Foi preparado um banho de água quente (em ebulição) colocando em um becker de vidro aproximadamente 200 mL de água, sobre uma chapa aquecedora, conforme figura 4.4. Simultaneamente foi utilizado outro becker de 200 mL como banho de refrigeração, adicionando água a temperatura ambiente e três pedras de gelo;

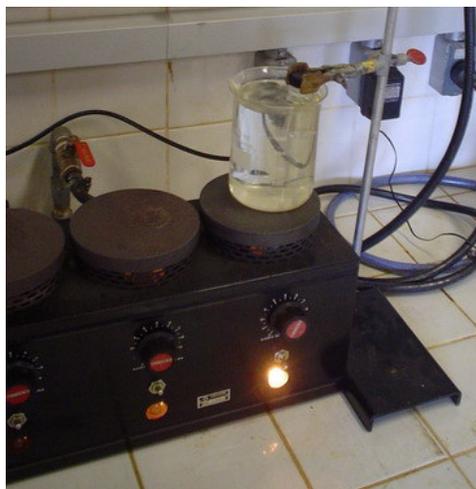


Figura 4.4: Fotografia ilustrando o sistema para aquecimento de água e da cubeta denominada como amostra.

- Foram preenchidas duas cubetas de vidro de 10 mL com a amostra a ser analisada. Uma foi denominada como branco e a outra como amostra. Posteriormente foram adicionadas 3 gotas do THM Plus Reagente 1 a cada cubeta, agitando-as cuidadosamente por três vezes. Com o auxílio de uma pipeta automática foram também transferidos 3 mL do THM Plus Reagente 2 às duas cubetas, agitando-as em torno de dez vezes;

- A cubeta denominada como amostra foi transferida para um suporte em forma de garra e mergulhada no banho de água quente em ebulição (figura 4.4). Foi iniciado um tempo de reação de cinco minutos. A cubeta denominada como branco foi mantida à temperatura ambiente. Ao término do período de aquecimento em banho quente, a cubeta com a amostra foi mantida por três minutos no banho de refrigeração;

- Foram transferidos 1 mL do THM Reagente 3 às duas cubetas, agitando-as cuidadosamente. Ambas as cubetas foram transferidas ao banho de refrigeração por três minutos, já que este reagente promove o aquecimento em função das reações químicas decorrentes da mistura. Posteriormente foi adicionado o conteúdo em pó do sache denominado como THM Reagente 4 ao branco e à amostra, agitando-os a fim de promover a mistura completa. Foi aguardado o tempo de quinze minutos de reação para desenvolvimento de cor;

- Terminado o período de reação, as cubetas foram limpas cuidadosamente com papel absorvente, conforme figura 4.5. A cubeta denominada como branco foi colocada no compartimento de leitura do equipamento, pressionando a tecla “zero”. O equipamento indicou 0 ppb CHCl_3 . A cubeta com a amostra foi posteriormente colocada e efetuada a leitura em ppb de CHCl_3 . A incidência da coloração mais alaranjada na cubeta denominada “amostra” indica a presença de THM. Deve ser destacado que ambas as cubetas são preenchidas com a amostra a ser analisada. A única diferença, portanto, entre os procedimentos refere-se à colocação de uma cubeta (denominada como amostra) no banho de água em ebulição, posterior à transferência à ambas, do THM Plus Reagent 2.

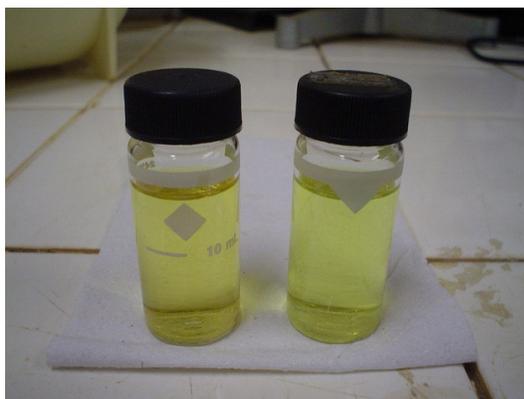


Figura 4.5: Cubetas denominadas amostra e branco, após os procedimentos de mistura de reagentes, aguardando o desenvolvimento de cor de 15 minutos.

A figura 4.6 apresenta um esquema ilustrativo do procedimento para detecção de THM por espectrofotometria.

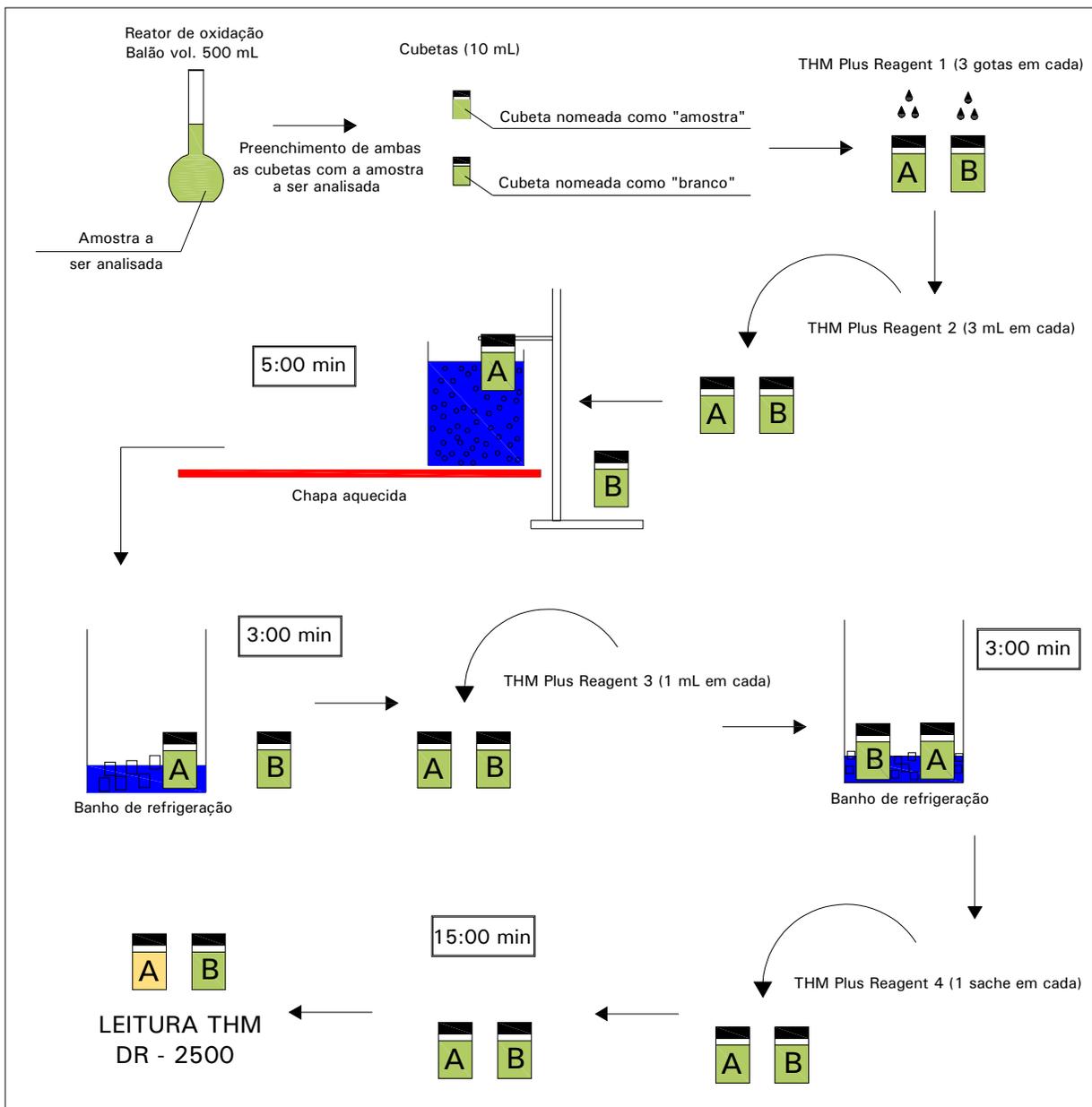


Figura 4.6: Procedimentos ilustrando a análise de THM por espectrofotometria.

4.2.2.3 Preparo das soluções de hipoclorito de sódio, ácidos húmicos e brometo de potássio, e caracterizações iniciais das mesmas.

4.2.2.3.1 Hipoclorito de sódio

O frasco de hipoclorito de sódio PA, utilizado na pesquisa, não indicava o teor de cloro ativo na solução, sendo necessária a determinação desta quantidade para efetuar as reações de oxidação. Sendo assim, utilizou-se o método SM 4500 Cl A – Iodometric Method I para quantificar a concentração de cloro livre presente na solução comercial de NaOCl, de acordo com os procedimentos preconizados pela (AWWA, 1998). Na tabela 4.8 são apresentados os reagentes necessários para o ensaio.

Tabela 4.8: Reagentes, fórmulas moleculares e marcas dos produtos químicos utilizados para as análises de cloro livre no frasco de hipoclorito de sódio.

| Reagente | Fórmula molecular | Fabricante |
|--------------------------------|--------------------------|-------------------|
| Ácido acético glacial PA | $C_2H_4O_2$ | Synth |
| Ácido sulfúrico concentrado PA | H_2SO_4 | Synth |
| Amido solúvel PA | - | Synth |
| Dicromato de potássio PA | $K_2Cr_2O_7$ | Synth |
| Hipoclorito de sódio PA | NaOCl | Vetec |
| Iodeto de potássio PA | KI | Synth |
| Tiosulfato de sódio PA | $Na_2S_2O_3$ | Merck |

O método iodométrico baseia-se no princípio de que o cloro irá liberar iodo livre de uma solução de iodeto de potássio para valores de pH menores ou iguais a 8,0. O iodo liberado é titulado com uma solução padrão de tiosulfato de sódio e solução de amido, como indicador. A titulação deve ocorrer para os valores de pH variando entre 3,0 e 4,0 (AWWA, 1998).

4.2.2.3.2 Ácidos húmicos

O ácido húmico utilizado na pesquisa foi o comercial PA, da Aldrich. As soluções foram preparadas pesando 977 mg do mesmo e diluindo com água deionizada em um balão volumétrico de 250 mL. A utilização de água deionizada nesta solução é de extrema importância em virtude da ausência de cloro na mesma, o que poderia acarretar uma diminuição da concentração orgânica devido às reações de oxidação. A concentração final de ácido húmico nesta solução foi de 3.908 mg/L.

Em seguida foram efetuadas duas diluições sucessivas em balões de 250 mL, obtendo-se um padrão com concentração final de 25 mg/L. A partir desta solução estoque foram transferidos valores que garantissem concentrações de 1,0; 2,5; 5,0 e 10 mg/L nos reatores de oxidação (balões volumétricos de 500 mL).

A utilização do espectrofotômetro para a detecção de trihalometanos baseia-se no princípio de absorção de luz, emitida por uma fonte de comprimento de onda conhecido. Com o intuito de se estudar a absorção de cor das soluções de ácidos húmicos e água deionizada, foram preparadas soluções padrões e efetuadas leituras utilizando o espectrofotômetro DR 2500. As concentrações de ácidos húmicos preparadas variaram entre 0,42 e 33,92 mg/L, com leituras de absorbância realizadas nos comprimentos de onda de 515 e 465 nm. A determinação de THM por espectrofotometria utiliza um comprimento de onda igual a 515 nm. Medidas de cor aparente e verdadeira são padronizadas para serem efetuadas a 465 nm (HACH, 1999; AWWA, 1998).

4.2.2.3.3 Brometo de potássio

O sal brometo de potássio (KBr) PA da Merck foi utilizado como fonte de íons brometo para os ensaios de simulação deste composto nas amostras de água. Foram pesados 1.940 mg deste sal e dissolvidos, com água deionizada, em um balão volumétrico de 250 mL. Anteriormente à pesagem, o sal de brometo de potássio foi mantido em estufa a 103 °C por 24 horas para eliminar a umidade que pudesse interferir na massa a ser avaliada. O brometo de

potássio em soluções aquosas se dissocia completamente dando origem aos íons Br^- no meio, conforme a reação indicada na Eq (09).



A concentração do íon brometo nesta primeira diluição foi de 5.210 mg/L¹. A partir desta solução foram transferidos 15 mL e diluídos com água deionizada em um balão de 250 mL. Posteriormente foi transferida uma alíquota de 20 mL e diluída novamente em um balão de 250 mL com água deionizada (solução 3), obtendo-se uma concentração final de aproximadamente 25,01 mg/L. Esta solução foi nomeada como solução estoque e dela foram transferidos volumes adequados para garantir concentrações do íon brometo nos balões quando da realização da etapa de oxidação.

4.2.3 Ensaios de oxidação das substâncias húmicas com cloro livre.

Os ensaios de oxidação com cloro livre de amostras de água contendo ácidos húmicos, conforme indicado no fluxograma da figura 4.3, são considerados como a segunda etapa dos procedimentos da pesquisa. Seu principal objetivo foi avaliar a formação de trihalometanos, sob diferentes condições de dosagens de oxidante, ácidos húmicos e íon brometo, em três tempos de contato. Nesta etapa também foram pesquisadas duas metodologias diferentes de análise de trihalometanos: cromatografia gasosa associada à espectrometria de massas e a espectrofotometria, representada por uma tecnologia desenvolvida pela Hach.

Os resultados das reações de oxidação das substâncias húmicas puderam proporcionar a escolha de uma amostra contendo THM a ser submetida à ensaios de adsorção em carvão ativado em pó, seguido de simulação, em condições de laboratório, de processos de tratamento convencional de água.

¹ A massa molar do KBr é igual à soma dos valores das elementos potássio (MM=39,09 g/mol) e bromo (MM=79,90 g/mol). Na dissociação do brometo de potássio, a concentração do íon Br refere-se à 67,14% do total, ou seja, $1.940 \text{ mg}/0,25 \text{ L} = 7.760 \text{ mg/L} \times 0,6714 = 5.210 \text{ mg/L}$.

A oxidação com cloro livre, na forma de hipoclorito de sódio, deu-se segundo três baterias de ensaios. Nos primeiros ensaios (reatores 1 a 6) foram fixados os valores das concentrações de ácidos húmicos e variadas as concentrações de cloro livre, na ausência do íon brometo. Posteriormente (reatores 7 a 9), foi adotado um valor de concentração de cloro e variada a concentração de ácidos húmicos nas amostras, também sem a introdução de brometos. Em uma terceira etapa (reatores 10 a 12), foi mantida a quantidade de cloro e ácido húmico e variada a concentração do íon brometo.

Na tabela 4.9 são apresentadas as concentrações de cloro livre, ácidos húmicos e íon brometos, adotadas na etapa de oxidação. Não foram utilizados outros precursores de THM de origem orgânica nos experimentos. Os tempos de contato para as amostragens foram de 1 hora, 12 horas e 24 horas.

Tabela 4.9: Número de reatores e concentrações adotadas de cloro livre, ácidos húmicos e íon brometo para os ensaios de oxidação.

| Reator | Objetivo | Cloro (mg/L) | Ácidos Húmicos (mg/L) | Íon brometo (mg/L) |
|--------|--|-----------------|-----------------------------|--------------------------|
| 1 | Variação da dosagem de cloro | 2,7 | 1,0 | --- |
| 2 | | 5,3 | 1,0 | --- |
| 3 | | 7,3 | 1,0 | --- |
| 4 | | 10,0 | 1,0 | --- |
| 5 | | 19,9 | 1,0 | --- |
| 6 | | 33,2 | 1,0 | --- |
| 7 | Variação da dosagem de ác. húmicos | 10,0 | 2,5 | --- |
| 8 | | 10,0 | 5,0 | --- |
| 9 | | 10,0 | 10,0 | --- |
| 10 | Variação da dosagem do íon brometo | 10,0 | 2,5 | 0,5 |
| 11 | | 10,0 | 2,5 | 1,0 |
| 12 | | 10,0 | 2,5 | 3,0 |

Obs.: (---) indica que não foram adicionados íons brometos nos reatores 1 a 9.

Foram utilizados balões volumétricos de 500 mL como reatores de oxidação, sem a presença de agitador magnético nos intervalos de tempo entre as coletas. Os reatores foram protegidos da luz solar, em virtude da degradabilidade do cloro à ação da mesma. Anteriormente à oxidação foi determinada a porcentagem exata de cloro livre presente no hipoclorito de sódio.

4.2.3.1 Preservação, coleta e caracterização das amostras oxidadas por cromatografia gasosa e espectrofotometria.

As análises de trihalometanos formados durante as reações de oxidação foram realizadas utilizando duas metodologias: espectrofotometria e cromatografia gasosa. A primeira refere-se à técnica patenteada pela Hach, fazendo uso, neste caso, do espectrofotômetro DR 2500. Foram geradas, de acordo com os dados da tabela 4.9, trinta e seis amostras (12 reatores x 3 tempos de contato) a serem submetidas à ensaios de detecção de THM por colorimetria. Em virtude de limitações financeiras, a técnica de cromatografia gasosa foi utilizada em 22 amostras, nesta etapa da pesquisa, de acordo com o método EPA 524.2 - Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry (EPA, 1995).

As análises de THM por espectrofotometria foram realizadas imediatamente após a coleta, não necessitando, desta forma, de qualquer tipo de preservação. As amostras a serem submetidas às análises cromatográficas foram coletadas em duplicata e preservadas observando-se as recomendações do SM 6010 B - Sample Collection Preservation, para determinação de compostos orgânicos voláteis e EPA 524.2 (AWWA, 1998; EPA, 1995).

As amostras foram mantidas sob temperaturas de 4 °C, em ambiente livre de gases orgânicos, para diminuição da cinética de reação de oxidação e geração de subprodutos. Conforme preconiza o método, também foi utilizado o agente redutor tiosulfato de sódio (3 mg/40 mL), de acordo com as orientações de SERODES et al. (2003) e AWWA (1998). Para a coleta das amostras foram utilizados frascos (“vials”) de 40 mL com tampa roscável e septo de silicone no centro, conforme figura 4.7.



Figura 4.7: Foto ilustrando os frascos (“vials”) de 40 mL para coleta de amostras nas análises cromatográficas.

A coleta das amostras foi realizada de maneira que não houvesse turbilhonamento que pudesse causar a perda de THM volátil. Também não foi permitida a presença de bolhas de ar no frasco de 40 mL, o que conseqüentemente poderia interferir nos procedimentos das análises cromatográficas. De acordo com a metodologia, não foi necessária a acidificação da amostra, tendo em vista a utilização do agente redutor o tiosulfato de sódio. Destaca-se que o prazo máximo para as análises das amostras é de 14 dias, contados a partir da data da coleta e preservação (EPA, 1995).

4.2.4 Ensaios de adsorção em carvão ativado em pó e tratamento convencional

Os ensaios de adsorção em carvão ativado em pó e o tratamento convencional com sulfato de alumínio visaram a remoção de trihalometanos formados na etapa de oxidação com cloro livre de amostras de água contendo ácidos húmicos. Para tanto foi escolhida uma dosagem de cloro livre e ácido húmico, assim como um tempo de contato da reação que forneceu concentrações de THM próximas ao limite do equipamento. Foram adotadas como padrão para a continuidade do trabalho, as características do reator nº 8, presente na tabela 4.9, com um tempo de oxidação de 24 horas. Os ensaios de remoção de THM foram efetuados e destacados conforme fluxograma geral, apresentado na figura 4.3.

A simulação do tratamento convencional em condições de laboratório utilizando os ensaios de “jar test” foi efetuada em duas fases. A primeira fase teve como função avaliar as dosagens de sulfato de alumínio e respectivos valores de pH de coagulação, que fornecessem os melhores resultados de remoções de cor aparente e turbidez das soluções de ácidos húmicos, cloro livre e carvão ativado em pó.

Nesta fase não foram efetuados ensaios de detecção de THM, pois o objetivo principal foi verificar as condições otimizadas de coagulação, floculação e sedimentação para cada dosagem de CAP. A segunda fase caracterizou-se por utilizar os dados otimizadas da primeira na remoção efetiva de THM, avaliando desta forma, a eficiência da adsorção em CAP e do tratamento convencional com sulfato de alumínio.

Para a realização dos ensaios desta etapa foram utilizados cerca de 1350 litros de água, coletados em 9 datas, devido ao grande volume necessário para cada bateria de experimentos. Os ensaios de caracterização foram repetidos a cada nova coleta, garantindo assim um monitoramento da qualidade do manancial durante o período da pesquisa.

A coleta das amostras foi realizada em bombonas de plástico com 50 litros de capacidade, previamente lavadas com uma solução de ácido nítrico a 10% (Synth), mantidas por 2 horas e sendo posteriormente enxaguadas abundantemente com água de torneira. Antes das coletas, as bombonas foram condicionadas diversas vezes com a água do poço a fim de eliminar qualquer resíduo de ácido, que tenha permanecido aderido à superfície do plástico. A foto da figura 4.8 ilustra a bombona de plástico utilizada na coleta de água do poço freático profundo e nas reações de oxidação em grande escala para os procedimentos da primeira e segunda fase desta etapa.



Figura 4.8: Foto da bombona plástica de 50 litros utilizada para coleta de água no poço e como reator de oxidação na etapa 3 da pesquisa.

A figura 4.9 ilustra um fluxograma dos procedimentos adotados na primeira fase da etapa 3.

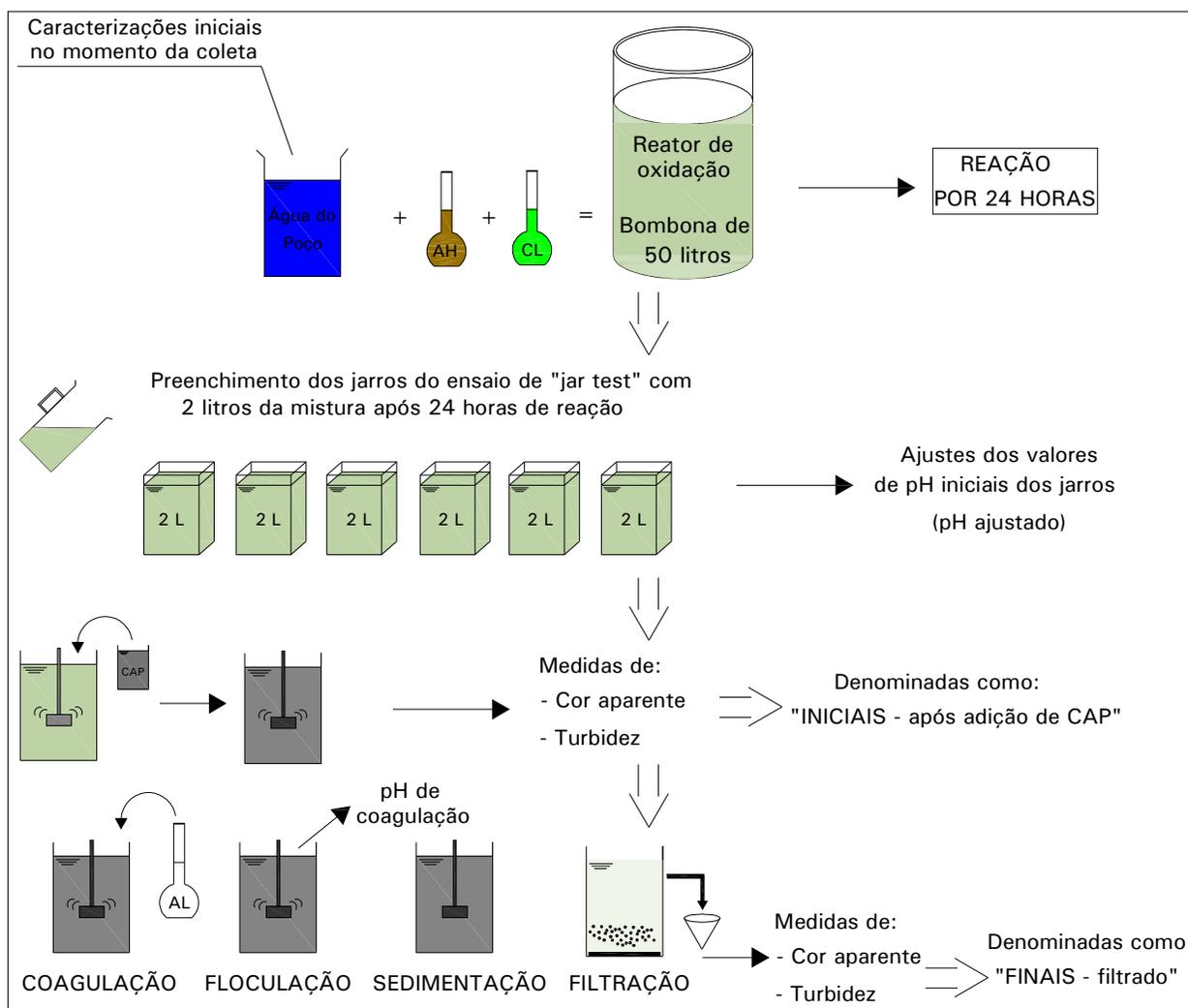


Figura 4.9: Fluxograma dos procedimentos adotados na primeira fase.

Na primeira fase foram misturados na bombona aproximadamente 50 litros de água do poço, soluções de ácidos húmicos e cloro livre de forma a garantir à mesmas concentrações iguais a 10,0 mg/L de oxidante e 5,0 mg/L de precursor orgânico, conforme etapa anterior de oxidação. A mistura foi mantida reagindo por 24 horas, protegida da luz solar e sem nenhum tipo de agitação. A fotografia da figura 4.10 ilustra a reprodução dos procedimentos de oxidação na bombona de 50 litros. No detalhe pode ser observada a transferência, em pipeta volumétrica, de solução de hipoclorito de sódio à água bruta, sob agitação leve.



Figura 4.10: Foto registrando o momento quando era efetuada a adição de hipoclorito de sódio à mistura de água do poço e ácidos húmicos.

Passado o período de reação, os jarros foram preenchidos com 2 litros da mistura e realizados os acertos dos valores de pH utilizando soluções de ácido nítrico (Synth) a 15 % (v/v), hidróxido de cálcio (JT Baker) a 2 % (v/v) e hidróxido de sódio (JT Baker) a 2% (v/v), sob uma agitação com gradiente de velocidade de 80 s^{-1} . Os valores de pH obtidos foram denominados como “pH ajustado”. Em seguida foram transferidos individualmente aos jarros os volumes necessários da suspensão estoque (1%) de CAP a fim de garantir aos mesmos as concentrações desejadas. Na sequência, foram coletados 10 mL de amostras desta nova mistura, efetuando-se medidas de cor aparente e turbidez, denominadas naquele momento como “iniciais – após adição de CAP”. Promovidas as medidas e os acertos iniciais, transferiu-se as dosagens de sulfato de alumínio aos jarros, sob agitação, iniciando os procedimentos do ensaio de “jar test”. Após a coagulação e conseqüentemente durante a floculação, foram efetuadas medidas do valor do pH de cada jarro, nomeados como “pH de coagulação”. Terminado o período de floculação, iniciou-se o estágio de sedimentação. Aproximadamente 50 mL do sobrenadante dos jarros foram transferidos para os filtros de papel colocados sobre os frascos de coleta de amostras. O efluente filtrado foi submetido às medidas de cor aparente e turbidez, denominadas então como “finais - filtrado”.

Desta forma pode-se avaliar qual a eficiência dos parâmetros utilizados no ensaio de “jar test” para promover a remoção da cor aparente e turbidez. Estes parâmetros são representados

pela dosagem de coagulante e valor do pH de coagulação, a serem utilizados de forma otimizada na segunda fase desta etapa.

As dosagens de produtos químicos e valores de pH iniciais, assim como os parâmetros dos ensaios de “jar test”, para a primeira fase, são apresentados nas tabelas 4.10 e 4.11, respectivamente.

Tabela 4.10: Dosagens de produtos químicos e valores de pH iniciais avaliados de acordo com o número dos ensaios para a primeira fase.

| Fase | Ensaio | Dosagens de CAP (mg/L) | Dosagens de Sulfato de Alumínio (mg/L) | Valores de pH iniciais avaliados (Jarros 1 a 6) | | | | | |
|----------------|---------------------------|------------------------|--|---|------|------|------|------|-----|
| | | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1 ^a | 1 | 10,0 | 5,0 | 5,5 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 |
| | 2 | | 15,0 | 5,5 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 |
| | 3 | | 25,0 | 5,5 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 |
| | 4 | | 40,0 | 5,5 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 |
| | 5 | 20,0 | 5,0 | 5,5 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 |
| | 6 | | 15,0 | 5,5 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 |
| | 7 | | 25,0 | 5,5 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 |
| | 8 | | 40,0 | 5,5 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 |
| | 9 | 30,0 | 5,0 | 5,5 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 |
| | 10 | | 15,0 | 5,5 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 |
| | 11 | | 25,0 | 5,5 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 |
| | 12 | | 40,0 | 5,5 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 |
| | 13 | 50,0 | 5,0 | 5,5 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 |
| | 14 | | 15,0 | 5,5 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 |
| | 15 | | 25,0 | 5,5 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 |
| | 16 | | 40,0 | 5,5 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 |
| | 17 | 100,00 | 15,0 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 | 8,5 |
| | 18 | | 25,0 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 | 8,5 |
| | 19 | | 40,0 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 | 8,5 |
| | 20 | | 60,0 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 | 8,5 |
| | 21 | 150,00 | 15,0 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 | 8,5 |
| | 22 | | 25,0 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 | 8,5 |
| | 23 | | 40,0 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 | 8,5 |
| | 24 | | 60,0 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 | 8,5 |
| 25 | 50,0 | 25,0 | 9,0 | 10,0 | - | - | - | - | |
| | 100,0 | 40,0 | - | - | 10,0 | 11,0 | - | - | |
| | 150,0 | 40,0 | - | - | - | - | 10,0 | 11,0 | |
| 26 | 50,0 | 40,0 | 9,0 | 9,5 | 10,0 | - | - | - | |
| | 100,0 | 60,0 | - | - | - | 9,0 | 10,0 | - | |
| | 150,0 | 60,0 | - | - | - | - | - | 9,0 | |
| 27 (branco) | 10,0 a 150,0 (J1 a J6) | --- | --- | | | | | | |

Tabela 4.11: Parâmetros utilizados para os ensaios de “jar test” da primeira e segunda fase.

| Procedimento | Valores | | |
|-------------------------------------|--|--------------------------------------|---------------|
| | Rotação (rpm) | Gradiente de velocidade (s^{-1}) | Tempo |
| <i>Ensaios 1 a 26, 28 e 29</i> | | | |
| Mistura rápida | 300 | 585 | 15 s |
| Floculação | 80, 58 e 32 | 80, 50 e 20 | 10 min (cada) |
| Sedimentação ($V_s = 1$ cm/min) | --- | --- | 7 min |
| Filtração | Papel de filtro SS nº 589 – 2 (faixa branca) | | |
| <i>Ensaio 27 (branco)</i> | | | |
| Mistura rápida | --- | --- | --- |
| Floculação | --- | --- | --- |
| Sedimentação ($V_s = 1$ cm/min) | --- | --- | --- |
| Filtração | Papel de filtro SS nº 589 – 2 (faixa branca) | | |

O ensaio nº 27, denominado branco, foi realizado a fim de se avaliar quais os valores de remoção de cor aparente e turbidez, para cada dosagem de CAP, sem efetuar os procedimentos de coagulação, floculação e sedimentação. A mistura de água do poço, ácidos húmicos e cloro livre, que reagiu por 24 horas na bombona, foi transferida para cada jarro, adicionando, na seqüência, soluções de CAP de forma a garantir aos mesmos, concentrações que variaram entre 10 e 150 mg/L. Em seguida foram efetuadas medidas de cor aparente e turbidez em alíquotas desta nova mistura, denominando-as como “iniciais”. Destaca-se que a mesma foi mantida sob agitação a $80 s^{-1}$ por 1 minuto, sem correção do valor do pH, sendo posteriormente encaminhada diretamente para os filtros. O efluente filtrado foi caracterizado quanto à cor aparente e turbidez, nomeadas como “finais”, permitindo inferir sobre a função da filtração nas amostras não coaguladas de CAP.

A equação que relaciona a rotação do equipamento (rpm) com o gradiente de velocidade (s^{-1}), para jarros sem estatores, foi obtida pelos ensaios realizados por MENDES (1990) e sendo indicada na Eq (10).

$$\log (N) = 0,6242 + 0,6696 \cdot \log (G) \quad \text{Eq (10),}$$

onde:

N: rotação do equipamento, em rpm;

G: gradiente de velocidade a ser calculado, em s^{-1} .

Na figura 4.11 é apresentada, de forma gráfica, os resultados obtidos por MENDES (1990) e as curvas de variação do gradiente de velocidade em função da rotação do agitador, para jarros com e sem estatores. Também estão indicadas as curvas obtidas pelas pesquisas de HUDSON, LAI, HUDSON e SINGLEY, para reatores do tipo “Phipps e Bird”.

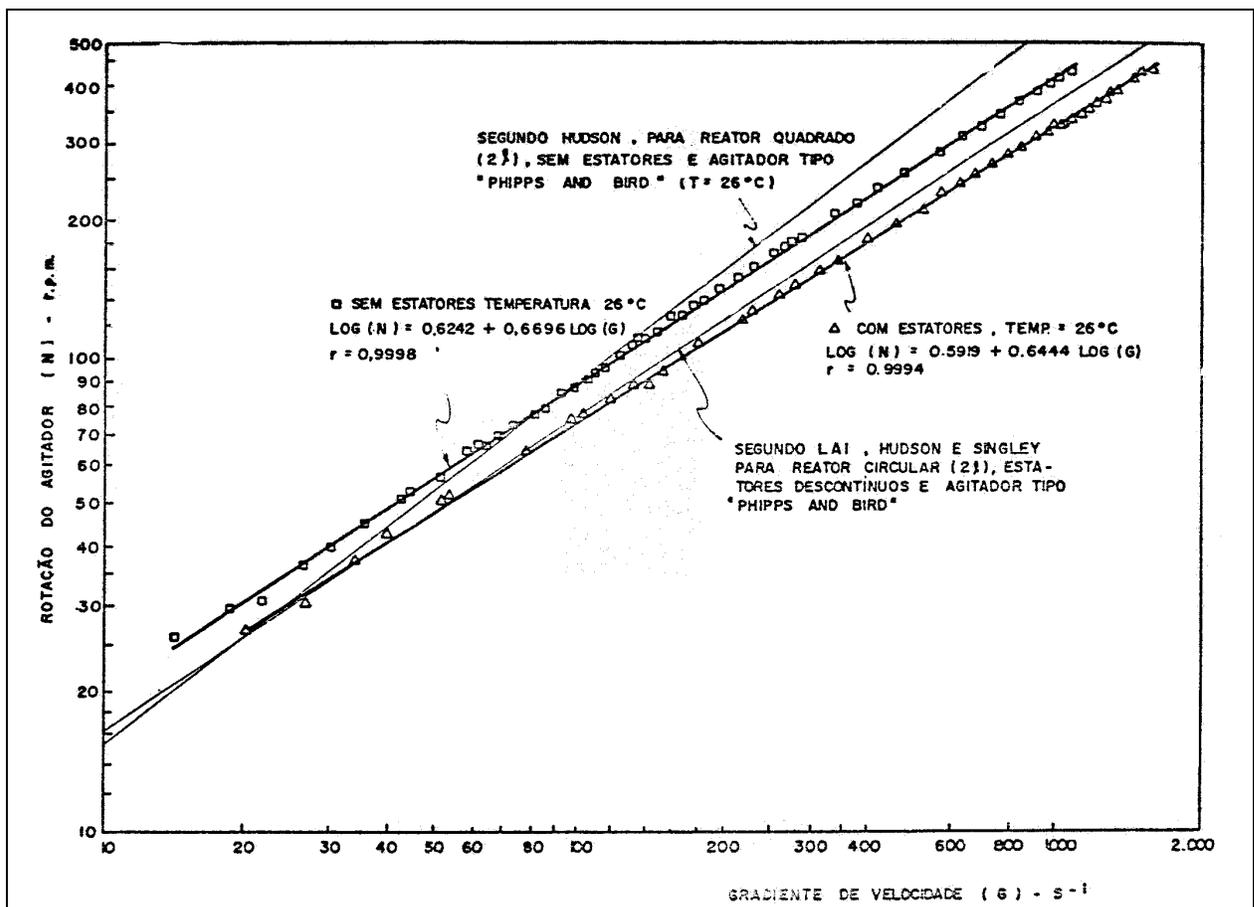


Figura 4.11: Curvas de variação do gradiente de velocidade em função da rotação do agitador.

Fonte: Adaptado de MENDES (1990).

A segunda fase da etapa de remoção de trihalometanos das amostras oxidadas foi realizada em duas baterias de ensaios de “jar test” (nº 28 e 29). O objetivo foi verificar qual a

eficiência do uso do carvão ativado em pó, sob diferentes concentrações e tempos de contato, na adsorção de moléculas de THM. A amostra de água submetida aos procedimentos desta fase foi preparada de forma semelhante à anterior, tendo como base as condições do reator de oxidação nº 8, com concentrações de ácidos húmicos e cloro livre iguais a 5,0 e 10,0 mg/L, respectivamente.

Desta forma, foram mantidos oxidando, por 24 horas, 20 litros da mistura constituída pela água do poço, ácidos húmicos e cloro. Não se oxidou 50 litros da mistura, conforme a fase anterior, pois cada bateria de ensaios de “jar test” utilizou pouco mais de 12 litros. Passado o período de reação, foram coletadas e submetidas amostras da mistura da bombona aos ensaios de cor aparente e turbidez, indicados como valores após o tempo de oxidação; cloro residual e trihalometanos por cromatografia gasosa e espectrofotometria, denominados como “iniciais”. De acordo com os resultados obtidos na primeira fase, o valor do pH inicial de cada jarro foi acertado utilizando-se soluções ácidas ou básicas. Posteriormente, foram adicionadas soluções de CAP, de maneira que as concentrações nos jarros 1 a 6 fossem de 10 a 150 mg/L, respectivamente. Foram coletados 10 mL de amostra da mistura de cada jarro e efetuadas as medidas de cor aparente e turbidez, denominadas “iniciais-após aplicação de CAP”. Iniciou-se, neste momento, o período de adsorção que, para o ensaio nº 28 foi de 60 minutos e para o nº 29, 120 minutos.

Terminado o período de adsorção, foram realizados os procedimentos de coagulação, com dosagens de sulfato de alumínio identificadas pelos resultados otimizados na primeira fase, floculação, sedimentação e filtração. O efluente filtrado foi submetido aos ensaios de cor aparente, turbidez, denominados como “finais – filtrado”, e cloro residual e trihalometanos por cromatografia gasosa e espectrofotometria, nomeados como “residuais”. As amostras que foram submetidas às análises cromatográficas necessitaram ser preservadas com o agente redutor tiosulfato de sódio, na proporção de 3 mg/40 mL, sendo adicionada mais uma mesma dosagem para cada 5,0 mg/L de cloro residual (EPA, 1995). Utilizaram-se frascos de vidro (Erlenmayer) para a coleta efluente filtrado conforme pode ser visto na fotografia da figura 4.12, onde também está presente o aparelho de “jar test”.



Figura 4.12: Frascos de vidro Erlenmayer para coleta de amostras filtradas para análise de trihalometanos.

Os valores de THM residuais encontrados foram comparados aos resultados obtidos no início, após 24 horas de oxidação, permitindo, desta forma, inferir a respeito da eficiência do procedimento de adsorção em CAP, seguido de simulação de tratamento convencional, na remoção dos compostos formados. Os resultados de cloro residual permitiram, também, identificar o papel do carvão ativado em adsorver outros tipos de moléculas.

A figura 4.13 apresenta um fluxograma ilustrativo dos procedimentos adotados na segunda fase desta etapa de tratamento.

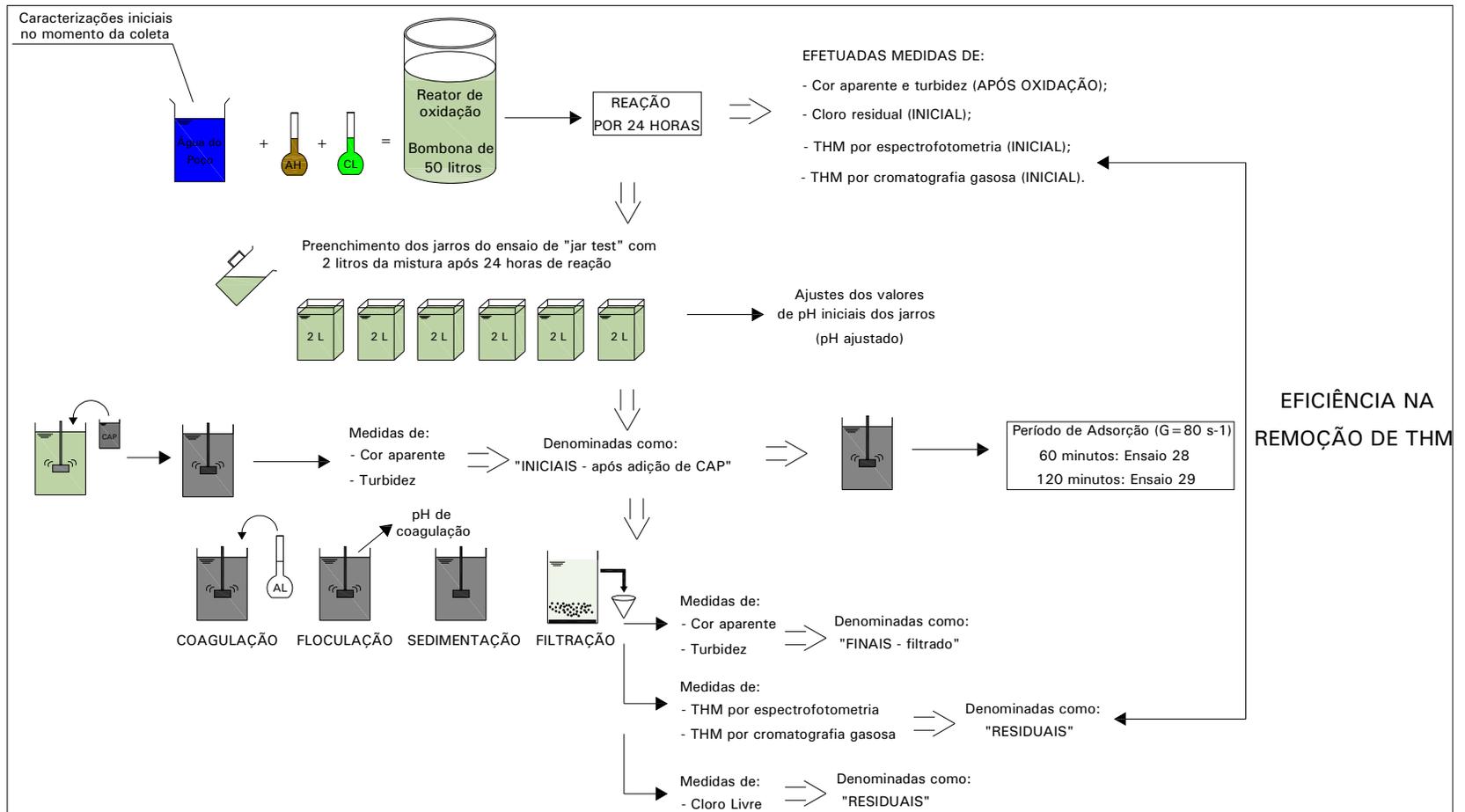


Figura 4.13: Fluxograma dos procedimentos adotados na segunda fase.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo apresenta os resultados obtidos na pesquisa, que conforme descrito no capítulo 4, foi separada em diferentes etapas. A primeira etapa compreendeu os ensaios de caracterizações da água do poço, preparação de padrões de clorofórmio seguido de leituras de THM no espectrofotômetro, preparação de soluções estoque de ácidos húmicos, cloro livre e íon brometo. Na segunda etapa foram realizados ensaios de oxidação de soluções contendo água do poço, ácidos húmicos, cloro livre e brometos, investigando a formação de THM, medidos por cromatografia gasosa e espectrofotometria. A terceira etapa foi subdividida em duas fases. A primeira fase caracterizou-se pela realização de ensaios de “jar test” a fim de avaliar as condições otimizadas de dosagens de coagulante e valores de pH de coagulação, utilizados posteriormente. A segunda fase compreendeu ensaios de adsorção de THM com o uso de carvão ativado em pó, seguido de processos de coagulação, floculação, sedimentação e filtração.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA BRUTA E ENSAIOS INICIAIS

5.1.1 Caracterização inicial da água bruta

Os ensaios iniciais de caracterização para a escolha da fonte fornecedora de água bruta para a pesquisa foram realizados no período compreendido entre 07/05/04 e 20/05/04. O conhecimento e a caracterização das águas das possíveis fontes fornecedoras foram realizados em dois momentos distintos. Em um primeiro momento foram escolhidos três poços freáticos que reforçam o abastecimento de água do Campus da UNICAMP em Barão Geraldo, na cidade de Campinas (SP). Foram coletadas amostras de água nos poços do Instituto de Biologia, do Ginásio Multidisciplinar e do Instituto de Matemática, Estatística e Computação Científica (IMEEC). Em

um segundo momento, após a escolha do manancial, foram realizados ensaios de monitoramento da qualidade da água durante o período da pesquisa. A utilização de uma fonte de água deste tipo (manancial subterrâneo) pode ser justificada pela qualidade praticamente constante da mesma. A tabela 5.1 indica os parâmetros avaliados e as datas das coletas para as três diferentes fontes estudadas.

