

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL
DEPARTAMENTO DE SANEAMENTO E AMBIENTE**

**ESTUDO DE REMOÇÃO DE PRECURSORES DE THMs PARA ÁGUAS DE
ABASTECIMENTO**

José Tarcísio Ribeiro

**Campinas-SP
Fevereiro de 1998**

R354e

34707/BC

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL
DEPARTAMENTO DE SANEAMENTO E AMBIENTE**

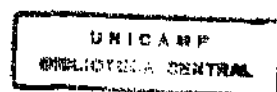
**ESTUDO DE REMOÇÃO DE PRECURSORES DE THMs PARA ÁGUAS DE
ABASTECIMENTO**

Autor: José Tarcísio Ribeiro

Orientador: Prof. Dr. Ruben Bresaola Júnior

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, Área de Concentração Recursos Hídricos e Saneamento.

Campinas-SP
Fevereiro de 1998.



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	
V.	R354e
Ex.	
TOMBO BC	34707
PROC.	395/98
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	11/08/98
N.º CPD	

CM-00114962-6

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

R354e

Ribeiro, José Tarcísio

Estudo de remoção de precursores de THMs para
águas de abastecimento. / José Tarcísio Ribeiro.--
Campinas, SP: [s.n.], 1998.

Orientador: Ruben Bresaola Júnior
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Civil.

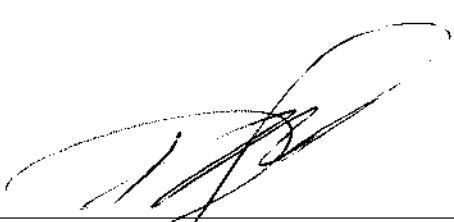
1. Permanganato de potássio. 2. Adsorção. 3.
Oxidação. 4. Ácido húmico. 5. Ácido fúlvico. I.
Bresaola Júnior, Ruben. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Civil. III. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL
DEPARTAMENTO DE SANEAMENTO E AMBIENTE

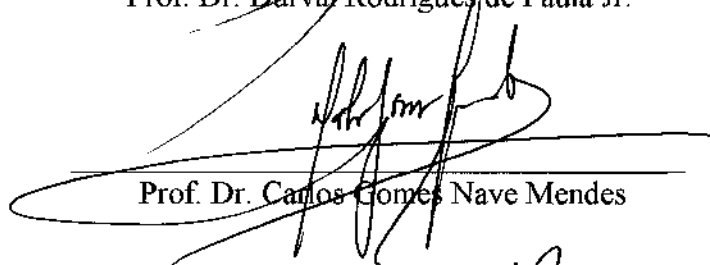
ESTUDO DE REMOÇÃO DE PRECURSORES DE THMs PARA ÁGUAS DE
ABASTECIMENTO

FOLHA DE APROVAÇÃO

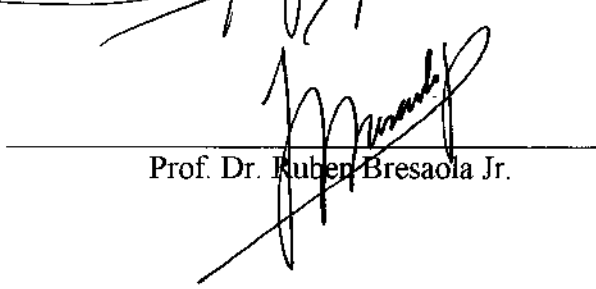
20/02/98



Prof. Dr. Durval Rodrigues de Paula Jr.



Prof. Dr. Carlos Gomes Nave Mendes



Prof. Dr. Ruben Bresaola Jr.

Atesto que este é a versão definitiva
da dissertação.

Prof. Dr. _____
Matrícula: _____

20/02/98

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, João e Inácia, que possibilitaram a minha formação profissional.

À Márcia, minha esposa, e Virginia, minha cunhada, que sempre me apoiaram durante esta jornada.

Aos meus filhos Alexandre, Juliana e Tarcísio.

Aos meus tios Giovani e Ivete, e às minhas afilhadas Lilian e Letícia.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ruben Bresaola Jr. pela orientação segura e valiosa na elaboração deste trabalho.

Aos Profs. Dr. Kokei Uehara e Kazuo Watanabe pelo aval na inscrição no curso de pós-graduação.

Aos Profs. Dr. Bruno Coraucci Filho e Carlos Gomes da Nave Mendes pelo apoio, estímulo e sugestões ao plano de pesquisa.

Aos Profs. Dr. José Roberto Guimarães, Edson Aparecido Abdul Nour e aos técnicos do Laboratório de Saneamento da FEC pelas valiosas colaboração e paciência no esclarecimento de dúvidas nos procedimentos laboratoriais.

À Prof. Dra. Helena Geminani Peterossi pelo incentivo à titulação acadêmica.

Ao Químico Pedro Sérgio Fadini pelas análises de carbono orgânico total.

Ao Prof. Dr. Dirceu D'Alkimin Telles pela cooperação no âmbito do Depto. de Hidráulica da FATEC-SP.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	xii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	xv
RESUMO.....	xviii
ABSTRACT.....	xix
1 - INTRODUÇÃO.....	1
2 - OBJETIVOS.....	4
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 - Introdução	5
3.2 - Estudo da literatura.....	5
3.2.1 - Qualidade das águas.....	6
3.2.1.1 - Turbidez.....	6
3.2.1.2 - Cor aparente e cor verdadeira.....	7
3.2.1.3 - Alcalinidade, acidez e pH.....	8
3.2.1.4 - Dureza.....	10
3.2.1.5 - Sólidos totais e condutividade.....	10
3.2.1.6 - Temperatura.....	11
3.2.1.7 - Sabor e odor.....	12
3.2.1.8 - Metais.....	12
3.2.1.9 - Características microbiológicas.....	13
3.2.2 - Matéria orgânica dissolvida nas águas naturais.....	15
3.2.3 - Distribuição do tamanho das moléculas de matéria orgânica natural.....	16

3.2.4 - Carbono Orgânico.....	18
3.2.4.1 - Carbono Orgânico Dissolvido.....	19
3.2.4.2 - Carbono Orgânico Particulado ou em Suspensão.....	21
3.2.4.3 - Carbono Orgânico Total.....	21
3.2.5 - Quantidade de carbono orgânico em águas naturais	23
3.2.5.1 - Águas subterrâneas.....	25
3.2.5.2 - Águas intersticiais dos solos.....	26
3.2.5.3 - Águas intersticiais de sedimentos.....	30
3.2.5.4 - Precipitação na forma de chuvas.....	32
3.2.5.5 - Águas marinhas.....	33
3.2.5.6 - Variação na concentração de COD em função do clima.....	34
3.2.5.7 - Quantidade de carbono orgânico em efluentes de drenagens agrícolas	34
3.2.6 - Variações sazonais da concentração de carbono orgânico	36
3.2.7 - Substâncias húmicas e ácidos hidrofílicos.....	37
3.2.8 - Tratamento convencional de água... ..	41
3.2.8.1 - Considerações gerais.	42
3.2.8.2 - Propriedades das partículas coloidais e moléculas.....	43
3.2.8.3 - Origem das cargas das partículas.....	44
3.2.8.4 - Estabilidade dos colóides.....	45
3.2.8.5 - Configuração da dupla camada elétrica.....	46
3.2.8.6 - Coagulação.....	47
3.2.8.7 - Mecanismo de compressão da camada difusa.....	48
3.2.8.8 - Mecanismo de adsorção e neutralização.....	49
3.2.8.9 - Mecanismo de varredura.....	50

3.2.8.10- Coagulação com sais metálicos.....	50
3.2.8.11- Diagrama de solubilidade dos sais de alumínio e ferro	51
3.2.8.12- Características gerais dos diagramas de coagulação	53
3.2.8.13- Coagulação para remoção de turbidez.....	56
3.2.8.14- Coagulação para remoção de cor..	56
3.2.8.15- Coagulação para remoção de turbidez e cor...	58
3.2.8.16- Influência da concentração da solução do coagulante sobre a coagulação..60	
3.2.8.17- Influência das condições de mistura rápida na eficiência da coagulação61	
3.2.8.18- Influência do pH na coagulação	65
3.2.8.19- Influência da pré-oxidação na remoção de partículas	65
3.2.9 - Floculação.....	67
3.2.9.1- Propriedades dos flocos de matéria orgânica.....	68
3.2.9.2- Influência das partículas minerais sobre a formação dos flocos.....	69
3.2.9.3- Influência dos organismos aquáticos sobre a formação dos flocos.....	70
3.2.10- Oxidação, Desinfecção e seus Sub-Produtos.....	71
3.2.10.1- Desinfecção.....	72
3.2.10.2- Meios de desinfecção.....	73
3.2.10.3- Cloração.....	75
3.2.10.4- Dióxido de cloro.....	80
3.2.10.5- Cloroamoniação.....	81
3.2.10.6- Ozonização.....	82
3.2.10.7- Raios ultra-violeta.....	83
3.2.11- Efeitos adversos dos desinfetantes e dos subprodutos da desinfecção	83
3.2.12- Toxidez de contaminantes presentes na água potável.....	84

3.2.13- Formação de THMs.....	85
3.2.13.1- Cinética da reação de formação de THMs.....	86
3.2.13.2- Transferência do cloro ativo da monocloramina para o fluoroacetofenona ..	93
3.2.13.3- Influências do íon brometo na formação de THMs	94
3.2.13.4- Efeitos do processo de separação na formação dos THMs brominados.....	95
3.2.13.5- Presença de THMs em reservatórios de água bruta	96
3.2.13.6- Presença de THMs em sistemas de distribuição de água	97
3.2.14- Remoção dos precursores dos THMs.....	101
3.2.14.1- Formas de remoção dos precursores de THMs.....	101
3.2.14.2- Coagulação das substâncias húmicas com sais metálicos	102
3.2.14.3- As influências das substâncias húmicas sobre a coagulação	104
3.2.15- Carvão ativado em pó.....	107
3.2.15.1- Influência do valor do pH sobre a taxa de adsorção	110
3.2.15.2- Influências do tamanho das partículas de carvão sobre a taxa de adsorção.....	110
3.2.15.3- Influências do coeficiente de difusão superficial na taxa de adsorção do CAP	115
3.2.15.4- Influências do peso molecular das substâncias húmicas sobre a taxa de difusão para o interior dos poros das partículas de carvão	116
3.2.15.5- Influências da concentração inicial de matéria orgânica	117
3.2.15.6- Influências dos oxidantes sobre a eficiência da adsorção.....	119
3.2.15.7- Influência do oxigênio molecular sobre a cinética de adsorção ao CAP...	119
3.2.15.8- Análise dos custos da aplicação do CAP.....	120
3.2.16- Uso de permanganato de potássio como oxidante de matéria orgânica.....	123
3.2.17- Uso combinado do CAP com KMnO_4	124

4 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	126
4.1 - Considerações iniciais.....	126
4.2 - Equipamentos utilizados.....	127
4.2.1 - Equipamento para destilação de água.....	128
4.2.2 - Equipamento para determinação dos parâmetros das amostras de água brutas e da água tratada.....	128
4.2.3 - Equipamento para ensaio de coagulação-floculação.....	128
4.3 - Produtos químicos utilizados para realização dos ensaios de coagulação-floculação.....	133
4.4 - Metodologias.....	134
4.4.1- Caracterização da água destilada.....	134
4.4.2- Preparação da água bruta para os ensaios.....	135
4.4.3- Caracterização do carvão ativado em pó.....	135
4.4.4- Ensaios de coagulação-floculação.....	136
4.4.5- Determinação da dosagem de CAP para a máxima remoção das substâncias húmicas e verificação da demanda de coagulante com o seu uso.....	137
4.4.6- Estudo da influência do pré-tratamento com Permanganato de potássio na adsorção das substâncias húmicas ao CAP	137
4.5 - Determinação de ácido húmico e manganês residual.....	138
4.5.1 - Preparação de água isenta de carbono.....	139
4.5.2 - Calibração do espectrofotômetro para verificação de manganês residual.....	139
5-RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	141
5.1- Coagulação com sulfato de alumínio - ensaios da 1ª etapa.....	141
5.2- Pré-tratamento com carvão ativado em pó - ensaios da 2ª etapa.....	147
5.3- Pré-tratamento com permanganato de potássio seguido de adsorção ao carvão ativado em pó - ensaios da 3ª etapa.....	171

5.4- Velocidade de sedimentação dos flocos.....	177
5.5- Considerações sobre avaliação dos erros experimentais.....	178
6- CONCLUSÕES.....	179
7- RECOMENDAÇÕES.....	181
8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	182

LISTA DE FIGURAS

FIG 3.1 - Relacionamento entre o dióxido de carbono e três formas de alcalinidade em função do valor do pH.....	9
FIG 3.2 - Série contínua do carbono orgânico.....	16
FIG 3.3 - Distribuição do tamanho molecular aparente da Matéria Orgânica Dissolvida contida nas águas do Irvine Ranch Water District e Orange Country Water District.....	17
FIG 3.4 - Ciclo do carbono na natureza.....	19
FIG 3.5 - Histograma do carbono orgânico dissolvido para águas de um rio com média de 5,0 mg/L de COD.....	20
FIG 3.6 - Concentração aproximada de carbono orgânico particulado e dissolvido em águas naturais	22
FIG 3.7 - Variação da concentração de carbono orgânico dissolvido, em águas intersticiais do solo, ao longo da profundidade.....	27
FIG 3.8 - Carbono Orgânico Dissolvido em águas intersticiais de sedimentos marinhos	30
FIG 3.9 - Variação da concentração de Carbono Orgânico Dissolvido nas águas do mar em função da profundidade	33
FIG 3.10- Distribuição do Peso Molecular Aparente do COD e PFTHM nas águas do Rio San Joaquin, California - EUA.....	35
FIG 3.11- Distribuição do peso molecular aparente do COD e PFTHM nas águas do Rio Sacramento, California-EUA.....	35
FIG 3.12- Distribuição do peso molecular aparente do COD e PFTHM nas águas do Empire tract drain, California - EUA.....	36
FIG 3.13- Remoção da cor e COD de águas naturais, pela resina XAD em função do pH.....	39

FIG 3.14- Estrutura hipotética dos ácidos húmicos e ácidos fúlvicos.....	41
FIG 3.15- Tecnologia de tratamento completo de água de abastecimento	42
FIG 3.16 - Classificação das partículas segundo seu tamanho.....	44
FIG 3.17- Partículas coloidais positivas e negativas.....	45
FIG 3.18- Configuração da dupla camada	47
FIG 3.19- Mecanismo de compressão da camada difusa.....	49
FIG 3.20- Diagrama de coagulação do sulfato de alumínio e potencial zeta	53
FIG 3.21- Diagrama de coagulação do sulfato de alumínio para projeto e operação de ETA.....	55
FIG 3.22- Domínio da remoção de cor, ácido húmico inicial 4,0 mg/L, turbidez 0,0 UT.....	57
FIG 3.23- Domínio da remoção de cor, ácido húmico inicial 4,0 mg/L, turbidez 27-30 UT.....	59
FIG 3.24- Domínio da remoção de cor, ácido húmico 4,0 - 37,5 mg/L, turbidez 27-30 UT.....	60
FIG 3.25- Curva de turbidez da água clarificada pH = 7,0	61
FIG 3.26- Curva de turbidez da água clarificada pH = 7,5 - 7,6	62
FIG 3.27- Curva de turbidez da água clarificada pH = 5,8 - 5,9.....	62
FIG 3.28- Curva de turbidez da água clarificada pH = 6,4 - 6,5	63
FIG 3.29- Curva de turbidez da água clarificada pH = 7,8	63
FIG 3.30- Curva de turbidez da água clarificada pH = 6,4 - 6,5	64
FIG 3.31- Curva de turbidez da água clarificada pH = 7,7 - 8	64
FIG 3.32- Efeito do dióxido de manganês sobre os potenciais formadores de clorofórmio	66
FIG 3.33- Efeito da pré-oxidação sobre remoção da turbidez	67
FIG 3.34- Esquemas de formação dos flocos.....	69

FIG 3.35- Formação e subsequente evaporação do clorofórmio resultante da cloração de ácido fúlvico (25 mg/L).....	91
FIG 3.36- Efeito do valor do pH na formação do clorofórmio a partir da cloração do ácido húmico a 5 °C.....	91
FIG 3.37- Efeito do valor do pH na formação do clorofórmio a partir da cloração do ácido húmico a 15 °C.....	92
FIG 3.38- Efeito da temperatura sobre a formação de clorofórmio a partir da cloração do ácido húmico, em pH 7.....	92
FIG 3.39- Efeito da temperatura sobre a formação de clorofórmio a partir da cloração do ácido húmico, em pH 8.....	93
FIG 3.40- Efeito do íon brometo na concentração de bromometanos em águas cloradas	95
FIG 3.41- Estimativa de redução de precursores de THMs por adsorção ao CAP após a coagulação..	102
FIG 3.42- Influência do pH de coagulação de 15 mg/L do ácido fúlvico Moulin Papon (AFMP) e 15 mg/L do Gartempe (AFG), com 15 mg/L de Fe _(III)	104
FIG 3.43- Coagulação de soluções de ácido fúlvico com 15 mg/L de Fe _(III) em pH = 5,5 Influência da origem do ácido fúlvico.....	106
FIG 3.44- Efeito do tamanho das partículas sobre a taxa de adsorção	112
FIG 3.45- Influência do tamanho das partículas sobre a performance de um reator tipo CSTR usado CAP para remoção de TCF.....	113
FIG 3.46- Cinética da adsorção do Triclorofenol diluído em água subterrânea, partículas de CAP de 10 µm de diâmetro e dosagem 15 mg/L, Ci = 0,36 mg/L	113
FIG 3.47- Cinética da adsorção do Triclorofenol diluído em água subterrânea, partículas de CAP de 10 µm de diâmetro e dosagem 15 mg/L, Ci = 0,45 mg/L	114
FIG 3.48- Adsorção do TCF de águas subterrâneas ao CAP ₁ *, CAP ₁ **, CAP ₂	116
FIG 3.49- Tempo necessário para se atingir o equilíbrio na adsorção ao CAP em função do peso molecular do adsorbato.....	117
FIG 3.50- Coagulação do ácido fúlvico Moulin Papon (AFMP) em pH = 5,5.....	118

FIG 3.51- Consumo de CAP em função da dosagem e da capacidade do sistema ..	121
FIG 3.52- Custo do CAP em função da dosagem e capacidade do sistema	121
FIG 3.53- Custo anual de manutenção e operação dos equipamento de alimentação de CAP	122
FIG 3.54- Custo anual de aquisição do CAP.....	122
FIG 3.55- Comparação dos resultados da pré-cloração e pré-oxidação com permanganato de potássio como auxiliares de coagulação	124
FIG 4.1 - Conjunto de aparelhos de "Jar-test".....	130
FIG 4.2 - Detalhes das adaptações feitas na polia motora dos aparelhos de jar-test.....	130
FIG 4.3 - Curvas de calibração dos aparelhos de coagulação-floculação.....	133
FIG 4.4 - Curva de calibração do espectrofotômetro, para determinação de manganês residual.....	140
FIG 5.1 - Percentuais de remoção de ácido húmico quando empregado apenas sulfato de alumínio.....	144
FIG 5.2 - Domínio da remoção de ácido húmico, concentração inicial 4,0 mg/L turbidez inicial 1,0 uT.....	146
FIG 5.3 - Remoção de ácido húmico após pré-tratamento com CAP 30,0 mg/L.....	150
FIG 5.4 - Remoção de ácido húmico após pré-tratamento com CAP 25,0 mg/L.....	151
FIG 5.5 - Remoção de ácido húmico após pré-tratamento com CAP 20,0 mg/L.....	152
FIG 5.6 - Remoção de ácido húmico após pré-tratamento com CAP 15,0 mg/L.....	153
FIG 5.7 - Remoção de ácido húmico após pré-tratamento com CAP 10,0 mg/L.....	154
FIG 5.8 - Remoção de ácido húmico após pré-tratamento com CAP 9,0 mg/L.....	155
FIG 5.9 - Remoção de ácido húmico após pré-tratamento com CAP 8,0 mg/L.....	156
FIG 5.10 - Remoção de ácido húmico após pré-tratamento com CAP 7,0 mg/L.....	157
FIG 5.11 - Remoção de ácido húmico após pré-tratamento com CAP 6,0 mg/L.....	158
FIG 5.12 - Remoção de ácido húmico após pré-tratamento com CAP 5,0 mg/L.....	159

- FIG 5.13 - Percentuais de remoção de ácido húmico pela coagulação com 35,0 mg/L de sulfato de alumínio, após pré-tratamento c/ CAP(5,0 a 10,0 mg/L)....160
- FIG 5.14 - Percentuais de remoção de ácido húmico pela coagulação c/ 35,0 mg/L de sulfato de alumínio, após pré-tratamento com CAP(15,0 a 30,0mg/L)....161
- FIG 5.15 - Percentuais de remoção de ácido húmico pela coagulação com 30,0 mg/L de sulfato de alumínio, após pré-tratamento c/ CAP(5,0 a 10,0mg/L).....166
- FIG 5.16 - Percentuais de remoção de ácido húmico pela coagulação com 20,0 mg/L de sulfato de alumínio, após pré-tratamento c/ CAP(5,0 a 10,0mg/L).....167
- FIG 5.17 - Percentuais de remoção de ácido húmico pela coagulação com 25,0 mg/L de sulfato de alumínio, CAP = 10,0 mg/L, tempo de contato variável....168
- FIG 5.18 - Residual de ácido húmico após pré-tratamento com CAP em tempo de detenção variável, pH de coagulação igual a 7,1.....169
- FIG 5.19 - Influência do pH sobre a cinética de adsorção do ácido húmico ao CAP, coagulação com 35,0 mg/L de sulfato de alumínio, tempo de contato 30 minutos.....170
- FIG 5.20 - Remoção de ácido húmico após pré-tratamento com 1,0 mg/L de permanganato de potássio e CAP.....174
- FIG 5.21 - Percentuais de remoção de ácido húmico pela coagulação com 20,0 mg/L de sulfato de alumínio, após pré-tratamento com permanganato de potássio, CAP igual a 7,0 mg/L, tempo de contato de 30 minutos.....175
- FIG 5.22 -Pré-tratamento com permanganato de potássio combinado com carvão ativado em pó, coagulante 20,0 mg/L.....176
- FIG 5.23-Turbidez da água clarificada em função do tempo de sedimentação.....177

LISTA DE TABELAS

TAB 3.1 - Classificação das águas em termos de grau de dureza	10
TAB 3.2 - Valores máximos permitidos, de coliformes em águas de abastecimento..	14
TAB 3.3- Concentrações médias de Carbono Orgânico Dissolvido e Particulado em águas de grandes rios	24
TAB 3.4 - Média de valores de COD das águas de córregos em função do clima. da região onde se situam.....	34
TAB 3.5 - Concentrações de Carbono Orgânico Total não Volátil encontradas nas amostras de águas de abastecimento da Arábia Saudita (mg/L)	37
TAB 3.6 - Classes das dispersões coloidais.....	44
TAB 3.7 - Poder relativo de coagulação de alguns eletrólitos	51
TAB 3.8 - Constantes de formação e de cisalhamento dos flocos na floculação e de aderência e não aderência na filtração.....	70
TAB 3.9 - Principais organismos patogênicos e respectivas doenças de veiculação hídrica	73
TAB 3.10-Resultado da cloração da águas de abastecimento de 10 cidades, em pH 7.....	78
TAB 3.11- Ácidos Haloacéticos encontrados em águas de abastecimento	79
TAB 3.12 - Concentrações de THM em águas cloradas, em diferentes partes do globo terrestre.....	97
TAB 3.13 - Concentrações de THM na água tratada na RMSP	98
TAB 3.14 - Níveis de TTHM registrados nas águas de abastecimento das oito maiores cidades da Arábia Saudita.....	99
TAB 3.15 - Concentração final de THMs em sistemas públicos de abastecimento do Estado de Kansas (EUA).....	100

TAB 3.16 - Alguns parâmetros de caracterização de substâncias húmicas	106
TAB 3.17 - Influência da origem do Ácido fúlvico sobre o ferro residual após a filtração, Fe inicial 15 mg/L e pH de coagulação 5,5.....	107
TAB 3.18 - Especificação dos fabricantes de alguns CAPs comercialmente disponíveis.....	108
TAB 3.19 - Vantagens e desvantagens dos pontos de adição do CAP	109
TAB 3.20 - Distribuição do tamanho de partículas do CAP produzido pela Calgon Carbon Corp.....	114
TAB 3.21 - Faixas granulométricas e parâmetros cinéticos de adsorção ao CAP ...	115
TAB 3.22 - Resultados da coagulação de uma solução de ácido húmico (Cebion), com 15 mg/L de $Fe_{(III)}$ em pH = 5,5 e 20 °C	118
TAB 3.23 - Fração de matéria orgânica não removida das amostras de água do rio Ohio.....	120
TAB 4.1 - Valores médios da frequência de rotações dos aparelhos de coagulação-floculação.....	131
TAB 4.2 - Valores das frequências de rotações das turbinas dos aparelhos de jar-test em função dos gradientes de velocidade adotados.....	132
TAB 4.3 - Produtos químicos utilizados nos ensaios de coagulação/floculação	134
TAB 4.4 - Caracterização da água destilada utilizada no preparo das soluções de ácido húmico.....	135
TAB 4.5 - Caracterização das soluções de ácido húmico.....	135
TAB 4.6 - Características do carvão ativado em pó.....	136
TAB 5.1 - Valores obtidos nos ensaios de coagulação com sulfato de alumínio na 1ª etapa	142
TAB 5.2 - Valores obtidos nos ensaios de coagulação com sulfato de alumínio na 2ª etapa.....	148
TAB 5.3 - Residuais de ácido húmico nas amostras que não receberam e nas que receberam pré-tratamento com carvão ativado em pó - Sulfato de alumínio 35,0 mg/L.....	163

TAB 5.4 - Residuais de ácido húmico nas amostras que não receberam e nas que receberam pré-tratamento com carvão ativado em pó - Sulfato de alumínio 30,0 mg/L.....	164
TAB 5.5 - Residuais de ácido húmico nas amostras que não receberam e nas que receberam pré-tratamento com carvão ativado em pó - Sulfato de alumínio 20,0 mg/L.....	165
TAB 5.6 - Valores obtidos nos ensaios de coagulação com sulfato de alumínio na 2ª etapa.....	165
TAB 5.7 - Variação da taxa de adsorção do ácido húmico ao CAP, em função do pH de coagulação, Sulfato de alumínio 30,0 mg/L, tempo de contato 30 minutos.....	171
TAB 5.8 - Valores obtidos nos ensaios de coagulação com sulfato de alumínio na 3ª etapa.....	171
TAB 5.9 - Turbidez residual em função do tempo de sedimentação, após coagulação com sulfato de alumínio, Turbidez inicial 8,2 uT.....	172

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AA - Aminoácidos

ABCA - Ácido bromocloroacético

ADBA - Ácido dibromoacético

ADBCA- Ácido dibromocloroacético

ADCA - Ácido dicloroacético

ADCBA- Ácido diclorobromoacético

AFG - Ácido fúlvico Gartempe

AFMP - Ácido fúlvico Moulin Papon

AG - Ácidos graxos

AHA - Ácidos haloacéticos

AMBA - Ácido monobromoacético

AMCA - Ácido monocloroacético

ATBA - Ácido tribromoacético

ATCA - Ácido tricloroacético

AWWA - American Water Works Association

CAG - Carvão ativado granular

CAP - Carvão ativado particulado

CH - Carboidratos

COC - Carbono orgânico coloidal

COD - Carbono orgânico dissolvido

COP - Carbono orgânico particulado

COS - Carbono orgânico em suspensão

COT - Carbono orgânico Total

COTNV- Carbono orgânico total não volátil

CFSTR - Continuous Flow Stirred Tank Reator

DCAN - Dicloroacetonitrila

DLVO - Teoria desenvolvida por Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek

D_s - Coeficiente de difusão superficial

ETA - Estação de tratamento de água de abastecimento

$Fe_{(III)}$ - Íon de ferro trivalente

G - Gradiente de velocidade

$\bar{G}$ - Gradiente médio de velocidade

HTO - Hálidos totais orgânicos

K - múltiplo de 1000

K_A - Constante de aderência na filtração

K_B - Constante de cisalhamento dos flocos

K_D - Constante de não aderência na filtração

K_F - Constante de formação de flocos

mM - Milimol

μM - Micromol

μm - Micrômetro

MOC - Matéria orgânica coloidal

MOD - Matéria orgânica dissolvida

MOE - Matéria orgânica extracelular

MON - Matéria orgânica natural

nm - Nanômetro

pcz - ponto de carga zero

PEAD - Polietileno de alta densidade

PFTHM- Potencial de formação de Trihalometanos

SDWA - Safe drinking water act

SPD - Subprodutos da desinfecção

SPW - State Project Water

SWTR - Surface water treatment rule

TCAC - Tricloroacetona

TCF - Triclorofenol

THM - Trihalometanos

TMA - Tamanho molecular aparente

TTHM - Total de trihalometanos

USEPA - United State Environmental Protection Agency

UT - Unidade de Turbidez

UV - Ultra-violeta

VMP - Valor Máximo Permitido

α - constante de floculação

Φ_0 - volume das partículas por unidade de volume da suspensão

RESUMO

Em 1974 foi documentado pela primeira vez, a presença de halofórmios em águas de abastecimento. Estudos conduzidos pela U. S. Environmental Protection Agency (USEPA) detectaram a presença de suspeitos carcinogênicos, na forma de trihalometanos (THMs) em águas de abastecimento em várias regiões do EUA. Alguns métodos tradicionais para redução da concentração de THMs na água final podem ser inapropriados ou menos efetivos do que a remoção dos seus precursores. O Permanganato de potássio (KMnO_4) e o Carvão ativado em pó (CAP) foram investigados individualmente e combinados, para se determinar o grau de eficiência na remoção dos potenciais formadores de THMs. A eficiência desses produtos foi avaliada através de ensaios de coagulação-floculação em aparelhos de "jar-test".

Os resultados indicaram que no mecanismo de adsorção a remoção do ácido húmico foi praticamente completa, na faixa de 97 % a 98 %, quando se usou somente o coagulante na dosagem ótima para o devido valor de pH e portanto, para filtração direta não há necessidade de uso do CAP e Permanganato de potássio. Quando se teve o mecanismo de varredura, foi observado a remoção de ácido húmico na faixa de 71 % a 91 %. O uso de CAP fez com que houvesse um incremento de remoção desse composto para a faixa de 96 % a 98 % em função da dosagem ótima do coagulante empregado e respectivo pH de coagulação. A utilização de KMnO_4 anteriormente à adição de CAP aumentou a eficiência para faixa de 98 % a 100 %.

Palavras chave: Permanganato de potássio, Carvão ativado em Pó, oxidação, adsorção, precursores, trihalometanos.

ABSTRACT

In 1974, the haloforms presence in water supply was documented for the first time. Studies conducted by U. S. Environmental Protection Agency (USEPA) detected the presence of potential carcinogens, in the trihalomethane form (THMs) in the water supply of several areas in the USA. Some traditional methods for the reduction of the concentration of THMs in the finished water may be inappropriate or less effective than the removal of its precursors. Both Potassium Permanganate (KMnO_4) and the Powdered Activated Carbon (PAC) were individually investigated and combined, to determine the effectiveness in the removal of the potential formation of THMs. The efficiency of those products was evaluated by using "jar-test".

The results indicated that, in the adsorption mechanism, the removal of the humic acid was practically complete, in the range of 97 % to 98%, when only the coagulant was used in the optimum dose for the due pH value. Therefore, there is no need of the use of PAC and potassium permanganate for direct filtration. When the sweep mechanism was obtained, the removal of humic acid was observed in the range of 71 % to 91 %. The use of PAC caused an increment of removal of that composition to the range of 96 % to 98 % due to both the optimum coagulant dose and the respective coagulation pH. The use of KMnO_4 prior to the addition of PAC increased the efficiency to the range of 98 % to 100 %.

Words key: Potassium Permanganate, Powdered Activated Carbon, Oxidation, Adsorption, Precursors, trihalomethane.

ESTUDO DE REMOÇÃO DE PRECURSORES DE THMs PARA **ÁGUAS DE ABASTECIMENTO**

1. INTRODUÇÃO

O que se espera de um sistema público de abastecimento de água, é que este forneça água à população, em quantidade suficiente e de qualidade insuspeita. É ponto pacífico que uma comunidade atendida por sistema público de abastecimento de água tem seu padrão de saúde melhorado. Um dos possíveis indicadores dessa melhoria pode ser verificado no decréscimo da taxa de mortalidade infantil. Outro aspecto que deve ser enfocado é a utilização desse sistema como um vetor profilático, por exemplo, quando da aplicação de flúor na água para prevenção contra as cáries dentárias.