Tabela 5.1: Parâmetros avaliados das amostras de água dos poços freáticos.

| PARÂMETRO | DATA | POÇO | | |
|--|----------|------------|---------|----------|
| | | Matemática | Ginásio | Biologia |
| Cor aparente (uC) | 07/05/04 | 15 | 15 | 13 |
| | 12/05/04 | 17 | 15 | 14 |
| Turbidez (uT) | 07/05/04 | 0,30 | 0,31 | 0,33 |
| | 12/05/04 | 0,24 | 0,34 | 0,19 |
| Condutividade ($\mu\text{S/cm}$) | 07/05/04 | 200 | 204 | 216 |
| | 12/05/04 | 200 | 206 | 215 |
| pH | 07/05/04 | 7,35 | 7,90 | 7,85 |
| | 12/05/04 | 7,28 | 7,35 | 7,47 |
| Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) | 07/05/04 | 23,1 | 23,5 | 22,7 |
| | 12/05/04 | 25,7 | 26,2 | 25,8 |
| Alcalinidade (mg CaCO_3/L) | 20/05/04 | 88,9 | 85,4 | 88,2 |
| Dureza (mg CaCO_3/L) | 12/05/04 | 46,8 | 43,7 | 57,2 |
| | 20/05/04 | 48,1 | 40,3 | 48,8 |
| Bromo (mg Br_2/L) | 07/05/04 | < 0,05 | < 0,05 | 4,98 |
| | 12/05/04 | 0,06 | < 0,05 | 5,80 |
| Cloro total (mg Cl_2/L) | 07/05/04 | < 0,02 | < 0,02 | 2,70 |
| | 12/05/04 | < 0,02 | 0,02 | 2,32 |
| Ferro total (mg/L) | 07/05/04 | < 0,02 | 0,3 | 0,04 |
| | 12/05/04 | < 0,02 | < 0,02 | 0,02 |
| Manganês total (mg/L) | 07/05/04 | 1,1 | 1,2 | 0,4 |
| | 12/05/04 | 0,3 | 0,5 | 1,0 |

Os três poços apresentaram características semelhantes no que se refere aos parâmetros estudados. Foi adotado o poço localizado próximo ao Ginásio Multidisciplinar como fonte de fornecimento de água bruta para o prosseguimento das pesquisas, em virtude das facilidades para coleta de amostras e dos baixos valores de concentrações de ferro e manganês total, assim como cor aparente e turbidez. O poço que se localiza nas imediações do Instituto de Biologia (IB) não pôde ser utilizado, pois o ponto de captação localiza-se após a entrada de cloro dosado para

desinfecção da água. Os valores das concentrações de bromo total no poço do Instituto de Biologia (IB) não são reais, já que a presença de cloro é um interferente ao método de detecção. No que se refere à fonte do IMEEC, esta foi rejeitada por não oferecer facilidades para a coleta conforme a unidade do ginásio multidisciplinar.

5.1.2 Monitoramento da qualidade da água bruta do poço do ginásio

Durante a fase de pesquisa, e após a escolha do poço do Ginásio Multidisciplinar da Unicamp, foram efetuados ensaios para o monitoramento da qualidade da água bruta desta fonte. O período de maior concentração de análises ocorreu no mês de novembro em virtude dos volumes necessários para as baterias de ensaios de definição dos parâmetros otimizados para o tratamento convencional com sulfato de alumínio e adsorção em carvão ativado em pó. Conforme era efetuada uma nova coleta de água, tanto para a etapa de oxidação, quanto para a simulação de tratamento convencional, a fonte era submetida aos seguintes ensaios: pH, temperatura, cor aparente, turbidez, dureza, alcalinidade, condutividade, concentrações de bromo, ferro e manganês totais.

Foram realizadas 17 coletas de amostras no poço do Ginásio Multidisciplinar, no período compreendido entre 07/05/2004 e 29/11/2004. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 5.2. Não estão apresentados resultados de médias, medianas e desvios padrões para o parâmetro cloro, em virtude do mesmo ter sido analisado somente em dois momentos. Também não foi realizada tal análise estatística para as concentrações de bromo e ferro total, tendo em vista que a maioria dos dados está abaixo dos limites detectáveis pelo espectrofotômetro.

Tabela 5.2: Resultados dos ensaios de monitoramento da qualidade da água bruta do poço freático do Ginásio Multidisciplinar da Unicamp.

| Data | pH | Temperatura (°C) | Cor aparente (uC) | Turbidez (uT) | Dureza (mg CaCO ₃ /L) | Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L) | Condutividade (µS/cm) | Cloro (mg Cl ₂ /L) | Bromo (mg Br ₂ /L) | Ferro (mg/L) | Manganês (mg/L) |
|----------------------|-------------|------------------|-------------------|---------------|----------------------------------|--|-----------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------|-----------------|
| 07/05/2004 | 7,90 | 23,5 | 15 | 0,31 | na | na | 204 | < 0,01 | < 0,05 | 0,30 | 1,2 |
| 12/05/2004 | 7,35 | 26,2 | 15 | 0,34 | 43,8 | na | 206 | 0,02 | < 0,05 | < 0,02 | 0,5 |
| 20/05/2004 | na | na | na | na | 40,3 | 85,4 | na | na | na | na | na |
| 31/08/2004 | 8,30 | na | 12 | 0,20 | 62,0 | 108,0 | 144 | na | na | < 0,02 | 1,3 |
| 08/09/2004 | 7,55 | 27,9 | 20 | 1,00 | 64,9 | 111,2 | 167 | na | 0,06 | < 0,02 | 1,0 |
| 14/09/2004 | 8,06 | 26,2 | 20 | 0,90 | 64,8 | 111,9 | 163 | na | 0,06 | < 0,02 | 0,4 |
| 21/09/2004 | 7,86 | 27,6 | 18 | 0,80 | 63,0 | 111,0 | 168 | na | < 0,05 | < 0,02 | 0,8 |
| 28/09/2004 | 8,11 | 28,5 | 19 | 0,85 | 63,0 | 116,0 | 169 | na | < 0,05 | < 0,02 | 1,1 |
| 19/10/2004 | 8,07 | 27,2 | 22 | 0,06 | 64,5 | 82,3 | 154 | na | < 0,05 | 0,52 | 1,2 |
| 25/10/2004 | 8,14 | 24,4 | 18 | 0,11 | 67,5 | 87,5 | 158 | na | < 0,05 | < 0,02 | 0,7 |
| 27/10/2004 | 8,11 | 24,5 | 30 | 0,20 | 65,0 | 84,0 | 164 | na | < 0,05 | < 0,02 | 0,3 |
| 03/11/2004 | 7,90 | 28,6 | 6 | 0,11 | 68,0 | 112,2 | 165 | na | < 0,05 | < 0,02 | 0,5 |
| 08/11/2004 | 8,16 | 26,7 | 5 | 0,06 | 66,2 | 110,9 | 159 | na | 0,05 | < 0,02 | 0,2 |
| 11/11/2004 | 8,14 | 25,4 | 11 | 0,11 | 67,2 | 111,9 | 160 | na | < 0,05 | < 0,02 | 0,3 |
| 17/11/2004 | 8,28 | 25,2 | 12 | 0,13 | 65,8 | 109,9 | 160 | na | < 0,05 | 0,02 | 0,2 |
| 22/11/2004 | 8,30 | 26,4 | 9 | 0,16 | 65,5 | 109,9 | 163 | na | < 0,05 | < 0,02 | 0,2 |
| 29/11/2004 | 8,17 | 26,9 | 8 | 0,16 | 65,7 | 109,0 | 160 | na | < 0,05 | < 0,02 | < 0,2 |
| Média | 8,03 | 26,35 | 15 | 0,34 | 62,3 | 104,1 | 167 | --- | --- | --- | 0,66 |
| Mediana | 8,11 | 26,40 | 15 | 0,18 | 65,0 | 109,9 | 163 | --- | --- | --- | 0,50 |
| Desvio padrão | 0,26 | 1,52 | 7 | 0,34 | 8,1 | 12,2 | 16 | --- | --- | --- | 0,40 |

Observação:

na: não avaliado.

5.1.3 Preparação de padrões de clorofórmio seguido de leituras de THM no espectrofotômetro para verificação do equipamento

A preparação de padrões de clorofórmio, em diferentes concentrações, foi utilizada para averiguar os valores detectados pelo espectrofotômetro DR 2500 da Hach, utilizando a metodologia para quantificação de trihalometanos. Os procedimentos para a obtenção de padrões com concentrações variando de 5 a 198 µg/L foram indicados no item 4.2.2.2.

O clorofórmio apresenta uma solubilidade em água igual a 0,8 g/100 mL, a 20 °C segundo LIDE (1998) e 0,5 g/100 g H₂O, a 25 °C, conforme MERCK (1996). De posse destas informações foram testadas proporções de misturas menores que as apresentadas na literatura, com valores próximos a 0,15 g/100 mL de água, onde ainda pôde ser observada a ocorrência de separação de fases no fundo dos balões, indicando que o clorofórmio não estaria totalmente solubilizado no meio. Tendo em vista tal situação, foi proposta a utilização do etanol como auxiliar de diluição.

Os volumes pipetados levaram em consideração a densidade do composto e sua concentração no frasco. Desta forma, optou-se em realizar uma diluição prévia do clorofórmio em etanol, já que os mesmos são miscíveis e o álcool apresenta uma porcentagem de solubilidade de 35,3 % em água (LIDE, 1998; SEDIVEC e FLEK, 1976; MERCK, 1972; ROSIN, 1967). Os padrões de clorofórmio foram realizados diluindo-o primeiramente em etanol, já que o mesmo é totalmente solúvel neste meio e, posteriormente, em água deionizada. A utilização do etanol como um pré-solvente não indicou regiões com separação de fases, o que possibilitou a dissolução desta nova mistura em água deionizada conforme realizado. A tabela 5.3 indica as concentrações dos padrões de clorofórmio utilizadas e as concentrações obtidas nos ensaios.

A primeira e a segunda coluna apresentam, respectivamente, o número adotado para o padrão e a concentração estimada com base nas diluições sucessivas realizadas a partir de um frasco de clorofórmio UV/HPLC. A terceira coluna indica a concentração de clorofórmio obtida pela metodologia da Hach para detecção de trihalometanos totais, utilizando o espectrofotômetro DR 2500.

Tabela 5.3: Concentrações dos padrões de clorofórmio e valores detectados no espectrofotômetro DR 2500.

| Padrão | Concentração de clorofórmio no padrão (µg/L) | Concentração de clorofórmio detectada pelo Método Hach DR 2500 (µg/L) |
|---------------|---|--|
| 1 | 5 | 25 |
| 2 | 18 | 38 |
| 3 | 36 | 43 |
| 4 | 54 | 56 |
| 5 | 72 | 65 |
| 6 | 90 | 73 |
| 7 | 108 | 78 |
| 8 | 135 | 111 |
| 9 | 153 | 115 |
| 10 | 171 | 133 |
| 11 | 198 | 128 |

Com os dados da tabela 5.3 foi construído o gráfico da figura 5.1. O valor teórico da concentração de clorofórmio e o valor real medido pelo procedimento da Hach utilizando o espectrofotômetro DR 2500 foram plotados, onde também é apresentada a reta de interpolação, os valores dos coeficientes angulares, lineares e de regressão (R^2).

Os resultados apresentados nas leituras das concentrações dos padrões de clorofórmio nas amostras e as detectadas no espectrofotômetro pelo método THM Plus da Hach indicaram diferenças que variaram de + 400% a - 35%. As concentrações dos padrões 1 a 4, medidas pelo espectrofotômetro, foram superiores aos valores obtidos pelas diluições de clorofórmio, com 400% de diferença no primeiro ponto. A partir daí (padrões 5 a 11), as concentrações medidas pelo DR 2500 foram sempre inferiores às esperadas pelos procedimentos de diluições, chegando a diferenças de aproximadamente 35 % (amostra 11).

Os dados da regressão linear indicaram que os pontos aproximam-se razoavelmente a uma reta ($R^2 = 0,9719$), tendo os valores de 0,5811 e 23,712 como coeficientes angular e linear, respectivamente. Caso a resposta do equipamento estivesse muito próxima dos padrões preparados pelas diluições, era esperado que o coeficiente angular fosse por volta de 1,0 e o linear por volta de 0,0. A diferença entre a concentração de clorofórmio nos padrões e a medida

no equipamento, por este método, foi de aproximadamente 23 µg/L, para as condições deste ensaio (água deionizada e clorofórmio padrão cromatográfico).

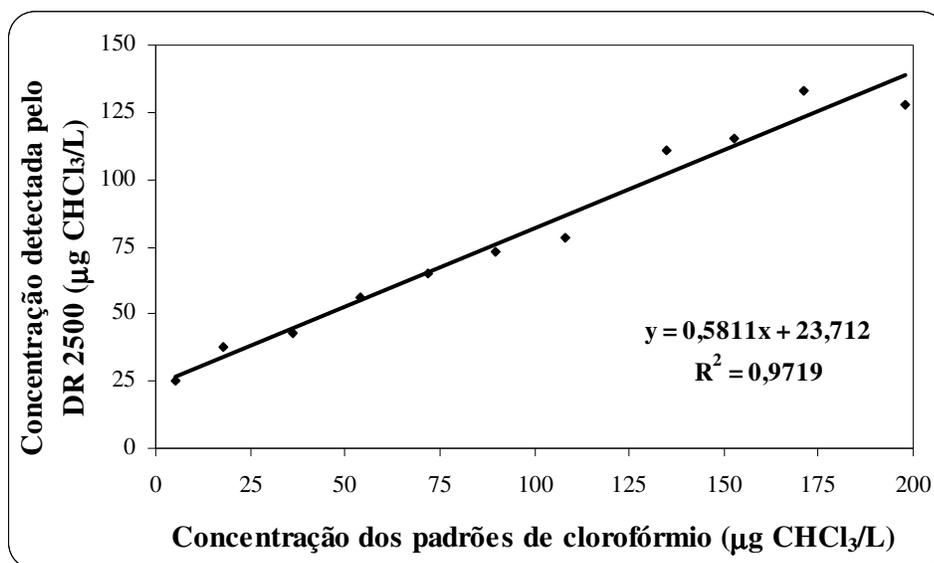


Figura 5.1: Gráfico com a curva de variação das concentrações dos padrões de clorofórmio em função das concentrações medidas utilizando o método espectrofotométrico.

Uma possível causa para que as amostras 5 a 11 detectassem valores menores que os teóricos para as concentrações de clorofórmio é a possibilidade de perda do composto por volatilização, mais intensa conforme foi aumentada a quantidade do mesmo. A transferência de alíquotas para as diluições realizadas pode ter sido insuficiente para se garantir volumes adequados às concentrações desejadas, já que o clorofórmio é um composto com baixa solubilidade na água (0,8 g/100 mL). A homogeneidade da amostra, desta forma, é prejudicada, não sendo possível manter uma solução com concentrações iguais em todas as regiões do balão volumétrico de diluição.

5.1.4 Determinação da concentração de cloro livre no frasco de hipoclorito de sódio comercial

A determinação do cloro livre presente no frasco de hipoclorito de sódio foi feita utilizando a metodologia descrita no item 4.2.2.3.1. A padronização do tiosulfato de sódio foi realizada de acordo com a Eq (11).

$$\text{Normalidade } Na_2S_2O_3 = \frac{1}{mL Na_2S_2O_3} \quad \text{Eq (11)}$$

onde:

mL $Na_2S_2O_3$: volume de tiosulfato titulado.

A titulação foi realizada em duplicata, obtendo-se 11,1 e 10,0 mL de tiosulfato titulado. As normalidades, conseqüentemente, foram iguais a 0,09009 e 0,10 N, respectivamente.

Sendo assim, a normalidade média ($N_{m\acute{e}dia}$) utilizada foi obtida pela Eq (11) e resulta no valor:

$$N_{m\acute{e}dia} = 0,0947 \text{ N}$$

Na determinação da concentração de cloro presente no frasco de hipoclorito de sódio foram efetuadas diversas diluições. Para a primeira diluição, foi utilizado um volume igual a 10 mL da solução de hipoclorito de sódio PA 4-6% e diluído em 1000 mL de água deionizada (1%). Em seguida foi realizada a segunda diluição transferindo 20 mL da solução de hipoclorito de sódio diluída no procedimento anterior e colocada em um Erlenmayer de 125 mL. Foi adicionado aproximadamente 1 g de iodeto de potássio e 0,5 mL de ácido acético glacial (a solução ficou com valores de pH entre 3,0 e 4,0).

Uma solução de tiosulfato de sódio a 0,0237 N foi preparada diluindo 125 mL de tiosulfato a 0,0947 N em 500 mL de água destilada. Tal diluição é necessária para que não ocorram mudanças bruscas de coloração na etapa de titulação, não perceptíveis ao olho humano e, desta maneira, podendo induzir a erros.

Foi realizada a titulação da solução de hipoclorito com o tiosulfato de sódio (0,0237 N) até que a coloração amarelada fosse reduzida. Em seguida 1 mL da solução de amido foi

transferida e realizada a titulação até que a coloração azulada desaparecesse, anotando o volume de tiosulfato de sódio gasto.

O mesmo procedimento foi realizado para uma amostra denominada branco com água deionizada. O cálculo da concentração de cloro livre na solução de hipoclorito de sódio foi determinado utilizando a Eq (12).

$$mg\ Cl\ em\ Cl_2\ /\ L = \frac{(A - B) \times N \times 35450}{mL\ amostra} \quad Eq\ (12)$$

Onde:

A: volume gasto de tiosulfato de sódio para titular a amostra (mL)

B: volume gasto de tiosulfato de sódio para titular o branco (mL)

N: normalidade do tiosulfato de sódio (N).

Os resultados obtidos nos ensaios de titulação para determinação da concentração de cloro na solução de hipoclorito de sódio são apresentados na tabela 5.4.

Tabela 5.4: Determinação da concentração de cloro livre em três diferentes amostras de soluções de hipoclorito de sódio.

| Amostra | Volume (mL) | Concentração (mg Cl₂/L) | Concentração final (mg Cl₂/L) |
|----------------|--------------------|---|---|
| 1 | 16,60 | 697,33 | 69.733,695 |
| 2 | 16,50 | 693,14 | 69.313,612 |
| 3 | 16,30 | 684,73 | 68.473,447 |

Com base nos resultados obtidos na tabela 5.4, a média das concentrações para as três amostras do frasco de hipoclorito de sódio foi de 69.173,30 mg/L com desvio padrão igual a 641,69 mg/L, correspondente a 0,93% do valor médio. A partir dos valores de concentrações das diferentes amostras do frasco de hipoclorito de sódio, contidos na tabela 5.4, a concentração de 69.173,30 mg/L foi adotada como padrão. Tal valor foi utilizado para a confecção das soluções estoque de hipoclorito de sódio nas etapas de oxidação e tratamento por carvão ativado em pó.

Foram transferidos 20 mL de hipoclorito de sódio do frasco e diluídos em um balão de 1000 mL com água deionizada. Em seguida foram pipetados 60 mL da diluição anterior em um balão de 250 mL também com água deionizada. A concentração final de cloro desta solução estoque foi de 332,03 mg/L, sendo este procedimento utilizado para todas as reações de oxidação. A durabilidade desta solução, conforme DI BERNARDO et al. (2002), é de 24 horas, sendo refeita conforme o vencimento do prazo.

5.1.5 Ensaios de caracterização dos ácidos húmicos

A opção por utilizar soluções de ácidos húmicos como precursoras da formação de trihalometanos deu-se devido à facilidade da obtenção e do manuseio dos mesmos, em comparação com alguns autores que utilizam o composto orgânico concomitantemente com soluções de ácidos fúlvicos. DI BERNARDO et al. (2002) comentam que diversas pesquisas realizadas pela EESC-USP utilizam somente os ácidos húmicos em virtude da sua simplicidade na elaboração de soluções e obtenção de padrões para análises de laboratório, embora a concentração de ácidos fúlvicos seja superior à de ácidos húmicos em águas naturalmente coloridas. A literatura corrobora, indicando que os principais constituintes orgânicos naturais, na forma de carbono orgânico dissolvido (COD), em mananciais são os ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, ácidos himatomelânicos e huminas (GAFFNEY et al., 1996; SPARKS, 1995).

Diversas pesquisas também indicam que os ácidos húmicos são potencialmente maiores formadores de trihalometanos, se comparados com os ácidos fúlvicos, em virtude das características químicas (aromaticidade) das moléculas que formam o composto (WESTERHOFF et al., 2004; SINGER, 1999a; RECKHOW et al., 1990).

A metodologia utilizada para as leituras de absorvância das soluções de ácidos húmicos foi realizada conforme item 4.2.2.3.2. Foram preparados 10 padrões de soluções de ácidos húmicos com concentrações variando entre 0,424 e 33,920 mg/L. Estas amostras tiveram suas absorvâncias medidas em diferentes comprimentos de ondas no espectrofotômetro DR 2500 com resultados apresentados na tabela 5.5.

Tabela 5.5: Determinação dos valores de absorvância de diferentes padrões de soluções de ácidos húmicos nos comprimentos de onda de 465 e 515 nm.

| Padrão | Concentração (mg/L) | Absorvância | |
|---------------------------------|------------------------|----------------------------|----------------------------|
| | | $\lambda = 465 \text{ nm}$ | $\lambda = 515 \text{ nm}$ |
| 1 | 0,424 | 0,006 | 0,004 |
| 2 | 0,848 | 0,006 | 0,006 |
| 3 | 1,272 | 0,010 | 0,007 |
| 4 | 1,696 | 0,016 | 0,014 |
| 5 | 2,544 | 0,022 | 0,019 |
| 6 | 4,240 | 0,035 | 0,027 |
| 7 | 6,360 | 0,057 | 0,043 |
| 8 | 8,480 | 0,078 | 0,057 |
| 9 | 16,960 | 0,145 | 0,111 |
| 10 | 33,920 | 0,294 | 0,215 |
| Coef. (R^2) | | 0,99948 | 0,99938 |

Pode ser observado nos dados apresentados na tabela 5.5 que as absorvâncias obtidas quando utilizado luz no comprimento de onda igual a 515 nm são sempre inferiores às registradas quando este passa para 465 nm. Tal fato é evidenciado também nas pesquisas de GAFFNEY et al. (1996). Concentrações de ácidos húmicos superiores às utilizadas nos experimentos de oxidação foram testadas a fim de se avaliar qual a interferência da presença destas substâncias húmicas nas leituras de absorvância.

O gráfico da figura 5.2 ilustra curvas geradas quando os dados da tabela 5.5 são dispostos de modo a se obter pontos de absorvância em função da concentração de ácidos húmicos. Pode ser verificado que, de acordo com os resultados dos cálculos dos coeficientes de regressão linear R^2 , os pontos apresentam valores próximos a 1,0, para os dois comprimentos de onda. O coeficiente de correlação procura indicar, em uma escala variando de 0,0 a 1,0, qual a proximidade dos pontos analisados a uma reta. Valores próximos a 1,0 indicam que os pontos estão dispostos de tal forma que podem ser ajustados a uma função linear e, de forma análoga, valores próximos de 0,0 representam pontos que não indicam uma adequada interpolação a uma reta.

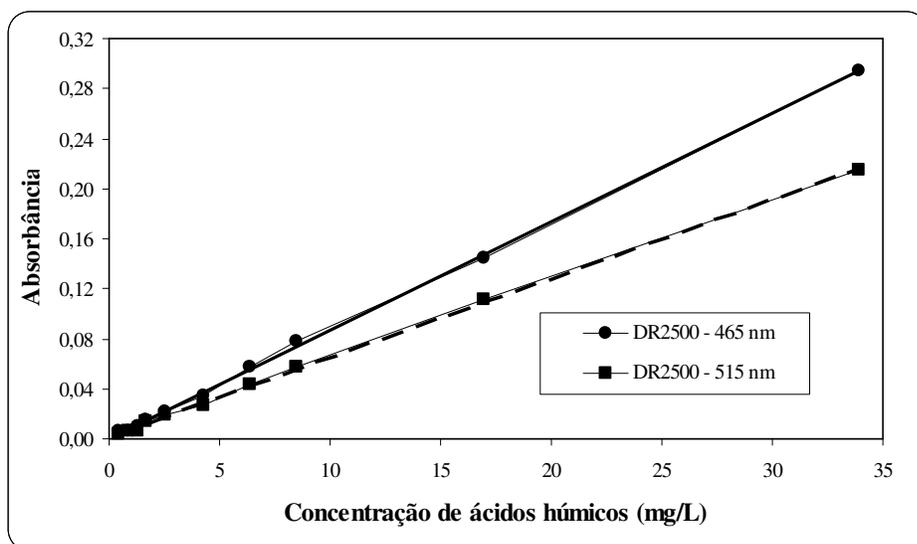


Figura 5.2: Curvas de variação da concentração de ácidos húmicos e absorbância para diferentes comprimentos de onda.

5.2 ENSAIOS DE OXIDAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS COM CLORO LIVRE

As reações de oxidação de substâncias húmicas e avaliação da formação de trihalometanos, sob diferentes condições de dosagem de oxidante, concentrações de precursores e do íon brometo seguiram os procedimentos explicitados no item 4.2.3. Os itens 5.2.1 a 5.2.4 referem-se às oxidações dos reatores 1 a 12, efetuadas somente uma vez neste trabalho, sendo que cada item discute os dados de acordo com os parâmetros analisados e suas variações.

O item 5.2.1 discute e analisa os dados dos resultados das reações de oxidação e formação de trihalometanos, medidos por espectrofotometria e cromatografia gasosa em função do objetivo do estudo, ou seja, variação da dosagem de cloro, variação da concentração de ácidos húmicos e variação da dosagem do íon brometo. O item 5.2.2 analisa os mesmos dados do item 5.2.1 em função da especiação dos THM formados. Desta forma, procurou-se avaliar como as espécies clorofórmio, diclorobromometano, dibromoclorometano e bromofórmio estão presentes nos reatores. O item 5.2.3 avalia o comportamento do cloro nos reatores de oxidação (1 a 12), indicando como este é consumido e mantém o seu residual de acordo com a formação de THM totais ao longo do tempo. Finalmente, o item 5.2.4 investiga e discute a correlação, para os

mesmos reatores 1 a 12, das análises de THM por cromatografia gasosa e por espectrofotometria. Os itens 5.2.3 e 5.2.4, semelhantemente ao item 5.2.2 não realiza novos ensaios, e sim analisa os dados obtidos das reações de oxidações ocorridas nos reatores 1 a 12, avaliando os diversos parâmetros pesquisados no trabalho.

5.2.1 Resultados em trihalometanos totais das reações de oxidação.

As reações de oxidação foram desenvolvidas em balões volumétricos de 500 mL, mantidos sob proteção da luz solar. As concentrações adotadas de cloro livre, em virtude da necessidade de se transferir volumes inteiros aos reatores, com o uso de pipetas volumétricas, foram: 2,66; 5,31; 7,30; 9,96; 19,92 e 33,20 mg/L. Os tempos de contato estudados no presente trabalho foram de 1, 12 e 24 horas, monitorando a concentração de cloro livre e THM total, baseados nos estudos de SERODES et al (2003) e KIM et al. (2002). A tabela 5.6 apresenta um resumo dos resultados obtidos nos ensaios efetuados entre 31/08/04 e 24/09/04. Os valores das concentrações de cloro livre foram baseados nas pesquisas de YOON et al. (2003). As concentrações de ácidos húmicos e íon brometo foram similares às adotadas nos ensaios de oxidação com cloro realizados por BORGES (2002).

Os dados referentes ao estudo da formação de THM em função da variação da dosagem de cloro e do tempo de contato são apresentados na figura 5.3. A figura indica o aumento gradual das dosagens de cloro de forma não linear, ou seja, as concentrações adotadas do oxidante são pontuais, já que não foram estudados valores intermediários.

Tabela 5.6: Resumo dos resultados obtidos na detecção de trihalometanos por espectrofotometria e cromatografia gasosa.

| Reator | Objetivo | Cloro (mg/L) | Ácidos Húmicos (mg/L) | Íon brometo (mg/L) | THM totais (µg/L) | | | | | |
|--------|--|-----------------|-----------------------------|--------------------------|-------------------|-------|----------|-------|----------|-------|
| | | | | | 1 Hora | | 12 Horas | | 24 Horas | |
| | | | | | DR 2500 | CG/EM | DR 2500 | CG/EM | DR 2500 | CG/EM |
| 1 | Variação da dosagem de cloro | 2,7 | 1,0 | 0,0 | < 6 | --- | 27 | --- | 37 | 81 |
| 2 | | 5,3 | 1,0 | 0,0 | 16 | --- | 41 | 152 | 68 | 187 |
| 3 | | 7,3 | 1,0 | 0,0 | 19 | 42 | 55 | 64 | 19 | --- |
| 4 | | 10,0 | 1,0 | 0,0 | 28 | --- | 33 | 79 | 59 | --- |
| 5 | | 19,9 | 1,0 | 0,0 | 50 | --- | 51 | 99 | 45 | 99 |
| 6 | | 33,2 | 1,0 | 0,0 | < 6 | 62 | < 6 | --- | 58 | 208 |
| 7 | Variação da dosagem de ác. húmicos | 10,0 | 2,5 | 0,0 | 58 | --- | 110 | 222 | 197 | 242 |
| 8 | | 10,0 | 5,0 | 0,0 | 105 | 215 | 171 | 407 | 248 | --- |
| 9 | | 10,0 | 10,0 | 0,0 | 129 | 406 | 411 | --- | 373 | 814 |
| 10 | Variação da dosagem do íon brometo | 10,0 | 2,5 | 0,5 | 76 | 180 | 118 | 399 | 185 | --- |
| 11 | | 10,0 | 2,5 | 1,0 | 82 | 229 | 270 | --- | 173 | 549 |
| 12 | | 10,0 | 2,5 | 3,0 | 89 | --- | 171 | 586 | 199 | 655 |

Obs.:

DR 2500: Espectrofotometria;

CG/EM: Cromatografia gasosa e espectrometria de massas;

(---): Não avaliado.

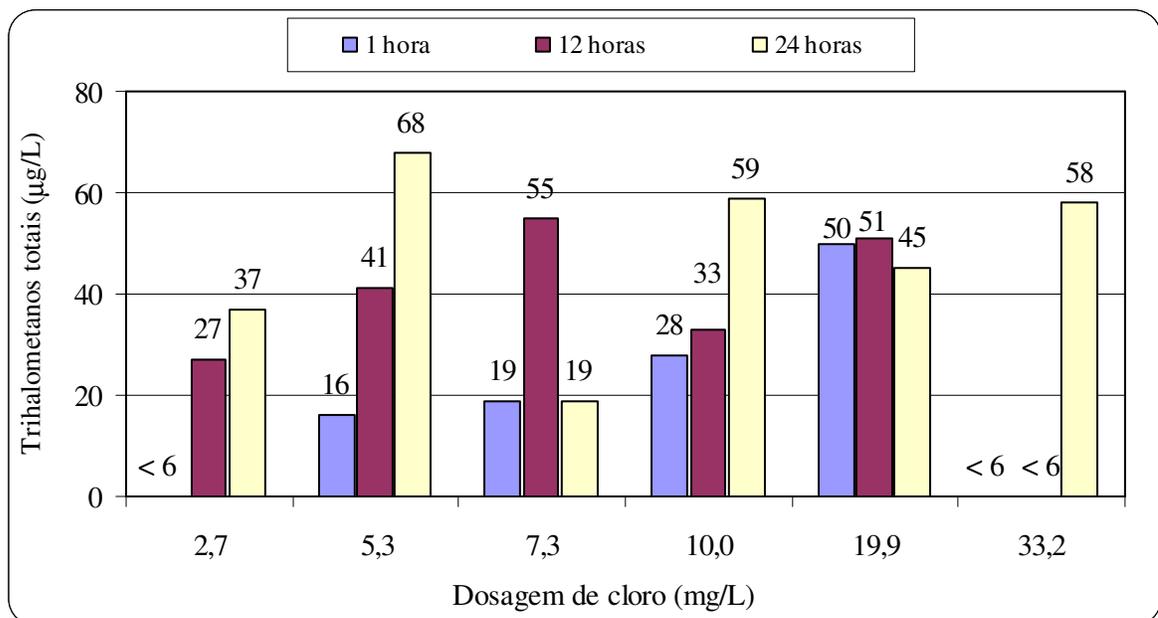


Figura 5.3: Estudo de formação de THM, medidos por espectrofotometria, em função da variação da dosagem de cloro e do tempo de contato.

Os resultados do estudo da formação de trihalometanos variando-se a dosagem de cloro e o tempo de contato, sem a presença do íon brometo, indicaram que houve uma tendência no aumento da concentração de THM conforme ocorreram incrementos na concentração do

oxidante. Tal fato pode ser observado nos reatores 1 a 6 com o tempo de contato de 1 hora. De acordo com tais resultados, a concentração de THM elevou-se de <6 (reator 1) a 50 µg/L (reator 5), ocorrendo uma queda novamente para <6 µg/L no reator 6. Conforme consta na metodologia da Hach para o ensaio, concentrações de cloro acima de 10,0 mg/L podem interferir nos resultados. Sendo assim, acredita-se que a resposta abaixo do limite de detecção para a concentração de THM no reator 6 possa ser fruto de interferências da alta dosagem de cloro (33,2 mg/L) na oxidação.

Os tempos de contato de 12 e 24 horas não apresentaram de maneira clara um aumento progressivo na concentração de THM conforme se variava a dosagem de cloro. De maneira semelhante, o reator 6 com tempo de contato de 12 horas indicou concentração de THM abaixo do limite de detecção. Analisando os dados de cada concentração de cloro em função do aumento do tempo de contato de 1 para 24 horas, os resultados indicam que a formação de THM cresceu progressivamente, com exceção dos reatores 3 e 5. A literatura reporta o aumento da concentração de trihalometanos formados conforme aumenta-se a dosagem de cloro (BORGES, 2002; MOHAMED e ALI, 1995).

A análise da formação de trihalometanos em função da relação cloro/dosagem de ácidos húmicos investiga as reações conforme ocorre uma variação da quantidade de oxidante e do precursor. Os resultados da formação de trihalometanos, em função da relação dosagem de cloro/dosagem de ácidos húmicos, estão apresentados nas tabelas 5.7 e 5.8 e nos gráficos da figura 5.4. Nestas tabelas foram indicadas as concentrações iniciais de cloro, aplicado como agente oxidante, a relação cloro-ácidos húmicos (Cl/AH) e a formação de THM total para tempos de reação, ou contato, iguais a 1, 12 e 24 horas. Em um segundo momento, esta oxidação foi feita na presença do íon brometo, para simulação da formação de THM em águas que possuam outros halogênios, que não o cloro. Os reatores denominados 10, 11 e 12 foram preparados para este fim, com dosagens do íon brometo iguais, respectivamente, a 0,5; 1,0 e 3,0 mg/L.

A determinação de THM totais por cromatografia gasosa, apresentada na tabela 5.8, indica que o número de dados registrados é menor que a tabela 5.7, quando os mesmos foram

medidos por espectrofotometria. Isto foi efetuado devido à compatibilidade econômica, sendo necessário diminuir o número de análises realizadas pelo processo cromatográfico.

Tabela 5.7: Medidas da formação de THM, pelo método espectrofotométrico, em função da relação cloro/ácidos húmicos.

| Reator | Ácidos Húmicos (mg/L) | Íon Brometo (mg/L) | Dosagem inicial de cloro (mg/L) | Relação Cloro/AH | Formação de THM (µg/L) - DR 2500 | | |
|--------|-----------------------|--------------------|---------------------------------|------------------|----------------------------------|-----|-----|
| | | | | | Tempo de contato (h) | | |
| | | | | | 1 | 12 | 24 |
| 1 | 1,0 | 0,0 | 2,7 | 2,7 | < 6 | 27 | 37 |
| 2 | 1,0 | 0,0 | 5,3 | 5,3 | 16 | 41 | 68 |
| 3 | 1,0 | 0,0 | 7,3 | 7,3 | 19 | 55 | 19 |
| 4 | 1,0 | 0,0 | 10,0 | 10,0 | 28 | 33 | 59 |
| 5 | 1,0 | 0,0 | 19,9 | 19,9 | 50 | 51 | 45 |
| 6 | 1,0 | 0,0 | 33,2 | 33,2 | < 6 | < 6 | 58 |
| 7 | 2,5 | 0,0 | 10,0 | 4,0 | 58 | 110 | 197 |
| 8 | 5,0 | 0,0 | 10,0 | 2,0 | 105 | 171 | 248 |
| 9 | 10,0 | 0,0 | 10,0 | 1,0 | 129 | 411 | 373 |
| 10 | 2,5 | 0,5 | 10,0 | 4,0 | 76 | 118 | 185 |
| 11 | 2,5 | 1,0 | 10,0 | 4,0 | 82 | 270 | 173 |
| 12 | 2,5 | 3,0 | 10,0 | 4,0 | 89 | 171 | 199 |

Obs.:

DR 2500: Espectrofotometria;

Tabela 5.8: Medidas da formação de THM pelo método cromatográfico, em função da relação cloro/ácidos húmicos.

| Reator | Ácidos Húmicos (mg/L) | Íon Brometo (mg/L) | Dosagem inicial de cloro (mg/L) | Relação Cloro/AH | Formação de THM (µg/L) - CG/EM | | |
|--------|-----------------------|--------------------|---------------------------------|------------------|--------------------------------|-----|-----|
| | | | | | Tempo de contato (h) | | |
| | | | | | 1 | 12 | 24 |
| 1 | 1,0 | 0,0 | 2,7 | 2,7 | --- | --- | 81 |
| 2 | 1,0 | 0,0 | 5,3 | 5,3 | --- | 152 | 187 |
| 3 | 1,0 | 0,0 | 7,3 | 7,3 | 42 | 64 | --- |
| 4 | 1,0 | 0,0 | 10,0 | 10,0 | --- | 79 | --- |
| 5 | 1,0 | 0,0 | 19,9 | 19,9 | --- | 99 | 99 |
| 6 | 1,0 | 0,0 | 33,2 | 33,2 | 62 | --- | 208 |
| 7 | 2,5 | 0,0 | 10,0 | 4,0 | --- | 222 | 242 |
| 8 | 5,0 | 0,0 | 10,0 | 2,0 | 215 | 407 | --- |
| 9 | 10,0 | 0,0 | 10,0 | 1,0 | 406 | --- | 814 |
| 10 | 2,5 | 0,5 | 10,0 | 4,0 | 180 | 399 | --- |
| 11 | 2,5 | 1,0 | 10,0 | 4,0 | 229 | --- | 549 |
| 12 | 2,5 | 3,0 | 10,0 | 4,0 | --- | 586 | 655 |

Obs.:

CG/EM: Cromatografia gasosa e espectrometria de massas;

(---): Não avaliado.

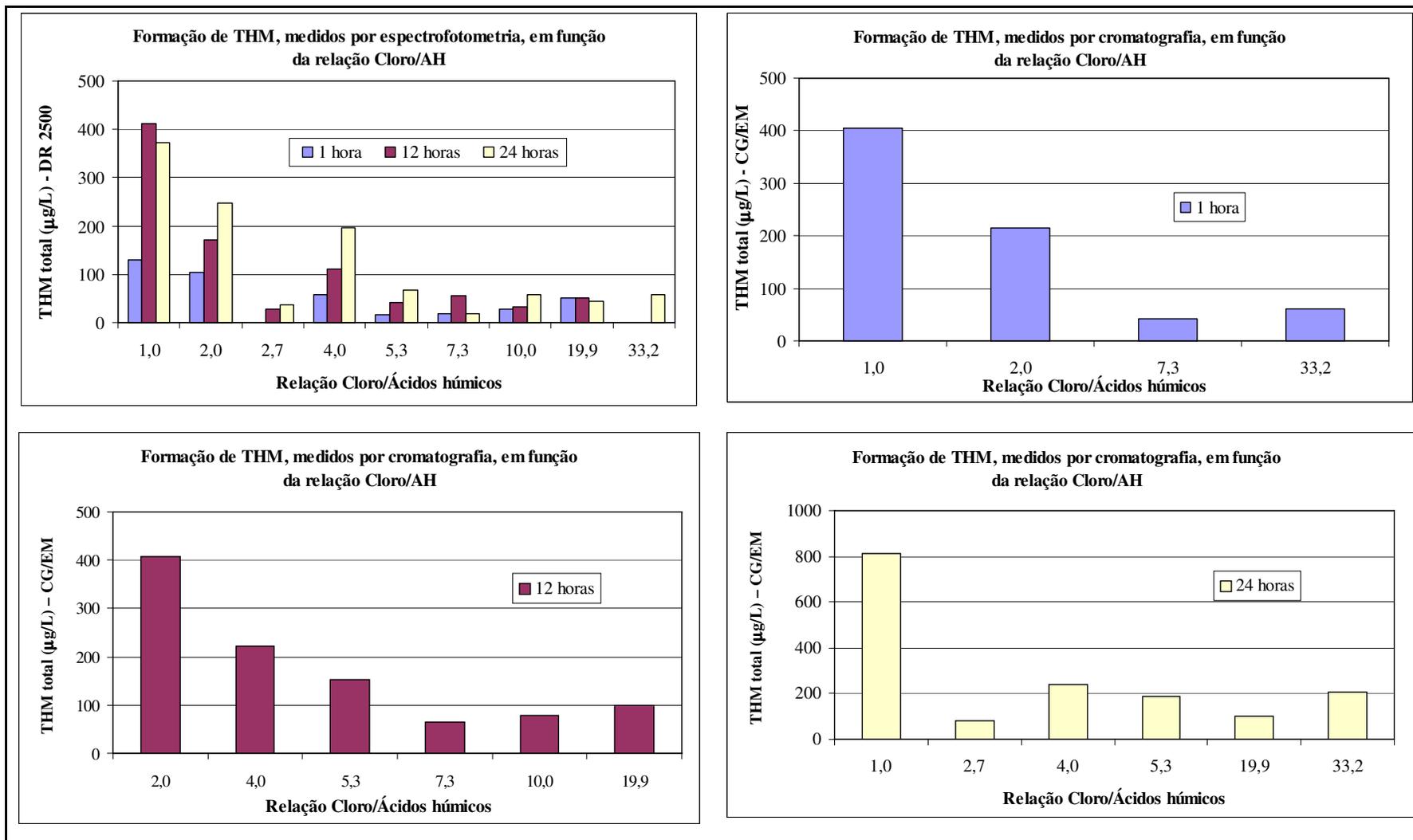


Figura 5.4: Histogramas da produção de THM, medidos por espectrofotometria e cromatografia, em função da relação cloro/AH para os tempos de contato de 1, 12 e 24 horas.

Os dados das tabelas 5.7 e 5.8, e da figura 5.4 indicam que a formação de trihalometanos foi inversamente proporcional à relação cloro/ácidos húmicos, tanto para análises cromatográficas quanto por espectrofotometria, ou seja, quanto maior os valores da proporção Cl/AH, menores as formações de THM. Os reatores 7, 8 e 9, provenientes do estudo da variação da dosagem de ácidos húmicos, indicaram claramente o comportamento do gráfico da figura 5.4. Em tais oxidações, foi fixada a concentração de cloro e variada a dosagem do precursor de tal maneira que conforme aumentava-se a dosagem de ácidos húmicos, obtinha-se um incremento na produção de THM.

As dosagens estudadas não permitiram encontrar uma tendência de estabilização no processo, conforme verificado nos estudos de BORGES (2002), de acordo com a variação detectada na curva de formação de THM em função da relação Cl/AH da tabela 5.9 e figura 5.5. BORGES (2002) estudou a formação de trihalometanos sob diferentes condições de dosagens de cloro e ácidos húmicos. A formação de trihalometanos da pesquisa citada refere-se a algumas condições diferentes das utilizadas no presente trabalho. Nesta pesquisa o autor utilizou um tempo de contato de 7 dias nas reações de oxidação, adição de tampão fosfato a pH 6,86 e cloração de maneira que resultasse em um residual em torno de 3,0 mg/L.

Tabela 5.9: Formação de trihalometanos totais em função da variação da concentração de ácidos húmicos preparadas em soluções com água Milli- Q[®].

| Amostra | Cloro livre (mg/L) | Ácidos húmicos (mg/L) | Cl/AH | THM (µg/L) |
|----------------|-------------------------------|----------------------------------|--------------|-----------------------|
| 1 | 62,5 | 5,0 | 12,5 | 136,7 |
| 2 | 56,0 | 10,0 | 5,6 | 128,7 |
| 3 | 60,0 | 20,0 | 3,0 | 90,8 |
| 4 | 52,0 | 40,0 | 1,3 | 71,7 |
| 5 | 56,0 | 80,0 | 0,7 | 48,2 |
| 6 | 60,0 | 100,0 | 0,6 | 28,3 |
| 7 | 60,0 | 120,0 | 0,5 | 20,1 |

Fonte: Adaptado de BORGES (2002).

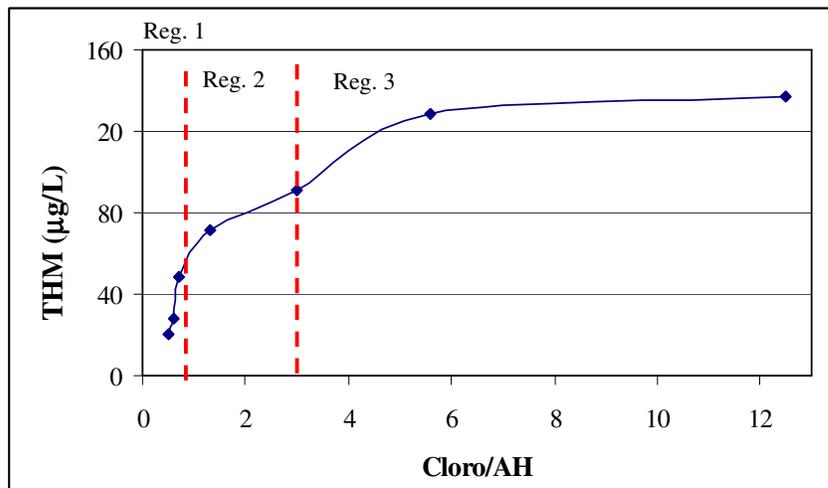


Figura 5.5: Variação da produção de THM totais em função da relação cloro-ácidos húmicos.

Fonte: Adaptado de BORGES (2002).

A tabela 5.10 resume os principais parâmetros adotados pelo trabalho de BORGES (2002) e na presente pesquisa.

Tabela 5.10: Principais parâmetros avaliados no trabalho de BORGES (2002) e na presente pesquisa, no que se refere ao estudo da formação de trihalometanos em função da relação Cl/AH.

| Parâmetro | Autor | |
|--|---------------|-------------------|
| | Borges (2002) | Presente pesquisa |
| Nº de dados | 7 | 27 |
| Dosagens de cloro (mg/L) | 52,0 a 62,5 | 2,7 a 33,2 |
| Concentrações de ácidos húmicos (mg/L) | 5,0 a 120,0 | 1,0 a 10,0 |
| Relação Cl/AH | 0,5 a 12,5 | 1,0 a 33,2 |
| THM formado (µg/L) | 20,1 a 136,7 | < 6 a 411 |

A análise dos dados da tabela 5.9 e figura 5.5 permitiu avaliar a formação de trihalometanos em três diferentes regiões. Na primeira região, a quantidade de ácidos húmicos é elevada, fazendo com que a relação Cl/AH seja, conseqüentemente, baixa. A formação de trihalometanos, neste caso, foi da ordem de 20 a 30 µg/L. A região seguinte caracterizou-se por utilizar concentrações menores de ácidos húmicos, mantendo-se as mesmas condições de cloração, o que acarretou um aumento na produção de THM de 50 a 90 µg/L. Na terceira, as

concentrações de ácidos húmicos foram diminuindo ainda mais, de forma que a relação Cl/AH ficasse maior, produzindo, conforme observado, concentrações de trihalometanos da ordem de 130 a 140 µg/L.