A comunidade científica dispõe, atualmente, de aparelhos capazes de detectar pequenas quantidades de substâncias tóxicas para o ser humano. Estas podem passar pelo processo de tratamento de água sem serem removidas ou ainda, dependendo do processo adotado, podendo até mesmo, serem geradas na própria estação de tratamento, como é o caso dos subprodutos da cloração ou da ozonização, notadamente quando se pratica a pré-oxidação. Alguns desses compostos são potencialmente carcinogênicos para o homem e portanto é de suma importância que sejam removidos da água distribuída para consumo humano. Dentre os produtos potencialmente cancerígenos, que são encontrados nas águas tratadas figuram como mais conhecidos os Trihalometanos (THMs).

Segundo PETERS (1980), os trihalometanos são representados pelo triclorometano (clorofórmio), tribromometano (bromofórmio), triiodometano (iodofórmio), diclorobromometano, dicloroiiodometano, dibromoclorometano, dibromoiiodometano, diiodoclorometano, diiodobromometano e o clorobromoiiodometano. O flúor não é reativo perante as substâncias húmicas.

TRUSSEL et al, 1980 (apud PETERS, 1980) constatou que a presença de compostos do tipo THM em águas potáveis cloradas ocorre no mundo todo, estando as concentrações na faixa de 10 a 30 $\mu\text{g/L}$.

MACEDO (1983) cita que na região metropolitana de São Paulo, onde todas as estações de tratamento praticavam a pré-cloração, as concentrações de THM variavam de 59,5 a 203,0 $\mu\text{g/L}$.

O limite aceito pela Environmental Protection Agency (EPA) é de 100 $\mu\text{g/L}$, e pelas autoridades alemãs é de 30 $\mu\text{g/L}$. As autoridades brasileiras, através da Portaria 36/GM, admitem o limite máximo de 100 $\mu\text{g/L}$.

A Organização Mundial de Saúde (OMS) recomenda o limite máximo de 30 $\mu\text{g/L}$ para o clorofórmio, porém não faz qualquer referência aos outros compostos tais como o bromofórmio, diclorobromometano e etc. (CETESB, 1990)

PETER (1980), aponta como substratos para formação de THMs, além das substâncias húmicas, os compostos acetona, hidroquinona, catecol, resorcinol e pirogallol.

O ácido húmico foi o escolhido por produzir mais halofórmios que uma equivalente quantidade de ácido fúlvico (Babcock, apud Peter, 1980), e pelo fato de que os demais substratos apontados por Peter (1980) raramente são encontrados em águas naturais.

2. OBJETIVOS

Estudar a remoção de precursores de THM, especificamente ácidos húmicos, em águas de abastecimento, quando submetidas a processos de coagulação nos mecanismos de adsorção-desestabilização e no de varredura.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - Introdução

Segundo AZEVEDO NETTO (1984), a aplicação de compostos de cloro para oxidação da matéria orgânica presente nas águas teve início no ano de 1830.

Os primeiros trabalhos experimentais, que constatarem a presença de halofórmios nas águas de abastecimento foram feitos por ROOK e BELLAR et al em 1974. Esses pesquisadores verificaram que as reações entre o cloro livre, usado para desinfecção e oxidação, e as substâncias húmicas presentes nas águas brutas eram as responsáveis pela formação desses compostos (GIFFORD, 1989).

3.2 - Estudo da literatura

De acordo com FREITAS (1977), o cloro, por ser um eficiente oxidante e relativamente barato, passou a ser aplicado no início do processo de tratamento de água por trazer os seguintes benefícios:

- a) controle de certos odores e sabores;
- b) combate à proliferação de algas nos decantadores e filtros;
- c) auxílio na prevenção da decomposição do lodo orgânico retido nos decantadores;
- d) oxidação de ferro e manganês.

Ainda segundo FREITAS (1977), ao ser abolida a prática da pré-cloração, reduz-se sensivelmente a formação dos Trihalometanos. Porém, são eliminados os benefícios citados.

O carvão ativado e o permanganato de potássio, são conhecidos respectivamente como eficientes na remoção de THMs e como excelente oxidante. A utilização de ambos, para pré-tratamento de águas de abastecimento, em substituição à pré-cloração vem conquistando adeptos, por não produzirem os subprodutos da reação do cloro livre com as substâncias húmicas (GIFFORD, 1989).

3.2.1 - Qualidade das águas

BRANCO (1978) faz distinção entre padrão de qualidade e de potabilidade. Segundo o autor, o primeiro diz respeito a todos os usos possíveis das águas, enquanto que o segundo refere-se tão somente à sua utilização para fins de consumo humano. Ainda de acordo com o autor, para muitos empregos deste líquido têm sido estabelecidos padrões restritivos.

3.2.1.1 - Turbidez

Segundo BRANCO (1978), a turbidez da água é devida à dispersão dos raios luminosos causada por materiais em suspensão, tais como: silte, partículas coloidais, microrganismos, etc. Esses podem ser opacos ou transparentes, coloridos ou incolores. Sua presença, em um lago ou rio, além de interferir na penetrabilidade da luz, tem importância em fenômenos de outra natureza, podendo interferir inclusive na velocidade da decomposição da matéria orgânica depositada no fundo do manancial.

A correlação da turbidez com a concentração em peso, dos materiais em suspensão, é difícil em vista da variação de tamanho, formato e índice de refração dos particulados, além da influência da dispersão luminosa sobre as propriedades da suspensão. As partículas de cor negra, tais como as do carvão ativado, podem absorver luz e incrementar a turbidez registrada. (APHA, AWWA & WPCF, 1994).

3.2.1.2 - Cor aparente e cor verdadeira

De acordo com BRANCO (1978), as partículas coloridas podem absorver ou refletir seletivamente a luz, dando origem à cor aparente da água. O autor cita como exemplo o caso da presença de grande número de microrganismos clorofilados, responsáveis pelo aparecimento de uma tonalidade verde, ou "turbidez verde", freqüente em pequenas lagoas ricas em sais minerais, especialmente de nitratos e fosfatos.

EDWARDS e AMIRTHARAJAH (1985) explicam que a cor aparente é causada pela presença simultânea de ácido húmico e turbidez, enquanto que a verdadeira é decorrente apenas dos compostos dissolvidos. Os autores citam que muitas estações de tratamento de água são operadas em função da eficiência da remoção da cor aparente.

De acordo com BENNETT e DRIKAS (1993), as substâncias que conferem cor, encontradas em águas naturais, compreendem as frações genéricas de compostos orgânicos dissolvidos, na forma de ácidos húmicos e fúlvicos. Segundo esses autores, a distinção entre esses ácidos está baseada na sua solubilidade em condições alcalinas

ou ácidas. Em condições extremamente ácidas, valores de pH próximos de 1, o ácido húmico precipita. Ainda segundo os autores, a cor é dependente de vários outros fatores, que afetam a solubilidade e a estabilidade das frações dissolvidas e particuladas de carbono orgânico, tais como a temperatura, exposição à luz, grau de oxidação e valor do pH.

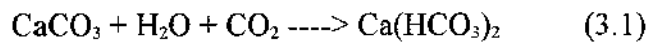
SAIZ-JIMENEZ, HEMOSIN e ORTEGA-CALVO (1993), citam que recentes estudos sobre os ácidos fúlvicos têm revelado uma extrema variação em sua composição, dependendo do meio hídrico e do solo.

3.2.1.3 - Alcalinidade, acidez e pH

Segundo SAWYER e McCARTY (1978), a alcalinidade pode ser entendida como a capacidade da água em neutralizar ácidos, enquanto que a acidez é a de neutralizar bases. Os autores explicam que os bicarbonatos representam a maior parte da alcalinidade.

BRANCO (1978) faz alguns esclarecimentos sobre a presença de bicarbonatos nos mananciais. Segundo ele, o gás carbônico, atingindo a água combina-se com ela, formando o ácido carbônico. Entretanto, se esta for rica em carbonatos, o ácido combina-se com esses sais transformando-os segundo a reação expressada pela EQ (3.1). Ainda segundo esse autor, a solubilização do CO_2 da atmosfera já é suficiente para produzir, nas gotas de chuva, um valor de pH sensivelmente reduzido, o qual sofre, ainda maior declínio, durante a passagem da água através do solo, devido às atividades de microrganismos produtores de húmus no processo de

oxidação orgânica. A ação microbiológica converte o carbono orgânico dissolvido a dióxido de carbono, que se solubiliza e produz o ácido carbônico. Assim, quando a água atinge os mananciais superficiais ou subterrâneos podem assumir valor de pH da ordem de 4 ou 5.



A FIG 3.1 apresenta curvas, que indicam a relação de equilíbrio no conhecido sistema carbonato em função da alcalinidade e valor de pH.

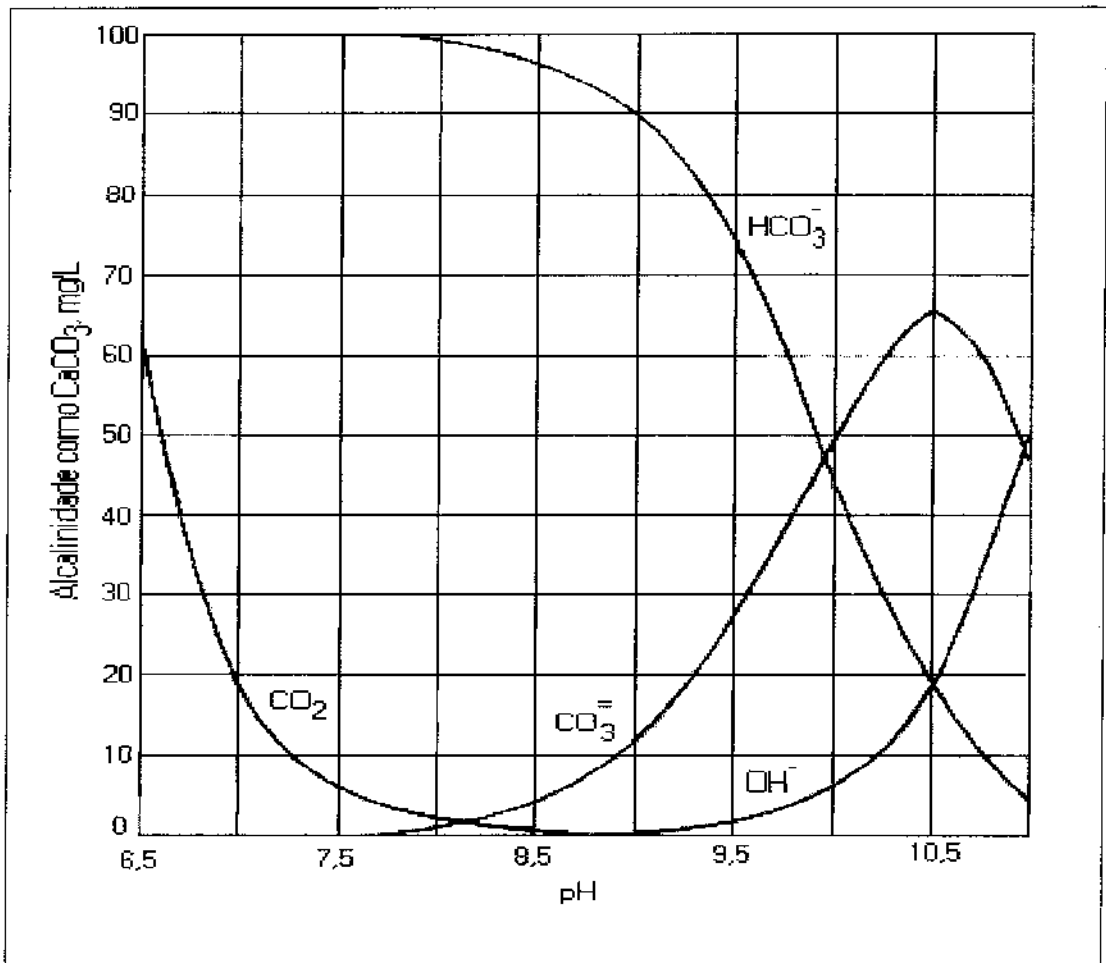


Figura 3.1 - Relacionamento entre o CO_2 e três formas de alcalinidade em função do valor do pH (Valores calculados para água com uma alcalinidade total de 100 mg/L a 25 °C) Fonte: adaptado de SAWYER e McCARTY, 1978

3.2.1.4 - Dureza

Águas duras, segundo SAWYER e McCARTY (1978), são aquelas que dificultam a formação de espuma, por sabões, e responsáveis pela produção de crostas em tubulações, aquecedores, caldeiras e etc. Comumente as águas são classificadas em função do grau de dureza, conforme dados da TAB 3.1. As causas da dureza das águas são explicadas, pelos autores, como a presença de cátions bivalentes, principalmente o cálcio, o magnésio, o estrôncio, e íons de ferro e de manganês. Ainda de acordo com os autores, a dureza geralmente é expressa na forma de carbonato de cálcio, embora possa ocorrer também na forma de bicarbonatos, sulfatos, cloretos e silicatos.

Tabela 3.1 - Classificação das águas em termos de grau de dureza

Concentração de CaCO_3 (mg/L)	Grau de dureza
0-75	mole
75-150	moderadamente dura
150-300	dura
> 300	muito dura

Fonte: SAWYER e McCARTY (1978)

3.2.1.5 - Sólidos totais e condutividade

SAWYER e McCARTY (1978) citam que a quantidade e a natureza dos sólidos dissolvidos e não dissolvidos variam muito. Na água potável a totalidade está na forma dissolvida e consiste de sais inorgânicos e matéria orgânica. Os autores explicam que uma rápida estimativa da quantidade, dos sólidos dissolvidos, pode ser obtida medindo-se a condutância específica.

3.2.1.6 - Temperatura

BRANCO (1978) afirma que a temperatura é um importante fator ecológico, tanto pela influência direta, que pode exercer sobre vários tipos de organismos, como pela relação existente entre ela e a quantidade de gases e sais dissolvidos. As variações deste parâmetro afetam os teores de oxigênio, de gás carbônico, de carbonatos, e o valor do pH. Estes dois últimos variam com a concentração de CO₂. Segundo esse mesmo autor, existem espécies de peixes mais exigentes quanto ao teor de oxigênio dissolvido, como as trutas e salmões, que somente habitam rios de baixas temperaturas, cujas águas são capazes de conservar uma solubilização mais elevada desse gás.

BRANCO (1978) lembra que a distribuição de calor em um lago não é uniforme. A existência do fenômeno da estratificação térmica, faz com que se reconheçam camadas diferentes quanto às suas características físicas e mesmo químicas, durante certos períodos do ano. Segundo esse autor esse tipo de manancial pode ser classificado em:

LAGOS TROPICAIS - Aqueles em que a temperatura das águas superficiais se apresenta variando entre os valores de 20 e 30 °C;

LAGOS SUBTROPICAIS - Cujas temperaturas de superfície nunca é menor que 4 °C;

LAGOS TEMPERADOS - Com temperatura superficial inferior a 4 °C, no inverno, e acima de 4 °C no verão;

LAGOS SUB-POLARES - Cujas temperaturas superficiais somente excedem a 4 °C durante um curto período do verão e

LAGOS POLARES - Cujas superfícies possuem temperatura sempre inferior a 4 °C, ficando cobertas, por uma capa de gelo, a maior parte do ano.

3.2.1.7 - Sabor e odor

HOEHN et al (1990) explicam que o termo "sabor e odor" são usados no sentido clássico, isto é, para definir as propriedades organolépticas da água.

De acordo com GLAZE et al (1990), análises têm mostrado que o sabor e o odor das águas estão associados com a presença de diferentes substâncias, incluindo polisulfetos, aldeídos e especialmente o álcool alicíclico Geosmin e o 2-metilisoborneol. Frequentemente esses compostos são produzidos através de processos microbiológicos que ocorrem nos reservatórios e rios ou ainda na própria estação de tratamento. Águas contendo Geosmin e o 2-metilisoborneol, apresentam sabor e odor em concentrações de poucas nanogramas por litro.

3.2.1.8 - Metais

PETTERSON et al (1993) explicam que o transporte de pequenas quantidades de íons metálicos, através das águas naturais, bem como seus impactos biológicos estão relacionados às suas constituições físico-químicas. Os autores exemplificam dizendo que os metais, complexam-se com colóides de componentes inorgânicos ou orgânicos, não sedimentam sob a força da gravidade e podem, por isso, serem transportados a longas distâncias. Ainda segundo os autores, um efeito similar pode ser exercido pelos ácidos húmicos e ácidos fúlvicos, sob condições em que permanecem dissolvidos. A associação de traços de metais com matéria orgânica

dissolvida, esclarecem os autores, pode afetar diretamente o comportamento destes, influenciando assim no processo de precipitação.

3.2.1.9 - Características microbiológicas

BRANCO (1978) afirma que microrganismos não são, na sua totalidade, necessariamente seres nocivos à saúde pública ou ao processo de tratamento de água. O autor separa os organismos causadores de problemas em dois grupos. O primeiro é constituído por aqueles que são introduzidos nos mananciais por meio de despejos contendo excreções humanas, nos quais podem ser encontradas bactérias patogênicas, enterovirus, alguns tipos de fungos, protozoários, vermes parasitas, etc. O segundo grupo, é constituído pelos que se originam no próprio corpo de água, a partir da reprodução ativa e rápida, que aí encontram ambiente favorável ao seu desenvolvimento.

De acordo com o Ministério da Saúde do Brasil as águas destinadas ao consumo humano devem obedecer as seguintes características bacteriológicas:

- Ausência de coliformes fecais em 100 ml de amostra;
- Ausência de bactérias do grupo coliformes totais em 100 ml quando a amostra é coletada na entrada da rede de distribuição;
- Nas amostras procedentes da rede de distribuição, 95 % deverão apresentar ausência de coliformes totais em 100 ml. Nos 5 % das amostras restantes, serão tolerados até 3 coliformes totais em 100 ml, desde que isso não

ocorra em duas amostras consecutivas, coletadas sucessivamente no mesmo ponto.

- Nos sistemas de distribuição de água sem tratamento, 98 % das amostras deverão apresentar ausência de coliformes totais em 100 ml. Nos 2 % das amostras restantes serão tolerados até 3 coliformes em 100 ml desde que isso não ocorra em duas amostras consecutivas, coletadas sucessivamente no mesmo ponto.
- Em águas não canalizadas, usadas comunitariamente e sem tratamento, desde que não haja disponibilidade de água de melhor qualidade, 95 % das amostras devem apresentar ausência de coliformes totais em 100 ml. Nos 5 % das amostras restantes serão tolerados até 10 coliformes totais em 100 ml, desde que isso não ocorra em duas amostras consecutivas, coletadas sucessivamente no mesmo ponto.

Os valores máximo permitidos de coliformes nas águas de abastecimento, no Brasil, no Estado de São Paulo e no exterior são mostrados na TAB 3.2. Os traços (-) significam dados não disponíveis.

Tabela 3.2 - Valores máximos permitidos de coliformes em águas de abastecimento

Grupo	unidade	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
coliformes fecais	nº/100 ml	0	0	0	-	0	0	-	-	-	-
coliformes totais	nº/100 ml	0	0	0	-	0	10	-	-	-	0

1-Brasil (Portaria nº 36 do Ministério da Saúde, de 19/01/90); 2-Estado de São Paulo (Decreto Estadual nº 12486 de 20/10/78); 3- Organização Mundial de Saúde; 4-Organização Mundial de Saúde (recomendações para a Europa); 5-Comunidade Econômica Européia; 6- Canadá; 7-Estados Unidos da América; 8-Alemanha; 9-União Soviética; 10-Japão

Fonte : CETESB, 1990

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (1986) estabeleceu que as águas doces, pertencentes à Classe especial da Resolução CONAMA 20, são destinadas ao abastecimento doméstico sem ou com simples desinfecção. Para uso no abastecimento sem prévia desinfecção os coliformes totais deverão estar ausentes em qualquer amostra.

Segundo BRANCO (1978), um grande número de unidades de tratamento dos EUA que operam com águas brutas contendo contagens médias bem maiores que 5000 coliformes, por 100 ml, revelaram que ETAs bem operadas e uma pré-cloração intensa, podem permitir efluentes de boa qualidade bacteriológica. Entretanto, é necessário incluir nas estações, além de aparelhos de elevado grau de precisão, pessoal técnico altamente qualificado.

3.2.2 - Matéria orgânica dissolvida nas águas naturais

THURMAN (1985), cita que, no caso das águas naturais, a geoquímica orgânica preocupa-se com o estudo dos processos de formação das substâncias húmicas, e pode ser estudada em dois níveis. O primeiro envolve o ciclo hidrológico, e o segundo nível é o molecular. Na FIG 3.2, é mostrada esquematicamente a série contínua de carbono orgânico presente em águas naturais.

De acordo com THURMAN (1985), os filtros de fiber-glass, utilizados em técnicas laboratoriais, removem partículas microscópicas de carbono orgânico, tais como partes do zooplâncton, algas, bactérias, e detritos orgânicos de plantas e

solos. Vírus e algumas bactérias são os únicos tipos de organismos que não ficam retidos e entram na fração de orgânicos dissolvidos.

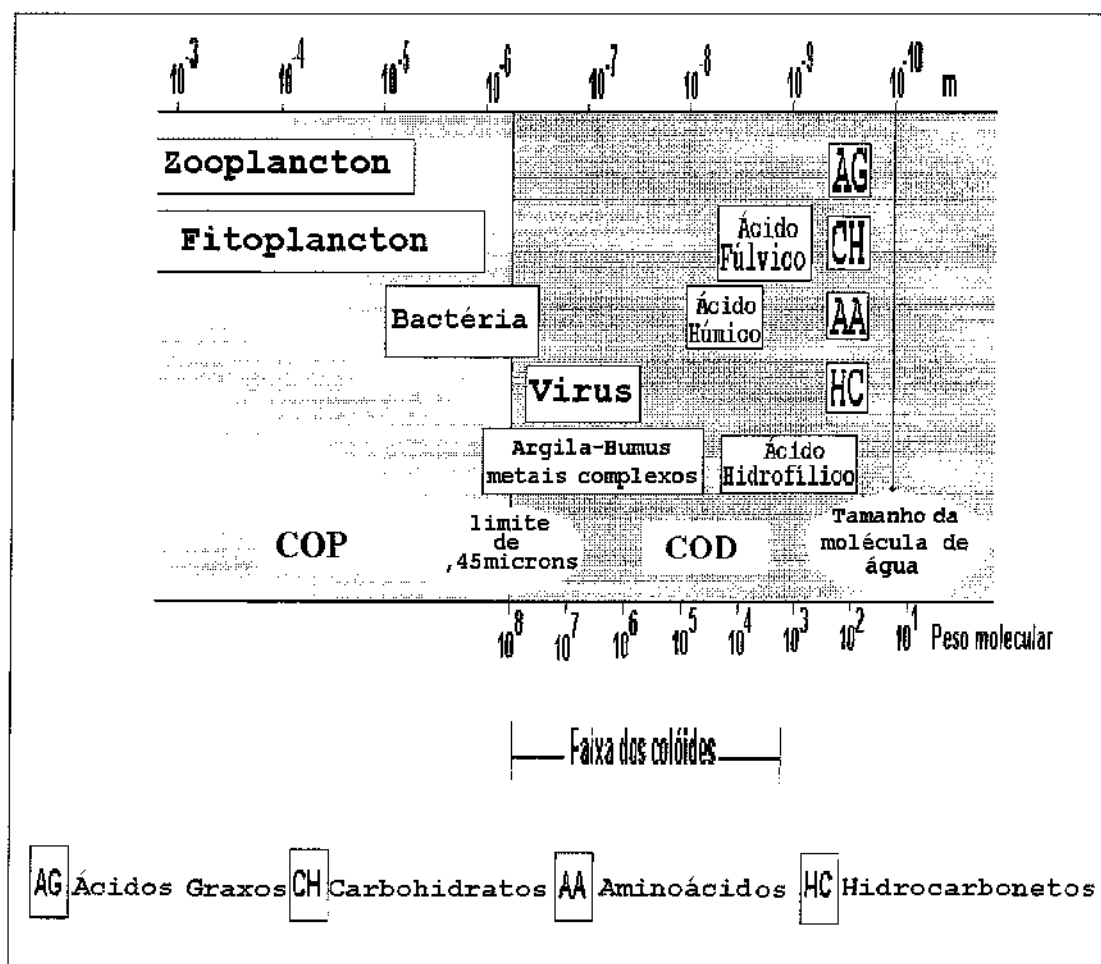


Figura 3.2 - Série contínua do carbono orgânico Fonte: THURMAN 1985

3.2.3 - Distribuição do tamanho das moléculas de matéria orgânica natural

AMY et al (1992) explicam que a distribuição do peso molecular dos ácidos fúlvicos e ácidos húmicos aquáticos, variam de aproximadamente 500 a 10.000 daltons. A estabilidade das moléculas desses ácidos, na água, é largamente afetada pela densidade de cargas comunicada à solução pelo grupo funcional ácido. Os autores citam que devido à heterogeneidade das substâncias húmicas, a sua massa molecular não pode ser determinada diretamente. O estado da arte da caracterização desses compostos inclui o peso molecular aparente (PMA) ou a distribuição do

tamanho molecular aparente (TMA) bem como a composição do grupo funcional ácido (COLLINS, AMY & STTELINK, 1986). Ainda segundo esses autores, até recentemente as substâncias húmicas eram, normalmente, caracterizadas através de parâmetros baseados na sua capacidade de adsorverem luz Ultra-Violeta (UV), pela sua contribuição na determinação da concentração de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) ou pelo seu potencial de formação de THMs. No diagrama da FIG 3.3 pode ser verificada a distribuição do Tamanho Molecular Aparente (TMA) da Matéria Orgânica Dissolvida (MOD) em águas provenientes de duas fontes diferentes (Orange Country Water District-OCWD e Irvine Ranch Water District-IRWD). Os autores explicam que esses percentuais foram determinados por dois processos, ou seja, pela adsorção de radiação UV, através de um espectrofotômetro, e através de um analisador de carbono orgânico.

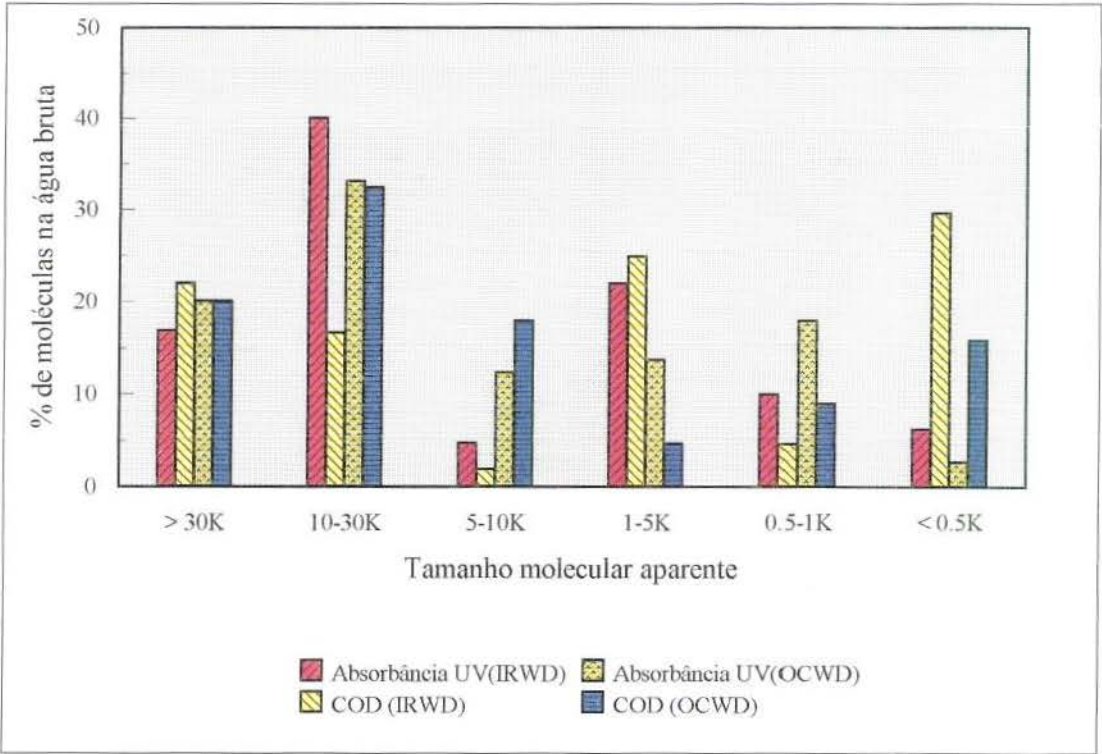


Figura 3.3 - Distribuição do Tamanho Molecular Aparente (TMA) da Matéria orgânica Dissolvida contida em águas do Irvine Ranch Water District e Orange Country Water District. Fonte: Adaptado de AMY et al, 1992

De acordo com AMY, KUO & SIERKA (1988) e CHADIK & AMY (1987), a determinação do peso e do tamanho molecular do COD, presente nas amostras de água bruta, proporcionam uma distribuição que funciona como uma espécie de impressão digital na identificação de cada composto, pois a cada um deles corresponde uma única distribuição. Isto pode ser usado para se definir a estratégia de tratamento.

LAINÉ, CLARK e MALLEVIALLE (1990) analisaram as águas do lago Decatur (Illinois-EUA) e verificaram que 60 % da matéria orgânica contida nas amostras tinham moléculas com peso molecular inferior a 1000 daltons. SCHONNOOR et al, citados pelos autores, relataram que 90 % da matéria orgânica encontrada nas amostras de águas do rio Iowa tinham peso molecular menor que 3000 daltons e que, 75 % dos THMs formados, nessas águas estavam relacionados com essas frações de pequeno peso molecular.

3.2.4 - Carbono Orgânico

CERRI, ANDREUX e EDUARDO (1992, apud CARDOSO e TSAI,1992) explicam que o carbono mineral, na forma de gás carbônico é fixado, através da fotossíntese, pelos vegetais verdes na forma de carboidratos, lignina, proteínas, lipídeos e outros compostos orgânicos, formando assim o carbono orgânico.

Aiken et al, 1985 apud Rebhun e Lurie (1993) mostram, através do diagrama da FIG 3.4, o ciclo do carbono na natureza, indicando a importância das substâncias húmicas.

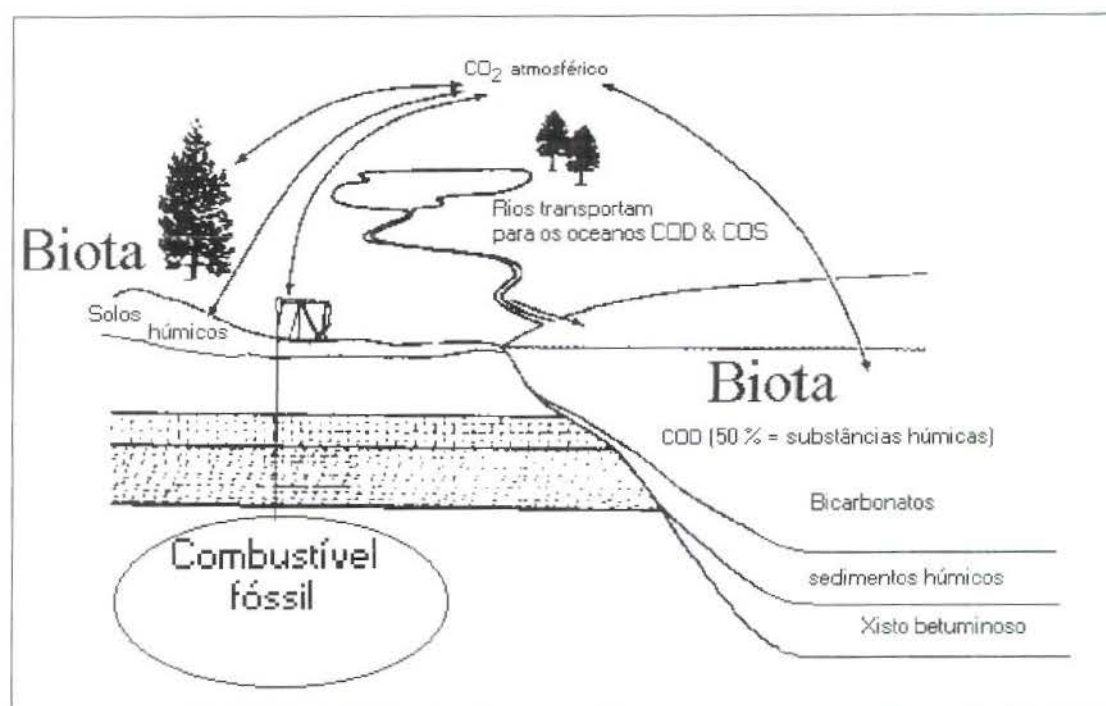


Figura 3.4 - Ciclo do carbono na natureza

Fonte: adaptado de Aiken et al, 1985 apud Rebhun e Lurie (1993)

3.2.4.1 - Carbono Orgânico Dissolvido

THURMAN (1985) explica que o carbono orgânico dissolvido (COD) é o carbono orgânico presente em uma solução, que passa em filtro de prata ou fibra de vidro de $0,45 \mu\text{m}$. É o mais importante parâmetro usado no estudo do carbono orgânico. É determinado por oxidação a dióxido de carbono e por medição do teor desse gás através de espectrometria com raios infravermelhos.