Segundo BORGES (2002), o parâmetro que limita a formação de THM é a concentração de cloro na amostra. Na amostra 7, onde a concentração de ácidos húmicos foi maior entre as pesquisadas, não há cloro suficiente para formar trihalometanos, ou seja, o oxidante foi consumido reagindo com as moléculas de matéria orgânica, provavelmente não formando fragmentos viáveis para a formação dos compostos halogenados e, principalmente a falta de cloro residual para ocorrer esta reação final.

A análise dos dados de BORGES (2002) permite indicar que no primeiro momento, onde a relação Cl/AH é baixa, em virtude da grande quantidade do precursor (120,0 mg/L), a formação de THM foi reduzida devido ao fato de que havia pouco cloro para reagir e produzir os compostos organoclorados. Conforme a relação Cl/AH foi aumentando, com a diminuição da concentração de ácidos húmicos, a formação de THM foi favorecida, já a concentração de cloro foi adequada para a oxidação da matéria orgânica disponível naquela situação. Provavelmente, se a relação entre a concentração do oxidante e do precursor continuasse aumentando, em virtude da diminuição da dosagem de ácidos húmicos, a formação de THM poderia estabilizar-se, ou até mesmo diminuir, já que haveria pouca matéria orgânica a reagir com o cloro, este que proporcionalmente, estaria em quantidade excedente nas amostras de água.

De maneira geral, os resultados do presente trabalho indicaram que caso ocorresse um aumento na concentração de ácidos húmicos (diminuição da relação Cl/AH) haveria a possibilidade de uma tendência de menor formação de trihalometanos, indicando comportamentos semelhantes aos experimentos de BORGES (2002).

A tabela 5.11 e a figura 5.6 indicam as concentrações de trihalometanos em função da variação da dosagem de ácidos húmicos (1,0 a 10,0 mg/L) para os tempos de contato de 1, 12 e 24 horas. Tais dados referem-se aos reatores 4, 7, 8 e 9 onde a dosagem de cloro foi mantida

constante em 10,0 mg/L, sem a presença do íon brometo e os resultados referem-se às análises de THM por espectrofotometria e cromatografia gasosa.

Tabela 5.11: Formação de THM para os tempos de oxidação de 1, 12 e 24 horas e diferentes dosagens de ácidos húmicos, quando aplicado 10,0 mg/L de cloro livre, sem a presença do íon brometo.

| Reator | Objetivo | Cloro (mg/L) | Ácidos Húmicos (mg/L) | Íon brometo (mg/L) | THM (µg/L) | | | | | |
|--------|------------------------------------|--------------|-----------------------|--------------------|------------|-------|----------|-------|----------|-------|
| | | | | | 1 Hora | | 12 Horas | | 24 Horas | |
| | | | | | DR 2500 | CG/EM | DR 2500 | CG/EM | DR 2500 | CG/EM |
| 4 | Variação da dosagem de ác. húmicos | 10,0 | 1,0 | 0,0 | 28 | --- | 33 | 79 | 59 | --- |
| 7 | | 10,0 | 2,5 | 0,0 | 58 | --- | 110 | 222 | 197 | 242 |
| 8 | | 10,0 | 5,0 | 0,0 | 105 | 215 | 171 | 407 | 248 | --- |
| 9 | | 10,0 | 10,0 | 0,0 | 129 | 406 | 411 | --- | 373 | 814 |

Obs.:

DR 2500: Espectrofotometria;

CG/EM: Cromatografia gasosa e espectrometria de massas;

(---): Não avaliado.

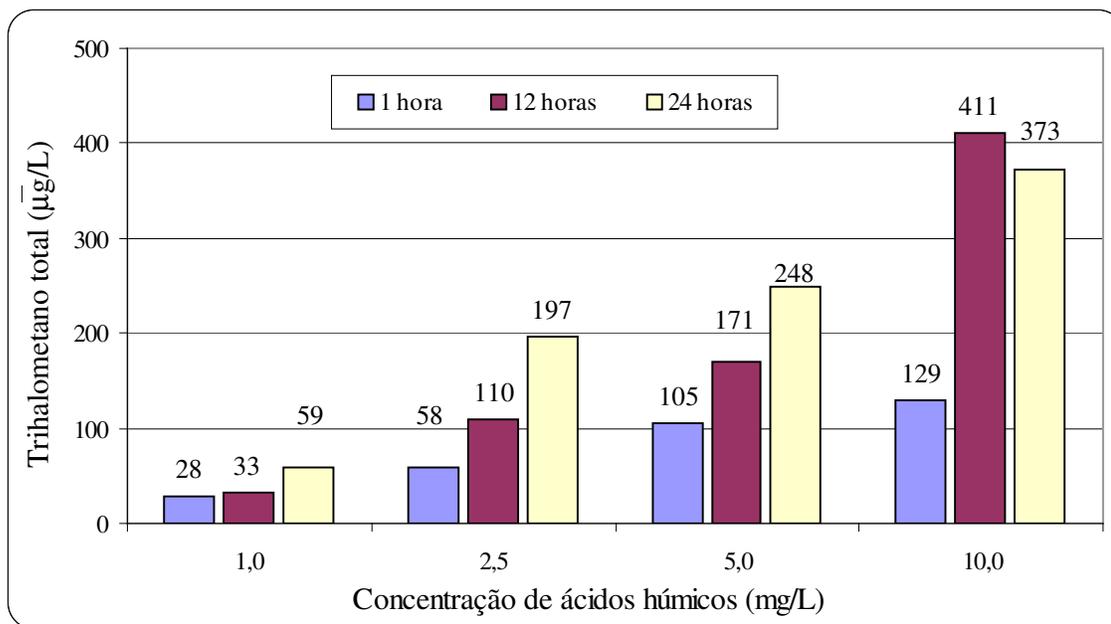


Figura 5.6: Variação da concentração de trihalometanos, medidos por espectrofotometria, em função da dosagem de ácidos húmicos e do tempo de contato com o cloro.

A fotografia da figura 5.7 ilustra os reatores 7, 8 e 9 durante o processo de oxidação, quando do estudo da variação da dosagem de ácidos húmicos. Pode ser observado, com um pouco de sensibilidade, que a cor do reator 9, contida no balão, com uma concentração de 10,0 mg/L de AH, é mais intensa se comparada às demais. Os balões 7 e 8, no momento em que foi

tirada a fotografia, estão com um tempo de contato, entre o cloro e o precursor, de 2 horas e cinco minutos, e 1 hora e cinco minutos, respectivamente, enquanto o reator 9 iniciou as reações de oxidação 5 minutos antes do registro fotográfico.



Figura 5.7: Foto dos reatores 7, 8 e 9 utilizados para as reações de oxidação com 10,0 mg/L de cloro e concentrações de ácidos húmicos respectivamente iguais a 2,5; 5,0 e 10,0 mg/L.

De acordo com os resultados pode ser notado que ocorreu um aumento na produção de THM conforme foi incrementada a concentração de ácidos húmicos de 1,0 para 10,0 mg/L. Isto pode ser detectado tanto para as análises por espectrofotometria quanto por cromatografia gasosa. O aumento da quantidade de matéria orgânica presente na água, e possível de ser oxidada, fez com que as concentrações de THM aumentassem de acordo com o incremento do tempo de contato, atingindo valores acima de 800 $\mu\text{g/L}$, conforme dados da tabela 5.11. O aumento do tempo de reação foi fundamental, fato que pode ser detectado tanto nas análises feitas por cromatografia, quanto por espectrofotometria, na elevação da concentração final de THM das diferentes amostras. As maiores formações ocorreram, sem dúvida, com o tempo de contato de 24 horas, onde somente o reator 4 (ácidos húmicos = 1,0 mg/L) não atingiu o valor de 100 $\mu\text{g/L}$, limite máximo permitido pela portaria 518/2004, do Ministério da Saúde (BRASIL, 2004).

Para verificar a influência de halogênios tais como o bromo nos mananciais, foi simulada, com a água do estudo, a possibilidade da presença do íon brometo. Para tanto, foram preparados reatores com dosagens similares ao nº 7, adicionando concentrações conhecidas do íon brometo, oriundo do sal brometo de potássio, conforme item 4.2.3. Desta forma, foram

efetuadas misturas de água bruta proveniente do poço freático, cloro livre e ácidos húmicos, nas concentrações iguais a 10,0 e 2,5 mg/L, respectivamente. As concentrações do íon brometo estudadas foram de 0,0; 0,5; 1,0 e 3,0 mg/L. Como resultado desses ensaios foram obtidos os reatores 10, 11 e 12 com suas diferentes produções de THM, registradas por processos espectrofotométricos e cromatográficos, cujos dados encontram-se na tabela 5.12 e figura 5.8.

Tabela 5.12: Concentrações de trihalometanos totais formados em função da variação da dosagem do íon brometo.

| Amostra | Objetivo | Cloro (mg/L) | Acidos Húmicos (mg/L) | Íon brometo (mg/L) | THM totais (µg/L) | | | | | |
|---------|------------------------------------|-----------------|-----------------------------|--------------------------|-------------------|-------|----------|-------|----------|-------|
| | | | | | 1 Hora | | 12 Horas | | 24 Horas | |
| | | | | | DR 2500 | CG/EM | DR 2500 | CG/EM | DR 2500 | CG/EM |
| 7 | Variação da dosagem de bromo | 10,0 | 2,5 | 0,0 | 58 | --- | 110 | 222 | 197 | 242 |
| 10 | | 10,0 | 2,5 | 0,5 | 76 | 180 | 118 | 399 | 185 | --- |
| 11 | | 10,0 | 2,5 | 1,0 | 82 | 229 | 270 | --- | 173 | 549 |
| 12 | | 10,0 | 2,5 | 3,0 | 89 | --- | 171 | 586 | 199 | 655 |

Obs.:

DR 2500: Espectrofotometria;

CG/EM: Cromatografia gasosa e espectrometria de massas;

(---): Não avaliado.

A análise da figura 5.8 e da tabela 5.12 permitiu observar que as concentrações de trihalometanos demonstraram ser dependentes da quantidade do íon brometo presente na água. Os resultados da especiação dos compostos, analisados por cromatografia gasosa, são apresentados e discutidos posteriormente. A utilização da comparação entre os reatores 10, 11 e 12, com concentrações crescentes do íon brometo, e do reator 7, sem a presença do mesmo, ilustrou claramente que sob as mesmas condições de disponibilidade de matéria orgânica a ser oxidada (ácidos húmicos) e do composto oxidante (cloro), a formação de THM totais é mais favorecida na presença do íon brometo. As concentrações de THM obtidas nos reatores 7, 10, 11 e 12 representam aumentos significativos, tanto nas medições por espectrofotometria quanto por cromatografia gasosa.

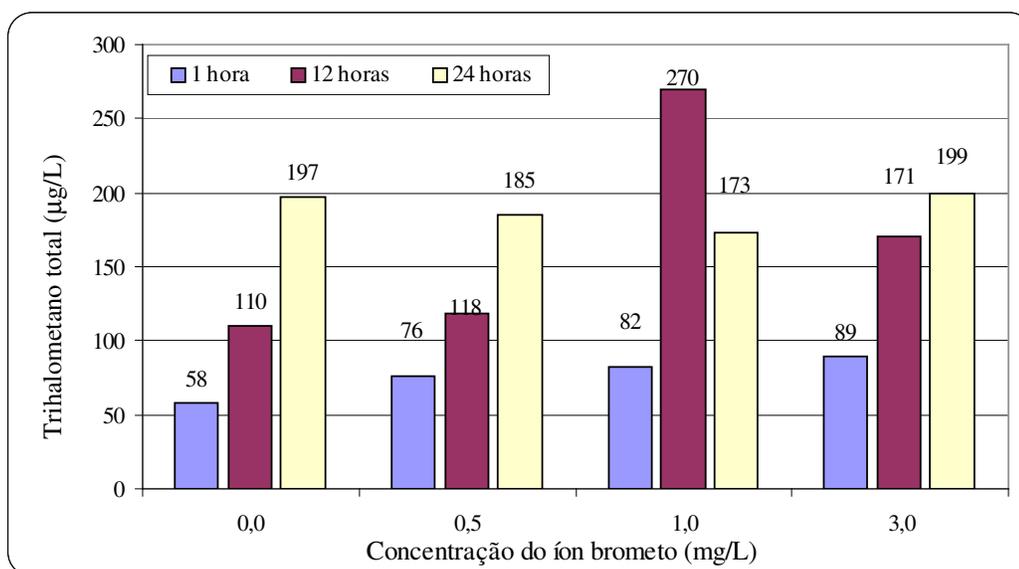


Figura 5.8: Variação da concentração de trihalometanos, medidos por espectrofotometria, em função da dosagem do íon brometo e do tempo de contato.

5.2.2 Especificação dos compostos nas análises por cromatografia gasosa realizadas na etapa de oxidação.

As análises de trihalometanos por cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas permitiram a separação dos compostos analisados em 4 diferentes espécies: clorofórmio (CHCl_3), diclorobromometano (CHCl_2Br), dibromoclorometano (CHClBr_2) e bromofórmio (CHBr_3). Tal procedimento não foi possível de ser realizado nas determinações das análises por espectrofotometria, já que o procedimento indica a concentração de THM totais em ppb de clorofórmio.

Os reatores forneceram amostras que foram analisadas por cromatografia gasosa e por espectrofotometria sob três diferentes tempos de contato (1, 12 e 24 horas). Os reatores dos estudos da variação da dosagem de cloro, ácidos húmicos e íon brometo foram submetidos às análises pelas duas técnicas e os dados estão indicados nas tabelas 5.13, 5.14 e 5.15. Tais dados são os mesmos obtidos e que compõem a tabela 5.6, sendo que neste item são detalhadas as espécies que compõem os trihalometanos. A tabela 5.13 indica os resultados das análises de trihalometanos divididos nas 4 espécies analisadas no estudo da variação da concentração de cloro livre, sendo, portanto, a especificação dos valores apresentados na tabela 5.6.

Tabela 5.13: Valores de concentrações das espécies clorofórmio, diclorobromometano, dibromoclorometano e bromofórmio nas análises de THM por cromatografia gasosa para o estudo da variação da dosagem de cloro, sem a presença do íon brometo.

| Reator | Objetivo | Tempo de contato | Cloro (mg/L) | Acidos Húmicos (mg/L) | Íon brometo (mg/L) | THM (µg/L) | | | | | |
|--------|------------------------------|------------------|--------------|-----------------------|--------------------|-------------------|----------------------|---------------------|-------------------|-------|---------|
| | | | | | | CHCl ₃ | CHCl ₂ Br | CHClBr ₂ | CHBr ₃ | Total | DR 2500 |
| 1 | Variação da dosagem de cloro | 1 Hora | 2,7 | 1,0 | 0,0 | --- | --- | --- | --- | --- | < 6 |
| 2 | | | 5,3 | 1,0 | 0,0 | --- | --- | --- | --- | --- | 16 |
| 3 | | | 7,3 | 1,0 | 0,0 | 38 | 4 | AL | ND | 42 | 19 |
| 4 | | | 10,0 | 1,0 | 0,0 | --- | --- | --- | --- | --- | 28 |
| 5 | | | 19,9 | 1,0 | 0,0 | --- | --- | --- | --- | --- | 50 |
| 6 | | | 33,2 | 1,0 | 0,0 | 58 | 4 | ND | ND | 62 | < 6 |
| 1 | Variação da dosagem de cloro | 12 Horas | 2,7 | 1,0 | 0,0 | --- | --- | --- | --- | --- | 27 |
| 2 | | | 5,3 | 1,0 | 0,0 | 143 | 8 | 1 | ND | 152 | 41 |
| 3 | | | 7,3 | 1,0 | 0,0 | 56 | 7 | 1 | ND | 64 | 55 |
| 4 | | | 10,0 | 1,0 | 0,0 | 70 | 9 | ND | ND | 79 | 33 |
| 5 | | | 19,9 | 1,0 | 0,0 | 89 | 9 | 1 | ND | 99 | 51 |
| 6 | | | 33,2 | 1,0 | 0,0 | --- | --- | --- | --- | --- | < 6 |
| 1 | Variação da dosagem de cloro | 24 Horas | 2,7 | 1,0 | 0,0 | 71 | 10 | 1 | ND | 81 | 37 |
| 2 | | | 5,3 | 1,0 | 0,0 | 178 | 8 | 1 | ND | 187 | 68 |
| 3 | | | 7,3 | 1,0 | 0,0 | --- | --- | --- | --- | --- | 19 |
| 4 | | | 10,0 | 1,0 | 0,0 | --- | --- | --- | --- | --- | 59 |
| 5 | | | 19,9 | 1,0 | 0,0 | 90 | 10 | AL | ND | 99 | 45 |
| 6 | | | 33,2 | 1,0 | 0,0 | 199 | 8 | 1 | ND | 208 | 58 |

Obs.:

AL: abaixo do nível de detecção (0,5 ppb);

ND: não detectado.

(---): Não avaliado.

A análise dos dados contidos na tabela 5.13 indica que enquanto a espécie clorofórmio variou de valores máximos e mínimos, respectivamente iguais a 38 e 199 µg/L, as concentrações dos compostos com bromo foram significativamente menores. O bromodiclorometano apresentou concentrações que variaram de 4 a 10 µg/L, o bromodiclorometano, de 1 a não detectado, para os diferentes tempos de contato. O bromofórmio, por sua vez, não chegou a ser detectado nas análises cromatográficas realizadas. O estudo permitiu observar, portanto, que efetuando-se a oxidação com cloro livre, sem a presença do íon brometo, a espécie predominante de trihalometanos é o clorofórmio, seguido pelo diclorobromometano. Destaca-se que as concentrações de clorofórmio representaram, em média, 91,2% do THM total detectado, enquanto que os compostos diclorobromometano, dibromoclorometano e bromofórmio apresentaram percentuais médios de 8,3; 0,5 e 0,0, respectivamente. A figura 5.9 indica o cromatograma do reator 2, cujas concentrações das espécies de THM foram: clorofórmio (178

$\mu\text{g/L}$), diclorobromometano ($8 \mu\text{g/L}$), dibromoclorometano ($1 \mu\text{g/L}$) e bromofórmio (não detectado).

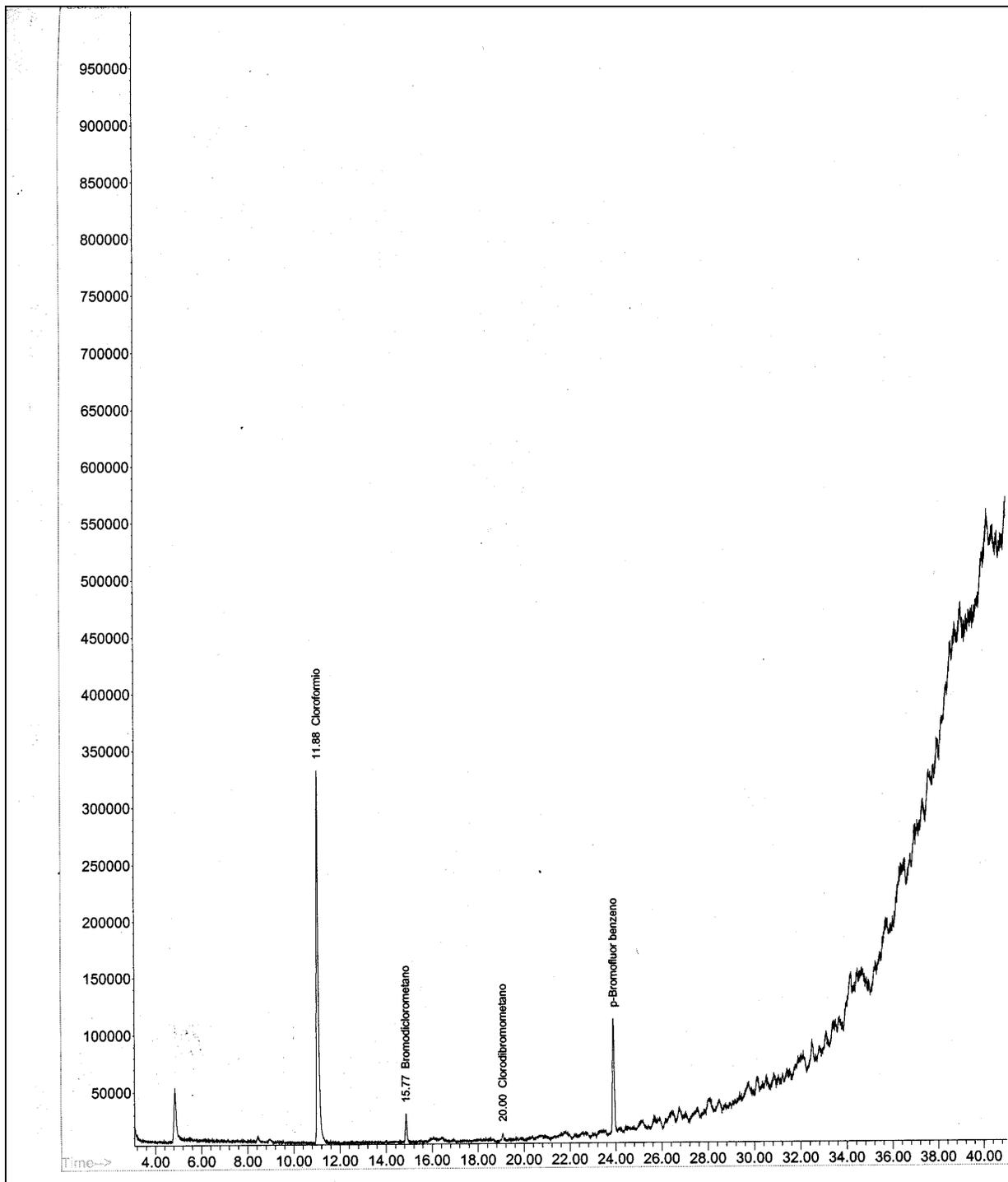


Figura 5.9: Cromatograma do reator 2 (dosagem de cloro = $5,3 \text{ mg/L}$; ácidos húmicos = $1,0 \text{ mg/L}$; sem a presença do íon brometo), para o tempo de contato de 24 horas.

A tabela 5.14 indica os resultados das análises de trihalometanos divididos nas 4 espécies estudadas para a etapa de oxidação com variação da concentração de ácidos húmicos, sem adição do íon brometo, sendo, portanto, a especificação dos resultados apresentados na tabela 5.6.

Tabela 5.14: Valores de concentrações das espécies clorofórmio, diclorobromometano, dibromoclorometano e bromofórmio nas análises de THM por cromatografia gasosa para a etapa de estudo da variação da dosagem de ácidos húmicos, sem adição do íon brometo.

| Reator | Objetivo | Tempo de contato | Cloro (mg/L) | Ácidos Húmicos (mg/L) | Íon brometo (mg/L) | THM (µg/L) | | | | | |
|--------|-----------------------------------|------------------|--------------|-----------------------|--------------------|-------------------|----------------------|---------------------|-------------------|-------|---------|
| | | | | | | CHCl ₃ | CHCl ₂ Br | CHClBr ₂ | CHBr ₃ | Total | DR 2500 |
| 4 | Varição da dosagem de cloro | 1 Hora | 10,0 | 1,0 | 0,0 | --- | --- | --- | --- | --- | 28 |
| 7 | Varição da dosagem de ác. húmicos | | 10,0 | 2,5 | 0,0 | --- | --- | --- | --- | --- | 58 |
| 8 | | | 10,0 | 5,0 | 0,0 | 211 | 4 | ND | ND | 215 | 105 |
| 9 | | | 10,0 | 10,0 | 0,0 | 402 | 4 | ND | ND | 406 | 129 |
| 4 | Varição da dosagem de cloro | 12 Horas | 10,0 | 1,0 | 0,0 | 70 | 9 | ND | ND | 79 | 33 |
| 7 | Varição da dosagem de ác. húmicos | | 10,0 | 2,5 | 0,0 | 211 | 11 | AL | ND | 222 | 110 |
| 8 | | | 10,0 | 5,0 | 0,0 | 397 | 10 | ND | ND | 407 | 171 |
| 9 | | | 10,0 | 10,0 | 0,0 | --- | --- | --- | --- | --- | 411 |
| 4 | Varição da dosagem de cloro | 24 Horas | 10,0 | 1,0 | 0,0 | --- | --- | --- | --- | --- | 59 |
| 7 | Varição da dosagem de ác. húmicos | | 10,0 | 2,5 | 0,0 | 228 | 14 | ND | ND | 242 | 197 |
| 8 | | | 10,0 | 5,0 | 0,0 | --- | --- | --- | --- | --- | 248 |
| 9 | | | 10,0 | 10,0 | 0,0 | 803 | 11 | ND | ND | 814 | 373 |

Obs.:

AL: abaixo do nível de detecção (0,5 ppb);

ND: não detectado.

(---): Não avaliado.

Os resultados da tabela 5.14 indicaram que, similarmente aos ensaios de oxidação com variação da dosagem de cloro, o estudo do aumento progressivo da concentração de ácidos húmicos apresentou o clorofórmio como espécie predominante entre os trihalometanos totais. Sua concentração representou, em média, 96,0% do THM total e o diclorobromometano atingiu o índice de 4,0 %. Os compostos dibromoclorometano e bromofórmio não foram detectados.

A tabela 5.15 indica os resultados das análises de trihalometanos divididos nas 4 espécies estudadas para a etapa de oxidação com variação da concentração do íon brometo.

Tabela 5.15: Valores de concentrações das espécies clorofórmio, diclorobromometano, dibromoclorometano e bromofórmio nas análises de THM por cromatografia gasosa para a etapa de estudo da variação da dosagem do íon brometo.

| Reator | Objetivo | Tempo de contato | Cloro (mg/L) | Ácidos Húmicos (mg/L) | Íon brometo (mg/L) | THM (µg/L) | | | | | |
|--------|-----------------------------------|------------------|--------------|-----------------------|--------------------|-------------------|----------------------|---------------------|-------------------|-------|---------|
| | | | | | | CHCl ₃ | CHCl ₂ Br | CHClBr ₂ | CHBr ₃ | Total | DR 2500 |
| 7 | Varição da dosagem de ác. húmicos | 1 Hora | 10,0 | 2,5 | 0,0 | --- | --- | --- | --- | --- | 58 |
| 10 | Varição da dosagem de bromo | | 10,0 | 2,5 | 0,5 | 18 | 24 | 78 | 61 | 180 | 76 |
| 11 | | | 10,0 | 2,5 | 1,0 | 9 | 15 | 76 | 129 | 229 | 82 |
| 12 | | | 10,0 | 2,5 | 3,0 | --- | --- | --- | --- | --- | 89 |
| 7 | Varição da dosagem de ác. húmicos | 12 Horas | 10,0 | 2,5 | 0,0 | 211 | 11 | AL | ND | 222 | 110 |
| 10 | Varição da dosagem de bromo | | 10,0 | 2,5 | 0,5 | 26 | 62 | 182 | 130 | 399 | 118 |
| 11 | | | 10,0 | 2,5 | 1,0 | --- | --- | --- | --- | --- | 270 |
| 12 | | | 10,0 | 2,5 | 3,0 | 11 | 10 | 94 | 471 | 586 | 171 |
| 7 | Varição da dosagem de ác. húmicos | 24 Horas | 10,0 | 2,5 | 0,0 | 228 | 14 | ND | ND | 242 | 197 |
| 10 | Varição da dosagem de bromo | | 10,0 | 2,5 | 0,5 | --- | --- | --- | --- | --- | 185 |
| 11 | | | 10,0 | 2,5 | 1,0 | 15 | 45 | 191 | 299 | 549 | 173 |
| 12 | | | 10,0 | 2,5 | 3,0 | 10 | 12 | 106 | 526 | 655 | 199 |

Obs.:

AL: abaixo do nível de detecção (0,5 ppb);

ND: não detectado.

(---): Não avaliado.

A figura 5.10 indica o cromatograma do reator 11, cujas concentrações das espécies de THM foram: bromofórmio (299 µg/L), dibromoclorometano (191 µg/L), diclorobromometano (45 µg/L) e clorofórmio (15 µg/L).

Observando os cromatogramas das figuras 5.9 e 5.10, pode ser notado que os picos dos compostos são diferentes conforme a presença ou não do íon brometo. A figura 5.9 ilustra uma análise cromatográfica onde não ocorreu a presença do íon brometo, e conseqüentemente, não foram detectados picos da presença de bromofórmio. A figura 5.10 apresenta uma concentração de bromofórmio da ordem de 299 µg/L, sendo que para este caso, o clorofórmio indicou uma resposta muito menor, com concentração de 15 µg/L.

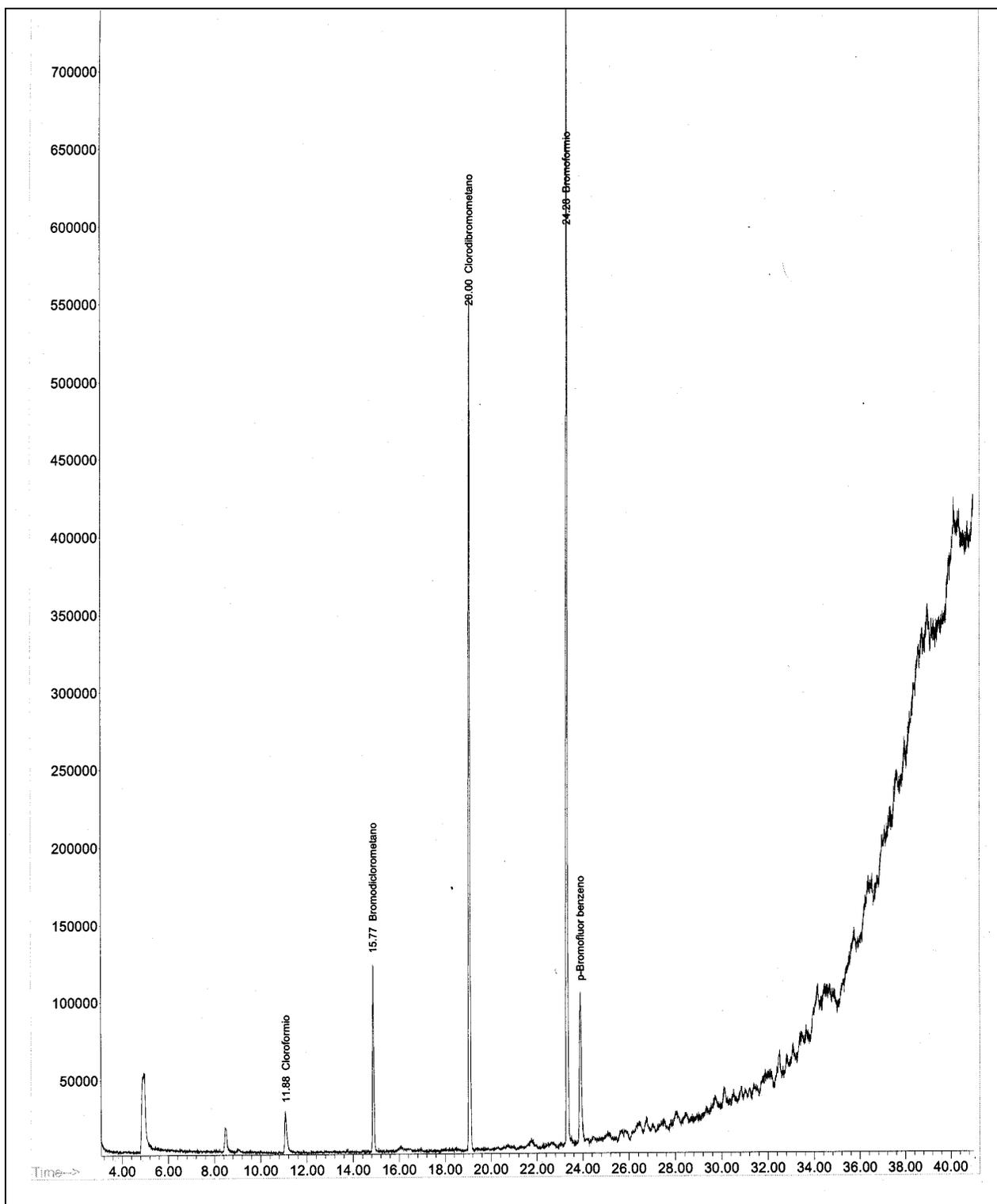


Figura 5.10: Cromatograma do reator 11 (dosagem de cloro = 10,0 mg/L; ácidos húmicos = 2,5 mg/L; íon brometo = 1,0 mg/L), para o tempo de contato de 24 horas.

A tabela 5.16 e a figura 5.11 indicam quais as porcentagens de ocorrência das espécies clorofórmio, diclorobromometano, dibromoclorometano e bromofórmio, em relação à concentração total de trihalometanos, para o estudo da variação do tempo de contato e da dosagem do íon brometo. Tais índices foram calculados com base nos resultados da tabela 5.15. Os dados de porcentagem de ocorrência das espécies estudadas foram obtidos somente em dois dos três tempos de contato de cada dosagem de íon brometo. As concentrações de íon brometo repetem-se duas vezes, em virtude das análises cromatográficas terem sido efetuadas em somente dois tempos de contato.

Tabela 5.16: Porcentagens da concentração total de trihalometanos, segundo as espécies estudadas, em função do tempo de contato e da dosagem do íon brometo.

| Reator | Tempo de contato (h) | Íon brometo (mg/L) | Porcentagens da concentração total (%) | | | |
|--------|----------------------|--------------------|--|----------------------|---------------------|-------------------|
| | | | CHCl ₃ | CHCl ₂ Br | CHClBr ₂ | CHBr ₃ |
| 10 | 1 | 0,5 | 9,8 | 13,2 | 43,3 | 33,7 |
| | 12 | 0,5 | 6,4 | 15,5 | 45,7 | 32,5 |
| 11 | 1 | 1,0 | 3,8 | 6,6 | 33,3 | 56,4 |
| | 24 | 1,0 | 2,7 | 8,1 | 34,7 | 54,5 |
| 12 | 12 | 3,0 | 1,9 | 1,7 | 16,0 | 80,4 |
| | 24 | 3,0 | 1,5 | 1,9 | 16,3 | 80,4 |

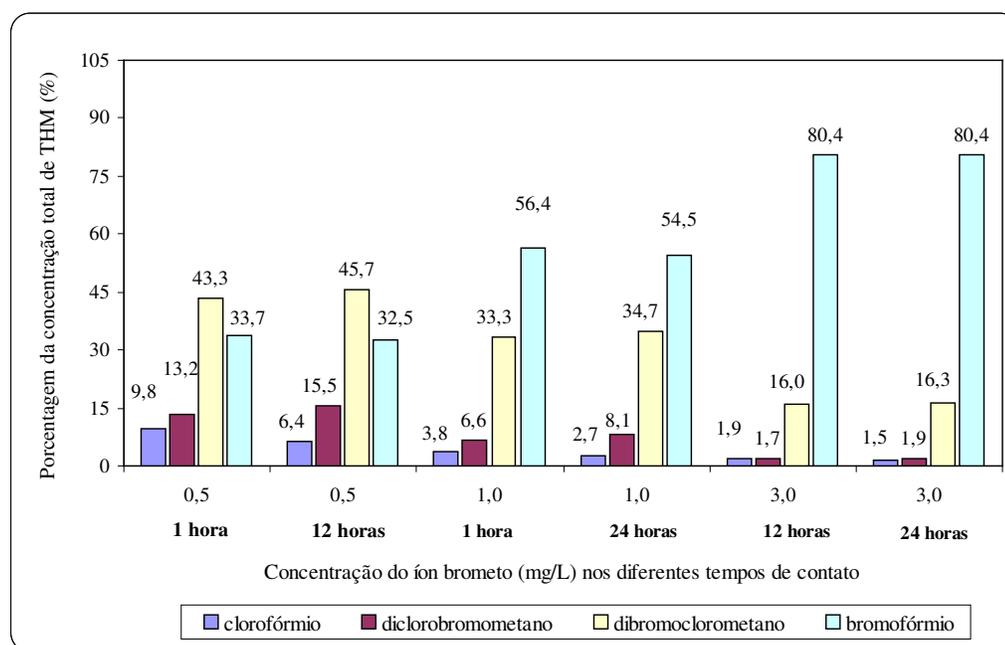


Figura 5.11: Variação da porcentagem da concentração total de THM em função da dosagem do íon brometo para os diferentes tempos de contato.

Os resultados presentes na figura 5.11 e na tabela 5.16 demonstraram que, conforme ocorreu um aumento na dosagem do íon brometo, as porcentagens das concentrações das espécies bromofórmio e dibromoclorometano, em relação ao THM total, aumentaram proporcionalmente. Da mesma maneira, as porcentagens de clorofórmio e diclorobromometano diminuíram, chegando a valores próximos de zero, para as concentrações do íon brometo de 3,0 mg/L.

Comparando-se as concentrações de THM totais, na presença (reatores 10, 11 e 12) e na ausência do íon brometo (reator 7), pode ser notado que, sob as mesmas condições de dosagem de cloro (10,0 mg/L) e de ácidos húmicos (2,5 mg/L), a somatória de trihalometanos totais é maior na primeira situação. Isto evidencia que o bromo tem maior reatividade e facilidade de se combinar com os compostos de carbono e hidrogênio dos ácidos húmicos, favorecendo a formação dos halogênios bromados.

De maneira geral, a tabela 5.17 indica, em média, quais foram as porcentagens de ocorrência, em relação aos THM totais, das espécies halogenadas, em função dos objetivos dos ensaios de oxidação. Os dados para a consolidação destas médias são provenientes das tabelas 5.13, 5.14 e 5.15. Com base na tabela 5.17, pode ser confeccionado o gráfico da figura 5.12, indicando para o estudo dos reatores 1 a 12, em forma de histogramas, quais os valores das porcentagens médias de ocorrência das espécies em função do objetivo do ensaio de oxidação, ou seja, de acordo com a variação da dosagem de cloro (reatores 1 a 6), ácidos húmicos (reatores 7 a 9) e íon brometo (reatores 10 a 12).

Tabela 5.17: Porcentagens médias de ocorrência das espécies clorofórmio, diclorobromometano, dibromoclorometano e bromofórmio de acordo com o tipo de estudo.

| Estudo | Porcentagens de ocorrência (%) | | | |
|--------------------------------------|--------------------------------|----------------------|---------------------|-------------------|
| | CHCl ₃ | CHCl ₂ Br | CHClBr ₂ | CHBr ₃ |
| Varição da dosagem de cloro | 91,2 | 8,3 | 0,5 | 0,0 |
| Varição da dosagem de ácidos húmicos | 96,0 | 4,0 | 0,0 | 0,0 |
| Varição da dosagem do íon brometo | 4,3 | 7,8 | 31,5 | 56,4 |

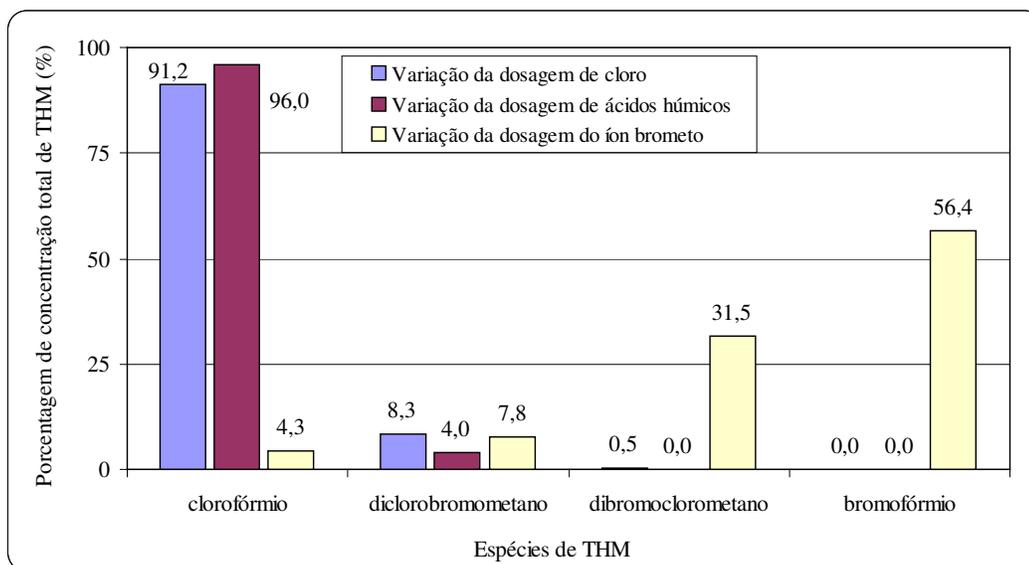


Figura 5.12: Porcentagens médias de ocorrência das espécies clorofórmio, diclorobromometano, dibromoclorometano e bromofórmio de acordo com o tipo de estudo.

O gráfico da figura 5.12 ilustra que, em média, as espécies de THM bromadas (dibromoclorometano e bromofórmio) prevalecem quando foram adicionadas concentrações do íon brometo às amostras de água. Neste caso, a formação de clorofórmio foi mínima (em média 4,3%), assim como o diclorobromometano (7,8%). Na situação onde não havia a presença do íon brometo, as espécies de THM com bromo não foram detectadas nos ensaios de cromatografia gasosa.

BORGES (2002) estudou a influência do íon brometo na formação de trihalometanos em amostras de água com soluções de ácido húmico comercial (Acros Organics). Os experimentos foram realizados mantendo fixas as concentrações de ácidos húmicos e cloro, e variando-se a dosagem de brometos. Os resultados são apresentados na tabela 5.18. A técnica analítica utilizada por BORGES (2002) é chamada de Espectrometria de Massas por Introdução via Membrana (MIMS), devendo ser ressaltado que a mesma não indica resultados com separação dos compostos clorofórmio (CHCl_3) e diclorobromometano (CHCl_2Br), ou seja, os mesmos são detectados e quantificados conjuntamente, diferentemente do que ocorre com o dibromoclorometano e o bromofórmio.

Tabela 5.18: Formação de trihalometanos em função da variação do íon brometo para uma relação cloro/ácido húmico de 1/1 e tempo de contato de 7 dias.

| Ensaio | Ácidos Húmicos (mg/L) | Cloro livre (mg/L) | Brometo (mg/L) | CHCl ₃ + CHCl ₂ Br (µg/L) | CHClBr ₂ (µg/L) | CHBr ₃ (µg/L) | Total (µg/L) |
|--------|-----------------------|--------------------|----------------|---|----------------------------|--------------------------|--------------|
| 1 | 5 | 5 | 0,000 | 77 | 0 | 0 | 77 |
| 2 | 5 | 5 | 0,020 | 79 | 19 | 2 | 100 |
| 3 | 5 | 5 | 0,040 | 72 | 55 | 9 | 136 |
| 4 | 5 | 5 | 0,060 | 60 | 82 | 23 | 165 |
| 5 | 5 | 5 | 0,080 | 44 | 125 | 52 | 221 |
| 6 | 5 | 5 | 0,125 | 15 | 93 | 123 | 231 |
| 7 | 5 | 5 | 0,250 | 2,5 | 37 | 505 | 545 |
| 8 | 5 | 5 | 0,500 | 2,1 | 18 | 538 | 558 |
| 9 | 5 | 5 | 1,000 | 0,5 | 23 | 525 | 548 |

Fonte: Adaptado de BORGES (2002).

Observa-se pelos resultados de BORGES (2002), presentes na tabela 5.18, que no ensaio 4, a formação de trihalometanos totais foi o dobro da registrada na ausência do íon brometo (ensaio 1), mesmo com a concentração do íon brometo 83 vezes menor que a dosagem de cloro. Na presença de 0,02 mg/L de brometo, ensaio 2, é iniciada a formação de trihalometanos com maior proporção de bromo em sua estrutura. Os compostos clorados, CHCl₃ e CHCl₂Br, passam a representar uma menor proporção conforme a concentração do íon brometo aumenta (ensaios 3 a 9), indicando também que a concentração de trihalometanos totais tende a tornar-se maior.

Os resultados apresentados na tabela 5.15 indicam comportamentos semelhantes aos observados nos ensaios realizados por BORGES (2002). O aumento das dosagens do íon brometo (variação de 0,0 a 3,0 mg/L) fez com que as espécies cloradas, CHCl₃ e CHCl₂Br, tivessem diminuídas suas proporções, assim como sob o efeito inverso, as espécies com bromo, CHClBr₂ e CHBr₃, configurassem como os maiores representantes dos halogênios formados.

Semelhantemente com os resultados de BORGES (2002), o montante total de trihalometanos formados também foi superior na presença do íon brometo, conforme pode ser notificado na somatória dos reatores 7 e 12, nos tempos de contato de 12 e 24 horas, dados estes presentes na tabela 5.15. O reator 7, sem a presença dos íons brometos, indicou a formação de 222 e 242 µg/L de THM total, para os tempos de 12 e 24 horas, respectivamente. O reator 12, com uma dosagem de brometos igual a 3,0 mg/L, nas mesmas condições de oxidação com cloro e

dosagem de ácidos húmicos que o reator 7, gerou 586 e 655 $\mu\text{g/L}$ de THM total, para os tempos de 12 e 24 horas, respectivamente. Tais resultados reforçam a idéia de que o composto HOBr controla a reação de substituição tornando-se um eletrólito mais forte que o HOCl, quando as duas espécies se encontram presentes.

Os gráficos das figuras 5.13 e 5.14 indicam as proporções das espécies cloradas e bromadas para os ensaios com 12 e 24 horas de tempo de contato, com base nos dados da tabela 5.15. As concentrações de cloro livre e de ácidos húmicos são de 10,0 e 2,5 mg/L, respectivamente. Os pontos estão unidos por linhas tracejadas, mas não representam que o mesmo comportamento pode ser observado para os valores intermediários da relação brometo/cloro. Tais gráficos reforçam os resultados discutidos anteriormente, incluindo o parâmetro Br/Cl no estudo das proporções das espécies de THM.

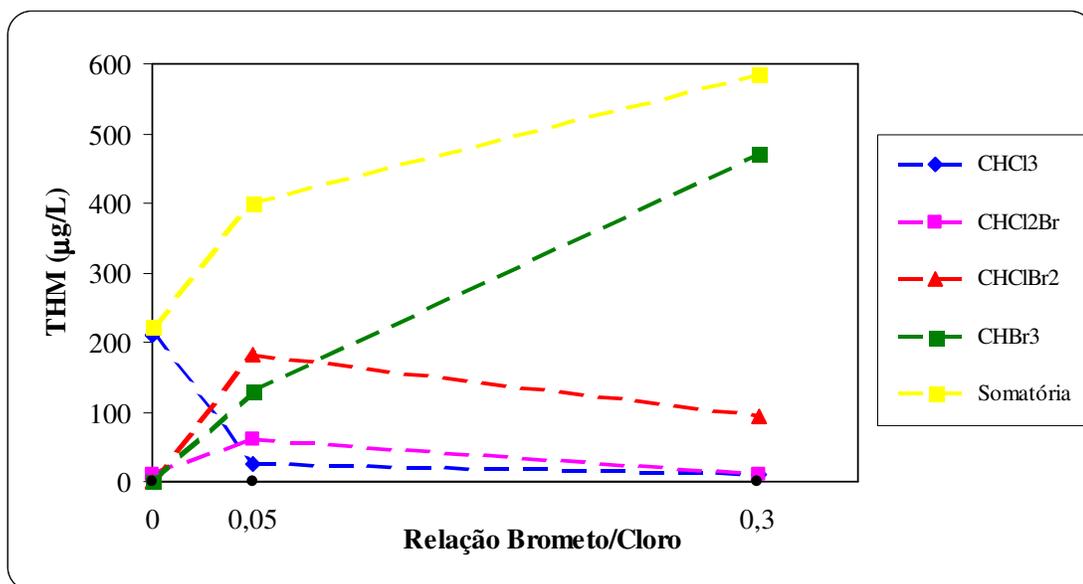


Figura 5.13: Formação de trihalometanos, medidos por cromatografia gasosa, em função da relação brometos/cloro para os tempos de contato de 12 horas (reatores 7, 10 e 12).

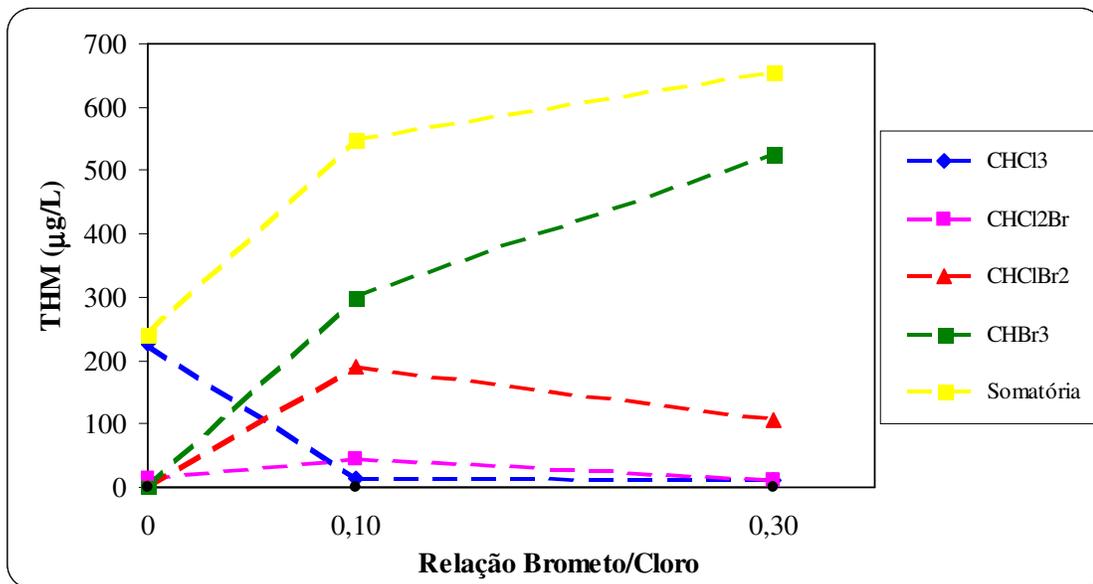


Figura 5.14: Formação de trihalometanos, medidos por cromatografia gasosa, em função da relação brometos/cloro para os tempos de contato de 24 horas (reatores 7, 11 e 12).

5.2.3 Avaliação do parâmetro cloro residual durante a etapa de oxidação

O parâmetro cloro residual foi medido em todas as reações de oxidação como forma de avaliar qual o consumo do mesmo, assim como tentar correlacionar sua presença e efeito na produção de THM. A tabela 5.19 indica os valores de cloro residual, em mg/L, durante os ensaios de oxidação dos reatores 1 a 12, a concentração de ácidos húmicos nas amostras e a dosagem do íon brometo, após diferentes tempos de contato. Os valores da produção de THM apresentados na tabela 5.20 são os mesmos presentes na tabela 5.6, já que, conforme descrito anteriormente, tais dados fazem parte dos ensaios de oxidação, realizados somente uma vez, onde os parâmetros monitorados estão sendo discutidos separadamente.

Tabela 5.19: Concentração de cloro residual das amostras, em função do tempo de contato, da concentração de ácidos húmicos e dosagem do íon brometo.

| Reator | Ácidos Húmicos (mg/L) | Íon Brometo (mg/L) | Dosagem inicial de cloro (mg/L) | Cloro residual (mg/L) | | |
|--------|-----------------------|--------------------|---------------------------------|-----------------------|------|------|
| | | | | Tempo de contato (h) | | |
| | | | | 1 | 12 | 24 |
| 1 | 1,0 | --- | 2,7 | 2,6 | 1,2 | 1,9 |
| 2 | 1,0 | --- | 5,3 | 3,0 | 6,0 | 13,0 |
| 3 | 1,0 | --- | 7,3 | 7,0 | 8,5 | 18,5 |
| 4 | 1,0 | --- | 10,0 | 9,0 | 8,0 | 11,0 |
| 5 | 1,0 | --- | 19,9 | 21,0 | 21,0 | 22,0 |
| 6 | 1,0 | --- | 33,2 | 36,0 | 35,0 | 36,0 |
| 7 | 2,5 | --- | 10,0 | 7,1 | 8,6 | 8,1 |
| 8 | 5,0 | --- | 10,0 | 5,0 | 6,1 | 5,5 |
| 9 | 10,0 | --- | 10,0 | 6,4 | 4,2 | 3,1 |
| 10 | 2,5 | 0,5 | 10,0 | 8,8 | 7,3 | 7,3 |
| 11 | 2,5 | 1,0 | 10,0 | 8,3 | 7,4 | 7,1 |
| 12 | 2,5 | 3,0 | 10,0 | 7,9 | 7,2 | 6,6 |

De acordo com os dados apresentados na tabela 5.19, nota-se que os reatores 2, 3 e 6 não indicaram valores coerentes com o esperado, obtendo-se concentrações residuais, após 24 horas de tempo de oxidação, superiores às iniciais. Os reatores 4 e 5 mantiveram, aproximadamente, as concentrações iniciais, o que, de certa forma, também não pode ser considerado esperado, haja visto que estes apresentaram produção de THM. Os reatores 1, 7 e 8 indicaram que houve um consumo de cloro, posteriormente seguido por um aumento na concentração do mesmo, demonstrando uma estabilização em relação à dosagem de cloro da primeira hora. Desta forma, os resultados dos reatores 9, 10, 11 e 12 mostraram que a concentração de cloro residual foi decrescendo, conforme esperado, em função do tempo. Os resultados do consumo de cloro, em função da produção de THM, são apresentados na tabela 5.20.

Tabela 5.20: Consumo de cloro em função da produção de THM, medidos por espectrofotometria.

| Reator | Dosagem inicial de cloro (mg/L) | Cloro residual (mg/L) | | | Formação de THM ($\mu\text{g/L}$) - DR 2500 | | |
|--------|---------------------------------|-----------------------|------|------|---|-----|-----|
| | | Tempo de contato (h) | | | Tempo de contato (h) | | |
| | | 1 | 12 | 24 | 1 | 12 | 24 |
| 1 | 2,7 | 2,6 | 1,2 | 1,9 | < 6 | 27 | 37 |
| 2 | 5,3 | 3,0 | 6,0 | 13,0 | 16 | 41 | 68 |
| 3 | 7,3 | 7,0 | 8,5 | 18,5 | 19 | 55 | 19 |
| 4 | 10,0 | 9,0 | 8,0 | 11,0 | 28 | 33 | 59 |
| 5 | 19,9 | 21,0 | 21,0 | 22,0 | 50 | 51 | 45 |
| 6 | 33,2 | 36,0 | 35,0 | 36,0 | < 6 | < 6 | 58 |
| 7 | 10,0 | 7,1 | 8,6 | 8,1 | 58 | 110 | 197 |
| 8 | 10,0 | 5,0 | 6,1 | 5,5 | 105 | 171 | 248 |
| 9 | 10,0 | 6,4 | 4,2 | 3,1 | 129 | 411 | 373 |
| 10 | 10,0 | 8,8 | 7,3 | 7,3 | 76 | 118 | 185 |
| 11 | 10,0 | 8,3 | 7,4 | 7,1 | 82 | 270 | 173 |
| 12 | 10,0 | 7,9 | 7,2 | 6,6 | 89 | 171 | 199 |

Os reatores 1 a 6, referentes ao estudo da variação da dosagem de cloro inicial, apresentaram de forma geral, um aumento da produção de THM ao longo do tempo, com exceção do reator 5 e 6. O consumo de cloro nestes pontos foi diversificado, conforme comentado anteriormente, não relacionando adequadamente à formação dos organoclorados. O estudo da variação da dosagem de ácidos húmicos, representado pelos reatores 7 a 9, indicou consumos de cloro, tendo valores de produção de THM crescentes, em função do decaimento do residual do oxidante e aumento da quantidade de matéria orgânica a ser oxidada.

Os dados das análises referentes aos reatores 10 a 12, efetuadas no estudo do aumento da dosagem do íon brometo, também indicaram consumos proporcionais de cloro, em relação à produção de THM. Desta forma, pôde ser observado pelo primeiro tempo de contato que o residual de cloro foi diminuindo, em função do aumento da produção de trihalometanos, indicando realmente que o oxidante, os ácidos húmicos e o íon brometo puderam atuar como agentes formadores dos compostos estudados.

5.2.4 Comparação entre os resultados de detecção de THM por espectrofotometria e cromatografia gasosa na etapa de oxidação.

As análises de trihalometanos totais foram obtidas por dois diferentes processos: cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas e espectrofotometria com a utilização do equipamento DR 2500 da Hach. Foram realizadas 36 medições de THM totais por espectrofotometria, sendo 22 (61%) também analisadas por cromatografia gasosa, nesta etapa, conforme tabela 5.6. Tais dados foram obtidos nos ensaios da etapa de oxidação das soluções de ácidos húmicos com cloro livre, para os estudos da variação da dosagem de cloro e das concentrações de precursores e brometos, e são apresentados, comparativamente, na tabela 5.21.

Tabela 5.21: Resultados das análises de THM totais por espectrofotometria e cromatografia gasosa para as amostras oxidadas com cloro livre, na etapa de oxidação.

| Reator | Tempo de contato (h) | THM totais (µg/L) | |
|--------|----------------------|-------------------|-------|
| | | DR 2500 | CG/EM |
| 6 | 1 | < 6 | 62 |
| 3 | 1 | 19 | 42 |
| 4 | 12 | 33 | 79 |
| 1 | 24 | 37 | 81 |
| 2 | 12 | 41 | 152 |
| 5 | 24 | 45 | 99 |
| 5 | 12 | 51 | 99 |
| 3 | 12 | 55 | 64 |
| 6 | 24 | 58 | 208 |
| 2 | 24 | 68 | 187 |
| 10 | 1 | 76 | 180 |
| 11 | 1 | 82 | 229 |
| 8 | 1 | 105 | 215 |
| 7 | 12 | 110 | 222 |
| 10 | 12 | 118 | 399 |
| 9 | 1 | 129 | 406 |
| 8 | 12 | 171 | 407 |
| 12 | 12 | 171 | 586 |
| 11 | 24 | 173 | 549 |
| 7 | 24 | 197 | 242 |
| 12 | 24 | 199 | 655 |
| 9 | 24 | 373 | 814 |

Os dados indicados na coluna DR 2500 e CG/EM são correspondentes às medidas de trihalometanos totais por espectrofotometria e por cromatografia gasosa e espectrometria de massas, respectivamente. Os dados permitiram realizar um ajuste dos pontos para uma reta, apresentada na figura 5.15.

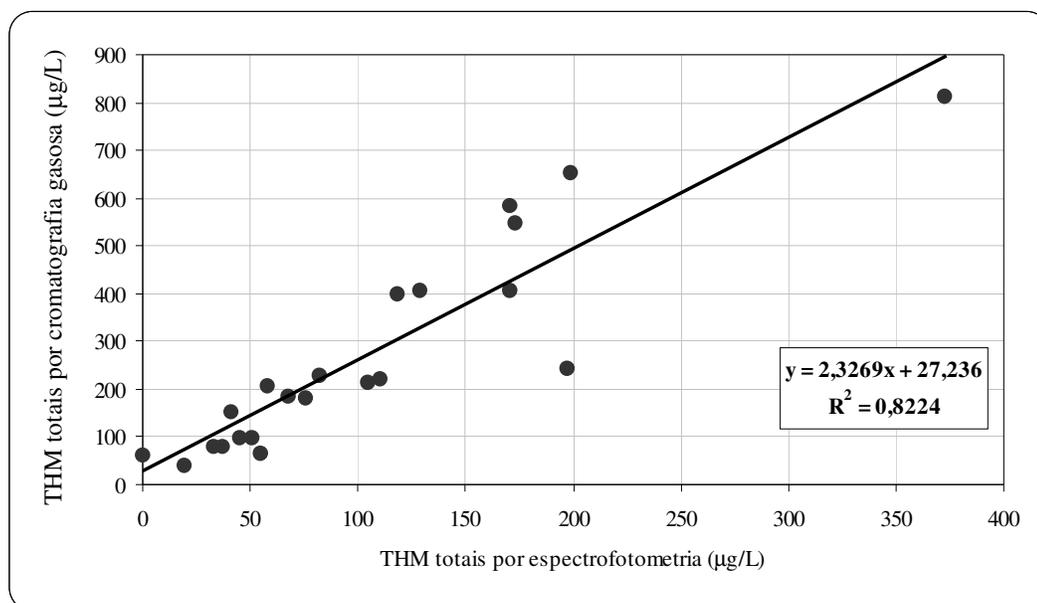


Figura 5.15: Resultados da regressão linear para os dados de detecção de trihalometanos totais (µg/L) obtidos por cromatografia gasosa e espectrofotometria, na etapa de oxidação.

Os dados das análises de THM totais por cromatografia gasosa indicaram que a técnica forneceu resultados sempre superiores aos obtidos por espectrofotometria. Em 100% das amostras, as concentrações de THM foram superiores, com 155% de valor médio de diferença entre os procedimentos. A curva de regressão linear presente na figura 5.15 demonstrou uma inclinação com um valor de coeficiente angular em torno de 2,33 e coeficiente linear de aproximadamente 27,2. A equação da reta de ajuste é apresentada na Eq (13).

$$y = 2,3269. x + 27,236 \quad \text{Eq. (13)}$$

A situação ideal, onde os dados da cromatografia são idênticos aos da espectrofotometria iriam convergir para uma reta com um coeficiente angular igual a 1,0 e um coeficiente linear nulo, já que a equação seria conforme apresentada na Eq (14).

$$y = x + 0$$

Eq (14)

Tais resultados podem estar indicando que a preservação recomendada pela EPA para ensaios por cromatografia não foi suficiente para a interrupção das reações de formação de THM, necessitando talvez que as análises fossem feitas imediatamente após a coleta e não dentro de um prazo de até 14 dias. As 22 amostras da etapa de oxidação foram analisadas, por cromatografia, em média 7 dias após a coleta, sendo algumas preservadas por até 9 dias. As análises por espectrofotometria foram realizadas imediatamente após a coleta. Apesar das reações de formação de trihalometanos apresentarem maiores taxas no início das reações de oxidação, períodos longos, se preservados de forma inadequada, podem favorecer o aumento da concentração dos compostos, prejudicando a interpretação dos dados.

As amostras poderiam ter necessitado de uma acidificação a um pH baixo (em torno de 2,0), ou então a utilização de outro reagente redutor (ácido ascórbico), que impedisse que o cloro continuasse as reações de oxidação dos ácidos húmicos. A preservação das amostras a uma temperatura de 4 °C é fundamental para que a cinética das reações de formação de THM seja desfavorecida. Quaisquer variações desta temperatura limite podem vir a ocasionar condições para que as reações de oxidação continuem a formar trihalometanos.

As análises cromatográficas indicaram que provavelmente o método de análise de THM por espectrofotometria tenha algum procedimento que cause a perda de espécies voláteis, ou então esta não é a forma mais adequada de se avaliar as concentrações de tais compostos em amostras de água cloradas. De maneira geral, o uso do processo colorimétrico para a detecção de trihalometanos não apresentou bons resultados, se comparados à cromatografia gasosa. A metodologia proposta pela Hach não seria a mais recomendada, de acordo com os resultados comparativos com a cromatografia gasosa, obtidos nesta pesquisa para a quantificação da presença de THM em sistemas de abastecimento de água. No entanto, a sua utilização como indicativo da presença de organoclorados em amostras de água pode ser válida, não devendo ser extrapolada para uma análise quantitativa a fim de se adequar aos padrões exigidos pela legislação nacional e internacional.

O escopo da pesquisa, como um todo, não foi somente avaliar as diferenças entre a análise de trihalometanos por cromatografia gasosa e por espectrofotometria. Desta forma, foram coletadas e caracterizadas, por ambas as técnicas, apenas um ponto para cada amostra, tanto na etapa de oxidação, quanto na etapa de tratamento.

Com o intuito de se realizar uma comparação entre os métodos de forma mais precisa, dever-se-ia optar por adquirir e preparar padrões com grau cromatográfico dos principais constituintes dos trihalometanos: clorofórmio, diclorobromometano, dibromoclorometano e bromofórmio. Desta forma, seriam realizados ensaios cromatográficos e espectrofotométricos em amostras sintéticas, preferencialmente com a utilização de água Milli-Q[®], com diversas proporções de misturas de cada composto descrito anteriormente, assim como analisando-os individualmente.

Devido à problemas de execução de análises e garantia de resultados mais precisos, cada amostra preparada deveria ser coletada em triplicata, tendo assim, para um mesmo ponto, três valores de análises cromatográficas e espectrofotométricas. A injeção imediata das amostras no cromatógrafo também seria desejável, tendo em vista os problemas possivelmente relacionados com a preservação das mesmas. Caso não se tenha a disponibilidade de se efetuar as análises cromatográficas imediatamente à coleta das mesmas, estudos para indicar os melhores compostos químicos para preservação também seriam necessários, atuando nos diferentes parâmetros que regulam as reações de formação de trihalometanos.

5.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO EM PÓ SEGUIDO DE TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO PARA A VERIFICAÇÃO DA REMOÇÃO DOS TRIHALOMETANOS FORMADOS DURANTE A ETAPA DE OXIDAÇÃO

O trabalho de pesquisa, conforme descrito anteriormente, realizou em uma primeira etapa ensaios de oxidação visando estudar a formação de trihalometanos, variando as condições de dosagem de oxidante, concentração de precursor e presença do íon brometo, sob diferentes

tempos de contato. A etapa que se segue refere-se ao tratamento físico-químico de adsorção em carvão ativado em pó, seguido de ensaios de “jar test” simulando o tratamento convencional de água em escala de laboratório.

A etapa de ensaios para remoção dos trihalometanos formados dividiu-se em duas fases. A primeira fase representou os estudos iniciais de “jar test” para definição dos parâmetros otimizados para a fase de tratamento. O objetivo desta primeira fase foi avaliar as dosagens de sulfato de alumínio e respectivos valores de pH de coagulação, que fornecessem os melhores resultados de remoção de cor aparente e turbidez das soluções de ácidos húmicos, cloro livre e carvão ativado em pó. A segunda fase foi caracterizada por utilizar ensaios de adsorção em carvão ativado em pó, em dois diferentes tempos de contato (60 e 120 minutos), seguido de tratamento físico-químico de coagulação, floculação, sedimentação e filtração, nas condições otimizadas obtidas na primeira fase.

A água utilizada em ambas as fases foi obtida do poço freático localizado nas imediações do Ginásio Multidisciplinar da UNICAMP, onde foram adicionadas à mesma soluções de ácidos húmicos e hipoclorito de sódio, simulando as condições de oxidação do reator nº 8, da etapa de ensaios de oxidação. Conforme descrito anteriormente, o reator de oxidação nº 8, com um tempo de contato de 24 horas, 10 mg/L de cloro livre e 5 mg/L de ácidos húmicos, foi escolhido para dar prosseguimento aos ensaios de adsorção em CAP, seguido de simulação do tratamento convencional em escala de laboratório.

5.3.1 Ensaios de “jar test” para otimização dos procedimentos e parâmetros do tratamento (1ª fase).

Os experimentos de “jar test” para otimização e definição dos parâmetros ideais da primeira fase foram realizados em 27 ensaios. As planilhas de laboratório que possibilitaram a construção das tabelas 5.23 e 5.24 foram nomeadas como tabela AI-1 a tabela AI-27 e encontram-se no Anexo I deste trabalho. De forma resumida, foram elaboradas, portanto, as tabelas 5.23 e 5.24, onde constam somente dados como o número do ensaio (1 a 27), número dos jarros, dosagens de CAP e de sulfato de alumínio, valores de pH ajustados nos jarros e de

coagulação, valores de cor aparente e turbidez iniciais e finais. Tal procedimento, de consolidação dos dados obtidos em laboratório para uma tabela resumida, tornou-se mais adequado para uma melhor visualização das porcentagens de remoção de cor aparente e turbidez para cada dosagem de carvão ativado em pó. Os demais detalhes, como gradientes de velocidade utilizados, tempos de mistura rápida, floculação, sedimentação e características da água para o ensaio, estão indicados nas tabelas AI-1 a AI-27 do Anexo I e no item 4.2.4 da metodologia.

Os ensaios 1 a 4 referem-se aos procedimentos experimentais adotados para uma dosagem de carvão ativado em pó de 10 mg/L. De forma similar, os ensaios 5 a 8, 9 a 12, 13 a 16, 17 a 20 e 21 a 24 foram efetuados com dosagens de CAP de 20, 30, 50, 100 e 150 mg/L, respectivamente. Também foram realizados dois ensaios, 25 e 26, ambos com dosagens de carvão ativado de 50, 100 e 150 mg/L. A tabela 5.22 apresenta as dosagens de carvão ativado em pó, sulfato de alumínio e valores de pH iniciais.

Os ensaios 17 a 24, diferentemente do 1 a 16, utilizaram uma dosagem inicial e final de sulfato de alumínio de 15 e 60 mg/L, respectivamente. As dosagens de CAP, para estes ensaios foram de 100 e 150 mg/L e, conforme relata a literatura, a quantidade de material disponível a ser coagulado, e posteriormente floculado, é maior. Os valores de pH ajustados dos jarros, seguindo o mesmo raciocínio, foram aumentados de 5,5 para 6,0 (iniciais) e 8,0 para 8,5 (finais), procurando abranger regiões próximas ao mecanismo de coagulação na varredura (DI BERNARDO et al., 2002; DI BERNARDO, 1993).

Tabela 5.22: Dosagens de produtos químicos e valores de pH iniciais avaliados de acordo com o número dos ensaios para a primeira fase.

| Fase | Ensaio | Dosagens de CAP (mg/L) | Dosagens de Sulfato de Alumínio (mg/L) | Valores de pH iniciais avaliados (Jarros 1 a 6) | | | | | |
|----------------|---------------------------|------------------------|--|---|------|------|------|------|-----|
| | | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1ª | 1 | 10,0 | 5,0 | 5,5 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 |
| | 2 | | 15,0 | 5,5 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 |
| | 3 | | 25,0 | 5,5 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 |
| | 4 | | 40,0 | 5,5 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 |
| | 5 | 20,0 | 5,0 | 5,5 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 |
| | 6 | | 15,0 | 5,5 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 |
| | 7 | | 25,0 | 5,5 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 |
| | 8 | | 40,0 | 5,5 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 |
| | 9 | 30,0 | 5,0 | 5,5 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 |
| | 10 | | 15,0 | 5,5 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 |
| | 11 | | 25,0 | 5,5 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 |
| | 12 | | 40,0 | 5,5 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 |
| | 13 | 50,0 | 5,0 | 5,5 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 |
| | 14 | | 15,0 | 5,5 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 |
| | 15 | | 25,0 | 5,5 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 |
| | 16 | | 40,0 | 5,5 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 |
| | 17 | 100,00 | 15,0 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 | 8,5 |
| | 18 | | 25,0 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 | 8,5 |
| | 19 | | 40,0 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 | 8,5 |
| | 20 | | 60,0 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 | 8,5 |
| | 21 | 150,00 | 15,0 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 | 8,5 |
| | 22 | | 25,0 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 | 8,5 |
| | 23 | | 40,0 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 | 8,5 |
| | 24 | | 60,0 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 | 8,5 |
| 25 | 50,0 | 25,0 | 9,0 | 10,0 | - | - | - | - | |
| | 100,0 | 40,0 | - | - | 10,0 | 11,0 | - | - | |
| | 150,0 | 40,0 | - | - | - | - | 10,0 | 11,0 | |
| 26 | 50,0 | 40,0 | 9,0 | 9,5 | 10,0 | - | - | - | |
| | 100,0 | 60,0 | - | - | - | 9,0 | 10,0 | - | |
| | 150,0 | 60,0 | - | - | - | - | - | 9,0 | |
| 27 (branco) | 10,0 a 150,0 (J1 a J6) | --- | --- | | | | | | |

O carvão ativado utilizado, possuindo índice de adsorção de iodo na faixa de 750 mg/g, encontra-se nas mesmas condições constatadas em pesquisas de remoção de clorofórmio por ABE et al. (2003). As dosagens de carvão ativado em pó pesquisadas foram também baseadas nos estudos de RAZVIGOROVA et al. (1998) para a adsorção de clorofórmio e de STAHL (1996) na remoção de compostos de ferro e manganês em amostras de água. O adsorvente foi secado a 103 °C por 2 horas em estufa térmica (ABE et al., 2003; BEMBNOWSKA et al., 2003; RAZVIGOROVA et al., 1998) e mantido em um dessecador por 30 minutos, anterior à pesagem. As concentrações de sulfato de alumínio e os estudos da variação dos valores de pH dos jarros e de coagulação foram adotados conforme os resultados obtidos por DE SALVO (2002); RIBEIRO (1998) e STAHL (1996).

As medições de cor aparente e turbidez inicial referem-se às amostras de água do poço freático, acrescidas de soluções de ácidos húmicos, hipoclorito de sódio e carvão ativado em pó. Foi adicionada, à água do poço freático, soluções de ácidos húmicos (AH) e hipoclorito de sódio, de forma que a concentração do precursor fosse de 5 mg/L e de cloro livre igual a 10 mg/L. Anteriormente ao início dos ensaios de “jar test” para verificação dos parâmetros otimizados, tal mistura (água do poço + AH + cloro livre) foi mantida oxidando por 24 horas, conforme estabelecido pelo reator de oxidação nº 8.

Posteriormente ao tempo de contato de oxidação de 24 horas, foi adicionada à mistura soluções de carvão ativado em pó (CAP) de forma a variar a sua concentração de 10 a 150 mg/L, conforme tabela 5.22. Desta forma, as medidas de cor aparente e turbidez iniciais foram efetuadas nesta mistura de água do poço, ácidos húmicos, cloro livre e carvão ativado em pó. As medidas dos valores de pH de coagulação foram efetuadas durante o período de floculação. A água preparada com tais soluções de precursores, oxidantes e adsorvente foi submetida aos procedimentos de simulação de tratamento convencional nos ensaios de “jar test”. Desta forma, a mistura foi coagulada com sulfato de alumínio, tendo como processos seqüenciais a floculação, sedimentação e posterior filtração. O efluente filtrado foi submetido às medições de cor aparente e turbidez, neste caso nomeadas como finais. A partir destes resultados foi avaliada a eficiência de remoção, de acordo com os dados adotados como iniciais e finais.

A tabela 5.23 está apresentada em seis partes que representam os ensaios 1 a 26, conforme descrito anteriormente. A tabela 5.24 apresenta os resultados do ensaio 27, denominado branco. Os ensaios 25 e 26, por terem sido realizados com três dosagens diferentes de CAP, foram separados e agrupados com suas respectivas concentrações de adsorvente.

Tabela 5.23: Resultados obtidos nos ensaios de “jar test” (primeira fase) para otimização dos procedimentos de tratamento.

| Ensaio | Jarro | Dosagem de CAP (mg/L) | Dosagem de Coagulante (mg/L) | pH inicial | pH de coagulação | Cor Aparente Inicial (uC) | Cor Aparente Final (uC) | Remoção de Cor (%) | Turbidez Inicial (uT) | Turbidez Final (uT) | Remoção de turbidez (%) |
|--------|-------|-----------------------|------------------------------|------------|------------------|---------------------------|-------------------------|--------------------|-----------------------|---------------------|-------------------------|
| 1 | 1 | 10,0 | 5,0 | 5,47 | 5,76 | 103 | 37 | 64,1 | 4,87 | 1,69 | 65,3 |
| | 2 | | | 6,03 | 5,90 | 101 | 41 | 59,4 | 5,71 | 1,92 | 66,4 |
| | 3 | | | 6,52 | 6,50 | 44 | 33 | 25,0 | 2,50 | 1,50 | 40,0 |
| | 4 | | | 7,07 | 6,98 | 46 | 28 | 39,1 | 2,70 | 1,48 | 45,2 |
| | 5 | | | 7,55 | 7,43 | 80 | 34 | 57,5 | 4,78 | 2,40 | 49,8 |
| | 6 | | | 8,04 | 7,74 | 105 | 56 | 46,7 | 6,04 | 2,85 | 52,8 |
| 2 | 1 | | 15,0 | 5,31 | 5,12 | 70 | 21 | 70,0 | 5,41 | 2,04 | 62,3 |
| | 2 | | | 6,08 | 6,00 | 91 | 16 | 82,4 | 5,85 | 0,79 | 86,5 |
| | 3 | | | 6,57 | 6,54 | 95 | 5 | 94,7 | 5,36 | 0,38 | 92,9 |
| | 4 | | | 7,04 | 6,93 | 94 | 15 | 84,0 | 5,72 | 0,60 | 89,5 |
| | 5 | | | 7,36 | 7,17 | 95 | 47 | 50,5 | 5,84 | 2,98 | 49,0 |
| | 6 | | | 7,94 | 7,46 | 85 | 57 | 32,9 | 5,19 | 2,59 | 50,1 |
| 3 | 1 | | 25,0 | 5,54 | 5,36 | 91 | 27 | 70,3 | 5,62 | 2,54 | 54,8 |
| | 2 | | | 6,05 | 5,92 | 103 | 14 | 86,4 | 5,41 | 1,34 | 75,2 |
| | 3 | | | 6,51 | 6,36 | 104 | 8 | 92,3 | 5,95 | 0,42 | 92,9 |
| | 4 | | | 6,95 | 6,60 | 80 | 4 | 95,0 | 5,89 | 0,28 | 95,2 |
| | 5 | | | 7,31 | 6,75 | 105 | 5 | 95,2 | 6,16 | 0,40 | 93,5 |
| | 6 | | | 7,94 | 6,96 | 103 | 8 | 92,2 | 5,94 | 0,43 | 92,8 |
| 4 | 1 | | 40,0 | 5,41 | 4,76 | 118 | 53 | 55,1 | 8,88 | 3,31 | 62,7 |
| | 2 | | | 6,07 | 5,75 | 29 | 12 | 58,6 | 2,94 | 0,52 | 82,3 |
| | 3 | | | 6,53 | 6,20 | 79 | 11 | 86,1 | 6,23 | 0,45 | 92,8 |
| | 4 | | | 7,05 | 6,52 | 115 | 13 | 88,7 | 8,50 | 0,27 | 96,8 |
| | 5 | | | 7,45 | 6,72 | 64 | 2 | 96,9 | 4,13 | 0,17 | 95,9 |
| | 6 | | | 8,01 | 6,88 | 32 | 10 | 68,8 | 3,00 | 0,29 | 90,3 |

Tabela 5.23: Resultados obtidos nos ensaios de “jar test” (primeira fase) para otimização dos procedimentos de tratamento (continuação).

| Ensaio | Jarro | Dosagem de CAP (mg/L) | Dosagem de Coagulante (mg/L) | pH inicial | pH de coagulação | Cor Aparente Inicial (uC) | Cor Aparente Final (uC) | Remoção de Cor (%) | Turbidez Inicial (uT) | Turbidez Final (uT) | Remoção de turbidez (%) |
|--------|-------|-----------------------|------------------------------|------------|------------------|---------------------------|-------------------------|--------------------|-----------------------|---------------------|-------------------------|
| 5 | 1 | 20,0 | 5,0 | 5,25 | 5,08 | 149 | 32 | 78,5 | 11,40 | 2,88 | 74,7 |
| | 2 | | | 6,05 | 6,01 | 164 | 58 | 64,6 | 10,50 | 3,02 | 71,2 |
| | 3 | | | 6,53 | 6,52 | 166 | 66 | 60,2 | 10,70 | 3,33 | 68,9 |
| | 4 | | | 6,93 | 6,83 | 163 | 35 | 78,5 | 9,69 | 3,11 | 67,9 |
| | 5 | | | 7,45 | 7,18 | 197 | 66 | 66,5 | 12,50 | 3,46 | 72,3 |
| | 6 | | | 7,87 | 7,50 | 209 | 59 | 71,8 | 14,60 | 4,38 | 70,0 |
| 6 | 1 | | 15,0 | 5,45 | 5,30 | 157 | 37 | 76,4 | 10,60 | 2,72 | 74,3 |
| | 2 | | | 6,00 | 5,90 | 181 | 4 | 97,8 | 10,10 | 1,34 | 86,7 |
| | 3 | | | 6,54 | 6,41 | 163 | 4 | 97,5 | 10,60 | 0,43 | 95,9 |
| | 4 | | | 7,00 | 6,87 | 156 | 19 | 87,8 | 10,90 | 0,64 | 94,1 |
| | 5 | | | 7,53 | 7,13 | 151 | 50 | 66,9 | 10,10 | 3,05 | 69,8 |
| | 6 | | | 7,90 | 7,30 | 127 | 57 | 55,1 | 9,86 | 3,30 | 66,5 |
| 7 | 1 | | 25,0 | 5,44 | 5,10 | 177 | 68 | 61,6 | 11,60 | 4,00 | 65,5 |
| | 2 | | | 6,01 | 5,84 | 193 | 24 | 87,6 | 12,40 | 3,07 | 75,2 |
| | 3 | | | 6,54 | 6,35 | 192 | 5 | 97,4 | 11,30 | 0,30 | 97,3 |
| | 4 | | | 7,00 | 6,67 | 194 | 5 | 97,4 | 12,20 | 0,45 | 96,3 |
| | 5 | | | 7,42 | 6,77 | 176 | 23 | 86,9 | 12,70 | 0,32 | 97,5 |
| | 6 | | | 8,04 | 7,30 | 194 | 22 | 88,7 | 12,20 | 0,47 | 96,1 |
| 8 | 1 | | 40,0 | 5,50 | 4,83 | 169 | 50 | 70,4 | 10,50 | 3,20 | 69,5 |
| | 2 | | | 5,99 | 5,68 | 151 | 11 | 92,7 | 10,00 | 0,36 | 96,4 |
| | 3 | | | 6,55 | 6,23 | 168 | 19 | 88,7 | 10,50 | 0,29 | 97,2 |
| | 4 | | | 6,89 | 6,45 | 165 | 20 | 87,9 | 10,80 | 0,25 | 97,7 |
| | 5 | | | 7,43 | 6,62 | 149 | 15 | 89,9 | 8,73 | 0,23 | 97,4 |
| | 6 | | | 8,04 | 6,82 | 186 | 18 | 90,3 | 10,40 | 0,29 | 97,2 |

Tabela 5.23: Resultados obtidos nos ensaios de “jar test” (primeira fase) para otimização dos procedimentos de tratamento (continuação).

| Ensaio | Jarro | Dosagem de CAP (mg/L) | Dosagem de Coagulante (mg/L) | pH inicial | pH de coagulação | Cor Aparente Inicial (uC) | Cor Aparente Final (uC) | Remoção de Cor (%) | Turbidez Inicial (uT) | Turbidez Final (uT) | Remoção de turbidez (%) |
|--------|-------|-----------------------|------------------------------|------------|------------------|---------------------------|-------------------------|--------------------|-----------------------|---------------------|-------------------------|
| 9 | 1 | 30,0 | 5,0 | 5,58 | 5,53 | 239 | 36 | 84,9 | 15,50 | 2,67 | 82,8 |
| | 2 | | | 6,07 | 6,02 | 222 | 66 | 70,3 | 15,60 | 3,27 | 79,0 |
| | 3 | | | 6,54 | 6,51 | 222 | 65 | 70,7 | 15,60 | 3,26 | 79,1 |
| | 4 | | | 6,96 | 6,88 | 238 | 51 | 78,6 | 15,80 | 3,77 | 76,1 |
| | 5 | | | 7,54 | 7,25 | 246 | 78 | 68,3 | 15,50 | 4,50 | 71,0 |
| | 6 | | | 7,92 | 7,54 | 232 | 76 | 67,2 | 16,30 | 3,89 | 76,1 |
| 10 | 1 | | 15,0 | 5,42 | 5,23 | 237 | 40 | 83,1 | 15,20 | 1,85 | 87,8 |
| | 2 | | | 6,03 | 5,90 | 233 | 10 | 95,7 | 14,30 | 0,46 | 96,8 |
| | 3 | | | 6,44 | 6,32 | 234 | 29 | 87,6 | 16,30 | 0,69 | 95,8 |
| | 4 | | | 6,99 | 6,72 | 233 | 27 | 88,4 | 15,40 | 1,00 | 93,5 |
| | 5 | | | 7,51 | 6,96 | 220 | 61 | 72,3 | 15,20 | 2,74 | 82,0 |
| | 6 | | | 8,02 | 7,56 | 223 | 63 | 71,7 | 15,90 | 4,20 | 73,6 |
| 11 | 1 | | 25,0 | 5,53 | 5,03 | 245 | 55 | 77,6 | 15,20 | 4,08 | 73,2 |
| | 2 | | | 6,01 | 5,74 | 264 | 9 | 96,6 | 15,80 | 0,26 | 98,4 |
| | 3 | | | 6,54 | 6,28 | 397 | 16 | 96,0 | 29,00 | 0,29 | 99,0 |
| | 4 | | | 6,99 | 6,55 | 323 | 30 | 90,7 | 21,30 | 0,33 | 98,5 |
| | 5 | | | 7,52 | 6,79 | 221 | 14 | 93,7 | 17,30 | 0,27 | 98,4 |
| | 6 | | | 7,97 | 6,94 | 239 | 24 | 90,0 | 17,20 | 0,35 | 98,0 |
| 12 | 1 | | 40,0 | 5,55 | 4,65 | 269 | 82 | 69,5 | 18,10 | 4,81 | 73,4 |
| | 2 | | | 6,05 | 5,50 | 237 | 23 | 90,3 | 15,90 | 0,60 | 96,2 |
| | 3 | | | 6,49 | 6,02 | 256 | 8 | 96,9 | 15,70 | 0,19 | 98,8 |
| | 4 | | | 7,00 | 6,32 | 251 | 20 | 92,0 | 16,50 | 0,65 | 96,1 |
| | 5 | | | 7,51 | 6,51 | 296 | 12 | 95,9 | 19,80 | 0,24 | 98,8 |
| | 6 | | | 8,01 | 6,70 | 241 | 13 | 94,6 | 17,60 | 0,20 | 98,9 |

Tabela 5.23: Resultados obtidos nos ensaios de “jar test” (primeira fase) para otimização dos procedimentos de tratamento (continuação).

| Ensaio | Jarro | Dosagem de CAP (mg/L) | Dosagem de Coagulante (mg/L) | pH inicial | pH de coagulação | Cor Aparente Inicial (uC) | Cor Aparente Final (uC) | Remoção de Cor (%) | Turbidez Inicial (uT) | Turbidez Final (uT) | Remoção de turbidez (%) |
|--------|-------|-----------------------|------------------------------|------------|------------------|---------------------------|-------------------------|--------------------|-----------------------|---------------------|-------------------------|
| 13 | 1 | 50,0 | 5,0 | 5,47 | 5,41 | 370 | 105 | 71,6 | 23,90 | 6,67 | 72,1 |
| | 2 | | | 6,04 | 6,04 | 426 | 47 | 89,0 | 31,60 | 3,76 | 88,1 |
| | 3 | | | 6,50 | 6,52 | 362 | 23 | 93,6 | 24,10 | 1,71 | 92,9 |
| | 4 | | | 7,04 | 6,89 | 369 | 68 | 81,6 | 23,70 | 4,07 | 82,8 |
| | 5 | | | 7,48 | 7,17 | 375 | 58 | 84,5 | 25,40 | 3,42 | 86,5 |
| | 6 | | | 7,95 | 7,45 | 354 | 55 | 84,5 | 24,60 | 4,16 | 83,1 |
| 14 | 1 | | 15,0 | 5,51 | 5,25 | 429 | 81 | 81,1 | 30,90 | 4,52 | 85,4 |
| | 2 | | | 6,02 | 5,91 | 400 | 21 | 94,8 | 31,70 | 0,74 | 97,7 |
| | 3 | | | 6,51 | 6,41 | 429 | 12 | 97,2 | 31,90 | 0,60 | 98,1 |
| | 4 | | | 7,00 | 6,70 | 387 | 15 | 96,1 | 28,00 | 0,59 | 97,9 |
| | 5 | | | 7,48 | 6,86 | 388 | 26 | 93,3 | 27,90 | 0,72 | 97,4 |
| | 6 | | | 7,97 | 7,03 | 368 | 32 | 91,3 | 26,80 | 0,84 | 96,9 |
| 15 | 1 | | 25,0 | 5,52 | 5,07 | 449 | 61 | 86,4 | 28,80 | 3,81 | 86,8 |
| | 2 | | | 6,01 | 5,80 | 402 | 14 | 96,5 | 28,20 | 0,29 | 99,0 |
| | 3 | | | 6,52 | 6,28 | 461 | 16 | 96,5 | 34,80 | 0,36 | 99,0 |
| | 4 | | | 7,01 | 6,52 | 406 | 16 | 96,1 | 26,20 | 0,40 | 98,5 |
| | 5 | | | 7,52 | 6,68 | 395 | 23 | 94,2 | 27,30 | 0,43 | 98,4 |
| | 6 | | | 8,00 | 6,83 | 372 | 24 | 93,5 | 26,80 | 0,52 | 98,1 |
| 25 | 1 | | 9,98 | 8,99 | 7,88 | 430 | 35 | 91,9 | 43,60 | 1,51 | 96,5 |
| | 2 | | | 9,98 | 9,67 | 630 | 25 | 96,0 | 122,00 | 1,69 | 98,6 |
| 16 | 1 | | 40,0 | 5,52 | 4,53 | 375 | 58 | 84,5 | 26,70 | 4,72 | 82,3 |
| | 2 | | | 6,00 | 5,54 | 392 | 19 | 95,2 | 26,80 | 0,25 | 99,1 |
| | 3 | | | 6,53 | 6,10 | 383 | 18 | 95,3 | 25,90 | 0,25 | 99,0 |
| | 4 | | | 7,03 | 6,34 | 408 | 10 | 97,5 | 28,70 | 0,24 | 99,2 |
| | 5 | 7,53 | | 6,47 | 391 | 33 | 91,6 | 27,20 | 1,07 | 96,1 | |
| | 6 | 8,03 | | 6,62 | 377 | 18 | 95,2 | 26,80 | 0,27 | 99,0 | |
| 26 | 1 | 9,98 | 9,02 | 7,47 | 460 | 20 | 95,7 | 58,70 | 0,85 | 98,6 | |
| | 2 | | 9,49 | 8,19 | 773 | 26 | 96,6 | 168,30 | 1,80 | 98,9 | |
| | 3 | | 9,98 | 9,37 | 637 | 31 | 95,1 | 132,50 | 1,83 | 98,6 | |

Tabela 5.23: Resultados obtidos nos ensaios de “jar test” (primeira fase) para otimização dos procedimentos de tratamento (continuação).

| Ensaio | Jarro | Dosagem de CAP (mg/L) | Dosagem de Coagulante (mg/L) | pH inicial | pH de coagulação | Cor Aparente Inicial (uC) | Cor Aparente Final (uC) | Remoção de Cor (%) | Turbidez Inicial (uT) | Turbidez Final (uT) | Remoção de turbidez (%) |
|--------|-------|-----------------------|------------------------------|------------|------------------|---------------------------|-------------------------|--------------------|-----------------------|---------------------|-------------------------|
| 17 | 1 | 100,0 | 15,0 | 6,03 | 6,18 | 718 | 19 | 97,4 | 67,30 | 0,69 | 99,0 |
| | 2 | | | 6,53 | 6,50 | 545 | 22 | 96,0 | 57,20 | 1,10 | 98,1 |
| | 3 | | | 6,98 | 6,68 | 565 | 43 | 92,4 | 53,80 | 1,49 | 97,2 |
| | 4 | | | 7,52 | 6,89 | 677 | 17 | 97,5 | 60,10 | 0,79 | 98,7 |
| | 5 | | | 7,99 | 7,09 | 571 | 30 | 94,7 | 54,20 | 0,83 | 98,5 |
| | 6 | | | 8,53 | 7,45 | 636 | 48 | 92,5 | 56,50 | 2,10 | 96,3 |
| 18 | 1 | | 25,0 | 6,03 | 5,82 | 659 | 25 | 96,2 | 55,20 | 0,30 | 99,5 |
| | 2 | | | 6,53 | 6,29 | 482 | 28 | 94,2 | 43,30 | 0,45 | 99,0 |
| | 3 | | | 7,00 | 6,59 | 677 | 10 | 98,5 | 64,70 | 0,56 | 99,1 |
| | 4 | | | 7,49 | 6,77 | 630 | 30 | 95,2 | 59,10 | 0,51 | 99,1 |
| | 5 | | | 7,99 | 6,91 | 614 | 35 | 94,3 | 57,10 | 0,83 | 98,5 |
| | 6 | | | 8,46 | 7,07 | 624 | 28 | 95,5 | 52,60 | 0,85 | 98,4 |
| 19 | 1 | | 40,0 | 5,99 | 5,48 | 671 | 9 | 98,7 | 68,70 | 0,33 | 99,5 |
| | 2 | | | 6,54 | 6,05 | 600 | 25 | 95,8 | 51,40 | 0,33 | 99,4 |
| | 3 | | | 7,03 | 6,35 | 582 | 17 | 97,1 | 50,20 | 0,39 | 99,2 |
| | 4 | | | 7,52 | 6,47 | 577 | 21 | 96,4 | 52,80 | 0,36 | 99,3 |
| | 5 | | | 8,01 | 6,59 | 647 | 22 | 96,6 | 57,10 | 0,41 | 99,3 |
| | 6 | | | 8,56 | 6,86 | 577 | 40 | 93,1 | 52,60 | 0,69 | 98,7 |
| 25 | 3 | | 10,0 | 9,98 | 9,46 | 1225 | 35 | 97,1 | 172,00 | 1,80 | 99,0 |
| | 4 | | | 10,98 | 10,70 | 1325 | 15 | 98,9 | 258,50 | 0,41 | 99,8 |
| 20 | 1 | | 60,0 | 6,01 | 5,05 | 706 | 49 | 93,1 | 66,10 | 1,59 | 97,6 |
| | 2 | | | 6,53 | 5,93 | 748 | 25 | 96,7 | 74,50 | 0,45 | 99,4 |
| | 3 | | | 6,96 | 6,27 | 910 | 28 | 96,9 | 89,80 | 0,40 | 99,6 |
| | 4 | | | 7,55 | 6,49 | 783 | 25 | 96,8 | 72,40 | 0,45 | 99,4 |
| | 5 | 8,05 | | 6,58 | 754 | 25 | 96,7 | 79,60 | 0,95 | 98,8 | |
| | 6 | 8,51 | | 6,66 | 1202 | 20 | 98,3 | 120,10 | 0,46 | 99,6 | |
| 26 | 4 | 10,0 | 8,99 | 7,25 | 945 | 36 | 96,2 | 88,90 | 0,60 | 99,3 | |
| | 5 | | 10,00 | 9,18 | 920 | 29 | 96,8 | 146,00 | 1,87 | 98,7 | |