O método usado para a classificação do carbono orgânico dissolvido está baseado no processo da adsorção e da cromatografia de troca iônica, bem como nas definições das classes de compostos orgânicos, que constituem o COD (THURMAN, 1985). O autor explica que a identificação e medição dos baixos níveis de concentração de compostos orgânicos nas águas é um interessante e difícil

problema de química analítica. Tendo em vista que muitos desses compostos aparecem em concentrações de microgramas por litro, ou menores, é difícil isolá-los e identificá-los. A identificação exige a separação de um determinado composto dos outros enquanto a identificação molecular é feita com o auxílio do espectrógrafo de massa. Esses três passos, concentração, separação e identificação, são as razões para que a análise seja dispendiosa.

Segundo THURMAN (1985) e AMY et al (1990) 50 % do COD em águas naturais é composto de ácidos fúlvicos e ácidos húmicos, 30 % é composto de ácidos hidrofilicos, uma fração relativamente desconhecida até agora. Os carboidratos, os ácidos carboxílicos e os aminoácidos representam respectivamente 10, 7 e 3 %, enquanto que os hidrocarbonos são menores que 1 %. O histograma mostrado na FIG 3.5 mostra uma aproximação baseada em dados compilados da literatura, por THURMAN (1985).

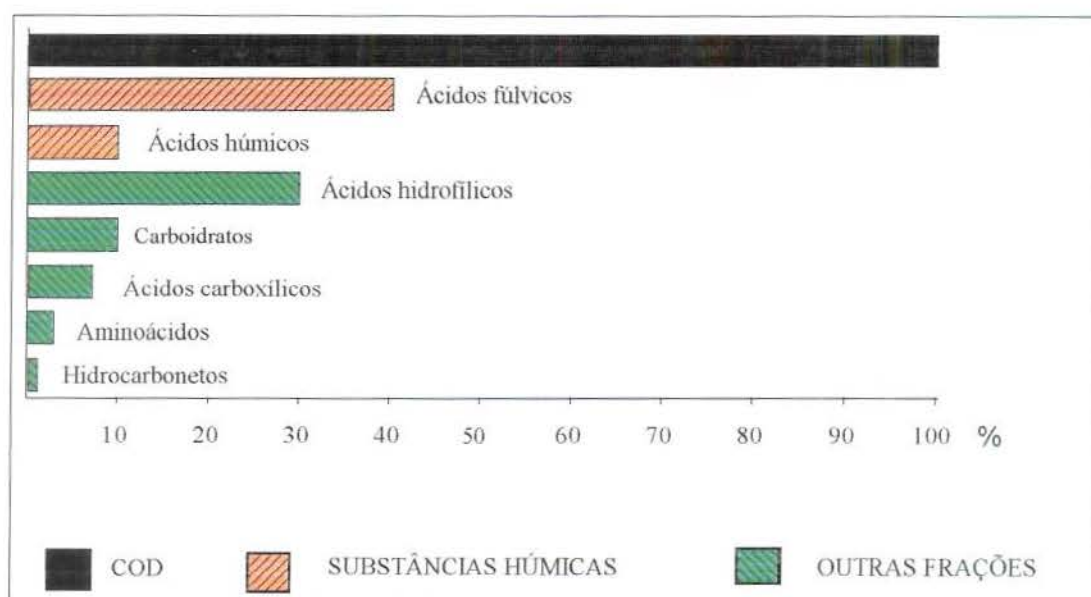


Figura 3.5 - Histograma do Carbono Orgânico Dissolvido p/ água de um rio com média de 5 mg/L de COD

Fonte: Adaptado de THURMAN, 1985

3.2.4.2 - Carbono Orgânico Particulado ou em Suspensão

THURMAN (1985) define como Carbono Orgânico em Suspensão (COS), aquele que é retido em filtro de prata de 0,45 μm de abertura. Segundo o autor, o termo Carbono Orgânico em Suspensão é consistente com a terminologia oriunda da Hidrologia para constituintes inorgânicos e contrasta com o termo Carbono Orgânico Particulado (COP), da literatura apresentada pela Limnologia. Esses dois parâmetros são semelhantes, diferenciando na metodologia de determinação. O COP refere-se ao material que é retido por processo de filtração através de filtro de fibra-de-vidro de 0,45 μm , explica o autor.

3.2.4.3 - Carbono Orgânico Total

O carbono orgânico total (COT) é a soma do COD e COS ou a do COD e COP. A FIG 3.6 apresenta valores de COT para diferentes tipos de águas. Embora o COT possa ser medido diretamente em um analisador de carbono, determinações separadas devem ser feitas para o carbono orgânico dissolvido, o orgânico particulado, e o orgânico em suspensão, pelas seguintes razões, apresentadas por THURMAN (1985):

- a) O COD é quimicamente mais reativo porque encontra-se isolado no estado dissolvido, enquanto que COP e COS fazem parte da cobertura orgânica de partículas de silte e argila.
- b) As quantidades de COS e COP aumentam com a vazão das cheias, enquanto que as de COD apresentam taxa menor. Assim, o COT poderia

refletir o aumento do COS e COP melhor que o COD. Se o carbono orgânico dissolvido não for medido separadamente o COT terá pequeno significado;

c) Em águas de lagos, de pequenos córregos, e de mar aberto a concentração de carbono orgânico suspenso é pequena, menos de 10 % do carbono orgânico total. Nesses ambientes, a quantidade de COT é aproximadamente igual à de COD. Contudo, para águas de rios que transportam sedimentos, os teores de COS e COP podem ser muito maiores que os de COD. Neste caso, não é recomendado determinar simplesmente o COT, devendo-se primeiro quantificar o COD e COP ou COS. Somadas as parcelas de cada um tem-se o carbono orgânico total.

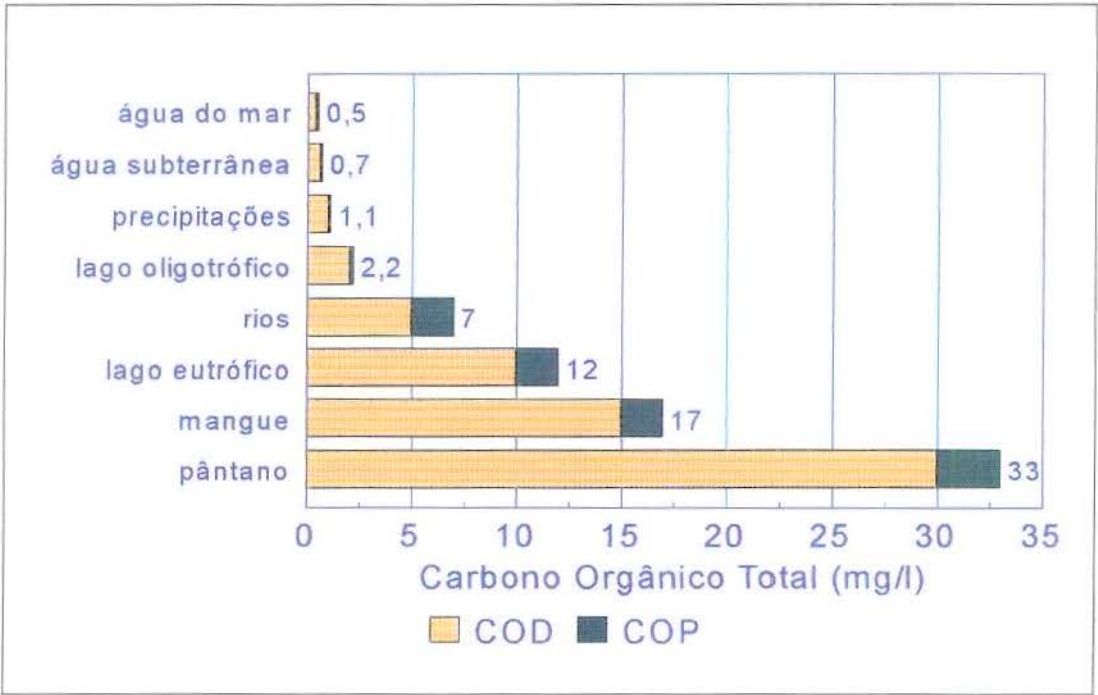


Figura 3.6 - Concentração aproximada de carbono orgânico particulado e dissolvido em águas naturais Fonte: THURMAN, 1985

3.2.5 - Quantidade de carbono orgânico em águas naturais

THURMAN (1985) explica que o fato de o carbono orgânico ser dissolvido em água é o ponto básico para os estudos da geoquímica orgânica. Em águas naturais, aqui discutidas, são incluídas as de origem subterrâneas, as intersticiais de solos e sedimentos, as de chuva, as águas do mar, dos estuários, de córregos e rios, de lagos e charcos. Segundo o autor, a medição do carbono orgânico dissolvido é uma das mais simples e importantes determinações. Esta revela a quantia deste composto na água, sendo o ponto de partida para o entendimento dos constituintes da complexa natureza orgânica.

O Carbono orgânico dissolvido pode ser usado para contrastar a concentração de compostos orgânicos e inorgânicos presentes em soluções. Segundo THURMAN (1985), a água do mar representa um caso extremo, onde a matéria inorgânica é 30.000 vezes mais concentrada que a matéria orgânica. As águas subterrâneas têm 100 vezes mais matéria inorgânica do que orgânica, enquanto as de lagos e rios têm quase 10 vezes mais matéria inorgânica do que a orgânica. Águas oriundas de brejos, mangues, e pântanos representam o outro extremo, onde a matéria orgânica é muito mais concentrada que a inorgânica.

DEGENS (1982 apud THURMAN, 1985), verificou que grandes rios carregam substancial quantidade de COP em suas águas, cuja concentração é quase a metade da de COD. A concentração de carbono orgânico particulado pode ser equiparada a de COD em águas dos grandes rios durante os períodos de altas vazões (TAB 3.3). Geralmente, o carbono orgânico particulado compõe

de 2 a 3 % dos sedimentos. Este autor considera que aproximadamente 0,02 vezes a concentração de sedimentos em suspensão representa a concentração de COP para grandes mananciais superficiais.

Tabela 3.3 - Concentrações médias de Carbono Orgânico Dissolvido e Particulado, em águas de grandes rios .

Rio	Continente	COD (mg/L)	COP (mg/L)
Orinoco	América do Sul	5,0	1,0
Amazonas		5,0	5,0
Paraná		4,0	----
Rio Negro		8,0	3,0
Rio Branco		3,0	2,0
Polochic		5,0	7,0
Niger	África	3,0	----
Zaire		9,0	1,0
Nilo		4,0	----
Orange		3,0	----
Yangtze	Ásia	7,0	----
Huanghe		8,0	----
Indus		5,0[1-40]	----
Ganges		5,0[2-9]	0,2
Brahmaputra		5,0[1-29]	2,0
Rhone	Europa	----	1,0
Garonne		3,2	2,5
Danúbio		5,8	----
Ems		9,7	----
Mass		2,8	----
Adour		11,6	----
Mackenzie	América do Norte	7,0	----
Red River		15,0	----
Mississippi		3,5	4,0
Missouri		4,5	20,0

Os valores entre[] significam faixa e -- significam dados não disponíveis

Fonte : THURMAN, 1985

3.2.5.1 - Águas subterrâneas

A concentração do carbono orgânico dissolvido nas águas subterrâneas situa-se entre 0,2 a 15 mg/L, com um valor médio de 0,7 mg/L. A maioria dos águas subterrâneas tem concentração de COD inferior a 2 mg/L (LEENHEER et al, 1974; ROBINSON et al, 1967; MAIER et al, 1976; SPALDING et al, 1978; BARCELONA, 1984). Contudo, existem exceções. No sudeste dos Estados Unidos, ou regiões de clima subtropical, as águas superficiais ricas em compostos orgânicos, na época das cheias, recarregam os aquíferos subterrâneos com concentrações de COD variando de 6 a 15 mg/L (THURMAN, 1985; FEDER e LEE, 1981). Águas subterrâneas associadas com hulha também podem apresentar concentração de COD maior que o normal, de 5 a 10 mg/L. Essas também podem conter ácidos húmicos, os quais são somente soluções, de concentrações desprezíveis, e quimicamente diferentes dos ácidos fúlvicos.

Em regiões de solos com xisto-betuminoso, estas águas podem apresentar concentrações de COD entre 2 e 5 mg/L, explica THURMAN (1985). O caso mais raro de água subterrânea associada com xisto-betuminoso é o da água trona, assim denominada devido à presença do mineral trona, bicarbonato de sódio. Essas águas lixiviam derivados de xisto-betuminoso e têm concentração de COD acima de 40.000 mg/L. Elas assemelham-se a óleos minerais na aparência física e contêm polímeros de ácidos orgânicos, sendo ricas em compostos de carbono e hidrogênio.

Águas subterrâneas associadas com petróleo, contêm grandes quantidades de ácidos orgânicos e de gás natural. O carbono orgânico dissolvido pode estar em

concentração maior que 1000 mg/L, segundo WILLEY et al 1975, apud THURMAN, 1985.

JUNK et al apud MILLER (1990), investigaram as diferenças de COD das águas subterrâneas na bacia do Rio Platte, de acordo com a região, a profundidade no aquífero e o tempo. Os autores perfuraram poços rasos e profundos, para determinar a estratificação vertical. As concentrações de COD em águas rasas, vizinhas às áreas preservadas variavam na faixa de 1,4 a 3,3 mg/L, com uma média de 2,3 mg/L, enquanto em poços rasos perfurados nos solos aluvionares, onde havia culturas irrigadas, variaram entre 3,1 a 4,8 mg/L. Em 34 de 35 casos pesquisados, a concentração de COD decrescia com a profundidade.

Segundo MILLER (1990), geralmente é esperado que a concentração do Carbono Orgânico Total (COT) decresça com a profundidade, como resultado da adsorção às partículas de solo e da biodegradação.

3.2.5.2 - Águas intersticiais dos solos

De acordo com THURMAN (1985), as águas intersticiais tem concentrações de carbono orgânico dissolvido variando numa faixa de 1 a 30 mg/L. Possuem baixa força iônica e pequena concentração de íons inorgânicos. Deste modo, podem solubilizar a matéria orgânica das camadas de cobertura do solo e levá-la às regiões mais profundas. Isto é o começo do processo de fertilização. É composta de ácidos húmicos e fúlvicos, originados do processo de lixiviação e, conforme esquema gráfico presente na FIG 3.7, há carreamento de sais de ferro e alumínio da camada “A” para

a camada "B", logo abaixo. Os ácidos orgânicos naturais ligam-se nesses metais carregando-os nas águas intersticiais. Devido à adsorção e processo de decomposição no solo, o COD nessas águas decresce com a profundidade.

No nordeste dos Estados Unidos, CRONAN e AIKEN (1984, apud THURMAN, 1985) mediram a concentração de carbono orgânico nas águas intersticiais de "podzolds" durante um programa de pesquisa de qualidade e características de águas de chuvas ácidas. As análises de amostras dessas águas mostraram o decréscimo da concentração de COD com a profundidade. Nas camadas superficiais do solo, o COD estava numa concentração de 10 a 30 mg/L, decrescendo para valores entre 2 a 5 mg/L nas camadas inferiores.