Tabela 5.23: Resultados obtidos nos ensaios de “jar test” (primeira fase) para otimização dos procedimentos de tratamento (continuação).

| Ensaio | Jarro | Dosagem de CAP (mg/L) | Dosagem de Coagulante (mg/L) | pH inicial | pH de coagulação | Cor Aparente Inicial (uC) | Cor Aparente Final (uC) | Remoção de Cor (%) | Turbidez Inicial (uT) | Turbidez Final (uT) | Remoção de turbidez (%) |
|--------|-------|-----------------------|------------------------------|------------|------------------|---------------------------|-------------------------|--------------------|-----------------------|---------------------|-------------------------|
| 21 | 1 | 150,0 | 15,0 | 6,04 | 6,12 | 1206 | 19 | 98,4 | 92,00 | 1,74 | 98,1 |
| | 2 | | | 6,47 | 6,47 | 1147 | 18 | 98,4 | 94,70 | 1,63 | 98,3 |
| | 3 | | | 7,00 | 6,84 | 1235 | 14 | 98,9 | 91,70 | 1,21 | 98,7 |
| | 4 | | | 7,51 | 7,17 | 1160 | 17 | 98,5 | 91,60 | 1,39 | 98,5 |
| | 5 | | | 8,02 | 7,33 | 1280 | 16 | 98,8 | 95,60 | 1,73 | 98,2 |
| | 6 | | | 8,51 | 7,55 | 1185 | 13 | 98,9 | 95,60 | 1,59 | 98,3 |
| 22 | 1 | | 25,0 | 5,97 | 5,74 | 1180 | 21 | 98,2 | 89,40 | 0,24 | 99,7 |
| | 2 | | | 6,51 | 6,30 | 1035 | 7 | 99,3 | 88,10 | 0,31 | 99,6 |
| | 3 | | | 7,02 | 6,61 | 965 | 29 | 97,0 | 85,30 | 0,50 | 99,4 |
| | 4 | | | 7,54 | 6,91 | 1185 | 30 | 97,5 | 84,50 | 0,52 | 99,4 |
| | 5 | | | 8,02 | 7,14 | 915 | 33 | 96,4 | 85,10 | 0,67 | 99,2 |
| | 6 | | | 8,52 | 7,33 | 1150 | 26 | 97,7 | 93,50 | 0,64 | 99,3 |
| 23 | 1 | | 40,0 | 5,96 | 5,75 | 1225 | 25 | 98,0 | 87,60 | 0,23 | 99,7 |
| | 2 | | | 6,53 | 6,25 | 1385 | 8 | 99,4 | 87,70 | 0,36 | 99,6 |
| | 3 | | | 6,97 | 6,45 | 1455 | 5 | 99,7 | 88,20 | 0,33 | 99,6 |
| | 4 | | | 7,52 | 6,74 | 1317 | 8 | 99,4 | 91,40 | 0,46 | 99,5 |
| | 5 | | | 8,04 | 6,86 | 1375 | 7 | 99,5 | 99,00 | 0,32 | 99,7 |
| | 6 | | | 8,53 | 7,03 | 1357 | 11 | 99,2 | 91,40 | 0,82 | 99,1 |
| 25 | 5 | | 10,02 | 9,53 | 1290 | 17 | 98,7 | 184,50 | 1,62 | 99,1 | |
| | 6 | | | | | | | | | | 11,02 |
| 24 | 1 | | 60,0 | 5,97 | 5,29 | 1113 | 2 | 99,8 | 90,30 | 0,26 | 99,7 |
| | 2 | | | 6,51 | 5,95 | 1093 | 5 | 99,5 | 87,40 | 0,27 | 99,7 |
| | 3 | | | 7,01 | 6,30 | 1145 | 8 | 99,3 | 92,30 | 0,88 | 99,0 |
| | 4 | | | 7,48 | 6,48 | 1025 | 1 | 99,9 | 93,10 | 0,23 | 99,8 |
| | 5 | 8,03 | | 6,61 | 1095 | 7 | 99,4 | 92,10 | 0,56 | 99,4 | |
| | 6 | 8,53 | | 6,73 | 1213 | 6 | 99,5 | 94,40 | 0,29 | 99,7 | |
| 26 | 6 | 9,03 | 7,34 | 1250 | 28 | 97,8 | 102,20 | 0,75 | 99,3 | | |

Tabela 5.24: Resultados obtidos no ensaio de “jar test” nº 27, denominado branco, da primeira fase, para otimização dos procedimentos de tratamento.

| Ensaio | Jarro | Dosagem de CAP (mg/L) | Dosagem de Coagulante (mg/L) | pH pré adição de CAP | pH pós adição de CAP | Cor Aparente Inicial (uC) | Cor Aparente Final (uC) | Remoção de Cor (%) | Turbidez Inicial (uT) | Turbidez Final (uT) | Remoção de turbidez (%) |
|-------------|-------|-----------------------|------------------------------|----------------------|----------------------|---------------------------|-------------------------|--------------------|-----------------------|---------------------|-------------------------|
| 27 (branco) | 1 | 10,0 | 0,0 | 7,98 | 7,94 | 117 | 67 | 42,7 | 5,77 | 2,70 | 53,2 |
| | 2 | 20,0 | | 7,98 | 7,94 | 194 | 93 | 52,1 | 12,20 | 4,18 | 65,7 |
| | 3 | 30,0 | | 7,98 | 7,88 | 257 | 107 | 58,4 | 16,70 | 5,35 | 68,0 |
| | 4 | 50,0 | | 7,98 | 7,83 | 350 | 97 | 72,3 | 24,10 | 5,10 | 78,8 |
| | 5 | 100,0 | | 7,98 | 7,70 | 617 | 128 | 79,3 | 51,10 | 7,35 | 85,6 |
| | 6 | 150,0 | | 7,98 | 7,67 | 1243 | 153 | 87,7 | 72,60 | 10,00 | 86,2 |

As medidas de cor aparente e turbidez, por utilizarem processos de emissão e absorção de luz, em determinados comprimentos de onda, faz com que os dados tenham que ser interpretados com precaução, tendo em vista que tais parâmetros não avaliam quantitativamente e sim qualitativamente a presença de materiais dissolvidos e suspensos na água. Amostras de água com quantidades e tamanhos de partículas diferentes podem gerar dados semelhantes de cor aparente e turbidez, pois tais parâmetros não indicam a natureza dos materiais contidos nas alíquotas avaliadas. É destacado também que cada dosagem de carvão ativado em pó gera características diferentes de cor aparente e turbidez à água analisada. Desta forma, para cada valor de concentração de CAP, tornou-se necessário realizar investigações a respeito das dosagens ótimas de coagulante e valores de pH de coagulação para remoções do adsorvente da água.

Os valores de cor aparente e turbidez inicial, para dosagens semelhantes de carvão ativado, apresentaram diferenças de medidas tendo em vista que não foram efetuadas misturas de suspensões de CAP em grandes volumes que atendessem a todos os ensaios. As misturas das suspensões de CAP à água contendo ácidos húmicos e cloro livre foram realizadas individualmente em cada jarro, utilizando uma suspensão estoque a 1%. Tal procedimento foi adotado a fim de evitar que as partículas de carvão ativado em pó, suspensas em grandes volumes d'água, apresentassem diferenças de concentrações dependendo da região da bombona, mesmo sob agitação, para a transferência das alíquotas de 2 litros aos jarros. Efetuando a dispersão dos volumes adequados da solução estoque a cada jarro, tornou-se necessária a medição de cor aparente e turbidez inicial em cada recipiente do ensaio de "jar test", sendo, desta forma, um procedimento mais preciso se comparado à tomada de uma alíquota de 10 mL, necessária para a medição de tais parâmetros, em um volume igual a 50 litros, adotando-a como representativa para todos os ensaios que forem sendo executados.

Os resultados indicados na tabela 5.23 demonstraram que as dosagens de coagulante e os valores de pH estudados abrangeram as condições para que os mesmos pudessem ser adotados para a fase de tratamento na remoção de trihalometanos. O aumento da adição de carvão ativado, à água fez com que os valores de cor aparente e turbidez iniciais fossem aumentando gradativamente.

A adição de sulfato de alumínio como coagulante sob diferentes valores de pH, para os ensaios 1 a 26, teve importância fundamental na remoção do carvão ativado em pó, o que conseqüentemente, proporcionou o enquadramento das amostras filtradas dentro da norma brasileira, no que se refere à valores de cor aparente e turbidez finais.

As remoções, em porcentagem, de cor aparente e turbidez no ensaio nº 27, denominado branco, atingiram valores máximos de 87,7 e 86,2 %, respectivamente. Pode ser notado que a remoção foi aumentando gradativamente conforme foi aumentada a dosagem de CAP de 10,0 para 150 mg/L. No tratamento físico-químico com sulfato de alumínio como coagulante (ensaios 1 a 26), as remoções máximas de cor aparente e turbidez ficaram muito acima, se comparadas à situação onde não houve a adição de coagulante. Foram atingidos valores de 99,3 e 99,5 %, respectivamente, para cor aparente e turbidez. Também foi observado que a eficiência na remoção de carvão ativado melhorou conforme ocorreram aumentos na dosagem do adsorvente, conforme tabela 5.23. A adição de suspensões de carvão ativado em pó fez com que ocorressem diminuições do valor do pH, mais intensas conforme aumentaram as dosagens de CAP. O fato pode ser explicado em virtude dos maiores volumes transferidos da suspensão de carvão ativado, esta realizada com água destilada, conforme aumentaram as dosagens de 10 para 150 mg/L.

Na foto da figura 5.16 pode ser visto, com alguma sensibilidade, a coloração nos jarros do ensaio 27 (branco), quando estavam presentes na água 5 mg/L de ácidos húmicos, 10 mg/L de cloro livre e dosagens de CAP iguais a 10, 20, 30, 50, 100 e 150 mg/L, da esquerda para a direita. Visualmente, são notadas as diferentes tonalidades de cada jarro, gradualmente em função do aumento da dosagem de carvão ativado em pó.

Com os dados dos ensaios 1 a 26, presentes na tabela 5.23, foram obtidas as porcentagens de remoção de cor aparente e turbidez para cada dosagem de CAP e de coagulante. A partir destes valores foram determinadas as médias das porcentagens de remoção de cor aparente e turbidez, com as quais foi construída a tabela 5.25. Os valores médios foram obtidos, por exemplo, com os jarros 1 a 6 do ensaio 1 (5 mg/L de sulfato de alumínio), jarros 1 a 6 do ensaio 2 (15 mg/L de sulfato de alumínio) e assim por diante, para cor aparente e turbidez.



Figura 5.16: Fotografia do ensaio de “jar test” n° 27, denominado branco, com diferentes tonalidades, para variações nas dosagens de CAP iguais a 10, 20, 30, 50, 100 e 150 mg/L, da esquerda para a direita.

Tabela 5.25: Remoções percentuais médias, de cor aparente e turbidez, em função de cada dosagem de carvão ativado em pó e sulfato de alumínio.

| Dosagens (mg/L) | | Remoções percentuais médias | |
|-----------------------|------------|-----------------------------|----------|
| CAP | Coagulante | Cor aparente | Turbidez |
| <i>ENSAIOS 1 a 26</i> | | | |
| 10 | 5 | 48,6 | 53,2 |
| | 15 | 69,1 | 71,7 |
| | 25 | 88,6 | 84,1 |
| | 40 | 75,7 | 86,8 |
| 20 | 5 | 70,0 | 70,8 |
| | 15 | 80,3 | 81,2 |
| | 25 | 86,6 | 88,0 |
| | 40 | 86,7 | 92,6 |
| 30 | 5 | 73,3 | 77,4 |
| | 15 | 83,1 | 88,2 |
| | 25 | 90,7 | 94,2 |
| | 40 | 89,9 | 93,7 |
| 50 | 5 | 84,1 | 84,3 |
| | 15 | 92,3 | 95,6 |
| | 25 | 93,9 | 96,9 |
| | 40 | 94,1 | 96,7 |
| 100 | 15 | 95,1 | 98,0 |
| | 25 | 95,7 | 98,9 |
| | 40 | 96,7 | 99,3 |
| | 60 | 96,4 | 99,0 |
| 150 | 15 | 98,7 | 98,3 |
| | 25 | 97,7 | 99,5 |
| | 40 | 99,1 | 99,5 |
| | 60 | 99,3 | 99,5 |

Com os dados da tabela 5.25 e com os valores obtidos na tabela 5.24, oriundos do ensaio 27, denominado branco, foram construídos os gráficos presentes nas figuras 5.17 e 5.18. Tais tabelas e gráficos referem-se à primeira fase da etapa de tratamento, tendo como objetivo a definição dos parâmetros otimizados de dosagens de coagulante e valores de pH a serem utilizados na etapa de adsorção de trihalometanos. Nestes gráficos estão constantes os valores médios das porcentagens de remoção de cor aparente e turbidez, dos ensaios 1 a 26, e as porcentagens de remoção para o ensaio 27, denominado branco. Neste ensaio, tendo sido feito somente uma vez, não foram efetuados cálculos de médias, constando, portanto, os valores obtidos de forma similar aos que estão indicados na tabela 5.24.

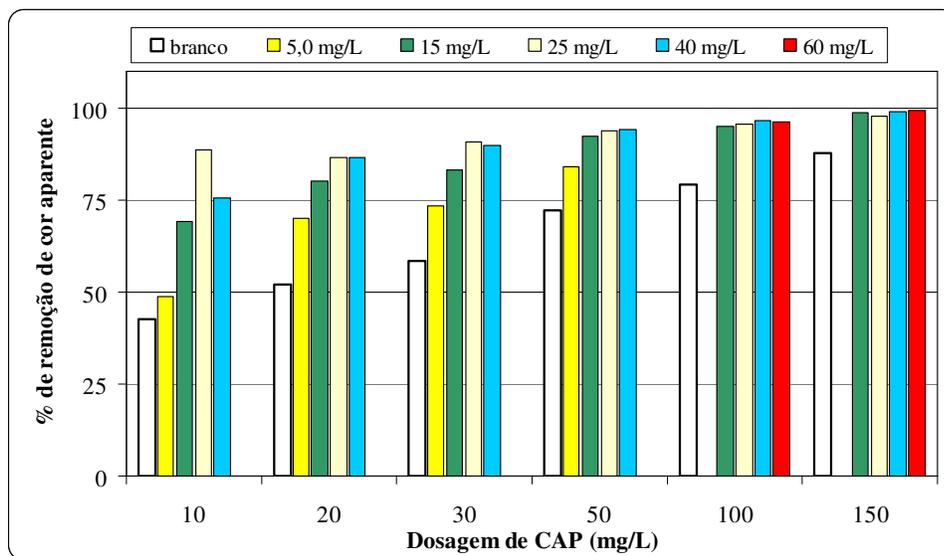


Figura 5.17: Gráficos das variações das porcentagens médias de remoção de cor aparente em função da dosagem de CAP para cada dosagem de coagulante (ensaios 1 a 26), comparativamente com o ensaio 27, denominado branco.

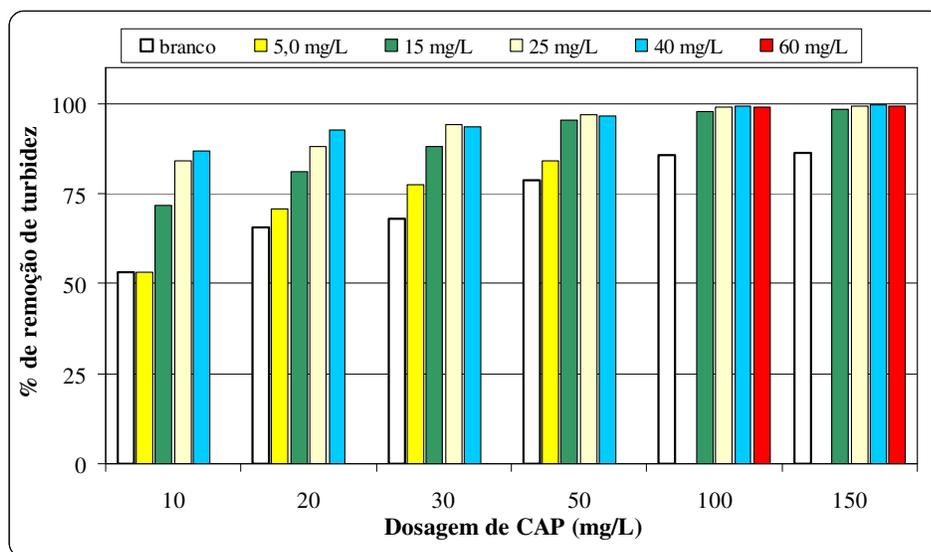


Figura 5.18: Gráficos das variações das porcentagens médias de remoção de turbidez em função da dosagem de CAP para cada dosagem de coagulante (ensaios 1 a 26), comparativamente com o ensaio 27, denominado branco.

As figuras 5.17 e 5.18 referem-se aos ensaios 1 a 26, cujas misturas de ácidos húmicos, cloro livre e carvão ativado em pó foram submetidas aos procedimentos de coagulação, floculação, sedimentação e filtração; e ao ensaio 27, onde as misturas foram somente encaminhadas à filtração. Pode ser observado que o processo de tratamento adotado na pesquisa teve rendimentos superiores, no que se refere à remoção de cor aparente e turbidez, se comparado ao ensaio denominado branco. O intuito de tal investigação foi inferir a respeito da função da filtração na retenção das partículas de carvão ativado em pó, sem a utilização de qualquer produto químico que alterasse as suas características. Neste caso ficou provado que a desestabilização das partículas (coagulação), posterior aproximação e formação de flocos (floculação), fizeram com que maiores quantidades de matéria fossem retidas nos filtros de papel (filtração), clarificando o efluente filtrado. Isto é evidenciado pela comparação entre as porcentagens médias de remoção de cor aparente e turbidez e as porcentagens obtidas no ensaio 27.

A remoção de cor aparente para o ensaio 27 apresentou valores que variaram de 42,7 a 87,7%, enquanto que para os ensaios 1 a 26 esta variação foi de 48,6 a 99,3%. De forma semelhante, as remoções de turbidez ficaram entre 53,2 a 86,2% no ensaio 27, e os experimentos com tratamento completo atingiram índices de 53,2 a 99,5%.

Com base nos dados obtidos na tabela 5.23, foi possível definir quais seriam as concentrações de sulfato de alumínio e valores de pH iniciais a serem utilizados para cada dosagem de carvão ativado em pó testadas na segunda fase da etapa de tratamento. Os parâmetros que nortearam tais decisões foram baseados nos valores de cor aparente e turbidez finais que atendessem à portaria 518/2004 (BRASIL, 2004), medidas após os procedimentos de filtração. O valor de turbidez é limitado em 1,0 uT, após os procedimentos de filtração e anteriormente à desinfecção. Pode ser destacado que valores de turbidez maiores que 1,0 uT, na desinfecção, podem resultar na produção de água inadequada ao consumo, tendo em vista as dificuldades das reações químicas do cloro com os microorganismos nestas condições. A portaria regulamenta, para o consumo humano, um padrão de cor aparente e turbidez de no máximo 15 uC e 5,0 uT, respectivamente.

A tabela 5.26 apresenta, como conclusão dos experimentos da primeira fase, as dosagens de coagulante e valores de pH escolhidos em função da concentração de carvão ativado em pó. Desta forma são indicados, para cada dosagem de CAP, qual a concentração de sulfato de alumínio e o valor do pH inicial do jarro a serem utilizados nos procedimentos de tratamento.

Tabela 5.26: Dosagens de sulfato de alumínio e valores de pH iniciais e de coagulação, em função de cada dosagem de carvão ativado em pó adotados para a segunda fase.

| Dosagem de CAP (mg/L) | Dosagem de Coagulante (mg/L) | pH inicial | pH de coagulação | Cor aparente final obtida na 1ª fase (uC) | Turbidez final obtida na 1ª fase (uT) |
|--------------------------|---------------------------------|------------|------------------|---|---------------------------------------|
| 10,0 | 40 | 7,45 | 6,72 | 2 | 0,17 |
| 20,0 | 25 | 6,54 | 6,35 | 5 | 0,30 |
| 30,0 | 40 | 6,49 | 6,02 | 8 | 0,19 |
| 50,0 | 40 | 7,03 | 6,34 | 10 | 0,24 |
| 100,0 | 40 | 5,99 | 5,48 | 9 | 0,33 |
| 150,0 | 60 | 7,48 | 6,48 | 1 | 0,23 |

A dosagem de carvão ativado em pó de 10 mg/L apresentou valores de cor aparente e turbidez final abaixo das normas em 6 jarros, dos 24 estudados. A cor aparente e turbidez finais obtidas no ensaio 4, jarro 5 indicaram valores iguais a 2 uC e 0,17 uT, respectivamente. Desta forma este jarro, que apresentava uma dosagem de sulfato de alumínio de 40 mg/L e valor de pH inicial igual a 7,45, foi adotado para os procedimentos de remoção de trihalometanos. Outros

ensaios também apresentaram medidas de cor aparente e turbidez abaixo da norma, conforme pode ser verificado na tabela 5.23. O ensaio 2, jarro 3, por exemplo, indicou valores de cor aparente e turbidez finais iguais a 5 uC e 0,38 uT. De forma semelhante ocorreram medidas que atendem à portaria 518/2004 no ensaio 3, jarros 3, 4, 5 e 6, sempre superiores às obtidas no ensaio 4, jarro 5.

A dosagem de carvão ativado em pó igual a 20 mg/L apresentou melhores valores de cor aparente e turbidez finais no ensaio 7, jarro 3, respectivamente iguais a 5 uC e 0,30 uT. A dosagem de sulfato de alumínio e valor de pH inicial adotados foram de 25 mg/L e 6,54. O ensaio 8, jarro 5 indicou turbidez final igual a 0,23 uT, menor, portanto, que o obtido no ensaio 7, jarro 3, mas não foi adotado para os procedimentos de tratamento em virtude de apresentar um valor de cor aparente final de 15 uC, superior ao obtido nas condições escolhidas para a segunda fase.

As dosagens de carvão ativado em pó iguais a 30, 50, 100 e 150 mg/L tiveram suas condições de coagulação (dosagem de sulfato de alumínio e valor de pH inicial) escolhidas de maneira semelhante às dosagens de 10 e 20 mg/L, com exceção de que tais parâmetros foram adotados sempre com base nos menores valores absolutos de cor aparente e turbidez finais dos jarros estudados, atendendo, também, as condições da portaria 518/2004 (BRASIL, 2004).

As fotografias da figura 5.19 ilustram o fenômeno de coagulação e floculação para as amostras com carvão ativado em pó do ensaio nº 20. O ensaio foi realizado com uma dosagem de CAP igual a 100 mg/L e 60 mg/L de sulfato de alumínio. O item (a) indica os 6 jarros, numerados de 1 a 6, que possuem valores de pH de coagulação iguais a 5,05; 5,93; 6,27; 6,49; 6,58 e 6,66.

Deve ser destacado que o primeiro jarro à esquerda, em função do seu valor de pH de coagulação, não apresentou a formação de flocos, imprescindíveis para a ocorrência do fenômeno de sedimentação. Os valores do pH de coagulação do jarro 1 e 2 foram de 5,05 e 5,93, respectivamente. A diferença entre as performances de desestabilização e aglutinação de partículas é evidente tanto visualmente quanto nos parâmetros físicos de cor aparente e turbidez, conforme pode ser confirmado pelo item (b). Nas fotografias (a) e (b) pode ser notado que o

carvão ativado em pó, com exceção do primeiro jarro à esquerda, foi totalmente depositado no fundo do jarro, em virtude do processo de sedimentação de 7 minutos, adotado na pesquisa.



Figura 5.19: Fotografias da indicação do fenômeno de sedimentação de carvão ativado em pó para o ensaio nº 20, realizado na primeira fase.

5.3.2 Ensaio de “jar test” para remoção de trihalometanos por adsorção em carvão ativado em pó seguido de tratamento convencional (2ª fase).

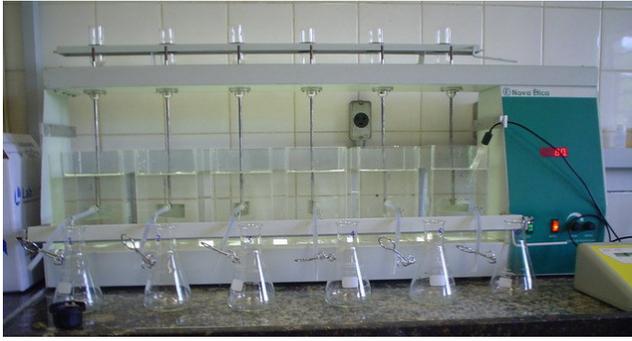
Os ensaios de “jar test” para remoção de trihalometanos totais por adsorção em carvão ativado em pó foram realizados segundo recomendações contidas no item 4.2.4 da metodologia. Nesta fase, foram utilizadas, para cada dosagem de carvão ativado em pó, concentrações de sulfato de alumínio e valores de pH iniciais segundo resultados obtidos na primeira fase desta etapa e presentes na tabela 5.26. As condições em que foram realizados os ensaios basearam-se nas melhores performances e valores finais de cor aparente e turbidez, obtidas na primeira fase.

Similarmente aos ensaios da primeira fase, a água do poço foi misturada a soluções de ácidos húmicos e hipoclorito de sódio, obtendo-se concentrações de 5,0 mg/L de precursor e 10 mg/L de cloro livre, conforme reprodução dos ensaios do reator nº 8, da etapa de oxidação. Cerca de 50 litros dessa mistura foi mantida em oxidação, reagindo por 24 horas. Após o intervalo de tempo, foi adicionado soluções de carvão ativado em pó de forma a garantir aos jarros 1 a 6, do equipamento de “jar test”, concentrações de CAP iguais a 10, 20, 30, 50, 100 e 150 mg/L,

respectivamente. Efetuada esta operação, os jarros foram submetidos a uma agitação em gradiente de velocidade da ordem de 80 s^{-1} , por um período de 60 minutos. Este mesmo procedimento foi repetido para um tempo de detenção igual a 120 minutos. Os ensaios, batizados de nº 28 e 29, respectivamente, têm seus dados registrados nas tabelas AII-28 e AII-29, do anexo II.

Foram efetuadas medidas de cor aparente e turbidez iniciais na mistura de água do poço, ácidos húmicos, hipoclorito de sódio e carvão ativado em pó, após o tempo de contato de 24 horas de oxidação. Desta forma, foram nomeadas como cor aparente e turbidez iniciais os resultados obtidos neste momento. Foram efetuadas medidas de cloro residual após 24 horas de oxidação e após os ensaios de “jar test”. Trihalometanos totais, medidos por processos espectrofotométricos e por cromatografia gasosa foram avaliados após 24 horas de tempo de oxidação, sendo nomeado como THM inicial. Após submeter a mistura à adsorção em CAP, seguido do tratamento físico-químico, efetuaram-se medições de cor aparente e turbidez, nomeadas como finais, e trihalometanos, sendo este valor indicado como THM residual, para todos os jarros desta fase, conforme figura 4.13 do item 4.2.4, explicitado na metodologia.

Pode ser observado pelas fotografias da figura 5.20 o aspecto das diferentes amostras em processo de tratamento, em dois momentos. A figura 5.20 (a) indica o momento do acerto dos valores de pH e a figura 5.20 (b) ilustra o período de tempo de contato entre o carvão ativado em pó e a água com soluções de ácidos húmicos e cloro, após 24 horas de período de oxidação. A agitação foi efetuada com um gradiente de velocidade igual a 80 s^{-1} . Deve ser destacado que o movimento não é observado, mas a figura tem a finalidade de mostrar, principalmente, a diferença de tonalidade das amostras ensaiadas. Na figura 5.20 (b) pode ser comparado o frasco com 10 mg/L de CAP, logo à esquerda e o jarro com 150 mg/L, na extrema direita.



(a)



(b)

Figura 5.20: Jarros preenchidos com a amostra no momento do acerto dos valores de pH e após a adição de CAP, respectivamente.

A tabela 5.27 apresenta os dados dos ensaios 28 e 29, referentes à remoção de cor aparente e turbidez. Os resultados apresentados nesta tabela foram consolidados com base nas tabelas AII-28 e AII-29, do anexo II.

Tabela 5.27: Resultados obtidos nos ensaios 28 e 29 no que se refere à valores de cor aparente e turbidez, iniciais e finais, e porcentagens de remoção.

| Ensaio | Jarro | Dosagem de CAP (mg/L) | Dosagem de Coagulante (mg/L) | pH inicial | pH de coagulação | Cor Aparente Inicial (uC) | Cor Aparente Final (uC) | Remoção de Cor (%) | Turbidez Inicial (uT) | Turbidez Final (uT) | Remoção de turbidez (%) |
|--------|-------|-----------------------|------------------------------|------------|------------------|---------------------------|-------------------------|--------------------|-----------------------|---------------------|-------------------------|
| 28 | 1 | 10,0 | 40,0 | 7,51 | 6,75 | 93 | 2 | 97,8 | 6,39 | 0,50 | 92,2 |
| | 2 | 20,0 | 25,0 | 6,52 | 6,46 | 151 | 5 | 96,7 | 11,10 | 0,91 | 91,8 |
| | 3 | 30,0 | 40,0 | 6,52 | 6,30 | 239 | 2 | 99,2 | 16,30 | 0,43 | 97,4 |
| | 4 | 50,0 | 40,0 | 7,00 | 6,68 | 390 | 6 | 98,5 | 28,30 | 0,45 | 98,4 |
| | 5 | 100,0 | 40,0 | 6,00 | 5,74 | 670 | 2 | 99,7 | 58,10 | 0,30 | 99,5 |
| | 6 | 150,0 | 60,0 | 7,49 | 6,62 | 1123 | 1 | 99,9 | 85,10 | 0,35 | 99,6 |
| 29 | 1 | 10,0 | 40,0 | 7,51 | 6,74 | 92 | 13 | 85,9 | 6,59 | 0,55 | 91,7 |
| | 2 | 20,0 | 25,0 | 6,49 | 6,60 | 180 | 9 | 95,0 | 12,60 | 0,52 | 95,9 |
| | 3 | 30,0 | 40,0 | 6,52 | 6,41 | 252 | 7 | 97,2 | 17,50 | 0,35 | 98,0 |
| | 4 | 50,0 | 40,0 | 7,00 | 6,75 | 420 | 14 | 96,7 | 30,90 | 0,51 | 98,3 |
| | 5 | 100,0 | 40,0 | 5,99 | 5,86 | 730 | 8 | 98,9 | 59,80 | 0,57 | 99,0 |
| | 6 | 150,0 | 60,0 | 7,48 | 6,63 | 1100 | 13 | 98,8 | 86,30 | 0,97 | 98,9 |

Com os dados presentes na tabela 5.27 foram obtidos os gráficos das figuras 5.21 e 5.22, que mostram em histogramas (diagramas em degraus) a variação da cor aparente e turbidez inicial e final, respectivamente.

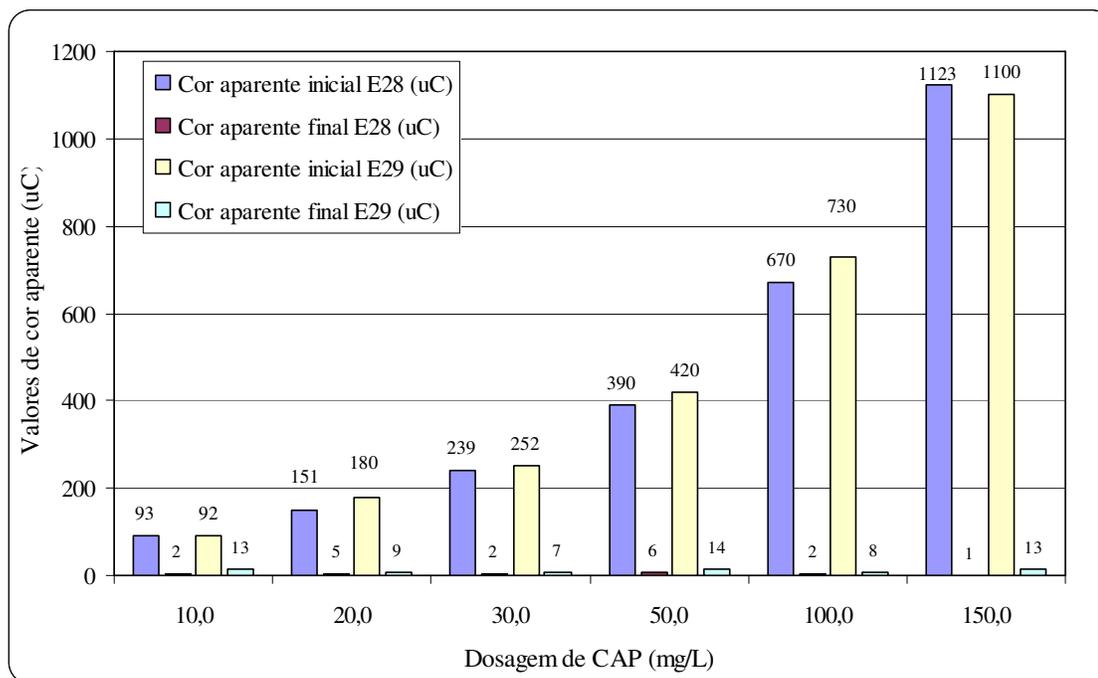


Figura 5.21: Gráfico da variação dos valores de cor aparente iniciais e finais, em função da dosagem de CAP para os ensaios 28 e 29, segunda etapa.

As análises de trihalometanos realizadas para o reator nº 8 na etapa de oxidação e no tratamento por adsorção em carvão ativado em pó são apresentadas na tabela 5.28. Não foi efetuada a análise cromatográfica da amostra deste reator na etapa de oxidação, apesar da mesma ter sido escolhida para os ensaios de remoção de THM, em função da limitação de custos para a pesquisa.

Os valores medidos por espectrofotometria para a etapa de tratamento, iguais a 125 e 135 $\mu\text{g/L}$, foram nomeados como THM total inicial, assim como 192 e 63 $\mu\text{g/L}$ são os resultados iniciais obtidos pela cromatografia. Estas foram as concentrações de THM removidas pelos processos de adsorção em CAP seguido de tratamento físico-químico.

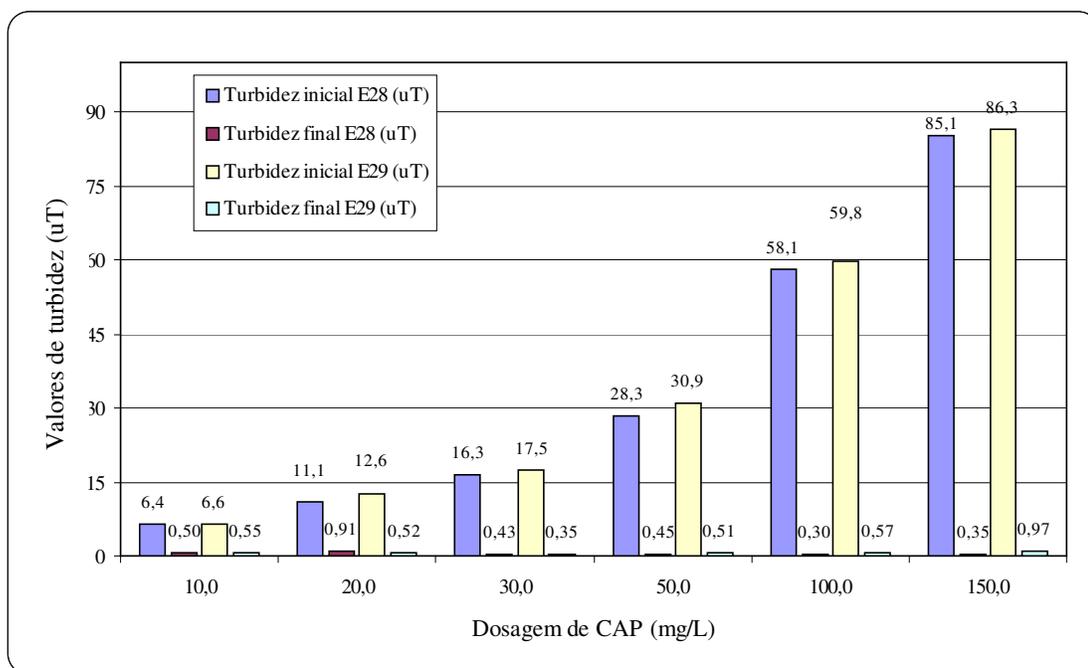


Figura 5.22: Gráfico da variação dos valores de turbidez iniciais e finais, em função da dosagem de CAP para os ensaios 28 e 29, segunda etapa.

Tabela 5.28: Trihalometanos totais iniciais medidos por espectrofotometria para o reator nº 8 na etapa de oxidação e por espectrofotometria e cromatografia gasosa na etapa de tratamento por ensaios de “jar test”.

| Etapa | THM total (µg/L) - DR2500 | THM (µg/L) - Cromatografia gasosa | | | | |
|------------------------|---------------------------|-----------------------------------|----------------------|---------------------|-------------------|-------|
| | | CHCl ₃ | CHCl ₂ Br | CHClBr ₂ | CHBr ₃ | TOTAL |
| Oxidação | 248 | NR | NR | NR | NR | NR |
| Tratamento - Ensaio 28 | 125 | 180 | 8 | 1 | 3 | 192 |
| Tratamento - Ensaio 29 | 135 | 51 | 7 | 1 | 3 | 63 |

Obs.:

NR: Não realizado;

DR 2500: Trihalometanos totais por espectrofotometria.

As concentrações medidas de THM por espectrofotometria nas etapas de oxidação e nesta fase da etapa do tratamento não apresentaram valores próximos, conforme tabela 5.28. O reator nº 8, com 24 horas de tempo de oxidação, foi escolhido para o tratamento de adsorção em CAP justamente por apresentar um valor considerado alto (248 µg/L) de THM total, tentando-se adequá-lo aos padrões da portaria 518/2004 (BRASIL, 2004) do Ministério da Saúde. Nesta etapa, onde as condições de oxidação foram reproduzidas, as concentrações de THM por

espectrofotometria indicaram os valores de 125 e 135 $\mu\text{g/L}$, sensivelmente diferentes nos ensaios do reator n° 8, igual a 248 $\mu\text{g/L}$.

A reprodução das condições de oxidação foi mantida a mesma, com exceção dos volumes oxidados. A etapa de oxidação utilizou balões volumétricos de vidro de 500 mL, sendo que, para o tratamento, manipulou-se um volume de 20 litros em bombona de plástico. Os valores finais de concentração de cloro (10,0 mg/L) e ácidos húmicos (5,0 mg/L) foram os mesmos em ambas as condições, assim como o tempo de contato de 24 horas.

As análises cromatográficas realizadas nas amostras a serem tratadas, conforme tabela 5.28, divergiram entre si e não apresentaram resultados semelhantes ao encontrado pela espectrofotometria. As concentrações de trihalometanos iniciais, anteriores ao tratamento, indicaram valores de THM totais iguais a 192 e 63 $\mu\text{g/L}$, medidos por cromatografia, e 125 e 135 $\mu\text{g/L}$, medidos pela metodologia da Hach. No que se refere à especiação dos compostos, por cromatografia, ocorreu uma predominância de clorofórmio, seguido do diclorobromometano, conforme esperado. As concentrações de dibromoclorometano e bromofórmio demonstraram ser pouco representativas em relação ao montante total de THM formado. Os resultados dos experimentos de adsorção, seguidos dos processos físico-químicos para a remoção de trihalometanos, referentes aos ensaios 28 e 29, são apresentados nas tabelas 5.29 e 5.30.

Tabela 5.29: Resultados dos experimentos de adsorção, seguido dos processos de coagulação, floculação, sedimentação e filtração para remoção de trihalometanos e cloro residual no ensaio 28, com tempo de contato entre o CAP e amostra igual a 60 minutos.

| PARÂMETROS | JARROS | | | | | |
|--|--------|-------|-------|-------|--------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Dosagem de sulfato de alumínio (mg/L) | 40,0 | 25,0 | 40,0 | 40,0 | 40,0 | 60,0 |
| Dosagem de carvão ativado em pó (mg/L) | 10,0 | 20,0 | 30,0 | 50,0 | 100,0 | 150,0 |
| pH de coagulação | 6,75 | 6,46 | 6,3 | 6,68 | 5,74 | 6,62 |
| <i>THM total inicial: espectrofotometria = 125 µg/L e cromatografia = 192 µg/L</i> | | | | | | |
| <i>Cloro inicial = 5,87 mg/L</i> | | | | | | |
| THM total residual - espectrofotometria (µg/L) | 119 | 95 | 86 | 80 | 57 | 38 |
| % remoção | 4,8% | 24,0% | 31,2% | 36,0% | 54,4% | 69,6% |
| THM total residual - cromatografia gasosa (µg/L) | 57 | 63 | 48 | 37 | 24 | 21 |
| % remoção | 70,3% | 67,2% | 75,0% | 80,7% | 87,5% | 89,1% |
| Cloro residual (mg/L) | 2,5 | 0,78 | 0,15 | 0,04 | 0 | 0,02 |
| % remoção | 57,4% | 86,7% | 97,4% | 99,3% | 100,0% | 99,7% |

Tabela 5.30: Resultados dos experimentos de adsorção, seguido dos processos de coagulação, floculação, sedimentação e filtração para remoção de trihalometanos e cloro residual no ensaio 29, com tempo de contato entre o CAP e amostra igual a 120 minutos.

| PARÂMETROS | JARROS | | | | | |
|---|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Dosagem de sulfato de alumínio (mg/L) | 40,0 | 25,0 | 40,0 | 40,0 | 40,0 | 60,0 |
| Dosagem de carvão ativado em pó (mg/L) | 10,0 | 20,0 | 30,0 | 50,0 | 100,0 | 150,0 |
| pH de coagulação | 6,74 | 6,60 | 6,41 | 6,75 | 5,86 | 6,63 |
| <i>THM total inicial: espectrofotometria = 135 µg/L e cromatografia = 63 µg/L</i> | | | | | | |
| <i>Cloro inicial = 5,92 mg/L</i> | | | | | | |
| THM total residual - espectrofotometria (µg/L) | 97 | 104 | 70 | 66 | 42 | 42 |
| % remoção | 28,1% | 23,0% | 48,1% | 51,1% | 68,9% | 68,9% |
| THM total residual - cromatografia gasosa (µg/L) | 29 | 1 | 17 | 15 | 9 | 7 |
| % remoção | 54,0% | 98,4% | 73,0% | 76,2% | 85,7% | 88,9% |
| Cloro residual (mg/L) | 1,99 | 0,34 | 0,03 | 0,03 | 0,02 | 0,02 |
| % remoção | 66,4% | 94,3% | 99,5% | 99,5% | 99,7% | 99,7% |

Com os dados das tabelas 5.29 e 5.30, que sintetizam os resultados dos ensaios 28 e 29 foram construídos os gráficos das figuras 5.23, 5.24 e 5.25 que indicam o comportamento dos parâmetros THM residual medido por espectrofotometria, cloro residual e as porcentagens de remoção para os ensaios 28 e 29, cujos tempos de contato entre as amostras e o carvão ativado em pó foram de 60 e 120 minutos, respectivamente. As figuras 5.23 e 5.24 contemplam dois tipos de gráficos para os mesmos dados. O primeiro, um histograma, em forma de barras e o segundo em forma de linhas, indicando a escala gradual de aumento da dosagem de CAP.

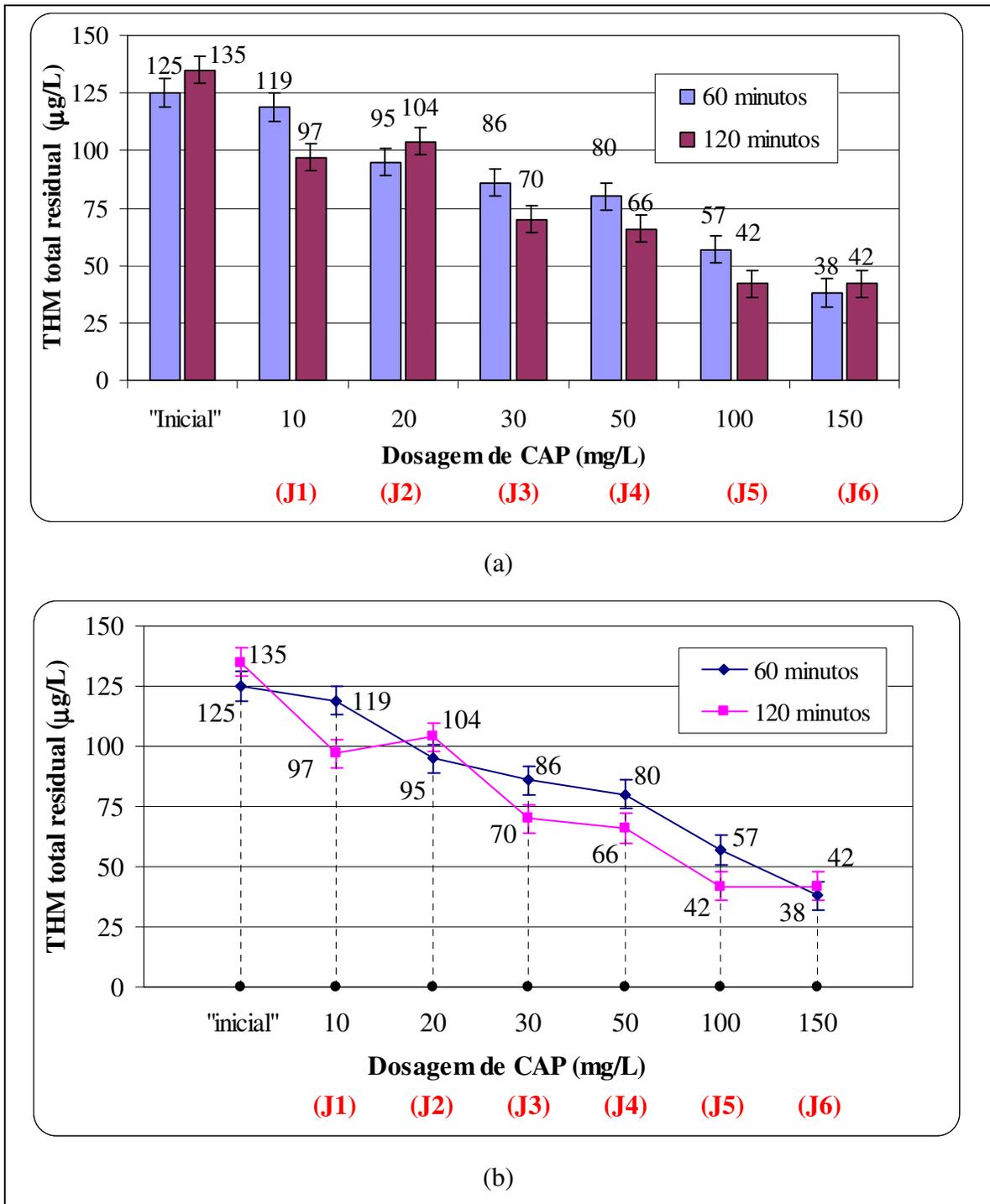


Figura 5.23: Variação do THM residual, medido por espectrofotometria em função da dosagem de CAP para os tempos de contato de 60 (ensaio 28) e 120 minutos (ensaio 29).

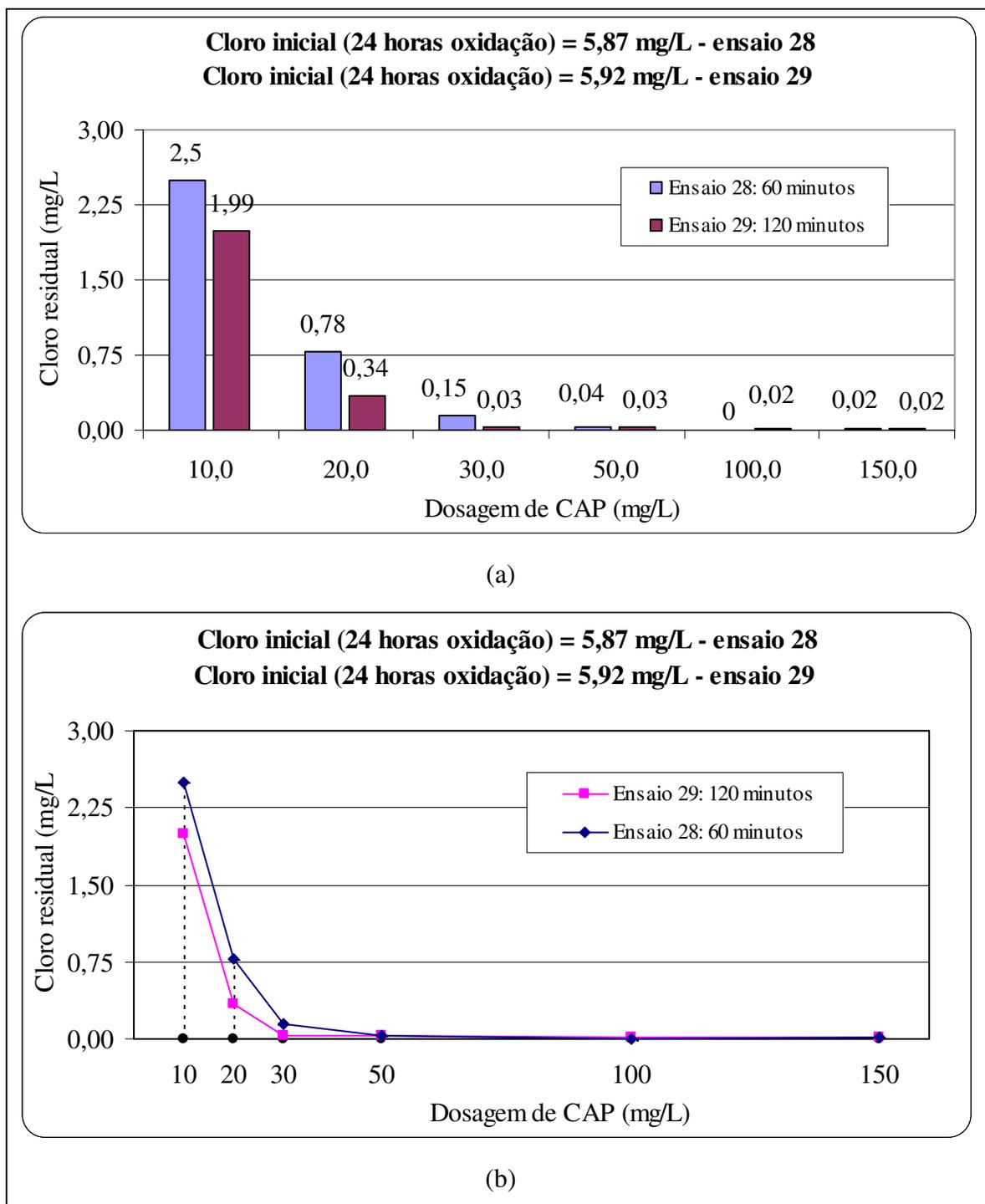


Figura 5.24: Cloro residual em função da dosagem de CAP para os tempos de contato de 60 e 120 minutos.

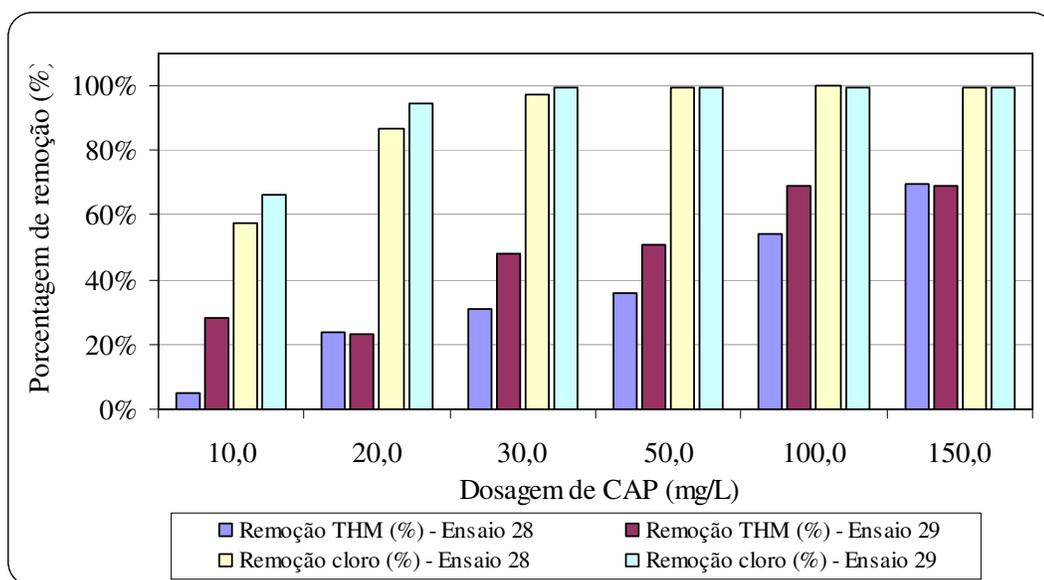


Figura 5.25: Porcentagens de remoção de THM, medidos por espectrofotometria, e cloro, em função da dosagem de CAP para os tempos de contato de 60 e 120 minutos.

Os valores de cloro residuais foram avaliados e os resultados obtidos para as diferentes amostras demonstraram remoções superiores aos observados para trihalometanos. A dosagem inicial de cloro, para oxidação da amostra, foi estabelecida em 10,0 mg/L. Foram efetuadas duas medidas da concentração de cloro residual após as 24 horas de oxidação, ou seja, momentos antes do início do ensaio de adsorção com carvão ativado em pó. Os resultados encontrados demonstraram que a dosagem inicial foi reduzida de 10,0 mg/L para 5,87 (41,3%) e 5,92 mg/L (40,8%), para os ensaios 28 e 29, respectivamente. Desta foram, infere-se que esta diferença na concentração de cloro foi consumida nas reações de oxidação dos ácidos húmicos e, conseqüentemente, na formação de trihalometanos.

Após o período de contato de 60 e 120 minutos entre as amostras e o carvão ativado em pó, sob diferentes dosagens, os valores da concentração de cloro residuais indicaram reduções de até 99,9%. O decaimento nos valores de cloro residuais pode ser explicado por dois fenômenos: adsorção das moléculas de cloro livre nos sítios do carvão ativado ou reações de oxidação dos diferentes materiais que possam compor o CAP, tais como resíduos não removidos dos processos de fabricação.

A dosagem de carvão ativado em pó igual a 10,0 mg/L foi responsável pela redução das concentrações de cloro em 57,4 e 66,3 %, respectivamente, para os tempos de contato de 60 e 120 minutos. Com o incremento na concentração de CAP, os valores de cloro residuais foram apresentando-se cada vez menores, indicando altas porcentagens de remoção, conforme tabelas 5.29 e 5.30.

A figura 5.26 indica os valores de THM residual, medido por cromatografia gasosa, para os ensaios 28 e 29, cujos tempos de contato entre as amostras e o carvão ativado em pó foram de 60 e 120 minutos, respectivamente.

Os resultados da adsorção de trihalometanos, medidos por espectrofotometria e cromatografia, em função da dosagem de carvão ativado em pó, indicaram remoções graduais de acordo com o aumento do adsorvente e do tempo de contato do mesmo com as amostras. Utilizando 60 minutos como tempo de contato, a concentração de THM medida por espectrofotometria, inicialmente igual a 125 µg/L, foi reduzida gradualmente para o valor de 38 µg/L, indicando uma remoção de aproximadamente 69,6 %. O tempo de contato de 120 minutos apresentou uma concentração inicial e final de THM iguais a 135 µg/L e 42 µg/L, respectivamente, com porcentagem de remoção de aproximadamente 68,9 % para a mesma.

Apesar do valor final de concentração de THM no jarro 2, medido por espectrofotometria no tempo de contato de 120 minutos, apresentar-se superior ao do tempo anterior, os valores intermediários indicaram melhores índices de adsorção, com exceção da dosagem de CAP igual a 20 mg/L. De acordo com a margem de erro de ± 6 µg/L, estabelecida pelo método de detecção de trihalometanos por espectrofotometria, os valores poderiam estar em um intervalo de medida que indicaria que a remoção de THM para as dosagens de 20,0 e 150,0 mg/L de CAP no tempo de contato de 120 minutos foi maior se comparada ao tempo de 60 minutos.

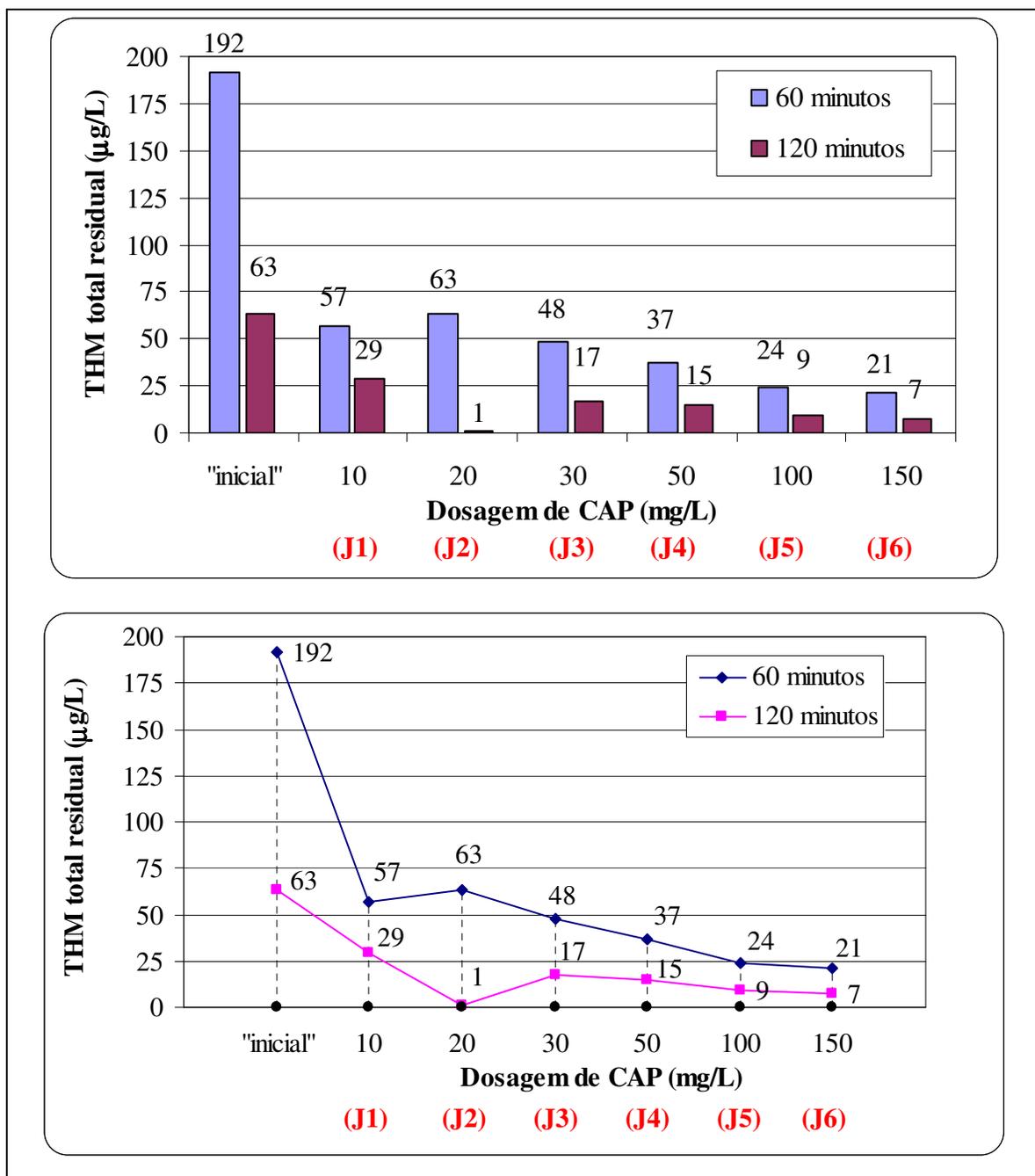


Figura 5.26: THM residual para as amostras dos ensaios 28 e 29, medidos por cromatografia gasosa em função da dosagem de CAP para os tempos de contato de 60 e 120 minutos.

Os resultados das análises de THM total final, medidor por cromatografia gasosa no ensaio de 60 minutos indicaram concentrações iniciais de 192 µg/L, sendo reduzida em 70,3% no primeiro jarro (10,0 mg/L de CAP) e 89,1% no último (150,0 mg/L de CAP), com concentrações de, respectivamente, 57 e 21 µg/L. No ensaio 29, com tempo de contato de 120 minutos entre as

amostras, foi obtida uma concentração de THM inicial (63 µg/L), muito abaixo do ensaio 28 (192 µg/L). Desta forma, os valores das concentrações das amostras nos jarros pós-tratamento do ensaio 29 estão numericamente inferiores ao obtido com o tempo de contato de 60 minutos. Entretanto, as porcentagens de remoção ficaram aproximadamente na mesma ordem de grandeza, com exceção do jarro nº 2 (ensaio 29), cuja concentração final de THM foi de 1 µg/L.

A tabela 5.31 indica os resultados da especiação dos compostos nas amostras referentes aos mesmos ensaios de tratamento, 28 e 29, em função das concentrações iniciais e as medidas nos jarros.

Tabela 5.31: Especiação dos compostos clorofórmio, diclorobromometano, dibromoclorometano e bromofórmio, para os ensaios 28 e 29.

| ENSAIO | JARRO E DOSAGEM DE CAP | CHCl ₃ | CHCl ₂ Br | CHClBr ₂ | CHBr ₃ | TOTAL |
|-----------------|------------------------|-------------------|----------------------|---------------------|-------------------|-------|
| 28 (60 min) | Inicial | 180 | 8 | 1 | 3 | 192 |
| | 1 (10 mg/L) | 53 | 3 | ND | 1 | 57 |
| | 2 (20 mg/L) | 59 | 3 | ND | 1 | 63 |
| | 3 (30 mg/L) | 46 | 2 | ND | ND | 48 |
| | 4 (50 mg/L) | 36 | 1 | ND | ND | 37 |
| | 5 (100 mg/L) | 24 | 1 | ND | ND | 24 |
| | 6 (150 mg/L) | 21 | ND | ND | ND | 21 |
| 29 (120 min) | Inicial | 51 | 7 | 1 | 3 | 63 |
| | 1 (10 mg/L) | 27 | 1 | ND | 1 | 29 |
| | 2 (20 mg/L) | 1 | ND | ND | ND | 1 |
| | 3 (30 mg/L) | 17 | ND | ND | ND | 17 |
| | 4 (50 mg/L) | 15 | ND | ND | ND | 15 |
| | 5 (100 mg/L) | 9 | ND | ND | ND | 9 |
| | 6 (150 mg/L) | 7 | ND | ND | ND | 7 |

Obs.:

ND: não detectado.

Os ensaios de cromatografia gasosa realizados na segunda fase da etapa de tratamento permitiram observar como as espécies de THM foram sendo reduzidas conforme ocorreram os aumentos das dosagens de CAP (jarros 1 a 6). A concentração da espécie clorofórmio variou de 93 a 100% dos valores de THM total. Isto ocorreu conforme o esperado, já que não foi introduzida nenhuma dosagem de íon brometo durante o processo de oxidação das amostras. Desta forma, as concentrações das espécies diclorobromometano, dibromoclorometano e

bromofórmio variaram de 0 a 12%; 0 a 2% e de 0 a 4%, respectivamente. As dosagens de CAP iguais a 50,0 mg/L praticamente zeraram todos os compostos, com exceção do clorofórmio, em ambos os tempos de contato.

O aparecimento do composto bromofórmio e dibromoclorometano, mesmo que em concentrações consideradas relativamente baixas em relação ao montante de THM formado, pode ser explicado pela presença de quantidades muito menores de bromo que as detectadas pelos ensaios de caracterização da água bruta. O ensaio pelo método DPD Method 8164, utilizando o espectrofotômetro DR2500, detecta brometos a partir de 0,05 mg/L.

A comparação por regressão linear dos dados de detecção de THM medidos por espectrofotometria e cromatografia gasosa para a fase de tratamento indicou que os valores não forneceram coeficientes adequados ($R^2 = 0,38$; coeficiente angular = 0,93 e coeficiente linear = -35,09). Compondose os dados de comparação entre as técnicas, agrupando-os de acordo com as fases de oxidação (tabela 5.21) e de tratamento (tabelas 5.29 e 5.30), foi possível construir o gráfico da figura 5.27.

O item 5.2.4 apresentou a correlação entre os dados da detecção de THM total na etapa de oxidação, gerando os seguintes coeficientes de regressão linear: $R^2 = 0,82$; coeficiente angular = 2,33 e coeficiente linear = 27,24. Consolidando os dados das etapas de oxidação e tratamento, ocorreram algumas mudanças na reta de interpolação dos pontos, assim como nos coeficientes, ocorrendo valores menos otimizados para o parâmetro R^2 , que passou de 0,82 para 0,67. Os dados de concentrações de THM por espectrofotometria, no primeiro momento, foram sempre inferiores aos medidos por cromatografia gasosa; ocorrendo o contrário no tratamento. Tal fato faz com que ocorra uma distribuição maior de pontos divergindo entre si e, conseqüentemente, afastando-se da reta de interpolação linear.

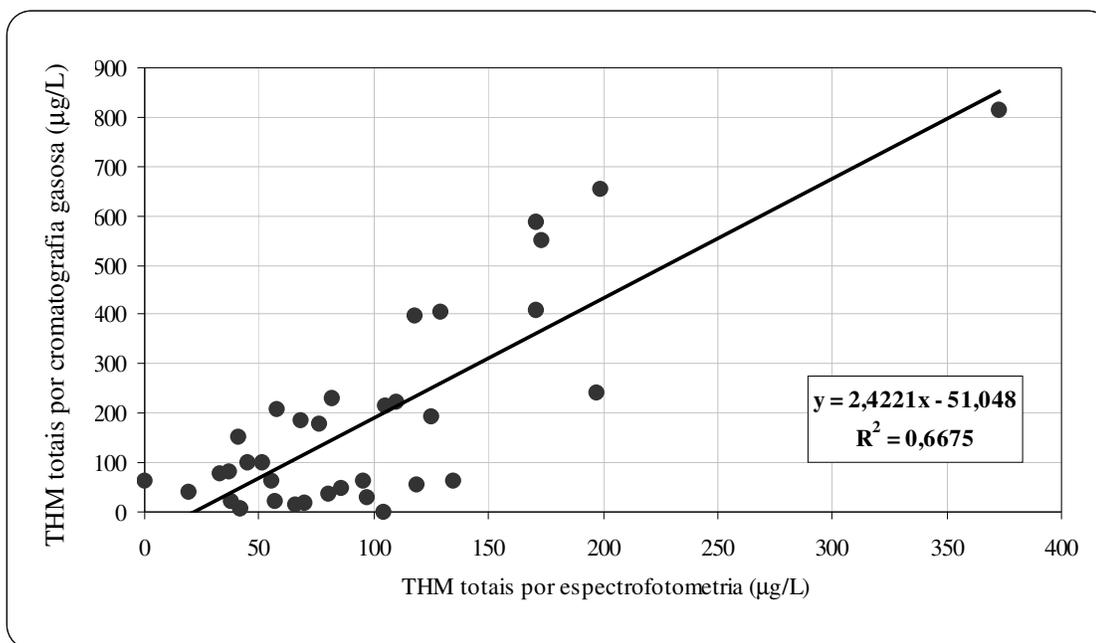


Figura 5.27: Concentrações de THM totais por cromatografia e espectrofotometria, nas etapas de oxidação e tratamento.

O índice de adsorção de iodo, indicado pelo fornecedor do carvão ativado em pó, corresponde à faixa utilizada nas pesquisas de ABE et al. (2001). Os autores verificaram que as melhores remoções de clorofórmio foram detectadas com valores na faixa de 760 mg/g, semelhante ao do CAP usado na pesquisa e fornecido pela Bahia Carbon, fabricante do mesmo.

ABE et al. (2001) estudando 3 tipos de carvões ativados comerciais e 2 produzidos em laboratório na remoção de clorofórmio obtiveram resultados a respeito da adsorção de THM, em mg CHCl_3 / g de CAP. A tabela 5.32 indica os tipos de carvões pesquisados pelos autores e suas respectivas taxas de adsorção.

Tabela 5.32: Tipos de carvões ativados comerciais e produzidos em laboratório e quantidades de clorofórmio adsorvida, em mg/g.

| Tipo de Carvão | Quantidade de clorofórmio adsorvida a 30 µg/L (mg/g) |
|--|---|
| Carvão para remoção de cor em geral | 0,132 |
| Carvão para tratamento de efluentes domésticos | 0,475 |
| Carvão para tratamento de águas de abastecimento | 0,94 |
| Carvão preparado por ABE et al. (2001) - madeira tipo cedro | 4,35 |
| Carvão preparado por ABE et al. (2001) - Filme de vinilidene | 5,61 |

Fonte: Adaptado de ABE et al. (2001).

A tabela 5.33 apresenta a quantidade de THM adsorvido por grama de CAP, em função da dosagem do adsorvente e tempo de contato. De acordo com os dados apresentados nas tabelas 5.32 e 5.33, pode-se inferir que os valores das taxas de adsorção, em mg/g, encontram-se próximos dos carvões ativados comerciais e dos produzidos em laboratório por ABE et al. (2001). A taxa de adsorção forneceu dados que permitiram verificar acréscimos no que se refere ao aumento do tempo de contato em todas as concentrações de CAP para as análises espectrofotométricas, ocorrendo o contrário com os dados resultantes da cromatografia gasosa. O desempenho das menores dosagens foi relativamente superior às mais altas, em ambas as técnicas de medição de THM.

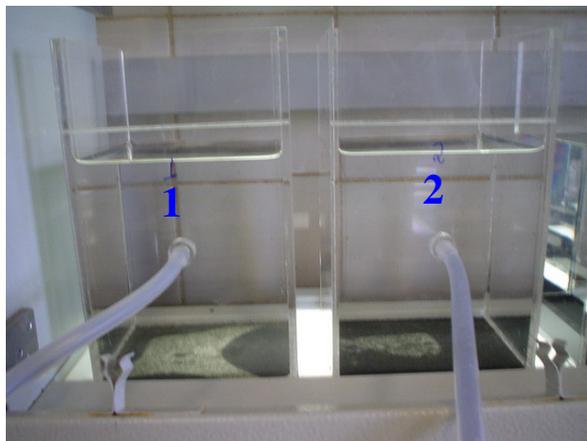
Tabela 5.33: Valores de taxas de adsorção de THM em função da quantidade de carvão ativado em pó (mg/g) para os ensaios com 60 e 120 minutos de tempo de contato.

| Dosagem de CAP (mg/L) | 60 minutos | | Taxa de adsorção (mg THM/ g CAP) | 120 minutos | | Taxa de adsorção (mg THM/ g CAP) |
|---------------------------|------------|-------|-------------------------------------|-------------|-------|-------------------------------------|
| | THM (µg/L) | | | THM (µg/L) | | |
| | Inicial | Final | | Inicial | Final | |
| Espectrofotometria | | | | | | |
| 10,0 | 125 | 119 | 0,60 | 135 | 97 | 3,80 |
| 20,0 | | 95 | 1,50 | | 104 | 1,55 |
| 30,0 | | 86 | 1,30 | | 70 | 2,17 |
| 50,0 | | 80 | 0,90 | | 66 | 1,38 |
| 100,0 | | 57 | 0,68 | | 42 | 0,93 |
| 150,0 | | 38 | 0,58 | | 42 | 0,62 |
| Cromatografia | | | | | | |
| 10,0 | 192 | 57 | 13,50 | 63 | 29 | 3,40 |
| 20,0 | | 63 | 6,45 | | 1 | 3,10 |
| 30,0 | | 48 | 4,80 | | 17 | 1,53 |
| 50,0 | | 37 | 3,10 | | 15 | 0,96 |
| 100,0 | | 24 | 1,68 | | 9 | 0,54 |
| 150,0 | | 21 | 1,14 | | 7 | 0,37 |

Os valores de THM iniciais, por espectrofotometria, foram superiores ao limite de 100 µg/L estabelecido pela portaria 518/2004, do Ministério da Saúde. Conforme observado nos resultados, a partir de uma dosagem de carvão ativado em pó de cerca de 30 mg/L, todas as concentrações de THM residuais puderam ser enquadradas dentro das normas nacionais vigentes para distribuição de água potável à população. Os ensaios cromatográficos permitiram atentar que a partir da dosagem de CAP de 10 mg/L, as concentrações de THM enquadram-se na legislação nacional. Destaca-se também que os resultados finais dos parâmetros cor aparente e turbidez encontram-se abaixo do limite estabelecido de 15 uC e 1,0 uT, respectivamente, para todos as amostras dos ensaios 28 e 29, de acordo com a tabela 5.27.

As fotografias da figura 5.28 referem-se aos jarros 1, 2, 5 e 6 do ensaio nº 28, após 3 horas de tempo de sedimentação. A mesma é colocada para fins ilustrativos, somente onde pode ser observada a ocorrência de poucas partículas em suspensão, indicando que mesmo as mais leves tendem a apresentar características propícias à remoção por sedimentação pela ação da gravidade. O carvão ativado em pó, que anteriormente estava em suspensão, encontra-se depositado no fundo do jarro de acrílico. A cor aparente e a turbidez desta água não foram medidas. As concentrações de carvão ativado em pó, para os jarros 1, 2, 5 e 6 são de 10, 20, 100 e

150 mg/L, respectivamente. Observa-se a deposição das partículas de CAP no fundo dos jarros 5 e 6.



(a)



(b)

Figura 5.28: Fotografia ilustrando os detalhes dos jarros 1, 2 (a) e 5 e 6 (b), do ensaio de tratamento nº 28, após 3 horas de tempo de sedimentação.

6 CONCLUSÕES

A pesquisa possibilitou a investigação dos aspectos físico-químicos da formação e remoção de trihalometanos em águas de abastecimento, assim como metodologias para detecção desta classe de compostos em amostras sob diferentes condições. De acordo com os resultados obtidos e as análises realizadas, o estudo permitiu a inferência sobre as seguintes conclusões:

a) A formação de trihalometanos demonstrou ser dependente das dosagens de cloro aplicada à água, das concentrações de ácidos húmicos e da presença do íon brometo;

b) O aumento da dosagem de cloro, aplicada aos reatores durante o processo de oxidação, produziu, em média, maiores formações de trihalometanos, tanto pelas análises espectrofotométricas, quanto por cromatografia gasosa;

c) Fixando-se uma dosagem de cloro e aumentando-se progressivamente a concentração de ácidos húmicos, ocorreram incrementos na formação de THM em todas as amostras, fator determinado por cromatografia gasosa e por espectrofotometria;

d) A presença do íon brometo na água permitiu concluir que este halogênio interage com o cloro, produzindo maiores quantidades de trihalometanos se comparado às amostras na sua ausência;

e) O íon brometo, além de interagir com mais intensidade com os precursores orgânicos, também promove modificações na especiação dos trihalometanos formados. O aumento da sua concentração fez com que as espécies bromofórmio e dibromoclorometano fossem

predominantes (56,4% e 31,5%) em relação às cloradas, representadas pelo clorofórmio e diclorobromometano (4,3% e 7,8%);

f) O tempo de contato para as reações de oxidação é um outro parâmetro importante no estudo de formação de trihalometanos. O incremento no tempo de oxidação de 1 para 12 e 24 horas provou que ocorreram aumentos na formação de THM em todos os ensaios realizados neste estudo;

g) O consumo de oxidante, em função da produção de trihalometanos, apresentou-se instável em algumas análises, mas, de forma geral, houve reduções em suas concentrações à medida que ocorriam as reações entre o cloro e os precursores;

h) Para cada concentração de carvão ativado em pó aplicado existe um ponto relativamente otimizado para compatibilização de dosagem de coagulante e valor de pH de coagulação na procura da menor cor aparente e turbidez residuais;

i) Os valores finais de cor aparente e turbidez, provenientes dos ensaios de tratamento, indicaram que o carvão ativado em pó promove a adequação da água bruta às normas vigentes para distribuição de água potável, sendo que a sua presença não compromete a qualidade da água tratada;

j) Os ensaios de adsorção de trihalometanos por carvão ativado em pó, seguidos de ensaios simulando o tratamento convencional de água, demonstraram ser efetivos nas dosagens de CAP utilizadas, com remoções de THM variando de 4,8 a 69,6%, por espectrofotometria. Por cromatografia gasosa, as porcentagens de remoção situaram-se entre 54,0 e 88,9%;

k) Ocorreram incrementos na remoção de THM conforme variou-se a dosagem de CAP de 10,0 para 150,0 mg/L em ambas as técnicas utilizadas. O tempo de contato entre as amostras e o adsorvente demonstrou ser fundamental no processo, já que os resultados foram otimizados quando se alternou o período das reações de adsorção de 60 para 120 minutos;

l) Para a água utilizada na pesquisa, a dosagem de CAP de 150,0 mg/L demonstrou ser mais efetiva na remoção de THM medidos por espectrofotometria (69,6% em 60 minutos e 68,9% em 120 minutos) e por cromatografia (89,1% em 60 minutos e 88,9% em 120 minutos) no que se refere às suas concentrações finais, mas não indicaram as maiores taxas relativas de remoção, em mg de THM por grama de carvão ativado;

m) No estudo de remoção de THM, com exceção das dosagens de CAP de 10,0 mg/L para 60 minutos de tempos de contato e 20,0 mg/L para 120 minutos, todas as concentrações de THM residuais por espectrofotometria situaram-se abaixo do limite máximo (100 µg/L) estabelecido pela portaria 518/2004, do Ministério da Saúde. Todas as concentrações residuais de THM por cromatografia, na etapa de tratamento, atenderam a legislação nacional quanto à concentração destes compostos;

n) Os ensaios comparativos de trihalometanos por cromatografia gasosa e por espectrofotometria indicaram valores sensivelmente diferentes entre as duas técnicas. As análises cromatográficas geraram resultados, na maioria das vezes, superiores aos obtidos pelo processo colorimétrico, com diferenças da ordem de 200%;

o) A técnica de detecção de trihalometanos por espectrofotometria não é indicada quando se necessita de quantificações precisas da presença dos organoclorados, assim como a especiação dos mesmos, levando-se em consideração as condições das amostras avaliadas neste experimento. Análises qualitativas da presença de THM podem ser feitas por processos espectrofotométricos, que irão indicar a presença ou não de trihalometanos;

p) A metodologia aplicada no presente trabalho mostrou ser adequada para estudos de remoção de THM em águas de abastecimento que contenham ácidos húmicos como fonte de matéria orgânica.

7 RECOMENDAÇÕES

O estudo permitiu indicar as seguintes recomendações a serem efetuadas em futuras pesquisas sobre o tema e que irão contribuir para a complementação da literatura existente.

a) Estudos de investigação sobre a formação de trihalometanos na presença de outros compostos orgânicos que compõem a matéria orgânica dissolvida de mananciais de outras regiões, assim como abrangendo concentrações diferentes de cloro dosado, ácidos húmicos e brometos;

b) Promoção de estudos de produção de THM totais em águas de abastecimento com a presença de íon fluoreto;

c) O rastreamento e a quantificação de outros subprodutos da desinfecção (SPD) é extremamente necessária, assim como os processos de remoção dos mesmos no tratamento de água;

d) Realização de estudos de coagulação-floculação para ser detectado o ponto ótimo de dosagem, a ser aplicada em estações de tratamento de água, na remoção de THM adsorvido por carvão ativado em pó, assim como diferentes tipos de coagulantes e valores de pH que forneçam este ponto;

e) Estudo da utilização de outras dosagens e tipos de carvão ativado em pó, assim como variando-se de forma mais gradual os tempos de contato entre o adsorvente e as amostras com THM. Poderão ser estudados os tipos de carvão ativado em pó que melhor removem individualmente os principais compostos da classe dos THM e outros SPD;

f) A utilização de dois ou mais tipos de carvão ativado em pó demonstra ser peculiar, tendo em vista que os compostos estudados não apresentam as mesmas características quanto ao tamanho, volume molar, etc.;

g) Os ensaios de “jar test” poderão ser conduzidos aprimorando-se a pesquisa com relação aos parâmetros otimizados na remoção das suspensões de CAP e o material adsorvido. A variação nos gradientes de velocidade e tempos de detenção da mistura rápida e floculação, assim como diferentes velocidades de sedimentação poderão indicar outros diagramas de coagulação, otimizando ainda mais os procedimentos dos ensaios;

h) O estudo da adoção de um filtro de carvão ativado granular (CAG) poderá aprimorar a remoção de THM, complementando os procedimentos realizados;

i) A utilização de padrões cromatográficos individuais de cada composto da classe dos trihalometanos aprimorará as pesquisas relacionadas à detecção dos mesmos por cromatografia gasosa e espectrofotometria. O aumento do número de análises, para cada ponto estudado, também indicará, através de um estudo estatístico mais apurado, as reais diferenças entre as metodologias;

j) A comparação entre os procedimentos de cromatografia gasosa com espectrometria de massas e o uso de detector de captura de elétrons nas análises de THM indicará também a sensibilidade e a real aplicabilidade destes equipamentos de quantificação.

ANEXOS

Anexo I: Ensaios de “jar test” para definição dos parâmetros otimizados para o tratamento (primeira fase) – 1 a 27.

Tabela AI-1: Ensaio de “jar test” nº 1.

| ESTUDO DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO | | | | | | | |
|---|-------------------|-----------------------------------|--|----------------------------------|--------|-------|-------|
| Ensaio n. 01 | | Amostra oxidada por 24 horas: | | | | | |
| Data do ensaio: 20/10/04 | | Dosagem de cloro: 10 mg/L | | | | | |
| Data da coleta: 19/10/04 | | Dosagem de ácidos húmicos: 5 mg/L | | | | | |
| Obs.: Ensaio de jar teste referentes à fase de definição dos parâmetros ideais (dosagem de coagulante e pH) para cada concentração de carvão ativado em pó. | | | | | | | |
| CARACTERÍSTICAS INICIAIS DA ÁGUA BRUTA (POCO GINÁSIO - UNICAMP) | | | | | | | |
| Turbidez (uT) | Cor aparente (uC) | pH | Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L) | Dureza (mg CaCO ₃ /L) | | | |
| 0,06 | 22 | 8,07 | 82,3 | 64,5 | | | |
| Condutividade (µS/cm) | Temp. (°C) | Ferro total (mg/L) | Manganês total (mg/L) | Bromo (mg/L) | | | |
| 153,7 | 27,2 | 0,52 | 1,2 | < 0,05 | | | |
| PARÂMETROS DO ENSAIO | | | | | | | |
| Etapa | Rotação (rpm) | | G (s ⁻¹) | | T | | |
| Mistura rápida | 300 | | 585 | | 15 s | | |
| Floculação | 80 | | 80 | | 10 min | | |
| | 58 | | 50 | | 10 min | | |
| | 32 | | 20 | | 10 min | | |
| Sedimentação (Vs = 1cm/min) | 0 | | 0 | | 7 min | | |
| PARÂMETROS | | JARROS | | | | | |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| DOSAGEM DE PRODUTOS QUÍMICOS | | | | | | | |
| Sulfato de Alumínio | mL de solução | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| | mg/L | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| Carvão ativado em pó (CAP) | mL de solução | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| | mg/L | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 |
| RESULTADOS | | | | | | | |
| Após adição de CAP | Cor aparente (uC) | 103 | 101 | 44 | 46 | 80 | 105 |
| | Turbidez (uT) | 4,87 | 5,71 | 2,50 | 2,70 | 4,78 | 6,04 |
| pH ajustado | | 5,47 | 6,03 | 6,52 | 7,07 | 7,55 | 8,04 |
| pH de coagulação | | 5,76 | 5,90 | 6,50 | 6,98 | 7,43 | 7,74 |
| Filtrado | Cor aparente (uC) | 37 | 41 | 33 | 28 | 34 | 56 |
| | % remoção | 64,1% | 59,4% | 25,0% | 39,1% | 57,5% | 46,7% |
| | Turbidez (uT) | 1,69 | 1,92 | 1,5 | 1,48 | 2,4 | 2,85 |
| | % remoção | 65,3% | 66,4% | 40,0% | 45,2% | 49,8% | 52,8% |

Tabela AI-2: Ensaio de “jar test” nº 2.

| ESTUDO DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO | | | | | | | |
|---|-------------------|-----------------------------------|--|----------------------------------|--------|-------|-------|
| Ensaio n. 02 | | Amostra oxidada por 24 horas: | | | | | |
| Data do ensaio: 20/10/04 | | Dosagem de cloro: 10 mg/L | | | | | |
| Data da coleta: 19/10/04 | | Dosagem de ácidos húmicos: 5 mg/L | | | | | |
| Obs.: Ensaio de jar teste referentes à fase de definição dos parâmetros ideais (dosagem de coagulante e pH) para cada concentração de carvão ativado em pó. | | | | | | | |
| CARACTERÍSTICAS INICIAIS DA ÁGUA BRUTA (POCO GINÁSIO - UNICAMP) | | | | | | | |
| Turbidez (uT) | Cor aparente (uC) | pH | Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L) | Dureza (mg CaCO ₃ /L) | | | |
| 0,06 | 22 | 8,07 | 82,3 | 64,5 | | | |
| Condutividade (µS/cm) | Temp. (°C) | Ferro total (mg/L) | Manganês total (mg/L) | Bromo (mg/L) | | | |
| 153,7 | 27,2 | 0,52 | 1,2 | < 0,05 | | | |
| PARÂMETROS DO ENSAIO | | | | | | | |
| Etapa | Rotação (rpm) | | G (s ⁻¹) | | T | | |
| Mistura rápida | 300 | | 585 | | 15 s | | |
| Floculação | 80 | | 80 | | 10 min | | |
| | 58 | | 50 | | 10 min | | |
| | 32 | | 20 | | 10 min | | |
| Sedimentação (Vs = 1cm/min) | 0 | | 0 | | 7 min | | |
| PARÂMETROS | JARROS | | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| DOSAGEM DE PRODUTOS QUÍMICOS | | | | | | | |
| Sulfato de Alumínio | mL de solução | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 |
| | mg/L | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 |
| Carvão ativado em pó (CAP) | mL de solução | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| | mg/L | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 |
| RESULTADOS | | | | | | | |
| Após adição de CAP | Cor aparente (uC) | 70 | 91 | 95 | 94 | 95 | 85 |
| | Turbidez (uT) | 5,41 | 5,85 | 5,36 | 5,72 | 5,84 | 5,19 |
| pH ajustado | | 5,31 | 6,08 | 6,57 | 7,04 | 7,36 | 7,94 |
| pH de coagulação | | 5,12 | 6,00 | 6,54 | 6,93 | 7,17 | 7,46 |
| Filtrado | Cor aparente (uC) | 21 | 16 | 5 | 15 | 47 | 57 |
| | % remoção | 70,0% | 82,4% | 94,7% | 84,0% | 50,5% | 32,9% |
| | Turbidez (uT) | 2,04 | 0,79 | 0,38 | 0,6 | 2,98 | 2,59 |
| | % remoção | 62,3% | 86,5% | 92,9% | 89,5% | 49,0% | 50,1% |

Tabela AI-3: Ensaio de “jar test” nº 3.

| ESTUDO DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO | | | | | | | |
|---|-------------------|-----------------------------------|--|----------------------------------|--------|-------|-------|
| Ensaio n. 03 | | Amostra oxidada por 24 horas: | | | | | |
| Data do ensaio: 21/10/04 | | Dosagem de cloro: 10 mg/L | | | | | |
| Data da coleta: 19/10/04 | | Dosagem de ácidos húmicos: 5 mg/L | | | | | |
| Obs.: Ensaio de jar teste referentes à fase de definição dos parâmetros ideais (dosagem de coagulante e pH) para cada concentração de carvão ativado em pó. | | | | | | | |
| CARACTERÍSTICAS INICIAIS DA ÁGUA BRUTA (POCO GINÁSIO - UNICAMP) | | | | | | | |
| Turbidez (uT) | Cor aparente (uC) | pH | Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L) | Dureza (mg CaCO ₃ /L) | | | |
| 0,06 | 22 | 8,07 | 82,3 | 64,5 | | | |
| Condutividade (µS/cm) | Temp. (°C) | Ferro total (mg/L) | Manganês total (mg/L) | Bromo (mg/L) | | | |
| 153,7 | 27,2 | 0,52 | 1,2 | < 0,05 | | | |
| PARÂMETROS DO ENSAIO | | | | | | | |
| Etapa | Rotação (rpm) | | G (s ⁻¹) | | T | | |
| Mistura rápida | 300 | | 585 | | 15 s | | |
| Floculação | 80 | | 80 | | 10 min | | |
| | 58 | | 50 | | 10 min | | |
| | 32 | | 20 | | 10 min | | |
| Sedimentação (Vs = 1cm/min) | 0 | | 0 | | 7 min | | |
| PARÂMETROS | | JARROS | | | | | |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| DOSAGEM DE PRODUTOS QUÍMICOS | | | | | | | |
| Sulfato de Alumínio | mL de solução | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| | mg/L | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 |
| Carvão ativado em pó (CAP) | mL de solução | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| | mg/L | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 |
| RESULTADOS | | | | | | | |
| Após adição de CAP | Cor aparente (uC) | 91 | 103 | 104 | 80 | 105 | 103 |
| | Turbidez (uT) | 5,62 | 5,41 | 5,95 | 5,89 | 6,16 | 5,94 |
| pH ajustado | | 5,54 | 6,05 | 6,51 | 6,95 | 7,31 | 7,94 |
| pH de coagulação | | 5,36 | 5,92 | 6,36 | 6,60 | 6,75 | 6,96 |
| Filtrado | Cor aparente (uC) | 27 | 14 | 8 | 4 | 5 | 8 |
| | % remoção | 70,3% | 86,4% | 92,3% | 95,0% | 95,2% | 92,2% |
| | Turbidez (uT) | 2,54 | 1,34 | 0,42 | 0,28 | 0,40 | 0,43 |
| | % remoção | 54,8% | 75,2% | 92,9% | 95,2% | 93,5% | 92,8% |

Tabela AI-4: Ensaio de “jar test” nº 4.

| ESTUDO DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO | | | | | | | |
|---|-------------------|-----------------------------------|--|-------------|----------------------------------|-------------|-------------|
| Ensaio n. 04 | | Amostra oxidada por 24 horas: | | | | | |
| Data do ensaio: 21/04/04 | | Dosagem de cloro: 10 mg/L | | | | | |
| Data da coleta: 19/10/04 | | Dosagem de ácidos húmicos: 5 mg/L | | | | | |
| Obs.: Ensaio de jar teste referentes à fase de definição dos parâmetros ideais (dosagem de coagulante e pH) para cada concentração de carvão ativado em pó. | | | | | | | |
| CARACTERÍSTICAS INICIAIS DA ÁGUA BRUTA (POCO GINÁSIO - UNICAMP) | | | | | | | |
| Turbidez (uT) | Cor aparente (uC) | pH | Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L) | | Dureza (mg CaCO ₃ /L) | | |
| 0,06 | 22 | 8,07 | 82,3 | | 64,5 | | |
| Condutividade (µS/cm) | Temp. (°C) | Ferro total (mg/L) | Manganês total (mg/L) | | Bromo (mg/L) | | |
| 153,7 | 27,2 | 0,52 | 1,2 | | < 0,05 | | |
| PARÂMETROS DO ENSAIO | | | | | | | |
| Etapa | Rotação (rpm) | | G (s ⁻¹) | | T | | |
| Mistura rápida | 300 | | 585 | | 15 s | | |
| Floculação | 80 | | 80 | | 10 min | | |
| | 58 | | 50 | | 10 min | | |
| | 32 | | 20 | | 10 min | | |
| Sedimentação (Vs = 1cm/min) | 0 | | 0 | | 7 min | | |
| PARÂMETROS | JARROS | | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| DOSAGEM DE PRODUTOS QUÍMICOS | | | | | | | |
| Sulfato de Alumínio | mL de solução | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 |
| | mg/L | 40,0 | 40,0 | 40,0 | 40,0 | 40,0 | 40,0 |
| Carvão ativado em pó (CAP) | mL de solução | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| | mg/L | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 |
| RESULTADOS | | | | | | | |
| Após adição de CAP | Cor aparente (uC) | 118 | 29 | 79 | 115 | 64 | 32 |
| | Turbidez (uT) | 8,88 | 2,94 | 6,23 | 8,50 | 4,13 | 3,00 |
| pH ajustado | | 5,41 | 6,07 | 6,53 | 7,05 | 7,45 | 8,01 |
| pH de coagulação | | 4,76 | 5,75 | 6,20 | 6,52 | 6,72 | 6,88 |
| Filtrado | Cor aparente (uC) | 53 | 12 | 11 | 13 | 2 | 10 |
| | % remoção | 55,1% | 58,6% | 86,1% | 88,7% | 96,9% | 68,8% |
| | Turbidez (uT) | 3,31 | 0,52 | 0,45 | 0,27 | 0,17 | 0,29 |
| | % remoção | 62,7% | 82,3% | 92,8% | 96,8% | 95,9% | 90,3% |