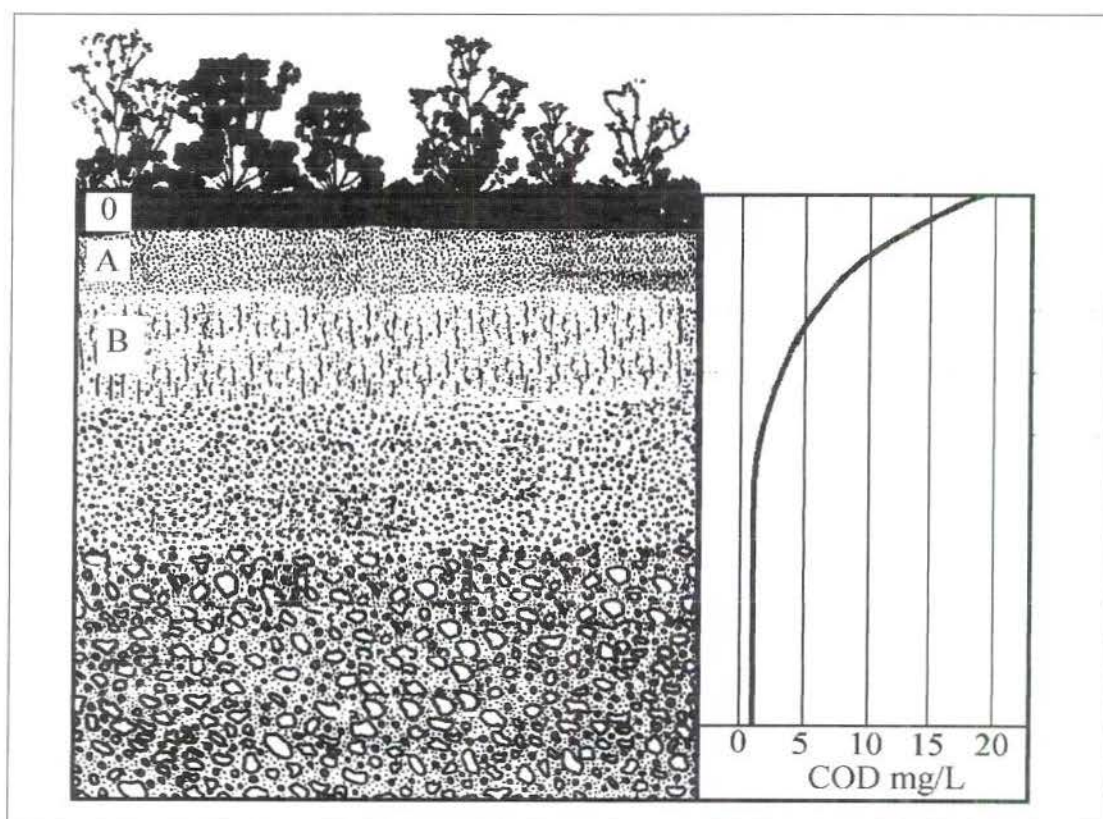


Figura 3.7- Variação da concentração de carbono orgânico dissolvido, em águas intersticiais do solo, ao longo da profundidade
Fonte: THURMAN, 1985

ANTWELIER e DREVER, 1983 citados por THURMAN (1985) determinaram o carbono orgânico dissolvido nas águas desse tipo, de "podzols" perto de Jackson Hole, Wyoming (USA). Constataram que o COD variava de 10 a 50 mg/L, com grandes concentrações ocorrendo durante a chegada da primavera, quando a neve derrete, lixiviando a matéria orgânica das camadas de cobertura da superfície dos solos, e transportando-a para as referidas águas.

WALLIS (1979) e WALLIS et al (1981), apud THURMAN (1985), estudaram o movimento de matéria orgânica dissolvida (MOD) nas águas intersticiais e em águas subterrâneas rasas, que recarregam um pequeno córrego em Alberta (Canadá). Para propósito de comparação, a concentração de MOD tinha sido alterada para próximo da de COD. As águas subterrâneas eram as maiores contribuidoras para as descargas dos córregos o ano todo e a maior fonte de carbono orgânico dissolvido. A concentração desse composto nas águas contidas nos interstícios do solo eram de aproximadamente 7 mg/L e estavam no intervalo entre 3 e 35 mg/L. Nas zonas saturadas, era de aproximadamente 3 mg/L, sendo a maior fonte de COD dos córregos, cujas águas apresentavam variações entre 1 a 1,5 mg/L. Eles teorizaram que a degradação era mais rápida e a adsorção mais efetiva nos córregos do que nas águas subterrâneas. Portanto, o COD era mais reativo nas águas intersticiais rasas do que nas águas dos córregos.

DAWSON et al (1981, apud THURMAN, 1985), mediram o COD em águas intersticiais de solos de florestas em Washington (USA), e constataram que o valor deste decrescia com a profundidade. A primeira camada de solo, nível zero, tinha

grandes concentrações de COD, variando de 22,0 a 36,0 mg/L. Já a camada seguinte, tinha uma concentração de 23,0 mg/L; a camada subsequente, de 10,0 mg/L enquanto que, finalmente, o aquífero apresentava valor abaixo de 7,0 mg/L.

MEYER e TATE (1983, apud THURMAN, 1985), mediram o COD em águas intersticiais de solos das florestas da Carolina do Norte (USA), como parte do estudo do fluxo de carbono em distúrbios nas bacias hidrográficas. A água do lisímetro continha concentrações variáveis de 2 a 12 mg/L, com um valor médio de 6 mg/L. O pico de COD ocorreu depois da queda das folhas, porque houve lixiviamento de material fresco das plantas, por precipitação. O COD de águas subterrâneas infiltradas abaixo do nível do lisímetro variou de 0,2 a 0,7 mg/L, com um valor médio de 0,4 mg/L. Este decréscimo no COD entre a água intersticial e a água subterrânea livre, segundo os autores acontecia devido à remoção de COD por processos químicos e biológicos no solo.

Amostras de águas de sete poços situados no nordestes do Estado de Kansas foram examinadas por DENNE et al apud MILLER et al (1990). Os autores encontraram uma concentração média de 2,65 mg/L de COD e 123 µg/L de PFTHM. Ainda segundo os autores, o COD e o PFTHM estavam fortemente correlacionados com o ferro, manganês e amônia.

MILLER et al, 1990 explicam que o decréscimo das concentrações de COT nesse tipo de água é decorrente da adsorção aos sedimentos e à biodegradação.

3.2.5.3 - Águas intersticiais de sedimentos

Segundo THURMAN (1985), as águas intersticiais de sedimentos podem ser aeróbias ou anaeróbias, isto é, elas têm ou não oxigênio molecular dissolvido. O carbono orgânico dissolvido varia consideravelmente entre esses dois tipos de água, podendo a água com O_2 conter de 4 a 20 mg/L de COD, enquanto que a anóxica pode apresentar concentrações da ordem de 10 a 390 mg/L. Em águas contendo oxigênio livre, a matéria orgânica é oxidada rapidamente formando o dióxido de carbono e água, através de processos biológicos. Caso contrário, as bactérias podem usar nitratos, mais propriamente que o oxigênio, como um receptor de elétrons, convertendo-o em gás nitrogênio. Quando todo o nitrato é consumido, as bactérias sulfatoredutoras passam a predominar e utilizando o sulfato, como receptor de elétrons, reduzem-no a sulfeto. Esgotado o sulfato, as bactérias metanogênicas utilizando o dióxido de carbono como receptor de elétrons convertem-no em metano. Durante esse processo microbiológico, os ácidos orgânicos, simples e complexos, são acumulados, incrementando o COD das águas intersticiais (FIG 3.8)

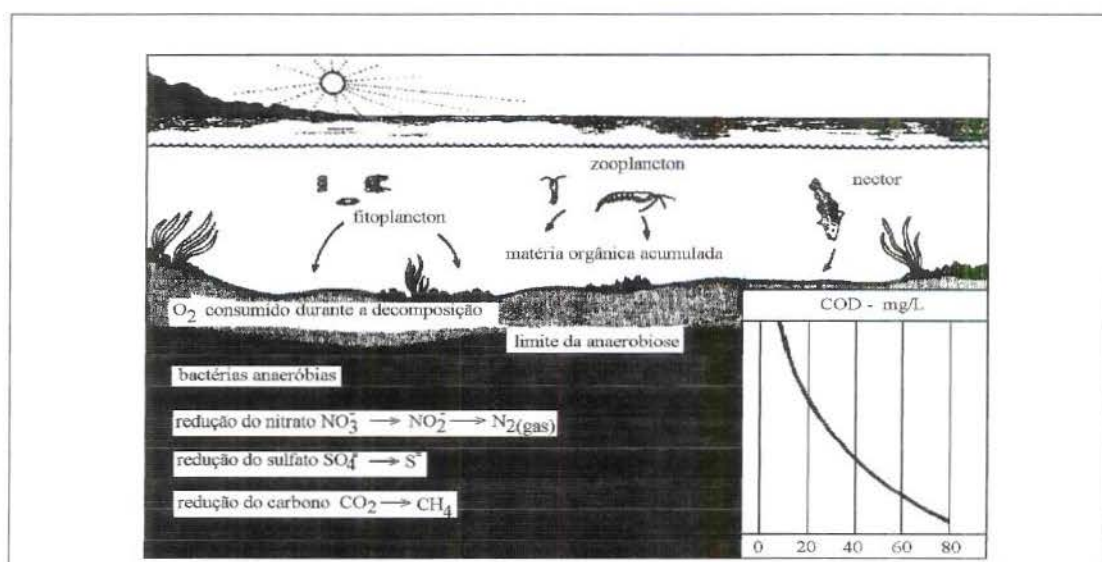


Figura 3.8 - Carbono Orgânico Dissolvido em águas intersticiais, de sedimentos marinhos - fonte: adaptado de THURMAN, 1985

KROM e SHOLKOVITZ (1977/78, apud THURMAN, 1985) mediram o carbono orgânico dissolvido na baixa zona anóxica de sedimentos e verificaram que o COD aumenta com a profundidade, variando entre de 14,0 a 70,0 mg/L. A composição do COD era material semelhante ao ácido fúlvico. Os autores também estudaram amostras de águas dos sedimentos e verificaram que as ricas em oxigênio, tinham a mesma concentração de sulfatos, fosfatos, e alcalinidade. Detectaram, contudo, que com o aumento da profundidade a concentração decresce de 26 mM/L para zero em 55 cm. Ao contrário, sulfetos aumentam de zero a 2 mM/L por causa da redução bacteriana do sulfato. Verificaram que a alcalinidade também aumenta de 2 a 45 mM/L, enquanto que o fosfato aumentava de 2 para 100 μ M/L nesse mesmo espaço. É mesmo nesta zona de atividade microbiana anaeróbia que o COD aumenta regularmente com a profundidade. Quando a zona anóxica foi estendida aos 55 cm, o metano (CH_4) foi encontrado nas águas intersticiais. É importante compreender que o metano, por ser volátil, não está incluído na determinação do COD.

Trabalhando independentemente, MARTENS e BERNER (1974, apud THURMAN, 1985) mediram concentrações de sais de sulfatos e metano em águas intersticiais de Long Island Sound, perto de New York (EUA). Notaram uma correlação inversa entre sulfatos e metano. Este gás foi detectado somente após todo o sulfato ter sido reduzido a sulfeto. A quantidade de metano aumentou de 0,1 a 1,0 mM, o que corresponde a valores de COD de 1,2 a 12 mg/L na forma de carbono orgânico volátil.

NISSENBAUN et al (1972, apud THURMAN, 1985) estudaram a variação do COD em águas intersticiais de Saanich Inlet (Canadá), tendo detectado faixas de concentração entre 42 a 148 mg/L. Em algumas amostras, de áreas distintas, o valor

de COD dobrava com o incremento da profundidade, enquanto que em três outros locais amostrais, não foi detectado este efeito. Descobriram que aproximadamente 22 % do material polimérico na água era composto por carboidrato e que pelo menos, 35 % por aminoácido.

LYON et al (1979, apud THURMAN, 1985) analisaram amostras de águas oriundas de sete áreas perto da costa das Bermudas, Reino Unido, com a finalidade de determinarem as concentrações de COD, carboidratos, aminoácidos e substâncias húmicas. Verificaram que o COD variava aleatoriamente com a profundidade, porém a concentração de carboidratos decrescia com a mesma, enquanto que a de COD variava de 3,3 a 18,9 mg/L.

Estudos de BELLA (1972), LINDBERG e HARRIS (1974), BARNES e GOLDBERG (1976), WHELAN et al (1976), citados por THURMAN (1985), mostraram que o COD pode variar na faixa de 2 a 390 mg/L.

3.2.5.4 - Precipitações na forma de chuva

De acordo com THURMAN (1985) a concentração do COD das águas de chuvas, coletadas logo acima da copa das árvores, é de aproximadamente 1 mg/L, e das coletadas abaixo das copas é de 2 a 3 mg/L. Por outro lado, o autor indica que o COD das águas de chuva que goteja das folhas varia de 5 a 25 mg/L. A matéria orgânica volátil e a poeira orgânica em suspensão no ar, acima das árvores, são responsáveis por esta variação de concentração. Em virtude desta água conter baixa concentração de íons coagulantes, como o cálcio e o magnésio, ela dissolve os ácidos orgânicos fracamente solúveis.

3.2.5.5 - Águas marinhas

A média de concentração de COD em mares rasos, 0 a 300 metros de profundidade, é de 1 mg/L com uma variação de 0,3 a 2,0 mg/L. Abaixo de 300 metros a média é de 0,5 mg/L com uma variação de 0,2 a 0,8 mg/L (WILLIAMS, 1971 apud THURMAN, 1985). A concentração de COP é muito menor, variando de 0,1 mg/L em águas rasas a 0,01 mg/L abaixo dos 300 metros (FIG 3.9).

A maior parte do carbono orgânico nas águas superficiais marinhas é produzida pela ação fotossintética de fitoplânctons, que é também a fonte de aumento da concentração do carbono orgânico particulado. Devido ao aumento, em razão da produção primária e a entrada de matéria orgânica dos rios, as águas costeiras têm as taxas de carbono orgânico consideravelmente mais altas do que as do mar aberto (THURMAN, 1985).

WHEELER apud THURMAN (1985) encontrou concentrações de COD variando de 2,5 a 12,9 mg/L na costa da Georgia (USA). A FIG 3.9 indica a variação da concentração de COD em águas do mar, em função da profundidade.

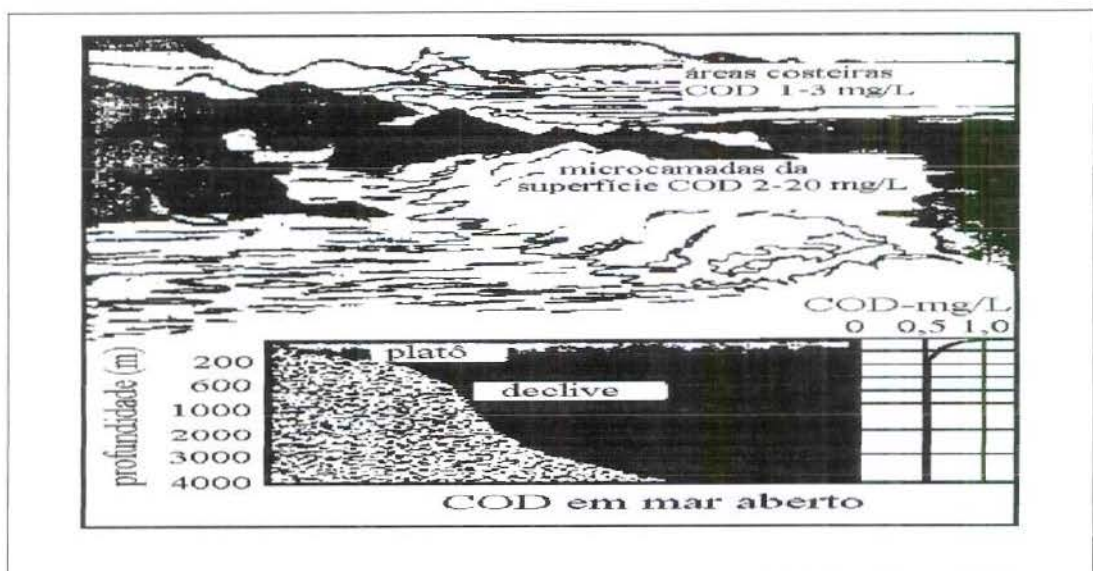


Figura 3.9 - Variação da concentração de Carbono Orgânico Dissolvido nas águas do mar em função da profundidade - Fonte: adaptado de THURMAN, 1985

3.2.5.6 - Variações na concentração de COD em função do clima

De acordo com MEYBECK, apud THURMAN (1985), a concentração do COD de águas de rios varia com o tipo do mesmo, com o clima, com a vegetação e com a época do ano. A TAB 3.4 lista valores médios deste parâmetro, obtido para águas de córregos e rios, de acordo com os efeitos climáticos.

Tabela 3.4 - Média de valores de COD das águas de rios e córregos em função do clima da região onde se situam

Clima	COD (mg/L)
Ártico e Alpino	2
Taiga	10
Temperado frio	3
Temperado quente	7
Árido	3
Tropical úmido	6
Chuvoso	25

Fonte: adaptado de THURMAN, 1985

3.2.5.7 - Efluentes de drenagens agrícolas

Segundo AMY (1990), amostragens realizadas no delta do rio Sacramento, pelo Departamento de Recursos Hídricos da Califórnia (DWR), forneceu informações de que águas as oriundas de áreas de processamento agrícola são as maiores contribuidoras de precursores de THMs e substâncias húmicas, no State Project Water (SPW). Dentro da área do delta existem numerosas ocupações dessa atividade econômica, contendo solo com composição altamente orgânica. A matéria orgânica dissolvida (MOD) associada às amostras dos efluentes das drenagens exibiram níveis de potenciais formadores de trihalometanos muito maiores do que as das águas de

rios e lagos. Foram observados diferentes níveis de concentração de precursores desses compostos entre sistemas de drenagens amostrados e analisados, conforme pode ser observado nos diagramas das FIG 3.10, 3.11 e 3.12.