Tabela AI-5: Ensaio de “jar test” nº 5.

| ESTUDO DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO | | | | | | | |
|---|-------------------|-----------------------------------|--|----------------------------------|--------|-------|-------|
| Ensaio n. 05 | | Amostra oxidada por 24 horas: | | | | | |
| Data do ensaio: 21/10/04 | | Dosagem de cloro: 10 mg/L | | | | | |
| Data da coleta: 19/10/04 | | Dosagem de ácidos húmicos: 5 mg/L | | | | | |
| Obs.: Ensaio de jar teste referentes à fase de definição dos parâmetros ideais (dosagem de coagulante e pH) para cada concentração de carvão ativado em pó. | | | | | | | |
| CARACTERÍSTICAS INICIAIS DA ÁGUA BRUTA (POCO GINÁSIO - UNICAMP) | | | | | | | |
| Turbidez (uT) | Cor aparente (uC) | pH | Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L) | Dureza (mg CaCO ₃ /L) | | | |
| 0,06 | 22 | 8,07 | 82,3 | 64,5 | | | |
| Condutividade (µS/cm) | Temp. (°C) | Ferro total (mg/L) | Manganês total (mg/L) | Bromo (mg/L) | | | |
| 153,7 | 27,2 | 0,52 | 1,2 | < 0,05 | | | |
| PARÂMETROS DO ENSAIO | | | | | | | |
| Etapa | Rotação (rpm) | | G (s ⁻¹) | | T | | |
| Mistura rápida | 300 | | 585 | | 15 s | | |
| Floculação | 80 | | 80 | | 10 min | | |
| | 58 | | 50 | | 10 min | | |
| | 32 | | 20 | | 10 min | | |
| Sedimentação (Vs = 1cm/min) | 0 | | 0 | | 7 min | | |
| PARÂMETROS | JARROS | | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| DOSAGEM DE PRODUTOS QUÍMICOS | | | | | | | |
| Sulfato de Alumínio | mL de solução | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| | mg/L | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| Carvão ativado em pó (CAP) | mL de solução | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 |
| | mg/L | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 |
| RESULTADOS | | | | | | | |
| Após adição de CAP | Cor aparente (uC) | 149 | 164 | 166 | 163 | 197 | 209 |
| | Turbidez (uT) | 11,40 | 10,50 | 10,70 | 9,69 | 12,50 | 14,60 |
| pH ajustado | | 5,25 | 6,05 | 6,53 | 6,93 | 7,45 | 7,87 |
| pH de coagulação | | 5,08 | 6,01 | 6,52 | 6,83 | 7,18 | 7,50 |
| Filtrado | Cor aparente (uC) | 32 | 58 | 66 | 35 | 66 | 59 |
| | % remoção | 78,5% | 64,6% | 60,2% | 78,5% | 66,5% | 71,8% |
| | Turbidez (uT) | 2,88 | 3,02 | 3,33 | 3,11 | 3,46 | 4,38 |
| | % remoção | 74,7% | 71,2% | 68,9% | 67,9% | 72,3% | 70,0% |

Tabela AI-6: Ensaio de “jar test” nº 6.

| ESTUDO DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO | | | | | | | |
|---|-------------------|-----------------------------------|--|----------------------------------|--------|-------|-------|
| Ensaio n. 06 | | Amostra oxidada por 24 horas: | | | | | |
| Data do ensaio: 21/10/04 | | Dosagem de cloro: 10 mg/L | | | | | |
| Data da coleta: 19/10/04 | | Dosagem de ácidos húmicos: 5 mg/L | | | | | |
| Obs.: Ensaio de jar teste referentes à fase de definição dos parâmetros ideais (dosagem de coagulante e pH) para cada concentração de carvão ativado em pó. | | | | | | | |
| CARACTERÍSTICAS INICIAIS DA ÁGUA BRUTA (POCO GINÁSIO - UNICAMP) | | | | | | | |
| Turbidez (uT) | Cor aparente (uC) | pH | Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L) | Dureza (mg CaCO ₃ /L) | | | |
| 0,06 | 22 | 8,07 | 82,3 | 64,5 | | | |
| Condutividade (µS/cm) | Temp. (°C) | Ferro total (mg/L) | Manganês total (mg/L) | Bromo (mg/L) | | | |
| 153,7 | 27,2 | 0,52 | 1,2 | < 0,05 | | | |
| PARÂMETROS DO ENSAIO | | | | | | | |
| Etapa | Rotação (rpm) | | G (s ⁻¹) | | T | | |
| Mistura rápida | 300 | | 585 | | 15 s | | |
| Floculação | 80 | | 80 | | 10 min | | |
| | 58 | | 50 | | 10 min | | |
| | 32 | | 20 | | 10 min | | |
| Sedimentação (Vs = 1cm/min) | 0 | | 0 | | 7 min | | |
| PARÂMETROS | JARROS | | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| DOSAGEM DE PRODUTOS QUÍMICOS | | | | | | | |
| Sulfato de Alumínio | mL de solução | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 |
| | mg/L | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 |
| Carvão ativado em pó (CAP) | mL de solução | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 |
| | mg/L | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 |
| RESULTADOS | | | | | | | |
| Após adição de CAP | Cor aparente (uC) | 157 | 181 | 163 | 156 | 151 | 127 |
| | Turbidez (uT) | 10,60 | 10,10 | 10,60 | 10,90 | 10,10 | 9,86 |
| pH ajustado | | 5,45 | 6,00 | 6,54 | 7,00 | 7,53 | 7,90 |
| pH de coagulação | | 5,30 | 5,90 | 6,41 | 6,87 | 7,13 | 7,30 |
| Filtrado | Cor aparente (uC) | 37 | 4 | 4 | 19 | 50 | 57 |
| | % remoção | 76,4% | 97,8% | 97,5% | 87,8% | 66,9% | 55,1% |
| | Turbidez (uT) | 2,72 | 1,34 | 0,43 | 0,64 | 3,05 | 3,3 |
| | % remoção | 74,3% | 86,7% | 95,9% | 94,1% | 69,8% | 66,5% |

Tabela AI-7: Ensaio de “jar test” nº 7.

| ESTUDO DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO | | | | | | | |
|---|-------------------|-----------------------------------|--|----------------------------------|--------|-------|-------|
| Ensaio n. 07 | | Amostra oxidada por 24 horas: | | | | | |
| Data do ensaio: 22/10/04 | | Dosagem de cloro: 10 mg/L | | | | | |
| Data da coleta: 19/10/04 | | Dosagem de ácidos húmicos: 5 mg/L | | | | | |
| Obs.: Ensaio de jar teste referentes à fase de definição dos parâmetros ideais (dosagem de coagulante e pH) para cada concentração de carvão ativado em pó. | | | | | | | |
| CARACTERÍSTICAS INICIAIS DA ÁGUA BRUTA (POCO GINÁSIO - UNICAMP) | | | | | | | |
| Turbidez (uT) | Cor aparente (uC) | pH | Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L) | Dureza (mg CaCO ₃ /L) | | | |
| 0,06 | 22 | 8,07 | 82,3 | 64,5 | | | |
| Condutividade (µS/cm) | Temp. (°C) | Ferro total (mg/L) | Manganês total (mg/L) | Bromo (mg/L) | | | |
| 153,7 | 27,2 | 0,52 | 1,2 | < 0,05 | | | |
| PARÂMETROS DO ENSAIO | | | | | | | |
| Etapa | Rotação (rpm) | | G (s ⁻¹) | | T | | |
| Mistura rápida | 300 | | 585 | | 15 s | | |
| Floculação | 80 | | 80 | | 10 min | | |
| | 58 | | 50 | | 10 min | | |
| | 32 | | 20 | | 10 min | | |
| Sedimentação (Vs = 1cm/min) | 0 | | 0 | | 7 min | | |
| PARÂMETROS | JARROS | | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| DOSAGEM DE PRODUTOS QUÍMICOS | | | | | | | |
| Sulfato de Alumínio | mL de solução | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| | mg/L | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 |
| Carvão ativado em pó (CAP) | mL de solução | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 |
| | mg/L | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 |
| RESULTADOS | | | | | | | |
| Após adição de CAP | Cor aparente (uC) | 177 | 193 | 192 | 194 | 176 | 194 |
| | Turbidez (uT) | 11,60 | 12,40 | 11,30 | 12,20 | 12,70 | 12,20 |
| pH ajustado | | 5,44 | 6,01 | 6,54 | 7,00 | 7,42 | 8,04 |
| pH de coagulação | | 5,10 | 5,84 | 6,35 | 6,67 | 6,77 | 7,30 |
| Filtrado | Cor aparente (uC) | 68 | 24 | 5 | 5 | 23 | 22 |
| | % remoção | 61,6% | 87,6% | 97,4% | 97,4% | 86,9% | 88,7% |
| | Turbidez (uT) | 4 | 3,07 | 0,3 | 0,45 | 0,32 | 0,47 |
| | % remoção | 65,5% | 75,2% | 97,3% | 96,3% | 97,5% | 96,1% |

Tabela AI-8: Ensaio de “jar test” nº 8.

| ESTUDO DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO | | | | | | | |
|---|-------------------|-----------------------------------|--|----------------------------------|--------|-------|-------|
| Ensaio n. 08 | | Amostra oxidada por 24 horas: | | | | | |
| Data do ensaio: 22/10/04 | | Dosagem de cloro: 10 mg/L | | | | | |
| Data da coleta: 19/10/04 | | Dosagem de ácidos húmicos: 5 mg/L | | | | | |
| Obs.: Ensaio de jar teste referentes à fase de definição dos parâmetros ideais (dosagem de coagulante e pH) para cada concentração de carvão ativado em pó. | | | | | | | |
| CARACTERÍSTICAS INICIAIS DA ÁGUA BRUTA (POCO GINÁSIO - UNICAMP) | | | | | | | |
| Turbidez (uT) | Cor aparente (uC) | pH | Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L) | Dureza (mg CaCO ₃ /L) | | | |
| 0,06 | 22 | 8,07 | 82,3 | 64,5 | | | |
| Condutividade (µS/cm) | Temp. (°C) | Ferro total (mg/L) | Manganês total (mg/L) | Bromo (mg/L) | | | |
| 153,7 | 27,2 | 0,52 | 1,2 | < 0,05 | | | |
| PARÂMETROS DO ENSAIO | | | | | | | |
| Etapa | Rotação (rpm) | | G (s ⁻¹) | | T | | |
| Mistura rápida | 300 | | 585 | | 15 s | | |
| Floculação | 80 | | 80 | | 10 min | | |
| | 58 | | 50 | | 10 min | | |
| | 32 | | 20 | | 10 min | | |
| Sedimentação (Vs = 1cm/min) | 0 | | 0 | | 7 min | | |
| PARÂMETROS | JARROS | | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| DOSAGEM DE PRODUTOS QUÍMICOS | | | | | | | |
| Sulfato de Alumínio | mL de solução | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 |
| | mg/L | 40,0 | 40,0 | 40,0 | 40,0 | 40,0 | 40,0 |
| Carvão ativado em pó (CAP) | mL de solução | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 |
| | mg/L | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 |
| RESULTADOS | | | | | | | |
| Após adição de CAP | Cor aparente (uC) | 169 | 151 | 168 | 165 | 149 | 186 |
| | Turbidez (uT) | 10,50 | 10,00 | 10,50 | 10,80 | 8,73 | 10,40 |
| pH ajustado | | 5,50 | 5,99 | 6,55 | 6,89 | 7,43 | 8,04 |
| pH de coagulação | | 4,83 | 5,68 | 6,23 | 6,45 | 6,62 | 6,82 |
| Filtrado | Cor aparente (uC) | 50 | 11 | 19 | 20 | 15 | 18 |
| | % remoção | 70,4% | 92,7% | 88,7% | 87,9% | 89,9% | 90,3% |
| | Turbidez (uT) | 3,2 | 0,36 | 0,29 | 0,25 | 0,23 | 0,29 |
| | % remoção | 69,5% | 96,4% | 97,2% | 97,7% | 97,4% | 97,2% |

Tabela AI-9: Ensaio de “jar test” nº 9.

| ESTUDO DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO | | | | | | | |
|---|-------------------|-----------------------------------|--|-------|----------------------------------|-------|-------|
| Ensaio n. 09 | | Amostra oxidada por 24 horas: | | | | | |
| Data do ensaio: 22/10/04 | | Dosagem de cloro: 10 mg/L | | | | | |
| Data da coleta: 19/10/04 | | Dosagem de ácidos húmicos: 5 mg/L | | | | | |
| Obs.: Ensaio de jar teste referentes à fase de definição dos parâmetros ideais (dosagem de coagulante e pH) para cada concentração de carvão ativado em pó. | | | | | | | |
| CARACTERÍSTICAS INICIAIS DA ÁGUA BRUTA (POCO GINÁSIO - UNICAMP) | | | | | | | |
| Turbidez (uT) | Cor aparente (uC) | pH | Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L) | | Dureza (mg CaCO ₃ /L) | | |
| 0,06 | 22 | 8,07 | 82,3 | | 64,5 | | |
| Condutividade (µS/cm) | Temp. (°C) | Ferro total (mg/L) | Manganês total (mg/L) | | Bromo (mg/L) | | |
| 153,7 | 27,2 | 0,52 | 1,2 | | < 0,05 | | |
| PARÂMETROS DO ENSAIO | | | | | | | |
| Etapa | Rotação (rpm) | | G (s ⁻¹) | | T | | |
| Mistura rápida | 300 | | 585 | | 15 s | | |
| Floculação | 80 | | 80 | | 10 min | | |
| | 58 | | 50 | | 10 min | | |
| | 32 | | 20 | | 10 min | | |
| Sedimentação (Vs = 1cm/min) | 0 | | 0 | | 7 min | | |
| PARÂMETROS | | JARROS | | | | | |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| DOSAGEM DE PRODUTOS QUÍMICOS | | | | | | | |
| Sulfato de Alumínio | mL de solução | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| | mg/L | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| Carvão ativado em pó (CAP) | mL de solução | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 |
| | mg/L | 30,0 | 30,0 | 30,0 | 30,0 | 30,0 | 30,0 |
| RESULTADOS | | | | | | | |
| Após adição de CAP | Cor aparente (uC) | 239 | 222 | 222 | 238 | 246 | 232 |
| | Turbidez (uT) | 15,50 | 15,60 | 15,60 | 15,80 | 15,50 | 16,30 |
| pH ajustado | | 5,58 | 6,07 | 6,54 | 6,96 | 7,54 | 7,92 |
| pH de coagulação | | 5,53 | 6,02 | 6,51 | 6,88 | 7,25 | 7,54 |
| Filtrado | Cor aparente (uC) | 36 | 66 | 65 | 51 | 78 | 76 |
| | % remoção | 84,9% | 70,3% | 70,7% | 78,6% | 68,3% | 67,2% |
| | Turbidez (uT) | 2,67 | 3,27 | 3,26 | 3,77 | 4,5 | 3,89 |
| | % remoção | 82,8% | 79,0% | 79,1% | 76,1% | 71,0% | 76,1% |

Tabela AI-10: Ensaio de “jar test” n° 10.

| ESTUDO DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO | | | | | | | |
|---|-------------------|-----------------------------------|--|----------------------------------|--------|-------|-------|
| Ensaio n. 10 | | Amostra oxidada por 24 horas: | | | | | |
| Data do ensaio: 22/10/04 | | Dosagem de cloro: 10 mg/L | | | | | |
| Data da coleta: 19/10/04 | | Dosagem de ácidos húmicos: 5 mg/L | | | | | |
| Obs.: Ensaio de jar teste referentes à fase de definição dos parâmetros ideais (dosagem de coagulante e pH) para cada concentração de carvão ativado em pó. | | | | | | | |
| CARACTERÍSTICAS INICIAIS DA ÁGUA BRUTA (POCO GINÁSIO - UNICAMP) | | | | | | | |
| Turbidez (uT) | Cor aparente (uC) | pH | Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L) | Dureza (mg CaCO ₃ /L) | | | |
| 0,06 | 22 | 8,07 | 82,3 | 64,5 | | | |
| Condutividade (µS/cm) | Temp. (°C) | Ferro total (mg/L) | Manganês total (mg/L) | Bromo (mg/L) | | | |
| 153,7 | 27,2 | 0,52 | 1,2 | < 0,05 | | | |
| PARÂMETROS DO ENSAIO | | | | | | | |
| Etapa | Rotação (rpm) | | G (s ⁻¹) | | T | | |
| Mistura rápida | 300 | | 585 | | 15 s | | |
| Floculação | 80 | | 80 | | 10 min | | |
| | 58 | | 50 | | 10 min | | |
| | 32 | | 20 | | 10 min | | |
| Sedimentação (Vs = 1cm/min) | 0 | | 0 | | 7 min | | |
| PARÂMETROS | JARROS | | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| DOSAGEM DE PRODUTOS QUÍMICOS | | | | | | | |
| Sulfato de Alumínio | mL de solução | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 |
| | mg/L | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 |
| Carvão ativado em pó (CAP) | mL de solução | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 |
| | mg/L | 30,0 | 30,0 | 30,0 | 30,0 | 30,0 | 30,0 |
| RESULTADOS | | | | | | | |
| Após adição de CAP | Cor aparente (uC) | 237 | 233 | 234 | 233 | 220 | 223 |
| | Turbidez (uT) | 15,20 | 14,30 | 16,30 | 15,40 | 15,20 | 15,90 |
| pH ajustado | | 5,42 | 6,03 | 6,44 | 6,99 | 7,51 | 8,02 |
| pH de coagulação | | 5,23 | 5,90 | 6,32 | 6,72 | 6,96 | 7,56 |
| Filtrado | Cor aparente (uC) | 40 | 10 | 29 | 27 | 61 | 63 |
| | % remoção | 83,1% | 95,7% | 87,6% | 88,4% | 72,3% | 71,7% |
| | Turbidez (uT) | 1,85 | 0,46 | 0,69 | 1 | 2,74 | 4,2 |
| | % remoção | 87,8% | 96,8% | 95,8% | 93,5% | 82,0% | 73,6% |

Tabela AI-11: Ensaio de “jar test” nº 11.

| ESTUDO DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO | | | | | | | |
|---|-------------------|-----------------------------------|--|----------------------------------|--------|-------|-------|
| Ensaio n. 11 | | Amostra oxidada por 24 horas: | | | | | |
| Data do ensaio: 26/10/04 | | Dosagem de cloro: 10 mg/L | | | | | |
| Data da coleta: 25/10/04 | | Dosagem de ácidos húmicos: 5 mg/L | | | | | |
| Obs.: Ensaio de jar teste referentes à fase de definição dos parâmetros ideais (dosagem de coagulante e pH) para cada concentração de carvão ativado em pó. | | | | | | | |
| CARACTERÍSTICAS INICIAIS DA ÁGUA BRUTA (POCO GINÁSIO - UNICAMP) | | | | | | | |
| Turbidez (uT) | Cor aparente (uC) | pH | Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L) | Dureza (mg CaCO ₃ /L) | | | |
| 0,11 | 18 | 8,14 | 87,5 | 67,5 | | | |
| Condutividade (µS/cm) | Temp. (°C) | Ferro total (mg/L) | Manganês total (mg/L) | Bromo (mg/L) | | | |
| 158,4 | 24,4 | < 0,02 | 0,7 | < 0,05 | | | |
| PARÂMETROS DO ENSAIO | | | | | | | |
| Etapa | Rotação (rpm) | | G (s ⁻¹) | | T | | |
| Mistura rápida | 300 | | 585 | | 15 s | | |
| Floculação | 80 | | 80 | | 10 min | | |
| | 58 | | 50 | | 10 min | | |
| | 32 | | 20 | | 10 min | | |
| Sedimentação (Vs = 1cm/min) | 0 | | 0 | | 7 min | | |
| PARÂMETROS | JARROS | | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| DOSAGEM DE PRODUTOS QUÍMICOS | | | | | | | |
| Sulfato de Alumínio | mL de solução | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| | mg/L | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 |
| Carvão ativado em pó (CAP) | mL de solução | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 |
| | mg/L | 30,0 | 30,0 | 30,0 | 30,0 | 30,0 | 30,0 |
| RESULTADOS | | | | | | | |
| Após adição de CAP | Cor aparente (uC) | 245 | 264 | 397 | 323 | 221 | 239 |
| | Turbidez (uT) | 15,20 | 15,80 | 29,00 | 21,30 | 17,30 | 17,20 |
| pH ajustado | | 5,53 | 6,01 | 6,54 | 6,99 | 7,52 | 7,97 |
| pH de coagulação | | 5,03 | 5,74 | 6,28 | 6,55 | 6,79 | 6,94 |
| Filtrado | Cor aparente (uC) | 55 | 9 | 16 | 30 | 14 | 24 |
| | % remoção | 77,6% | 96,6% | 96,0% | 90,7% | 93,7% | 90,0% |
| | Turbidez (uT) | 4,08 | 0,26 | 0,29 | 0,33 | 0,27 | 0,35 |
| | % remoção | 73,2% | 98,4% | 99,0% | 98,5% | 98,4% | 98,0% |

Tabela AI-12: Ensaio de “jar test” n° 12.

| ESTUDO DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO | | | | | | | |
|---|-------------------|-----------------------------------|--|----------------------------------|-------|-------|-------|
| Ensaio n. 12 | | Amostra oxidada por 24 horas: | | | | | |
| Data do ensaio: 26/10/04 | | Dosagem de cloro: 10 mg/L | | | | | |
| Data da coleta: 25/10/04 | | Dosagem de ácidos húmicos: 5 mg/L | | | | | |
| Obs.: Ensaio de jar teste referentes à fase de definição dos parâmetros ideais (dosagem de coagulante e pH) para cada concentração de carvão ativado em pó. | | | | | | | |
| CARACTERÍSTICAS INICIAIS DA ÁGUA BRUTA (POCO GINÁSIO - UNICAMP) | | | | | | | |
| Turbidez (uT) | Cor aparente (uC) | pH | Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L) | Dureza (mg CaCO ₃ /L) | | | |
| 0,11 | 18 | 8,14 | 87,5 | 67,5 | | | |
| Condutividade (µS/cm) | Temp. (°C) | Ferro total (mg/L) | Manganês total (mg/L) | Bromo (mg/L) | | | |
| 158,4 | 24,4 | < 0,02 | 0,7 | < 0,05 | | | |
| PARÂMETROS DO ENSAIO | | | | | | | |
| Etapa | Rotação (rpm) | G (s ⁻¹) | T | | | | |
| Mistura rápida | 300 | 585 | 15 s | | | | |
| Floculação | 80 | 80 | 10 min | | | | |
| | 58 | 50 | 10 min | | | | |
| | 32 | 20 | 10 min | | | | |
| Sedimentação (Vs = 1cm/min) | 0 | 0 | 7 min | | | | |
| PARÂMETROS | JARROS | | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| DOSAGEM DE PRODUTOS QUÍMICOS | | | | | | | |
| Sulfato de Alumínio | mL de solução | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 |
| | mg/L | 40,0 | 40,0 | 40,0 | 40,0 | 40,0 | 40,0 |
| Carvão ativado em pó (CAP) | mL de solução | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 |
| | mg/L | 30,0 | 30,0 | 30,0 | 30,0 | 30,0 | 30,0 |
| RESULTADOS | | | | | | | |
| Após adição de CAP | Cor aparente (uC) | 269 | 237 | 256 | 251 | 296 | 241 |
| | Turbidez (uT) | 18,10 | 15,90 | 15,70 | 16,50 | 19,80 | 17,60 |
| pH ajustado | | 5,55 | 6,05 | 6,49 | 7,00 | 7,51 | 8,01 |
| pH de coagulação | | 4,65 | 5,50 | 6,02 | 6,32 | 6,51 | 6,70 |
| Filtrado | Cor aparente (uC) | 82 | 23 | 8 | 20 | 12 | 13 |
| | % remoção | 69,5% | 90,3% | 96,9% | 92,0% | 95,9% | 94,6% |
| | Turbidez (uT) | 4,81 | 0,6 | 0,19 | 0,65 | 0,24 | 0,2 |
| | % remoção | 73,4% | 96,2% | 98,8% | 96,1% | 98,8% | 98,9% |

Tabela AI-13: Ensaio de “jar test” nº 13.

| ESTUDO DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO | | | | | | | |
|---|-------------------|-----------------------------------|--|----------------------------------|--------|-------|-------|
| Ensaio n. 13 | | Amostra oxidada por 24 horas: | | | | | |
| Data do ensaio: 22/10/04 | | Dosagem de cloro: 10 mg/L | | | | | |
| Data da coleta: 19/10/04 | | Dosagem de ácidos húmicos: 5 mg/L | | | | | |
| Obs.: Ensaio de jar teste referentes à fase de definição dos parâmetros ideais (dosagem de coagulante e pH) para cada concentração de carvão ativado em pó. | | | | | | | |
| CARACTERÍSTICAS INICIAIS DA ÁGUA BRUTA (POCO GINÁSIO - UNICAMP) | | | | | | | |
| Turbidez (uT) | Cor aparente (uC) | pH | Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L) | Dureza (mg CaCO ₃ /L) | | | |
| 0,06 | 22 | 8,07 | 82,3 | 64,5 | | | |
| Condutividade (µS/cm) | Temp. (°C) | Ferro total (mg/L) | Manganês total (mg/L) | Bromo (mg/L) | | | |
| 153,7 | 27,2 | 0,52 | 1,2 | < 0,05 | | | |
| PARÂMETROS DO ENSAIO | | | | | | | |
| Etapa | Rotação (rpm) | | G (s ⁻¹) | | T | | |
| Mistura rápida | 300 | | 585 | | 15 s | | |
| Floculação | 80 | | 80 | | 10 min | | |
| | 58 | | 50 | | 10 min | | |
| | 32 | | 20 | | 10 min | | |
| Sedimentação (Vs = 1cm/min) | 0 | | 0 | | 7 min | | |
| PARÂMETROS | | JARROS | | | | | |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| DOSAGEM DE PRODUTOS QUÍMICOS | | | | | | | |
| Sulfato de Alumínio | mL de solução | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| | mg/L | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| Carvão ativado em pó (CAP) | mL de solução | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 |
| | mg/L | 50,0 | 50,0 | 50,0 | 50,0 | 50,0 | 50,0 |
| RESULTADOS | | | | | | | |
| Após adição de CAP | Cor aparente (uC) | 370 | 426 | 362 | 369 | 375 | 354 |
| | Turbidez (uT) | 23,90 | 31,60 | 24,10 | 23,70 | 25,40 | 24,60 |
| pH ajustado | | 5,47 | 6,04 | 6,50 | 7,04 | 7,48 | 7,95 |
| pH de coagulação | | 5,41 | 6,04 | 6,52 | 6,89 | 7,17 | 7,45 |
| Filtrado | Cor aparente (uC) | 105 | 47 | 23 | 68 | 58 | 55 |
| | % remoção | 71,6% | 89,0% | 93,6% | 81,6% | 84,5% | 84,5% |
| | Turbidez (uT) | 6,67 | 3,76 | 1,71 | 4,07 | 3,42 | 4,16 |
| | % remoção | 72,1% | 88,1% | 92,9% | 82,8% | 86,5% | 83,1% |

Tabela AI-14: Ensaio de “jar test” n° 14.

| ESTUDO DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO | | | | | | | |
|---|-------------------|-----------------------------------|--|----------------------------------|--------|-------|-------|
| Ensaio n. 14 | | Amostra oxidada por 24 horas: | | | | | |
| Data do ensaio: 26/10/04 | | Dosagem de cloro: 10 mg/L | | | | | |
| Data da coleta: 25/10/04 | | Dosagem de ácidos húmicos: 5 mg/L | | | | | |
| Obs.: Ensaio de jar teste referentes à fase de definição dos parâmetros ideais (dosagem de coagulante e pH) para cada concentração de carvão ativado em pó. | | | | | | | |
| CARACTERÍSTICAS INICIAIS DA ÁGUA BRUTA (POCO GINÁSIO - UNICAMP) | | | | | | | |
| Turbidez (uT) | Cor aparente (uC) | pH | Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L) | Dureza (mg CaCO ₃ /L) | | | |
| 0,11 | 18 | 8,14 | 87,5 | 67,5 | | | |
| Condutividade (µS/cm) | Temp. (°C) | Ferro total (mg/L) | Manganês total (mg/L) | Bromo (mg/L) | | | |
| 158,4 | 24,4 | < 0,02 | 0,7 | < 0,05 | | | |
| PARÂMETROS DO ENSAIO | | | | | | | |
| Etapa | Rotação (rpm) | | G (s ⁻¹) | | T | | |
| Mistura rápida | 300 | | 585 | | 15 s | | |
| Floculação | 80 | | 80 | | 10 min | | |
| | 58 | | 50 | | 10 min | | |
| | 32 | | 20 | | 10 min | | |
| Sedimentação (Vs = 1cm/min) | 0 | | 0 | | 7 min | | |
| PARÂMETROS | | JARROS | | | | | |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| DOSAGEM DE PRODUTOS QUÍMICOS | | | | | | | |
| Sulfato de Alumínio | mL de solução | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 |
| | mg/L | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 |
| Carvão ativado em pó (CAP) | mL de solução | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 |
| | mg/L | 50,0 | 50,0 | 50,0 | 50,0 | 50,0 | 50,0 |
| RESULTADOS | | | | | | | |
| Após adição de CAP | Cor aparente (uC) | 429 | 400 | 429 | 387 | 388 | 368 |
| | Turbidez (uT) | 30,90 | 31,70 | 31,90 | 28,00 | 27,90 | 26,80 |
| pH ajustado | | 5,51 | 6,02 | 6,51 | 7,00 | 7,48 | 7,97 |
| pH de coagulação | | 5,25 | 5,91 | 6,41 | 6,70 | 6,86 | 7,03 |
| Filtrado | Cor aparente (uC) | 81 | 21 | 12 | 15 | 26 | 32 |
| | % remoção | 81,1% | 94,8% | 97,2% | 96,1% | 93,3% | 91,3% |
| | Turbidez (uT) | 4,52 | 0,74 | 0,6 | 0,59 | 0,72 | 0,84 |
| | % remoção | 85,4% | 97,7% | 98,1% | 97,9% | 97,4% | 96,9% |

Tabela AI-15: Ensaio de “jar test” n° 15.

| ESTUDO DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO | | | | | | | |
|---|-------------------|-----------------------------------|--|----------------------------------|--------|-------|-------|
| Ensaio n. 15 | | Amostra oxidada por 24 horas: | | | | | |
| Data do ensaio: 26/10/04 | | Dosagem de cloro: 10 mg/L | | | | | |
| Data da coleta: 25/10/04 | | Dosagem de ácidos húmicos: 5 mg/L | | | | | |
| Obs.: Ensaio de jar teste referentes à fase de definição dos parâmetros ideais (dosagem de coagulante e pH) para cada concentração de carvão ativado em pó. | | | | | | | |
| CARACTERÍSTICAS INICIAIS DA ÁGUA BRUTA (POCO GINÁSIO - UNICAMP) | | | | | | | |
| Turbidez (uT) | Cor aparente (uC) | pH | Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L) | Dureza (mg CaCO ₃ /L) | | | |
| 0,11 | 18 | 8,14 | 87,5 | 67,5 | | | |
| Condutividade (µS/cm) | Temp. (°C) | Ferro total (mg/L) | Manganês total (mg/L) | Bromo (mg/L) | | | |
| 158,4 | 24,4 | < 0,02 | 0,7 | < 0,05 | | | |
| PARÂMETROS DO ENSAIO | | | | | | | |
| Etapa | Rotação (rpm) | | G (s ⁻¹) | | T | | |
| Mistura rápida | 300 | | 585 | | 15 s | | |
| Floculação | 80 | | 80 | | 10 min | | |
| | 58 | | 50 | | 10 min | | |
| | 32 | | 20 | | 10 min | | |
| Sedimentação (Vs = 1cm/min) | 0 | | 0 | | 7 min | | |
| PARÂMETROS | JARROS | | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| DOSAGEM DE PRODUTOS QUÍMICOS | | | | | | | |
| Sulfato de Alumínio | mL de solução | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| | mg/L | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 |
| Carvão ativado em pó (CAP) | mL de solução | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 |
| | mg/L | 50,0 | 50,0 | 50,0 | 50,0 | 50,0 | 50,0 |
| RESULTADOS | | | | | | | |
| Após adição de CAP | Cor aparente (uC) | 449 | 402 | 461 | 406 | 395 | 372 |
| | Turbidez (uT) | 28,80 | 28,20 | 34,80 | 26,20 | 27,30 | 26,80 |
| pH ajustado | | 5,52 | 6,01 | 6,52 | 7,01 | 7,52 | 8,00 |
| pH de coagulação | | 5,07 | 5,80 | 6,28 | 6,52 | 6,68 | 6,83 |
| Filtrado | Cor aparente (uC) | 61 | 14 | 16 | 16 | 23 | 24 |
| | % remoção | 86,4% | 96,5% | 96,5% | 96,1% | 94,2% | 93,5% |
| | Turbidez (uT) | 3,81 | 0,29 | 0,36 | 0,4 | 0,43 | 0,52 |
| | % remoção | 86,8% | 99,0% | 99,0% | 98,5% | 98,4% | 98,1% |

Tabela AI-16: Ensaio de “jar test” n° 16.

| ESTUDO DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO | | | | | | | |
|---|-------------------|-----------------------------------|--|----------------------------------|--------|-------|-------|
| Ensaio n. 16 | | Amostra oxidada por 24 horas: | | | | | |
| Data do ensaio: 26/10/04 | | Dosagem de cloro: 10 mg/L | | | | | |
| Data da coleta: 25/10/04 | | Dosagem de ácidos húmicos: 5 mg/L | | | | | |
| Obs.: Ensaio de jar teste referentes à fase de definição dos parâmetros ideais (dosagem de coagulante e pH) para cada concentração de carvão ativado em pó. | | | | | | | |
| CARACTERÍSTICAS INICIAIS DA ÁGUA BRUTA (POCO GINÁSIO - UNICAMP) | | | | | | | |
| Turbidez (uT) | Cor aparente (uC) | pH | Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L) | Dureza (mg CaCO ₃ /L) | | | |
| 0,11 | 18 | 8,14 | 87,5 | 67,5 | | | |
| Condutividade (µS/cm) | Temp. (°C) | Ferro total (mg/L) | Manganês total (mg/L) | Bromo (mg/L) | | | |
| 158,4 | 24,4 | < 0,02 | 0,7 | < 0,05 | | | |
| PARÂMETROS DO ENSAIO | | | | | | | |
| Etapa | Rotação (rpm) | | G (s ⁻¹) | | T | | |
| Mistura rápida | 300 | | 585 | | 15 s | | |
| Floculação | 80 | | 80 | | 10 min | | |
| | 58 | | 50 | | 10 min | | |
| | 32 | | 20 | | 10 min | | |
| Sedimentação (Vs = 1cm/min) | 0 | | 0 | | 7 min | | |
| PARÂMETROS | JARROS | | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| DOSAGEM DE PRODUTOS QUÍMICOS | | | | | | | |
| Sulfato de Alumínio | mL de solução | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 |
| | mg/L | 40,0 | 40,0 | 40,0 | 40,0 | 40,0 | 40,0 |
| Carvão ativado em pó (CAP) | mL de solução | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 |
| | mg/L | 50,0 | 50,0 | 50,0 | 50,0 | 50,0 | 50,0 |
| RESULTADOS | | | | | | | |
| Após adição de CAP | Cor aparente (uC) | 375 | 392 | 383 | 408 | 391 | 377 |
| | Turbidez (uT) | 26,70 | 26,80 | 25,90 | 28,70 | 27,20 | 26,80 |
| pH ajustado | | 5,52 | 6,00 | 6,53 | 7,03 | 7,53 | 8,03 |
| pH de coagulação | | 4,53 | 5,54 | 6,10 | 6,34 | 6,47 | 6,62 |
| Filtrado | Cor aparente (uC) | 58 | 19 | 18 | 10 | 33 | 18 |
| | % remoção | 84,5% | 95,2% | 95,3% | 97,5% | 91,6% | 95,2% |
| | Turbidez (uT) | 4,72 | 0,25 | 0,25 | 0,24 | 1,07 | 0,27 |
| | % remoção | 82,3% | 99,1% | 99,0% | 99,2% | 96,1% | 99,0% |

Tabela AI-17: Ensaio de “jar test” nº 17.

| ESTUDO DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO | | | | | | | |
|---|-------------------|-----------------------------------|--|----------------------------------|--------|-------|-------|
| Ensaio n. 17 | | Amostra oxidada por 24 horas: | | | | | |
| Data do ensaio: 26/10/04 | | Dosagem de cloro: 10 mg/L | | | | | |
| Data da coleta: 25/10/04 | | Dosagem de ácidos húmicos: 5 mg/L | | | | | |
| Obs.: Ensaio de jar teste referentes à fase de definição dos parâmetros ideais (dosagem de coagulante e pH) para cada concentração de carvão ativado em pó. | | | | | | | |
| CARACTERÍSTICAS INICIAIS DA ÁGUA BRUTA (POCO GINÁSIO - UNICAMP) | | | | | | | |
| Turbidez (uT) | Cor aparente (uC) | pH | Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L) | Dureza (mg CaCO ₃ /L) | | | |
| 0,11 | 18 | 8,14 | 87,5 | 67,5 | | | |
| Condutividade (mS/cm) | Temp. (°C) | Ferro total (mg/L) | Manganês total (mg/L) | Bromo (mg/L) | | | |
| 158,4 | 24,4 | < 0,02 | 0,7 | < 0,05 | | | |
| PARÂMETROS DO ENSAIO | | | | | | | |
| Etapa | Rotação (rpm) | | G (s ⁻¹) | | T | | |
| Mistura rápida | 300 | | 585 | | 15 s | | |
| Floculação | 80 | | 80 | | 10 min | | |
| | 58 | | 50 | | 10 min | | |
| | 32 | | 20 | | 10 min | | |
| Sedimentação (Vs = 1cm/min) | 0 | | 0 | | 7 min | | |
| PARÂMETROS | JARROS | | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| DOSAGEM DE PRODUTOS QUÍMICOS | | | | | | | |
| Sulfato de Alumínio | mL de solução | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 |
| | mg/L | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 |
| Carvão ativado em pó (CAP) | mL de solução | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 |
| | mg/L | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| RESULTADOS | | | | | | | |
| Após adição de CAP | Cor aparente (uC) | 718 | 545 | 565 | 677 | 571 | 636 |
| | Turbidez (uT) | 67,30 | 57,20 | 53,80 | 60,10 | 54,20 | 56,50 |
| pH ajustado | | 6,03 | 6,53 | 6,98 | 7,52 | 7,99 | 8,53 |
| pH de coagulação | | 6,18 | 6,50 | 6,68 | 6,89 | 7,09 | 7,45 |
| Filtrado | Cor aparente (uC) | 19 | 22 | 43 | 17 | 30 | 48 |
| | % remoção | 97,4% | 96,0% | 92,4% | 97,5% | 94,7% | 92,5% |
| | Turbidez (uT) | 0,69 | 1,1 | 1,49 | 0,79 | 0,83 | 2,1 |
| | % remoção | 99,0% | 98,1% | 97,2% | 98,7% | 98,5% | 96,3% |

Tabela AI-18: Ensaio de “jar test” nº 18.

| ESTUDO DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO | | | | | | | |
|---|-------------------|-----------------------------------|--|----------------------------------|--------|-------|-------|
| Ensaio n. 18 | | Amostra oxidada por 24 horas: | | | | | |
| Data do ensaio: 27/10/04 | | Dosagem de cloro: 10 mg/L | | | | | |
| Data da coleta: 25/10/04 | | Dosagem de ácidos húmicos: 5 mg/L | | | | | |
| Obs.: Ensaio de jar teste referentes à fase de definição dos parâmetros ideais (dosagem de coagulante e pH) para cada concentração de carvão ativado em pó. | | | | | | | |
| CARACTERÍSTICAS INICIAIS DA ÁGUA BRUTA (POCO GINÁSIO - UNICAMP) | | | | | | | |
| Turbidez (uT) | Cor aparente (uC) | pH | Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L) | Dureza (mg CaCO ₃ /L) | | | |
| 0,11 | 18 | 8,14 | 87,5 | 67,5 | | | |
| Condutividade (µS/cm) | Temp. (°C) | Ferro total (mg/L) | Manganês total (mg/L) | Bromo (mg/L) | | | |
| 158,4 | 24,4 | < 0,02 | 0,7 | < 0,05 | | | |
| PARÂMETROS DO ENSAIO | | | | | | | |
| Etapa | Rotação (rpm) | | G (s ⁻¹) | | T | | |
| Mistura rápida | 300 | | 585 | | 15 s | | |
| Floculação | 80 | | 80 | | 10 min | | |
| | 58 | | 50 | | 10 min | | |
| | 32 | | 20 | | 10 min | | |
| Sedimentação (Vs = 1cm/min) | 0 | | 0 | | 7 min | | |
| PARÂMETROS | JARROS | | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| DOSAGEM DE PRODUTOS QUÍMICOS | | | | | | | |
| Sulfato de Alumínio | mL de solução | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| | mg/L | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 |
| Carvão ativado em pó (CAP) | mL de solução | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 |
| | mg/L | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| RESULTADOS | | | | | | | |
| Após adição de CAP | Cor aparente (uC) | 659 | 482 | 677 | 630 | 614 | 624 |
| | Turbidez (uT) | 55,20 | 43,30 | 64,70 | 59,10 | 57,10 | 52,60 |
| pH ajustado | | 6,03 | 6,53 | 7,00 | 7,49 | 7,99 | 8,46 |
| pH de coagulação | | 5,82 | 6,29 | 6,59 | 6,77 | 6,91 | 7,07 |
| Filtrado | Cor aparente (uC) | 25 | 28 | 10 | 30 | 35 | 28 |
| | % remoção | 96,2% | 94,2% | 98,5% | 95,2% | 94,3% | 95,5% |
| | Turbidez (uT) | 0,3 | 0,45 | 0,56 | 0,51 | 0,83 | 0,85 |
| | % remoção | 99,5% | 99,0% | 99,1% | 99,1% | 98,5% | 98,4% |

Tabela AI-19: Ensaio de “jar test” n° 19.

| ESTUDO DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO | | | | | | | |
|---|-------------------|-----------------------------------|--|----------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| Ensaio n. 19 | | Amostra oxidada por 24 horas: | | | | | |
| Data do ensaio: 27/10/04 | | Dosagem de cloro: 10 mg/L | | | | | |
| Data da coleta: 25/10/04 | | Dosagem de ácidos húmicos: 5 mg/L | | | | | |
| Obs.: Ensaio de jar teste referentes à fase de definição dos parâmetros ideais (dosagem de coagulante e pH) para cada concentração de carvão ativado em pó. | | | | | | | |
| CARACTERÍSTICAS INICIAIS DA ÁGUA BRUTA (POCO GINÁSIO - UNICAMP) | | | | | | | |
| Turbidez (uT) | Cor aparente (uC) | pH | Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L) | Dureza (mg CaCO ₃ /L) | | | |
| 0,11 | 18 | 8,14 | 87,5 | 67,5 | | | |
| Condutividade (µS/cm) | Temp. (°C) | Ferro total (mg/L) | Manganês total (mg/L) | Bromo (mg/L) | | | |
| 158,4 | 24,4 | < 0,02 | 0,7 | < 0,05 | | | |
| PARÂMETROS DO ENSAIO | | | | | | | |
| Etapa | Rotação (rpm) | | G (s ⁻¹) | | T | | |
| Mistura rápida | 300 | | 585 | | 15 s | | |
| Floculação | 80 | | 80 | | 10 min | | |
| | 58 | | 50 | | 10 min | | |
| | 32 | | 20 | | 10 min | | |
| Sedimentação (Vs = 1cm/min) | 0 | | 0 | | 7 min | | |
| PARÂMETROS | JARROS | | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| DOSAGEM DE PRODUTOS QUÍMICOS | | | | | | | |
| Sulfato de Alumínio | mL de solução | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 |
| | mg/L | 40,0 | 40,0 | 40,0 | 40,0 | 40,0 | 40,0 |
| Carvão ativado em pó (CAP) | mL de solução | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 |
| | mg/L | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| RESULTADOS | | | | | | | |
| Após adição de CAP | Cor aparente (uC) | 671 | 600 | 582 | 577 | 647 | 577 |
| | Turbidez (uT) | 68,70 | 51,40 | 50,20 | 52,80 | 57,10 | 52,60 |
| pH ajustado | | 5,99 | 6,54 | 7,03 | 7,52 | 8,01 | 8,56 |
| pH de coagulação | | 5,48 | 6,05 | 6,35 | 6,47 | 6,59 | 6,86 |
| Filtrado | Cor aparente (uC) | 9 | 25 | 17 | 21 | 22 | 40 |
| | % remoção | 98,7% | 95,8% | 97,1% | 96,4% | 96,6% | 93,1% |
| | Turbidez (uT) | 0,33 | 0,33 | 0,39 | 0,36 | 0,41 | 0,69 |
| | % remoção | 99,5% | 99,4% | 99,2% | 99,3% | 99,3% | 98,7% |

Tabela AI-20: Ensaio de “jar test” n° 20.

| ESTUDO DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO | | | | | | | |
|---|-------------------|-----------------------------------|--|--------------|----------------------------------|--------------|--------------|
| Ensaio n. 20 | | Amostra oxidada por 24 horas: | | | | | |
| Data do ensaio: 28/10/04 | | Dosagem de cloro: 10 mg/L | | | | | |
| Data da coleta: 27/10/04 | | Dosagem de ácidos húmicos: 5 mg/L | | | | | |
| Obs.: Ensaio de jar teste referentes à fase de definição dos parâmetros ideais (dosagem de coagulante e pH) para cada concentração de carvão ativado em pó. | | | | | | | |
| CARACTERÍSTICAS INICIAIS DA ÁGUA BRUTA (POCO GINÁSIO - UNICAMP) | | | | | | | |
| Turbidez (uT) | Cor aparente (uC) | pH | Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L) | | Dureza (mg CaCO ₃ /L) | | |
| 0,2 | 30 | 8,11 | 84,0 | | 65 | | |
| Condutividade (µS/cm) | Temp. (°C) | Ferro total (mg/L) | Manganês total (mg/L) | | Bromo (mg/L) | | |
| 163,9 | 24,5 | < 0,02 | 0,3 | | < 0,05 | | |
| PARÂMETROS DO ENSAIO | | | | | | | |
| Etapa | Rotação (rpm) | | G (s ⁻¹) | | T | | |
| Mistura rápida | 300 | | 585 | | 15 s | | |
| Floculação | 80 | | 80 | | 10 min | | |
| | 58 | | 50 | | 10 min | | |
| | 32 | | 20 | | 10 min | | |
| Sedimentação (Vs = 1cm/min) | 0 | | 0 | | 7 min | | |
| PARÂMETROS | JARROS | | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| DOSAGEM DE PRODUTOS QUÍMICOS | | | | | | | |
| Sulfato de Alumínio | mL de solução | 12,0 | 12,0 | 12,0 | 12,0 | 12,0 | 12,0 |
| | mg/L | 60,0 | 60,0 | 60,0 | 60,0 | 60,0 | 60,0 |
| Carvão ativado em pó (CAP) | mL de solução | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 |
| | mg/L | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| RESULTADOS | | | | | | | |
| Após adição de CAP | Cor aparente (uC) | 706 | 748 | 910 | 783 | 754 | 1202 |
| | Turbidez (uT) | 66,1 | 74,50 | 89,80 | 72,40 | 79,60 | 120,10 |
| pH ajustado | | 6,01 | 6,53 | 6,96 | 7,55 | 8,05 | 8,51 |
| pH de coagulação | | 5,05 | 5,93 | 6,27 | 6,49 | 6,58 | 6,66 |
| Filtrado | Cor aparente (uC) | 49 | 25 | 28 | 25 | 25 | 20 |
| | % remoção | 93,1% | 96,7% | 96,9% | 96,8% | 96,7% | 98,3% |
| | Turbidez (uT) | 1,59 | 0,45 | 0,4 | 0,45 | 0,95 | 0,46 |
| | % remoção | 97,6% | 99,4% | 99,6% | 99,4% | 98,8% | 99,6% |

Tabela AI-21: Ensaio de “jar test” nº 21.

| ESTUDO DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO | | | | | | | |
|---|-------------------|-----------------------------------|--|----------------------------------|--------|-------|-------|
| Ensaio n. 21 | | Amostra oxidada por 24 horas: | | | | | |
| Data do ensaio: 12/11/04 | | Dosagem de cloro: 10 mg/L | | | | | |
| Data da coleta: 11/11/04 | | Dosagem de ácidos húmicos: 5 mg/L | | | | | |
| Obs.: Ensaio de jar teste referentes à fase de definição dos parâmetros ideais (dosagem de coagulante e pH) para cada concentração de carvão ativado em pó. | | | | | | | |
| CARACTERÍSTICAS INICIAIS DA ÁGUA BRUTA (POCO GINÁSIO - UNICAMP) | | | | | | | |
| Turbidez (uT) | Cor aparente (uC) | pH | Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L) | Dureza (mg CaCO ₃ /L) | | | |
| 0,11 | 11 | 8,14 | 111,9 | 67,17 | | | |
| Condutividade (µS/cm) | Temp. (°C) | Ferro total (mg/L) | Manganês total (mg/L) | Bromo (mg/L) | | | |
| 160 | 25,4 | < 0,02 | 0,3 | < 0,05 | | | |
| PARÂMETROS DO ENSAIO | | | | | | | |
| Etapa | Rotação (rpm) | | G (s ⁻¹) | | T | | |
| Mistura rápida | 300 | | 585 | | 15 s | | |
| Floculação | 80 | | 80 | | 10 min | | |
| | 58 | | 50 | | 10 min | | |
| | 32 | | 20 | | 10 min | | |
| Sedimentação (Vs = 1cm/min) | 0 | | 0 | | 7 min | | |
| PARÂMETROS | JARROS | | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| DOSAGEM DE PRODUTOS QUÍMICOS | | | | | | | |
| Sulfato de Alumínio | mL de solução | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 |
| | mg/L | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 |
| Carvão ativado em pó (CAP) | mL de solução | 30,0 | 30,0 | 30,0 | 30,0 | 30,0 | 30,0 |
| | mg/L | 150,0 | 150,0 | 150,0 | 150,0 | 150,0 | 150,0 |
| RESULTADOS | | | | | | | |
| Após adição de CAP | Cor aparente (uC) | 1206 | 1147 | 1235 | 1160 | 1280 | 1185 |
| | Turbidez (uT) | 92,00 | 94,70 | 91,70 | 91,60 | 95,60 | 95,60 |
| pH ajustado | | 6,04 | 6,47 | 7,00 | 7,51 | 8,02 | 8,51 |
| pH de coagulação | | 6,12 | 6,47 | 6,84 | 7,17 | 7,33 | 7,55 |
| Filtrado | Cor aparente (uC) | 19 | 18 | 14 | 17 | 16 | 13 |
| | % remoção | 98,4% | 98,4% | 98,9% | 98,5% | 98,8% | 98,9% |
| | Turbidez (uT) | 1,74 | 1,63 | 1,21 | 1,39 | 1,73 | 1,59 |
| | % remoção | 98,1% | 98,3% | 98,7% | 98,5% | 98,2% | 98,3% |

Tabela AI-22: Ensaio de “jar test” nº 22.

| ESTUDO DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO | | | | | | | |
|---|-------------------|-----------------------------------|--|----------------------------------|--------|-------|-------|
| Ensaio n. 22 | | Amostra oxidada por 24 horas: | | | | | |
| Data do ensaio: 12/11/04 | | Dosagem de cloro: 10 mg/L | | | | | |
| Data da coleta: 11/11/04 | | Dosagem de ácidos húmicos: 5 mg/L | | | | | |
| Obs.: Ensaio de jar teste referentes à fase de definição dos parâmetros ideais (dosagem de coagulante e pH) para cada concentração de carvão ativado em pó. | | | | | | | |
| CARACTERÍSTICAS INICIAIS DA ÁGUA BRUTA (POCO GINÁSIO - UNICAMP) | | | | | | | |
| Turbidez (uT) | Cor aparente (uC) | pH | Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L) | Dureza (mg CaCO ₃ /L) | | | |
| 0,11 | 11 | 8,14 | 111,9 | 67,17 | | | |
| Condutividade (µS/cm) | Temp. (°C) | Ferro total (mg/L) | Manganês total (mg/L) | Bromo (mg/L) | | | |
| 160 | 25,4 | < 0,02 | 0,3 | < 0,05 | | | |
| PARÂMETROS DO ENSAIO | | | | | | | |
| Etapa | Rotação (rpm) | | G (s ⁻¹) | | T | | |
| Mistura rápida | 300 | | 585 | | 15 s | | |
| Floculação | 80 | | 80 | | 10 min | | |
| | 58 | | 50 | | 10 min | | |
| | 32 | | 20 | | 10 min | | |
| Sedimentação (Vs = 1cm/min) | 0 | | 0 | | 7 min | | |
| PARÂMETROS | | JARROS | | | | | |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| DOSAGEM DE PRODUTOS QUÍMICOS | | | | | | | |
| Sulfato de Alumínio | mL de solução | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| | mg/L | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 |
| Carvão ativado em pó (CAP) | mL de solução | 30,0 | 30,0 | 30,0 | 30,0 | 30,0 | 30,0 |
| | mg/L | 150,0 | 150,0 | 150,0 | 150,0 | 150,0 | 150,0 |
| RESULTADOS | | | | | | | |
| Após adição de CAP | Cor aparente (uC) | 1180 | 1035 | 965 | 1185 | 915 | 1150 |
| | Turbidez (uT) | 89,40 | 88,10 | 85,30 | 84,50 | 85,10 | 93,50 |
| pH ajustado | | 5,97 | 6,51 | 7,02 | 7,54 | 8,02 | 8,52 |
| pH de coagulação | | 5,74 | 6,30 | 6,61 | 6,91 | 7,14 | 7,33 |
| Filtrado | Cor aparente (uC) | 21 | 7 | 29 | 30 | 33 | 26 |
| | % remoção | 98,2% | 99,3% | 97,0% | 97,5% | 96,4% | 97,7% |
| | Turbidez (uT) | 0,24 | 0,31 | 0,5 | 0,52 | 0,67 | 0,64 |
| | % remoção | 99,7% | 99,6% | 99,4% | 99,4% | 99,2% | 99,3% |

Tabela AI-23: Ensaio de “jar test” n° 23.

| ESTUDO DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO | | | | | | | |
|---|-------------------|-----------------------------------|--|----------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| Ensaio n. 23 | | Amostra oxidada por 24 horas: | | | | | |
| Data do ensaio: 12/11/04 | | Dosagem de cloro: 10 mg/L | | | | | |
| Data da coleta: 11/11/04 | | Dosagem de ácidos húmicos: 5 mg/L | | | | | |
| Obs.: Ensaio de jar teste referentes à fase de definição dos parâmetros ideais (dosagem de coagulante e pH) para cada concentração de carvão ativado em pó. | | | | | | | |
| CARACTERÍSTICAS INICIAIS DA ÁGUA BRUTA (POCO GINÁSIO - UNICAMP) | | | | | | | |
| Turbidez (uT) | Cor aparente (uC) | pH | Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L) | Dureza (mg CaCO ₃ /L) | | | |
| 0,11 | 11 | 8,14 | 111,9 | 67,17 | | | |
| Conductividade (µS/cm) | Temp. (°C) | Ferro total (mg/L) | Manganês total (mg/L) | Bromo (mg/L) | | | |
| 160 | 25,4 | < 0,02 | 0,3 | < 0,05 | | | |
| PARÂMETROS DO ENSAIO | | | | | | | |
| Etapa | Rotação (rpm) | | G (s ⁻¹) | | T | | |
| Mistura rápida | 300 | | 585 | | 15 s | | |
| Floculação | 80 | | 80 | | 10 min | | |
| | 58 | | 50 | | 10 min | | |
| | 32 | | 20 | | 10 min | | |
| Sedimentação (Vs = 1cm/min) | 0 | | 0 | | 7 min | | |
| PARÂMETROS | JARROS | | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| DOSAGEM DE PRODUTOS QUÍMICOS | | | | | | | |
| Sulfato de Alumínio | mL de solução | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 |
| | mg/L | 40,0 | 40,0 | 40,0 | 40,0 | 40,0 | 40,0 |
| Carvão ativado em pó (CAP) | mL de solução | 30,0 | 30,0 | 30,0 | 30,0 | 30,0 | 30,0 |
| | mg/L | 150,0 | 150,0 | 150,0 | 150,0 | 150,0 | 150,0 |
| RESULTADOS | | | | | | | |
| Após adição de CAP | Cor aparente (uC) | 1225 | 1385 | 1455 | 1317 | 1375 | 1357 |
| | Turbidez (uT) | 87,60 | 87,70 | 88,20 | 91,40 | 99,00 | 91,40 |
| pH ajustado | | 5,96 | 6,53 | 6,97 | 7,52 | 8,04 | 8,53 |
| pH de coagulação | | 5,75 | 6,25 | 6,45 | 6,74 | 6,86 | 7,03 |
| Filtrado | Cor aparente (uC) | 25 | 8 | 5 | 8 | 7 | 11 |
| | % remoção | 98,0% | 99,4% | 99,7% | 99,4% | 99,5% | 99,2% |
| | Turbidez (uT) | 0,23 | 0,36 | 0,33 | 0,46 | 0,32 | 0,82 |
| | % remoção | 99,7% | 99,6% | 99,6% | 99,5% | 99,7% | 99,1% |

Tabela AI-24: Ensaio de “jar test” n° 24.

| ESTUDO DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO | | | | | | | |
|---|-------------------|-----------------------------------|--|----------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| Ensaio n. 24 | | Amostra oxidada por 24 horas: | | | | | |
| Data do ensaio: 12/11/04 | | Dosagem de cloro: 10 mg/L | | | | | |
| Data da coleta: 11/11/04 | | Dosagem de ácidos húmicos: 5 mg/L | | | | | |
| Obs.: Ensaio de jar teste referentes à fase de definição dos parâmetros ideais (dosagem de coagulante e pH) para cada concentração de carvão ativado em pó. | | | | | | | |
| CARACTERÍSTICAS INICIAIS DA ÁGUA BRUTA (POCO GINÁSIO - UNICAMP) | | | | | | | |
| Turbidez (uT) | Cor aparente (uC) | pH | Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L) | Dureza (mg CaCO ₃ /L) | | | |
| 0,11 | 11 | 8,14 | 111,9 | 67,17 | | | |
| Condutividade (µS/cm) | Temp. (°C) | Ferro total (mg/L) | Manganês total (mg/L) | Bromo (mg/L) | | | |
| 160 | 25,4 | < 0,02 | 0,3 | < 0,05 | | | |
| PARÂMETROS DO ENSAIO | | | | | | | |
| Etapa | Rotação (rpm) | | G (s ⁻¹) | | T | | |
| Mistura rápida | 300 | | 585 | | 15 s | | |
| Floculação | 80 | | 80 | | 10 min | | |
| | 58 | | 50 | | 10 min | | |
| | 32 | | 20 | | 10 min | | |
| Sedimentação (Vs = 1cm/min) | 0 | | 0 | | 7 min | | |
| PARÂMETROS | JARROS | | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| DOSAGEM DE PRODUTOS QUÍMICOS | | | | | | | |
| Sulfato de Alumínio | mL de solução | 12,0 | 12,0 | 12,0 | 12,0 | 12,0 | 12,0 |
| | mg/L | 60,0 | 60,0 | 60,0 | 60,0 | 60,0 | 60,0 |
| Carvão ativado em pó (CAP) | mL de solução | 30,0 | 30,0 | 30,0 | 30,0 | 30,0 | 30,0 |
| | mg/L | 150,0 | 150,0 | 150,0 | 150,0 | 150,0 | 150,0 |
| RESULTADOS | | | | | | | |
| Após adição de CAP | Cor aparente (uC) | 1113 | 1093 | 1145 | 1025 | 1095 | 1213 |
| | Turbidez (uT) | 90,30 | 87,40 | 92,30 | 93,10 | 92,10 | 94,40 |
| pH ajustado | | 5,97 | 6,51 | 7,01 | 7,48 | 8,03 | 8,53 |
| pH de coagulação | | 5,29 | 5,95 | 6,30 | 6,48 | 6,61 | 6,73 |
| Filtrado | Cor aparente (uC) | 2 | 5 | 8 | 1 | 7 | 6 |
| | % remoção | 99,8% | 99,5% | 99,3% | 99,9% | 99,4% | 99,5% |
| | Turbidez (uT) | 0,26 | 0,27 | 0,88 | 0,23 | 0,56 | 0,29 |
| | % remoção | 99,7% | 99,7% | 99,0% | 99,8% | 99,4% | 99,7% |

Tabela AI-25: Ensaio de “jar test” n° 25.

| ESTUDO DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO | | | | | | | |
|---|-------------------|-----------------------------------|--|----------------------------------|--------|--------|--------|
| Ensaio n. 25 | | Amostra oxidada por 24 horas: | | | | | |
| Data do ensaio: 12/11/04 | | Dosagem de cloro: 10 mg/L | | | | | |
| Data da coleta: 11/11/04 | | Dosagem de ácidos húmicos: 5 mg/L | | | | | |
| Obs.: Ensaio de jar teste referentes à fase de definição dos parâmetros ideais (dosagem de coagulante e pH) para cada concentração de carvão ativado em pó. | | | | | | | |
| CARACTERÍSTICAS INICIAIS DA ÁGUA BRUTA (POCO GINÁSIO - UNICAMP) | | | | | | | |
| Turbidez (uT) | Cor aparente (uC) | pH | Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L) | Dureza (mg CaCO ₃ /L) | | | |
| 0,11 | 11 | 8,14 | 111,9 | 67,17 | | | |
| Conductividade (µS/cm) | Temp. (°C) | Ferro total (mg/L) | Manganês total (mg/L) | Bromo (mg/L) | | | |
| 160 | 25,4 | < 0,02 | 0,3 | < 0,05 | | | |
| PARÂMETROS DO ENSAIO | | | | | | | |
| Etapa | Rotação (rpm) | G (s ⁻¹) | T | | | | |
| Mistura rápida | 300 | 585 | 15 s | | | | |
| Floculação | 80 | 80 | 10 min | | | | |
| | 58 | 50 | 10 min | | | | |
| | 32 | 20 | 10 min | | | | |
| Sedimentação (Vs = 1cm/min) | 0 | 0 | 7 min | | | | |
| PARÂMETROS | JARROS | | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| DOSAGEM DE PRODUTOS QUÍMICOS | | | | | | | |
| Sulfato de Alumínio | mL de solução | 5,0 | 5,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 |
| | mg/L | 25,0 | 25,0 | 40,0 | 40,0 | 40,0 | 40,0 |
| Carvão ativado em pó (CAP) | mL de solução | 10,0 | 10,0 | 20,0 | 20,0 | 30,0 | 30,0 |
| | mg/L | 50,0 | 50,0 | 100,0 | 100,0 | 150,0 | 150,0 |
| RESULTADOS | | | | | | | |
| Após adição de CAP | Cor aparente (uC) | 430 | 630 | 1225 | 1325 | 1290 | 1553 |
| | Turbidez (uT) | 43,60 | 122,00 | 172,00 | 258,50 | 184,50 | 280,30 |
| pH ajustado | | 8,99 | 9,98 | 9,98 | 10,98 | 10,02 | 11,02 |
| pH de coagulação | | 7,88 | 9,67 | 9,46 | 10,70 | 9,53 | 10,75 |
| Filtrado | Cor aparente (uC) | 35 | 25 | 35 | 15 | 17 | 15 |
| | % remoção | 91,9% | 96,0% | 97,1% | 98,9% | 98,7% | 99,0% |
| | Turbidez (uT) | 1,51 | 1,69 | 1,8 | 0,41 | 1,62 | 0,43 |
| | % remoção | 96,5% | 98,6% | 99,0% | 99,8% | 99,1% | 99,8% |

Tabela AI-26: Ensaio de “jar test” n° 26.

| ESTUDO DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO | | | | | | | |
|---|-------------------|-----------------------------------|--|----------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| Ensaio n. 26 | | Amostra oxidada por 24 horas: | | | | | |
| Data do ensaio: 12/11/04 | | Dosagem de cloro: 10 mg/L | | | | | |
| Data da coleta: 11/11/04 | | Dosagem de ácidos húmicos: 5 mg/L | | | | | |
| Obs.: Ensaio de jar teste referentes à fase de definição dos parâmetros ideais (dosagem de coagulante e pH) para cada concentração de carvão ativado em pó. | | | | | | | |
| CARACTERÍSTICAS INICIAIS DA ÁGUA BRUTA (POCO GINÁSIO - UNICAMP) | | | | | | | |
| Turbidez (uT) | Cor aparente (uC) | pH | Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L) | Dureza (mg CaCO ₃ /L) | | | |
| 0,11 | 11 | 8,14 | 111,9 | 67,17 | | | |
| Condutividade (µS/cm) | Temp. (°C) | Ferro total (mg/L) | Manganês total (mg/L) | Bromo (mg/L) | | | |
| 160 | 25,4 | < 0,02 | 0,3 | < 0,05 | | | |
| PARÂMETROS DO ENSAIO | | | | | | | |
| Etapa | Rotação (rpm) | G (s ⁻¹) | T | | | | |
| Mistura rápida | 300 | 585 | 15 s | | | | |
| Floculação | 80 | 80 | 10 min | | | | |
| | 58 | 50 | 10 min | | | | |
| | 32 | 20 | 10 min | | | | |
| Sedimentação (Vs = 1cm/min) | 0 | 0 | 7 min | | | | |
| PARÂMETROS | JARROS | | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| DOSAGEM DE PRODUTOS QUÍMICOS | | | | | | | |
| Sulfato de Alumínio | mL de solução | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 12,0 | 12,0 | 12,0 |
| | mg/L | 40,0 | 40,0 | 40,0 | 60,0 | 60,0 | 60,0 |
| Carvão ativado em pó (CAP) | mL de solução | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 20,0 | 20,0 | 30,0 |
| | mg/L | 50,0 | 50,0 | 50,0 | 100,0 | 100,0 | 150,0 |
| RESULTADOS | | | | | | | |
| Após adição de CAP | Cor aparente (uC) | 460 | 773 | 637 | 945 | 920 | 1250 |
| | Turbidez (uT) | 58,70 | 168,30 | 132,50 | 88,90 | 146,00 | 102,20 |
| pH ajustado | | 9,02 | 9,49 | 9,98 | 8,99 | 10,00 | 9,03 |
| pH de coagulação | | 7,47 | 8,19 | 9,37 | 7,25 | 9,18 | 7,34 |
| Filtrado | Cor aparente (uC) | 20 | 26 | 31 | 36 | 29 | 28 |
| | % remoção | 95,7% | 96,6% | 95,1% | 96,2% | 96,8% | 97,8% |
| | Turbidez (uT) | 0,85 | 1,8 | 1,83 | 0,6 | 1,87 | 0,75 |
| | % remoção | 98,6% | 98,9% | 98,6% | 99,3% | 98,7% | 99,3% |

Tabela AI-27: Ensaio de “jar test” nº 27.

| ESTUDO INICIAL - BRANCO | | | | | | | |
|---|-------------------|-----------------------------------|--|----------------------------------|-------|-------|-------|
| Ensaio n. 27 | | Amostra oxidada por 24 horas: | | | | | |
| Data do ensaio: 27/10/04 | | Dosagem de cloro: 10 mg/L | | | | | |
| Data da coleta: 25/10/04 | | Dosagem de ácidos húmicos: 5 mg/L | | | | | |
| <p>Obs.: Ensaio de jar teste referentes à fase de definição dos parâmetros ideais (dosagem de coagulante e pH) para cada concentração de carvão ativado em pó.</p> | | | | | | | |
| CARACTERÍSTICAS INICIAIS DA ÁGUA BRUTA (POÇO GINÁSIO - UNICAMP) | | | | | | | |
| Turbidez (uT) | Cor aparente (uC) | pH | Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L) | Dureza (mg CaCO ₃ /L) | | | |
| 0,11 | 18 | 8,14 | 87,5 | 67,5 | | | |
| Condutividade (µS/cm) | Temp. (°C) | Ferro total (mg/L) | Manganês total (mg/L) | Bromo (mg/L) | | | |
| 158,4 | 24,4 | <0,02 | 0,7 | <0,05 | | | |
| PARÂMETROS DO ENSAIO | | | | | | | |
| Etapa | Rotação (rpm) | | G (s ⁻¹) | | | T | |
| Mistura rápida | --- | | --- | | | --- | |
| Floculação | --- | | --- | | | --- | |
| | --- | | --- | | | --- | |
| | --- | | --- | | | --- | |
| Sedimentação (Vs = 1cm/min) | --- | | --- | | | --- | |
| PARÂMETROS | JARROS | | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| DOSAGEM DE PRODUTOS QUÍMICOS | | | | | | | |
| Sulfato de Alumínio | mL de solução | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| | mg/L | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Carvão ativado em pó (CAP) | mL de solução | 2,0 | 4,0 | 6,0 | 10,0 | 20,0 | 30,0 |
| | mg/L | 10,0 | 20,0 | 30,0 | 50,0 | 100,0 | 150,0 |
| RESULTADOS | | | | | | | |
| Água oxidada | Cor aparente (uC) | 44 | 44 | 44 | 44 | 44 | 44 |
| | Turbidez (uT) | 1,39 | 1,39 | 1,39 | 1,39 | 1,39 | 1,39 |
| Água Bruta + CAP | Cor aparente (uC) | 117 | 194 | 257 | 350 | 617 | 1243 |
| | Turbidez (uT) | 5,77 | 12,20 | 16,70 | 24,10 | 51,10 | 72,60 |
| pH pré adição de CAP | | 7,98 | 7,98 | 7,98 | 7,98 | 7,98 | 7,98 |
| pH pós adição de CAP | | 7,94 | 7,94 | 7,88 | 7,83 | 7,70 | 7,67 |
| Filtrado | Cor aparente (uC) | 67 | 93 | 107 | 97 | 128 | 153 |
| | % remoção | 42,7% | 52,1% | 58,4% | 72,3% | 79,3% | 87,7% |
| | Turbidez (uT) | 2,7 | 4,18 | 5,35 | 5,1 | 7,35 | 10 |
| | % remoção | 53,2% | 65,7% | 68,0% | 78,8% | 85,6% | 86,2% |

**Anexo II: Ensaio de “jar test” para remoção de trihalometanos (segunda fase)
– 28 e 29.**

Tabela AII-28: Ensaio de “jar test” n° 28.

| TRATAMENTO PARA REMOÇÃO DE TRIHALOMETANOS | | | | | | | |
|---|-------------------------|-----------------------------------|--|----------------------------------|--------|-------|-------|
| Ensaio n. 28 | | Amostra oxidada por 24 horas: | | | | | |
| Data do ensaio: 25/11/04 | | Dosagem de cloro: 10 mg/L | | | | | |
| Data da coleta: 22/11/04 | | Dosagem de ácidos húmicos: 5 mg/L | | | | | |
| Tempo de contato entre a amostra e o carvão ativado em pó: 60 minutos - $G=80\text{ s}^{-1}$, 80 rpm | | | | | | | |
| Obs.: Ensaio de jar teste referentes à fase de tratamento para remoção de trihalometanos (THM) formados durante o processo de oxidação. | | | | | | | |
| CARACTERÍSTICAS INICIAIS DA ÁGUA BRUTA (POCO GINÁSIO - UNICAMP) | | | | | | | |
| Turbidez (uT) | Cor aparente (uC) | pH | Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L) | Dureza (mg CaCO ₃ /L) | | | |
| 0,16 | 9 | 8,3 | 109,9 | 65,5 | | | |
| Condutividade (µS/cm) | Temp. (°C) | Ferro total (mg/L) | Manganês total (mg/L) | Bromo (mg/L) | | | |
| 163,4 | 26,4 | < 0,02 | 0,2 | < 0,05 | | | |
| CARACTERÍSTICAS DA AMOSTRA APÓS A OXIDAÇÃO (24 horas) | | | | | | | |
| Cor aparente (uC) | | 24 | Turbidez (uT) | | 1,36 | | |
| Trihalometanos totais (µg/L) - espectrofotometria | | | | | 125 | | |
| Trihalometanos totais (µg/L) - cromatografia | | | | | 192 | | |
| PARÂMETROS DO ENSAIO | | | | | | | |
| Etapa | Rotação (rpm) | | $G\text{ (s}^{-1}\text{)}$ | | T | | |
| Mistura rápida | 300 | | 585 | | 15 s | | |
| Floculação | 80 | | 80 | | 10 min | | |
| | 58 | | 50 | | 10 min | | |
| | 32 | | 20 | | 10 min | | |
| Sedimentação (Vs = 1cm/min) | 0 | | 0 | | 7 min | | |
| PARÂMETROS | | JARROS | | | | | |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| DOSAGEM DE PRODUTOS QUÍMICOS | | | | | | | |
| Sulfato de Alumínio | mL de solução | 8,0 | 5,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 12,0 |
| | mg/L | 40,0 | 25,0 | 40,0 | 40,0 | 40,0 | 60,0 |
| Carvão ativado em pó (CAP) | mL de solução | 2,0 | 4,0 | 6,0 | 10,0 | 20,0 | 30,0 |
| | mg/L | 10,0 | 20,0 | 30,0 | 50,0 | 100,0 | 150,0 |
| RESULTADOS FÍSICOS | | | | | | | |
| Após adição de CAP | Cor aparente (uC) | 93 | 151 | 239 | 390 | 670 | 1123 |
| | Turbidez (uT) | 6,39 | 11,10 | 16,30 | 28,30 | 58,10 | 85,10 |
| pH ajustado | | 7,51 | 6,52 | 6,52 | 7,00 | 6,00 | 7,49 |
| pH de coagulação | | 6,75 | 6,46 | 6,30 | 6,68 | 5,74 | 6,62 |
| Filtrado | Cor aparente (uC) | 2 | 5 | 2 | 6 | 2 | 1 |
| | remoção (amostra) | 91,7% | 79,2% | 91,7% | 75,0% | 91,7% | 95,8% |
| | remoção (amostra + CAP) | 97,8% | 96,7% | 99,2% | 98,5% | 99,7% | 99,9% |
| | Turbidez (uT) | 0,5 | 0,91 | 0,43 | 0,45 | 0,3 | 0,35 |
| | remoção (amostra) | 63,2% | 33,1% | 68,4% | 66,9% | 77,9% | 74,3% |
| | remoção (amostra + CAP) | 92,2% | 91,8% | 97,4% | 98,4% | 99,5% | 99,6% |
| RESULTADOS DE REMOÇÃO DE THM E CLORO RESIDUAL | | | | | | | |
| Trihalometanos totais (µg/L) - espectrofotometria | | 119 | 95 | 86 | 80 | 57 | 38 |
| % de remoção | | 4,8% | 24,0% | 31,2% | 36,0% | 54,4% | 69,6% |
| Trihalometanos totais (µg/L) - cromatografia | | 57 | 63 | 48 | 37 | 24 | 21 |
| % de remoção | | 70,3% | 67,2% | 75,0% | 80,7% | 87,5% | 89,1% |
| Cloro residual (mg/L) | | 2,5 | 0,78 | 0,15 | 0,04 | 0,01 | 0,02 |
| % redução | | 75,0% | 92,2% | 98,5% | 99,6% | 99,9% | 99,8% |

Tabela AII-29: Ensaio de “jar test” n° 29.

| TRATAMENTO PARA REMOÇÃO DE TRIHALOMETANOS | | | | | | | |
|---|-------------------------|-----------------------------------|--|----------------------------------|--------|-------|-------|
| Ensaio n. 29 | | Amostra oxidada por 24 horas: | | | | | |
| Data do ensaio: 26/11/04 | | Dosagem de cloro: 10 mg/L | | | | | |
| Data da coleta: 22/11/04 | | Dosagem de ácidos húmicos: 5 mg/L | | | | | |
| Tempo de contato entre a amostra e o carvão ativado em pó: 120 minutos - G=80 s-1, 80 rpm | | | | | | | |
| Obs.: Ensaio de jar teste referentes à fase de tratamento para remoção de trihalometanos (THM) formados durante o processo de oxidação. | | | | | | | |
| CARACTERÍSTICAS INICIAIS DA ÁGUA BRUTA (POCO GINÁSIO - UNICAMP) | | | | | | | |
| Turbidez (uT) | Cor aparente (uC) | pH | Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L) | Dureza (mg CaCO ₃ /L) | | | |
| 0,16 | 9 | 8,3 | 109,9 | 65,5 | | | |
| Condutividade (µS/cm) | Temp. (°C) | Ferro total (mg/L) | Manganês total (mg/L) | Bromo (mg/L) | | | |
| 163,4 | 26,4 | < 0,02 | 0,2 | < 0,05 | | | |
| CARACTERÍSTICAS DA AMOSTRA APÓS A OXIDAÇÃO (24 horas) | | | | | | | |
| Cor aparente (uC) | | 25 | Turbidez (uT) | | 1,39 | | |
| Trihalometanos totais (µg/L) - espectrofotometria | | | | | 135 | | |
| Trihalometanos totais (µg/L) - cromatografia | | | | | 63 | | |
| PARÂMETROS DO ENSAIO | | | | | | | |
| Etapa | Rotação (rpm) | | G (s ⁻¹) | | T | | |
| Mistura rápida | 300 | | 585 | | 15 s | | |
| Floculação | 80 | | 80 | | 10 min | | |
| | 58 | | 50 | | 10 min | | |
| | 32 | | 20 | | 10 min | | |
| Sedimentação (Vs = 1cm/min) | 0 | | 0 | | 7 min | | |
| PARÂMETROS | | JARROS | | | | | |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| DOSAGEM DE PRODUTOS QUÍMICOS | | | | | | | |
| Sulfato de Alumínio | mL de solução | 8,0 | 5,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 12,0 |
| | mg/L | 40,0 | 25,0 | 40,0 | 40,0 | 40,0 | 60,0 |
| Carvão ativado em pó (CAP) | mL de solução | 2,0 | 4,0 | 6,0 | 10,0 | 20,0 | 30,0 |
| | mg/L | 10,0 | 20,0 | 30,0 | 50,0 | 100,0 | 150,0 |
| RESULTADOS FÍSICOS | | | | | | | |
| Após adição de CAP | Cor aparente (uC) | 92 | 180 | 252 | 420 | 730 | 1100 |
| | Turbidez (uT) | 6,59 | 12,60 | 17,50 | 30,90 | 59,80 | 86,30 |
| pH ajustado | | 7,51 | 6,49 | 6,52 | 7,00 | 5,99 | 7,48 |
| pH de coagulação | | 6,74 | 6,60 | 6,41 | 6,75 | 5,86 | 6,63 |
| Filtrado | Cor aparente (uC) | 13 | 9 | 7 | 14 | 8 | 13 |
| | remoção (amostra) | 48,0% | 64,0% | 72,0% | 44,0% | 68,0% | 48,0% |
| | remoção (amostra + CAP) | 85,9% | 95,0% | 97,2% | 96,7% | 98,9% | 98,8% |
| | Turbidez (uT) | 0,55 | 0,52 | 0,35 | 0,51 | 0,57 | 0,97 |
| | remoção (amostra) | 60,4% | 62,6% | 74,8% | 63,3% | 59,0% | 30,2% |
| | remoção (amostra + CAP) | 91,7% | 95,9% | 98,0% | 98,3% | 99,0% | 98,9% |
| RESULTADOS DE REMOÇÃO DE THM E CLORO RESIDUAL | | | | | | | |
| Trihalometanos totais (µg/L) - espectrofotometria | | 97 | 104 | 70 | 66 | 42 | 42 |
| % de remoção | | 28,1% | 23,0% | 48,1% | 51,1% | 68,9% | 68,9% |
| Trihalometanos totais (µg/L) - cromatografia | | 29 | 1 | 17 | 15 | 9 | 7 |
| % de remoção | | 54,0% | 98,4% | 73,0% | 76,2% | 85,7% | 88,9% |
| Cloro residual (mg/L) | | 1,99 | 0,34 | 0,03 | 0,03 | 0,02 | 0,02 |
| % redução | | 80,1% | 96,6% | 99,7% | 99,7% | 99,8% | 99,8% |

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABE, I.; FUKUHARA, T.; MARUYAMA, J.; TATSUMOTO, H.; IWASAKI, S. Preparation of carbonaceous adsorbents for removal of chloroform from drinking water. **Carbon**, v. 39, p. 1069-1073, 2001.

AWWA; APHA; WEF. **Standard methods for the examination of water and waste water**. 20th ed. Baltimore, Maryland: [s.n.], 1998.

BATES, A. J. Water as consumed and Its impact on the consumer: Do we understand the variables? **Food and Chemical Toxicology**, v. 38, p. S29-S36, 2000.

BELLAR, T. A.; LICHTENBERG, J. J.; KRONER, R. C. The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters. **Journal of American Water Works Association**, v. 66, n. 12, p. 703-706, 1974.

BEMBNOWSKA, A.; PELECH, R.; MILCHERT, E. Adsorption from aqueous solutions of chlorinated organic compounds onto activated carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 265, p. 276-282, 2003.

BENEFIELD, L. D.; JUDKINS JR, J. F.; WEAND, B. L. **Process for chemistry for water and wastewater treatment**. New Jersey: Prentice Hall, 1982. 510 p.

BORGES, J. T. A utilização da técnica MIMS na determinação de trihalometanos em águas de abastecimento e a influência do íon brometo, da amônia e de algas na formação desses compostos. Campinas: 2002. (Tese de Doutorado), Faculdade de Engenharia Civil, Unicamp, 2002.

BRASIL. Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. Ministério da Saúde.

BRASIL. Portaria nº 1469, de 29 de dezembro de 2000. Ministério da Saúde.

BUDD, G. C.; HESS, A. F.; SHORNEY-DARBY, H.; NEEMANN, J. J.; SPENCER, C. M.; BELLAMY, J. D.; HARGETTE, P. H. Coagulation applications for new treatment goals. **Journal of American Water Works Association**, v. 96, n. 2, p. 102-113, 2004.

CARDOSO, E. J. B. N (Coord.); TSAI, S. M. (Coord.), NEVES, M. C. P. (Coord.). **Microbiologia do solo**. Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1992. 360 p.

CARTER, M. R. (Ed.). **Soil sampling and methods of analysis**. Flórida: CRC Press LLC, 1993. 823 p.

DANIEL, L. A. (Coord.). **Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável**. Rio de Janeiro: Projeto PROSAB/ABES, 2001. 155 p.

DE SALVO, M. T. Redução de precursores de trihalometanos por coagulação otimizada. Campinas: 2002. (Dissertação de Mestrado), Faculdade de Engenharia Civil, Unicamp, 2002.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO, P. L. **Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. São Carlos: Rima, 2002. 237 p.

DI BERNARDO, L. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária (ABES), vol 1 e 2, 1993.

DUAN, J.; GREGORY, J. Coagulation by hydrolyzing metal salts. **Advances in colloid and interface science**, vol. 100-102, p. 475-502, 2003.

EDZWALD, J. K.; TOBIASON, J. E. Enhanced coagulation: US requirements and broader view. **Water Science & Technology**, v. 40, n. 9, p. 63-70, 1999.

EDZWALD, J. K Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulants. **Water Science & Technology**, v. 27, n. 11, p. 21-35, 1993.

EPA. **2004 Edition of the drinking water standards and health adviories**. [S.I.]: United States Environmental Protection Agency, Office of Water, 2004.

EPA. **Alternative disinfectants and oxidants guidance manual**. [S.I.]: United States Environmental Protection Agency, Abr. 1999.

EPA. **National primary drinking water regulation: Disinfectants and Disinfection by-products: Final Rule**. [S.I.]: United States Environmental Protection Agency, Dez. 1998.

EPA. **Method 524.2 - Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry**. [S.I.]: United States Environmental Protection Agency, 1995.

ESPIGARES, M.; LARDELLI, P.; ORTEGA, P. Evaluating trihalomethane content in drinking water on the basis of common monitoring parameters: Regression models. **Journal of Environmental Health**, v. 66, n. 3, p. 9-13, 2003.

FAWELL, J. Assessment case study: chloroform and related substances. **Food and chemical toxicology**, v. 36, p. S91-S95, 2000.

GAFFNEY, J. S. (Ed); MARLEY, N. A. (Ed); CLARK, S. B. (Ed). **Humic and fulvic acids: isolation, structure and environmental role**. Washington DC: American Chemical Society, 1996, 338 p.

GARCIA-VILLANOVA, R. J.; GARCIA, A. C.; GOMEZ, J. A.; GARCIA, M. P.; ARDANUY, R. Formation, evolution and modeling of trihalomethanes in the drinking water of a town: I. at the municipal treatment utilities. **Water Research**, vol. 31, n. 6, p. 1299-1308, 1997.

HACH. **Odyssey DR 2500 Spectrophotometer procedure manual**. Loveland, Colorado: Hach Company Word Headquarters, 2001.

HACH. **Analytical procedures for DR/2010 instruments: THM PlusTM – trihalomethanes**. Loveland, Colorado: Hach Company Word Headquarters, 1999. 14 p.

HARMS, L. L. Alternative disinfection technologies and strategies for inactivating protozoan cysts. **American Water Works Association Proceedings**, 1999.

HAUTALA, K.; PEURAVUORI, J.; PIHLAJA, K. Measurement of aquatic humus content by spectroscopic analyses. **Water Research**, v. 34, n. 1, p. 246-258, 2000.

HUANG, J. Y. C.; SMITH, G. C. Spectrophotometric determination of total trihalomethanes in finished waters. **Journal of American Water Works Association**, v. 76, n. 4, p. 168-171, 1984.

HUANG, W. J.; YEH, H. H. Reaction of chlorine with NOM adsorbed on powdered activated carbon. **Water Research**, vol. 33, n. 1, p. 65-72, 1999.

IMAI, A.; MATSUSHIGE, K.; NAGAI, T. Trihalomethane formation potential of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake. **Water Research**, vol. 37, n. 17, p. 4284-4294, 2003.

JANKOWSKA, H.; SWIATKOWSKI, A.; CHOMA, J. **Active carbon**. 1st ed. Warsaw: Simon & Schuster International Group, 1991. 279 p.

KIM, J.; CHUNG, Y.; SHIN, D.; KIM, M.; LEE, Y.; LIM, Y.; LEE, D. Chlorination by-products in surface water treatment process. **Desalination**, v. 15, p. 1-9, 2002.

KOMULAINEN, H. Experimental cancer studies of chlorinated by-products. **Toxicology**, v. 198, n. 1-3, p. 239-248, 2004.

LEE, B.; KAMATA, M.; AKATSUKA, Y.; TAKEDA, M.; OHNO, K.; KAMEI, T.; MAGARA, Y. Effects of chlorine on the decrease of estrogenic chemicals. **Water Research**, v. 38, n. 3, p. 733-739, 2004.

LEE, S. C.; GUO, H.; LAM, S. M. J.; LAU, S. L. A. Multipathway risk assessment on disinfection by-products of drinking water in Hong Kong. **Environmental Research**, v. 94, n. 1, p. 47-56, 2004.

LI, L.; ZHAO, Z.; HUANG, W.; PENG, P.; SHENG, G.; FU, J. Characterization of humic acids fractionated by ultrafiltration. **Organic Geochemistry**, v. 35, p. 1025-1037, 2004.

LIDE, D. R. (ed). Handbook of chemistry and physics. 78th ed. New York: CRC Press, 1998.

MENDES, C. G. N. Estudo da coagulação e floculação de águas sintéticas e naturais com turbidez e cor variáveis. São Carlos: 1990. (Tese de Doutorado), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1990.

MERCK. **The Merck index: an encyclopedia of chemical, drugs and biologicals**. 12th ed. Whitehouse Station, NJ: Merck Research Laboratories, 1996.

MERCK. **Merck Standards**. Darmstadt: Roetherdruck, 1972. 981 p.

MOHAMED, A. E.; ALI, R. K. THMs formation during chlorination of raw Nile river water. **Water Research**, vol. 29, n. 1, p. 375-378, 1995.

NORIT. Measuring adsorptive capacity of powdered activated carbon. Disponível em <<http://www.norit.com>>. Acesso em: 06 jun. 2004. 16h31.

OTOWA, T.; NOJIMA, Y.; MIYAZAKI, T. Developmente of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification. **Carbon**, v. 35, n. 9, p. 1315-1319, 1997.

POMES, M. L.; GREEN, W. R.; THURMAN, E. M.; OREM, W. H.; LERCH, H. E. DBP formation potential of aquatic humic substances. **Journal of American Water Works Association**, v. 91, p. 103-115, 1999.

RAZVIGOROVA, M.; BUDINOVA, T.; PETROV, N.; MINKOVA, V. Purification of water by activated carbons from apricot stones, lignites and anthracite. **Water Research**, v. 32, n. 7, p. 2135-2139, 1998.

REBHUN, M.; LURIE, M. Control of organic matter by coagulation and floc separation. **Water Science & Technology**, v. 27, n. 11, p. 1-20, 1993.

RECKHOW, D. A.; SINGER, P. C.; MALCOLM, R. L. Chlorination of humic materials: byproduct formation and chemical interpretations. **Environmental Science and Technology**, v. 24, n. 11, p. 1655-1664, 1990.

REYNOLDS, T. D.; RICHARDS, P. A. **Unit Operations and processes in environmental engineering**. 2nd ed. Boston: PWS Publishing Company, 1995. 798 p.

RIBEIRO, J. T. Estudo de remoção de precursores de THMs para águas de abastecimento. Campinas: 1998. (Dissertação de Mestrado), Faculdade de Engenharia Civil, Unicamp, 1998.

RICHTER, C. A.; NETTO, J. M. A. **Tratamento de água: tecnologia atualizada**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1991. 332 p.

ROOK, J. J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters. **Water Treatment and Examination**, v. 23, p. 234-243, 1974.

ROSIN, J. **Reagent chemicals and standards**. 5th ed. Princeton, New Jersey: D. Van Nostrand Company, 1967. 641 p.

SADIQ, R.; RODRIGUEZ, M. J. Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: a review. **Science of Total Environmental**, n. 321, p. 21-46, 2004.

SALAME, I. I.; BANDOSZ, T. J. Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 264, n.2, p. 307-312, 2003.

SEDIVÉC, V.; FLEK, J. **Handbook of analysis of organic solvents**. 1st ed. Prague: Ellis Horwood Limited, 1976. 456 p.

SERODES, J.; RODRIGUEZ, M.; LI, H.; BOUCHARD, C. Occurrence of THMs and HAAs in experimental chlorinated waters of the Quebec City Area (Canada). **Chemosphere**, v. 51, n. 4, p. 253-263, 2003.

SHIN, H.; MONSALLIER, J. M.; CHOPPIN, G. R. Spectroscopic and chemical characterizations of molecular size fractionated humic acid. **Talanta**, v. 50, n. 3, p. 641-647, 1999.

SINGER, P. C. Substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products. **Water Science & Technology**, v. 40, n. 9, p. 25-30, 1999a.

SINGER, P. C. (Ed.). **Formation and control of disinfection by-products in drinking water**. Denver: American Water Works Association, 1999b. 424 p.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. New York: Academic Press, 1995. 267 p.

STAHL, N. S. P. Influência do uso do carvão ativado em pó no pré-tratamento de águas de abastecimento. Campinas: 1996. (Dissertação de Mestrado), Faculdade de Engenharia Civil, Unicamp, 1996.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry**. New York: John Willey & Sons, 1982. 443 p.

THURMAN, E. M. **Organic geochemistry of natural waters**. Hingham, MA: Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Publishers, 1985. 497 p.

TOKMAK, B.; CAPAR, G.; DILEK, F. B.; YETIS, U. Trihalomethanes and associated potencial cancer risks in the water supply in Ankara, Turkey. **Environmental research**, v. 93, n. 3, p. 345-352, 2004.

TOMASZEWSKA, M.; MOZIA, S.; MORAWSKI, A. W. Removal of organic matter by coagulation enhanced with adsorption on PAC. **Desalination**, v. 161, n. 1, p. 79-87, 2004.

TOMINAGA, M. Y.; MIDIO, A. F. Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada. **Revista de Saúde Pública**, v. 33, n. 4, p. 413-421, 1999.

UCHIDA, M.; ITO, S.; KAWASAKI, N.; NAKAMURA, T.; TANADA, S. Competitive adsorption of chloroform and iron ion onto activated carbon fiber. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 220, p. 406-409, 1999.

WESTERHOFF, P.; CHAO, P.; MASH, H. Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromine. **Water Research**, v. 38, n. 6, p. 1502-1513, 2004.

WHITE, D. M.; GARLAND, D. S.; NARR, J.; WOOLARD, C. R. Natural organic matter and DBP formation potencial in Alaskan water supplies. **Water Research**, v. 37, n. 4, p. 939-947, 2003.

YOON, J.; CHOI, Y.; CHO, S.; LEE, D. Low trihalomethane formation in Korean drinking water. **Science of Total Environmental**, n. 302, p. 157-166, 2003.