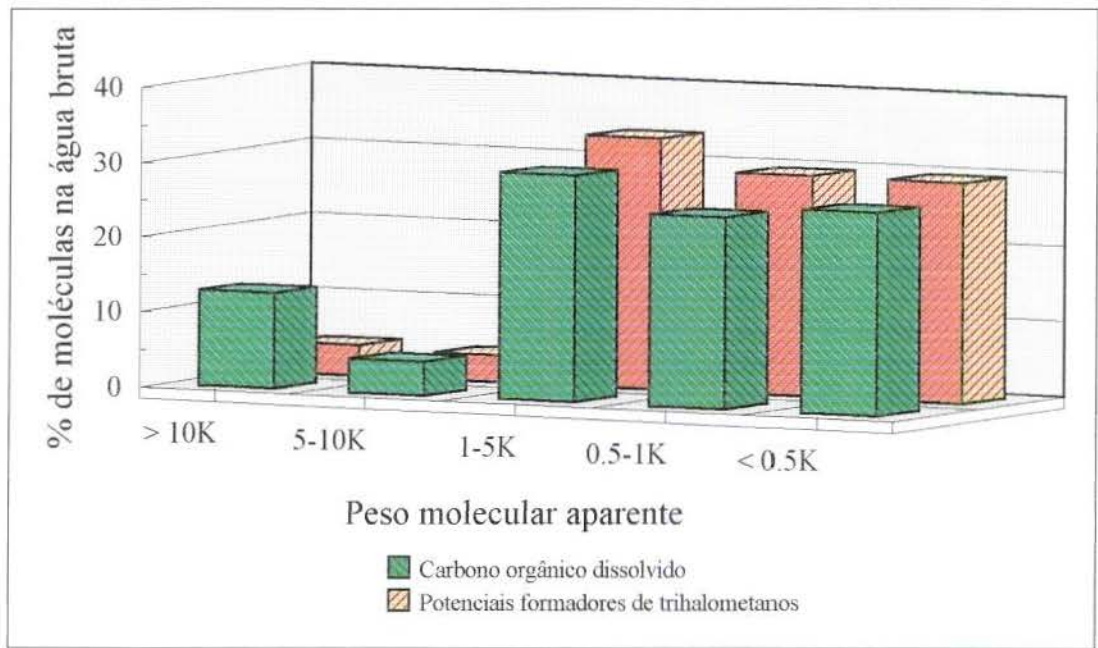


Figura 3.10 - Distribuição do Peso Molecular Aparente do COD e PFTHM nas águas do Rio San Joaquin, Califórnia-EUA Fonte: Adaptado de AMY et al, 1990

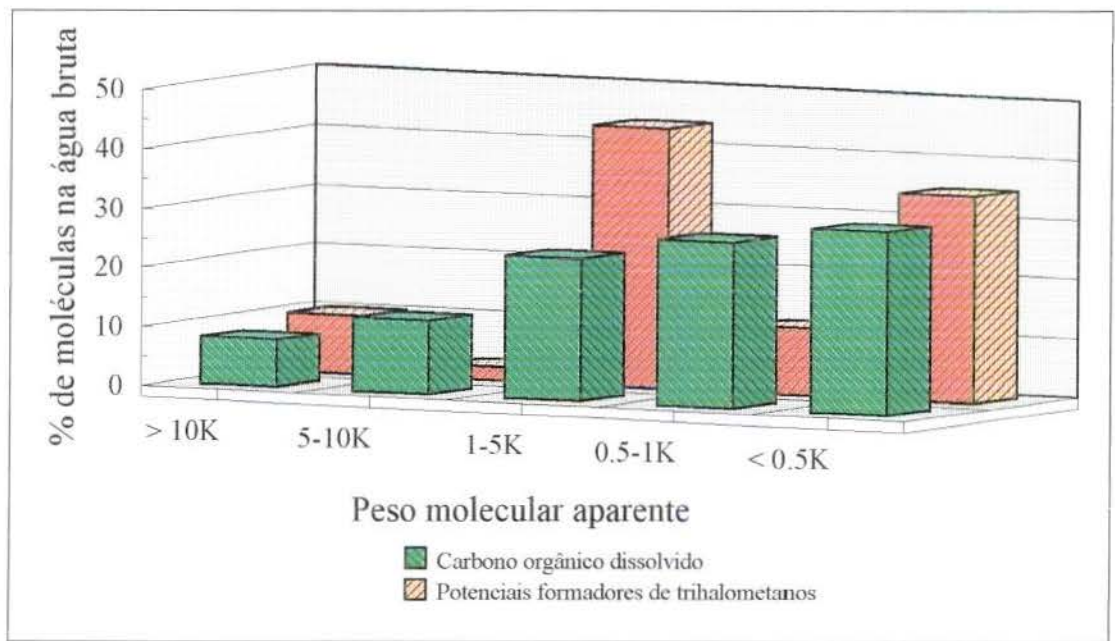


Figura 3.11- Distribuição do Peso Molecular Aparente do COD e PFTHM nas águas do Rio Sacramento, Califórnia-EUA Fonte: Adaptado de AMY et al, 1990

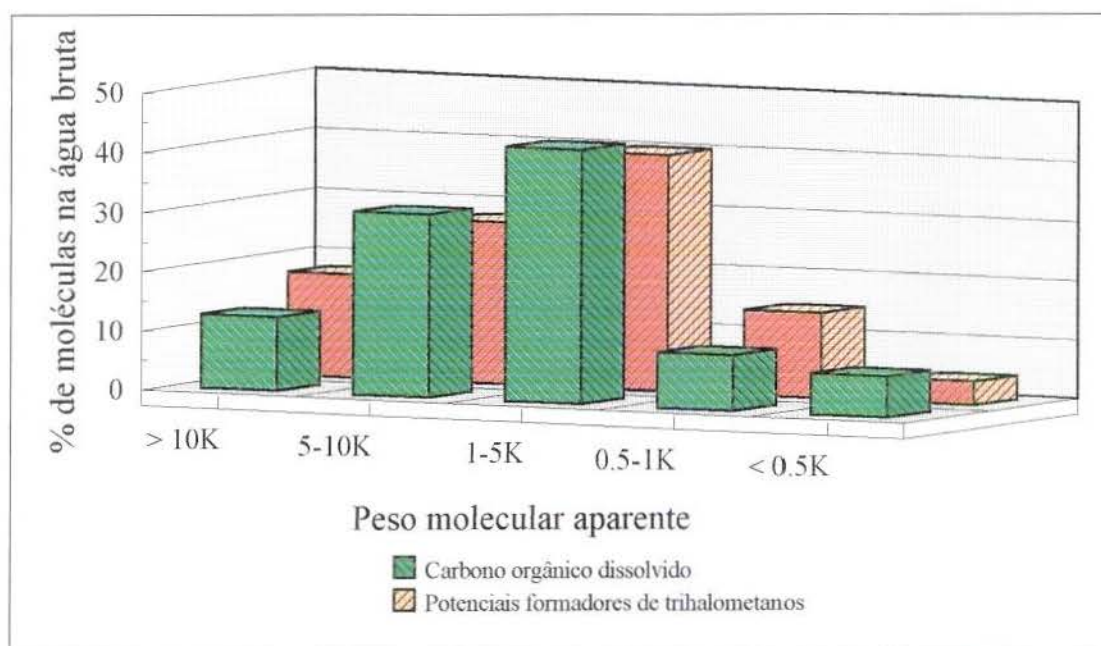


Figura 3.12- Distribuição do Peso Molecular Aparente do COD e PFTHM nas águas do Empire Tract drain, Califórnia-EUA Fonte: Adaptado de AMY et al, 1990

3.2.6 - Variações sazonais da concentração de Carbono Orgânico

JUNK et al, (1980 apud MILLER et al, 1990) verificaram que nas águas subterrâneas, adjacentes ao River Platte, os níveis de COD eram mais elevados no mês de setembro, enquanto que nas águas desse rio esse parâmetro era mais elevados durante o mês de abril.

De acordo com THURMAN (1985), o carbono orgânico dissolvido (COD) e o carbono orgânico particulado (COP) podem ser usados como parâmetros sazonais de mistura de fragmentos de plantas e solos orgânicos em córregos e rios.

MILLER et al (1990) consideraram que processos tais como a dissolução de matéria orgânica em decomposição, acumulada no verão, às margens dos rios e

sedimentos do fundo, combinados com a contribuição de COD da infiltração no solo, são os responsáveis pelas diferenças sazonais da concentração desse composto.

FAYAD (1993) estudou a variação sazonal de THMs nas águas de abastecimento das 8 maiores cidades da Arábia Saudita. O autor averiguou também as concentrações de Carbono Orgânico Total não Volátil (COTNV). Segundo ele, naquele país, as concentrações de COTNV na maioria das amostras analisadas variaram entre 0,1 a 1,3 mg/L no período de inverno e de verão respectivamente. O autor não faz menção às outras estações climáticas (primavera e outono). A TAB 3.5 mostra os valores de COTNV observados por FAYAD (1993). Explica que o valor de 17,5 mg/L verificado em Ha'il pode indicar que houve contaminação do aquífero.

Tabela 3.5 - Concentrações de Carbono Orgânico Total não Volátil encontradas nas amostras de águas de abastecimento da Arábia Saudita (mg/L)

Cidade	Estação climática	
	Verão	Inverno
Damman	<0,1-0,4	<0,1-0,1
Ryadh	<0,1-0,5	<0,1-0,4
Buraydah	<0,1-0,5	<0,1-0,2
Ha'il	<0,1-1,3	<0,1-17,5
Madinah	<0,1-0,6	<0,1-0,4
Jeddah	<0,1-0,2	<0,1-0,8
Makkah	<0,1-3,4	<0,1-0,1
Abba	<0,1-0,1	<0,1-0,1

Fonte: Adaptado de FAYAD, 1993

3.2.7 - Substâncias húmicas e ácidos hidrofilicos

Segundo SCHNITZER e KHAN apud THURMAN (1985), substâncias húmicas presentes no solos são ácidos polieletrólitos, operacionalmente

determinados pelo seu isolamento com solução 0,1 N de NaOH, enquanto que as substâncias húmicas aquáticas são isoladas por adsorção através da resina XAD, resina de troca iônica do tipo base-fraca. Os ácidos polieletrólíticos não são voláteis e tem pesos moleculares variando de 500 a 5000 daltons. São originados por lixiviação de plantas e de solos, pela água intersticial e carreados para rios e córregos. Lagos e mares tem uma significativa produção de algas, as quais contribuem significativamente para o aparecimento de substâncias húmicas aquáticas. Geralmente, elas são compostas por 50 % de carbono, 4 a 5 % de hidrogênio, 35 a 40 % de oxigênio, e 1 % de nitrogênio.

THURMAN (1985), cita que as substâncias que precipitam em meio ácido são os ácidos húmicos, e a que permanece 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 baixo peso molecular, da ordem de 800 a 2000 daltons. Os ácidos húmicos têm peso maiores que 2000 daltons e estão, muitas vezes, presentes na forma de compostos coloidais. Algumas frações de ácidos húmicos podem aparecer associadas com argila mineral e óxidos de ferro e alumínio. Segundo esse autor, a combinação de moléculas de grande peso molecular, em menor escala no grupo funcional ácido-carboxílico, e argilas é a razão pela qual ocorre a precipitação dos ácidos húmicos. As parcelas de 10 % de ácidos húmicos e 40 % de fúlvicos que contribuem para total de COD, mostrada no diagrama da FIG. 3.4, representam 50 % da matéria orgânica da maioria das águas naturais. THURMAN e MALCON apud THURMAN (1985), esclarecem que esses dados resultaram da análises de 50 amostras de águas-doce, onde foi usado o procedimento

de isolamento com a resina XAD, conforme preconizado no Standards Methods número 5510 C.

Segundo THURMAN (1985), os ácidos orgânicos removidos pela resina, são aproximadamente 85 % ou mais da adsorbância visível em um aparelho do tipo espectrofotômetro, e 50 % do COD, conforme mostra a FIG 3.13

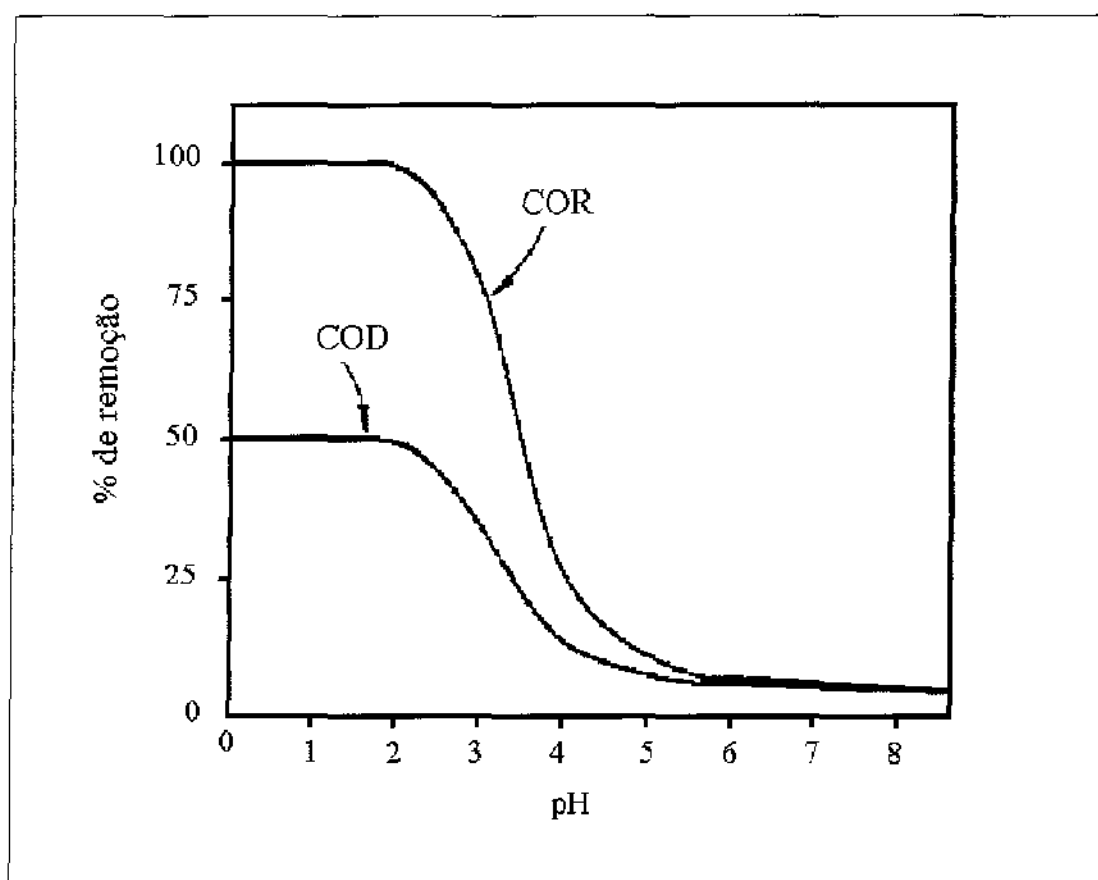


Figura 3.13 - Remoção da cor e COD de águas naturais, pela resina XAD em função do pH - Fonte: adaptado de THURMAN, 1985

Os ácidos orgânicos, que não são retidos pela resina XAD em $\text{pH}=2$, aproximadamente 30 % da quantidade dos compostos orgânicos dissolvidos nas águas naturais, têm sido chamados de "Ácidos hidrofílicos" (LEENHEER e HUFFMAN apud THURMAN (1985). A partir do estudo de 3 amostras de ácido

hidrofílico e compostos orgânicos específicos, LEENHEER apud THURMAN (1985) postulou que esses são uma mistura de ácidos orgânicos, semelhantes aos graxos e hidroxos, e complexos ácidos polieletrólíticos que provavelmente contêm muitos elementos dos grupos funcionais carboxílicos e hidroxílicos. Os hidrofílicos provavelmente contêm açúcares ácidos, tais como os urônicos, aldônicos, e ácidos poliurônicos.

LEE et al (1993) fazem alguns esclarecimentos sobre a toxicidade aguda de alguns compostos químicos orgânicos quando são influenciados pelas substâncias húmicas dissolvidas. Elas podem complexarem-se com outros compostos orgânicos, afetando assim o comportamento físico-químico destes. Os mecanismos envolvidos não estão claros, admitem os autores, e a força de ligação pode variar em função das propriedades de ambos. Segundo os autores, através da adsorção, complexação ou ligação, as substâncias húmicas podem aumentar a solubilidade de outras, orgânicas presentes nas águas, e consequentemente afetar a toxicidade.

O diagrama da FIG 3.14 mostra a estrutura hipotética dos ácidos húmicos (A) e fúlvicos (B). Segundo Cardoso e Tsai (1992) a lignina é considerada a principal fonte da matéria húmica do solo. Devido a sua estrutura polifenólica muito estável, sua degradação é um processo relativamente lento. Entre os taninos, os chamados condensados podem constituir precursores dessas substâncias. Ainda segundo esses autores, o principal processo de formação das substâncias húmicas é a reação de oxidação de substratos hidrolisados, monoméricos, para conduzir a polímeros de cor mais ou menos escura e de peso molecular geralmente elevado.

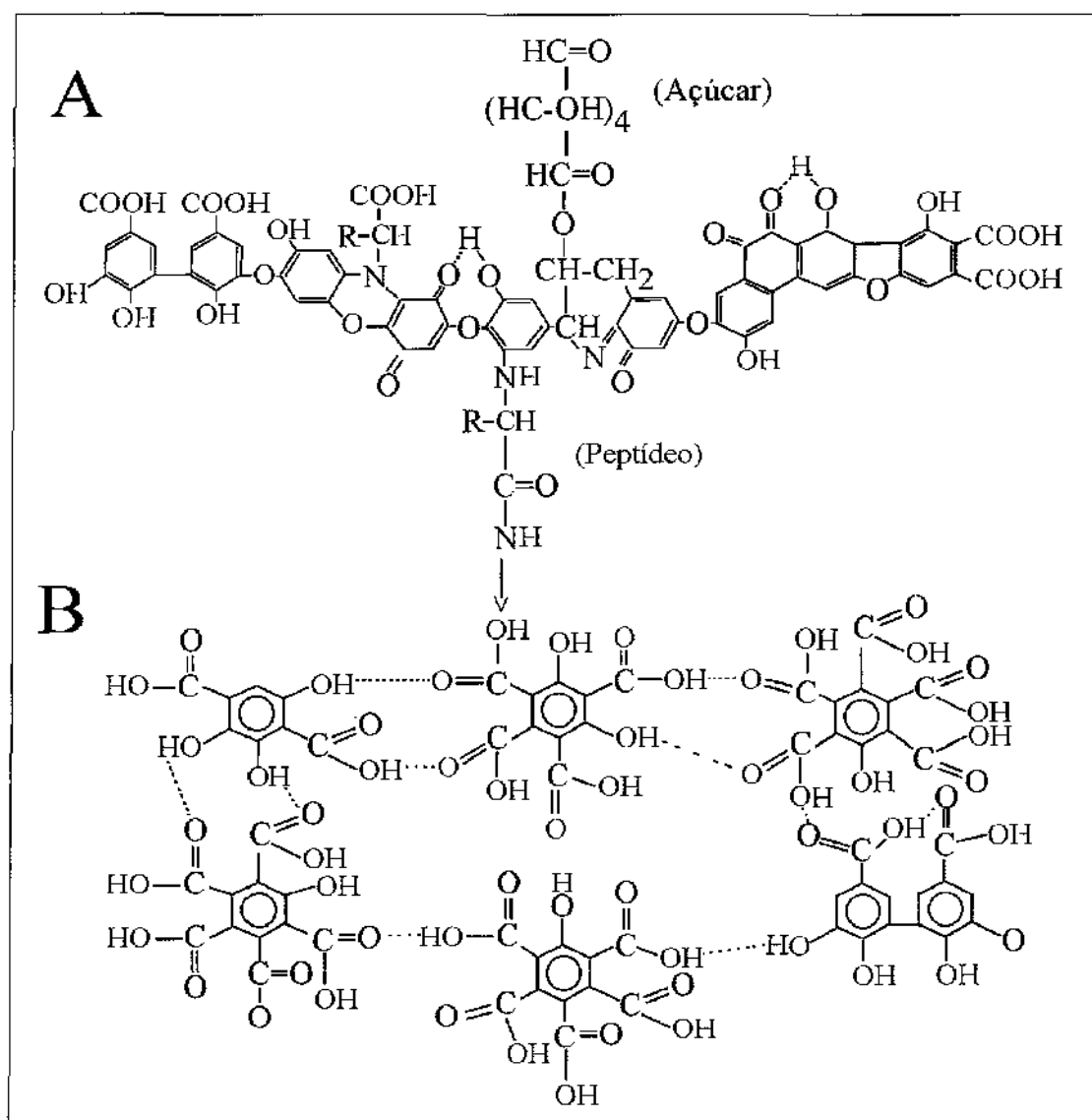


Figura 3.14 - Estrutura hipotética dos ácidos húmicos (A) e ácidos fúlvicos (B)

Fonte: CARDOSO e TSAI, 1992

3.2.8 - Tratamento convencional de água

Di BERNARDO (1993) propõe a denominação "Tratamento completo" àquele mais conhecido como convencional, ou seja, onde a água é submetida à coagulação, floculação, decantação e filtração antes do condicionamento final, conforme é mostrado no diagrama da FIG 3.15. Em muitas situações, explica o autor, com a degradação da sua qualidade, resultante do lançamento de efluentes domésticos e/ou industriais, pode tornar-se necessário o emprego de outros métodos tais como a adsorção em carvão ativado, pré-oxidação, etc.

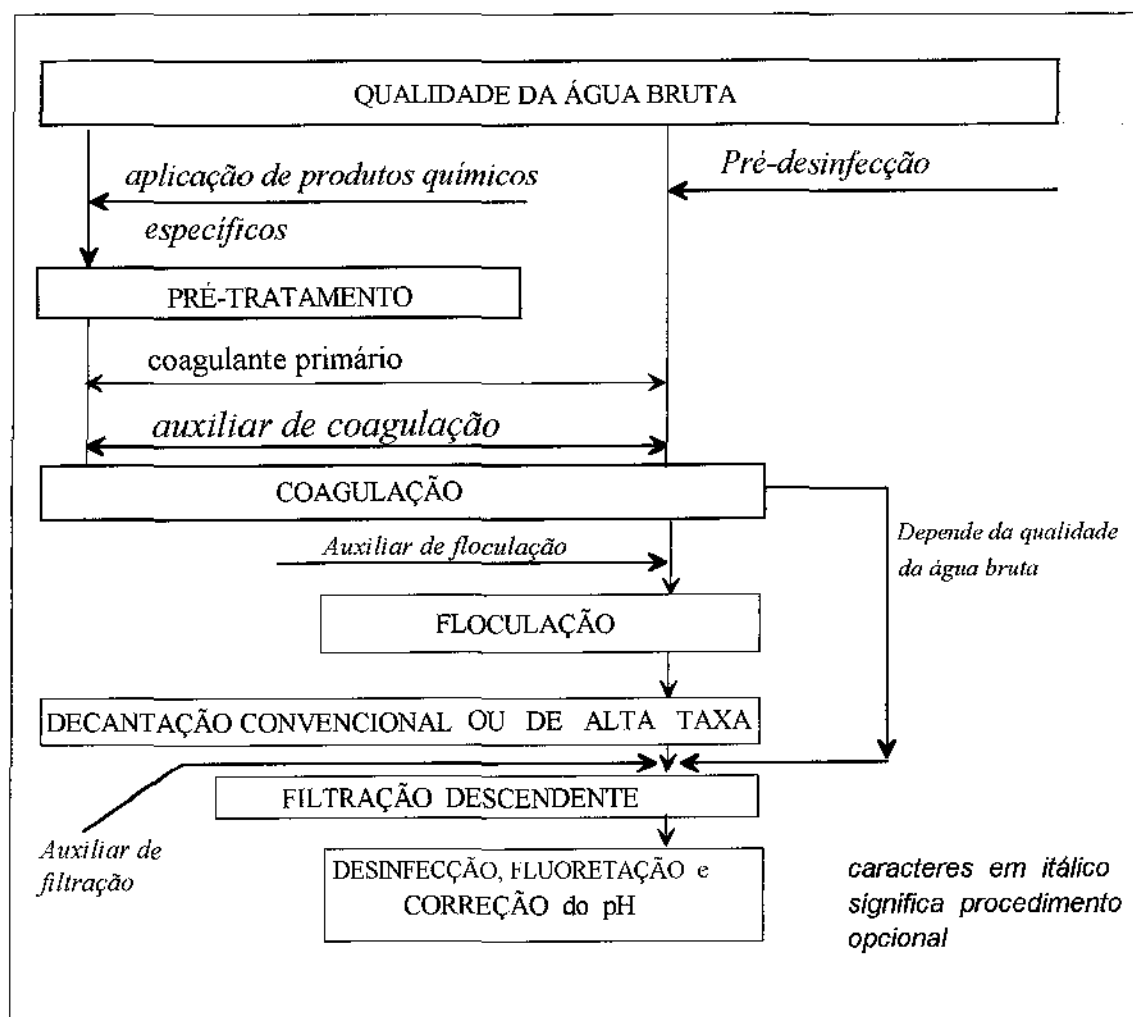


Figura 3.15 - Tecnologia de tratamento completo de água de abastecimento
 Fonte: adaptado de Di BERNARDO, 1993

3.2.8.1 - Considerações gerais

Di BERNARDO (1993) enfoca além das questões tecnológicas e da qualidade da água bruta, outros fatores tais como a condição sócio-econômica da comunidade, a posição geográfica em relação a regiões desenvolvidas, disponibilidade de recursos próprios ou capacidade de endividamento, existência de pessoal qualificado para construção, operação e manutenção da ETA e etc. Segundo o autor, a escolha de

determinada tecnologia de tratamento deve conduzir ao menor custo, sem contudo deixar de lado a segurança na produção de água potável.

MEANS III e KRASNER (1993) esclarecem que em um congresso realizado em 1986, a Safe Drinking Water Act (SDWA) sugeriu que os níveis máximos de TTHMs devem ser reduzidos para concentrações entre 25 a 50 $\mu\text{g/L}$, contrapondo-se aos níveis atuais mantidos pela USEPA.

3.2.8.2 - Propriedades das partículas coloidais e moléculas

SAWYER e MacCARTY (1978) afirmam que a química dos colóides preocupa-se com as dispersões. Estes podem estar presentes em sólidos, líquidos ou gases. Classificam-nas em 8 classes conforme é mostrado na TAB 3.6, sendo que as de 4 a 8 são de interesse da Engenharia Ambiental. Ainda segundo os autores, as dispersões coloidais consistem de partículas discretas espalhadas no meio dispersante. Pode ser agregados de átomos ou moléculas, considerado muito grandes se comparados a um único átomo ou molécula, mas pequenos o suficiente para possuir propriedades muito diferentes das dispersões comuns. Quanto ao tamanho, variam de 1 a 100 nanômetros e, não são visíveis até mesmo com a ajuda de microscópios convencionais. Seu relacionamento com as outras dispersões ocupa a posição mostrada na FIG 3.16.

No que diz respeito às propriedades gerais, os autores esclarecem que em função do pequeno tamanho, a área da superfície é muito grande em relação à massa.

Se um cubo de 1 cm de lado for dividido em cubos de 10 nm de aresta, esta cresce de $6,0 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ para $6,0 \times 10^2 \text{ m}^2$. Por esta razão predominam os fenômenos físico-químicos que ocorrem na superfície e os efeitos gravitacionais não são importantes

Tabela 3.6 - Classes das dispersões coloidais

Classe	fase dispersa	Meio dispersante	nome comum
1	sólido	sólido	
2	líquido	sólido	
3	gás	sólido	
4	sólido	líquido	
5	líquido	líquido	emulsão
6	gás	líquido	espuma
7	sólido	gás	fumaça
8	líquido	gás	neblina

Fonte: adaptado de SAWYER e McCARTY, 1978

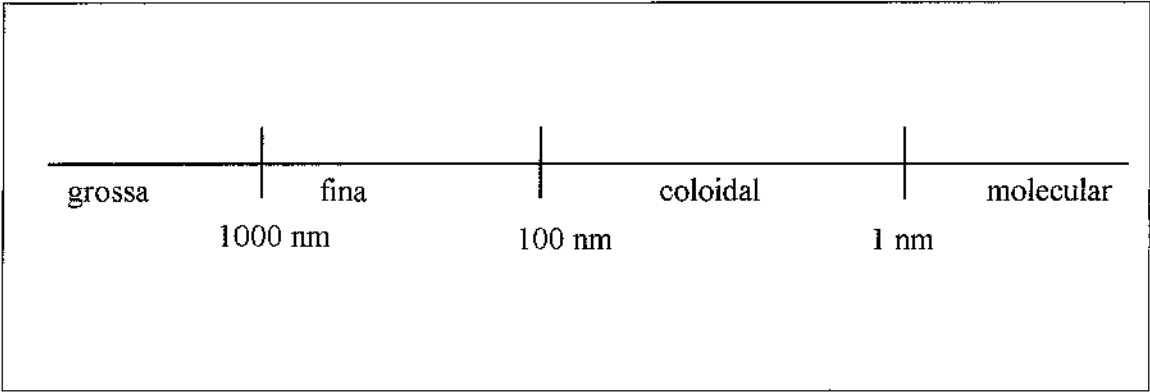


Figura 3.16 - Classificação das partículas segundo o seu tamanho

Fonte: adaptado de Sawyer e McCarty, 1978

3.2.8.3 - Origem das cargas das partículas

Quanto às propriedades elétricas, SAWYER e McCARTY (1978) citam que todas as partículas coloidais são eletricamente carregadas. A carga varia consideravelmente, em sua magnitude, com a natureza do material e podem ser negativas

ou positivas. Os diagramas da FIG 3.17 mostra colóides positiva e negativamente carregados. Ainda segundo os autores, a carga primária ou carga na superfície pode ser desenvolvida por vários meios. O sinal e a magnitude da primária é função do caráter do colóide, do valor do pH e das características iônicas gerais da água. Uma água com baixo valor de pH, citam os autores, tende a torná-los mais positivamente carregados.

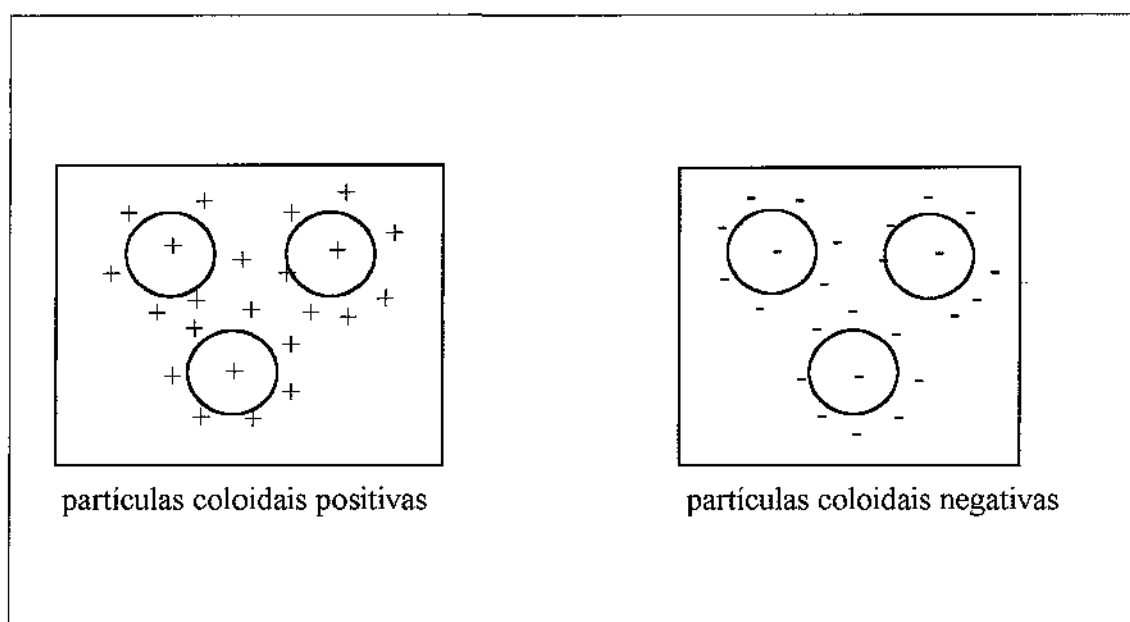


Figura 3.17 - Partículas coloidais positivas e negativas
Fonte: SAWYER e McCARTY, 1978

3.2.8.4 - Estabilidade dos colóides

TOBIASON, RECKHOW e EDZWALD (1995), explicam que a estabilidade das partículas, contrárias à agregação, é diminuída pelo aumento da concentração de cálcio e é aumentada pela MON adsorvida.

CHANG e SINGER (1991) citam que a MON pode adsorver nos colóides e influenciar as propriedades destes. Os autores se basearam nos estudos de HUNTER, TIPPING, DAVIS e GLOOR, e DAVIS para explicar que o recobrimento da superfície com matéria orgânica aumenta a magnitude negativa da mobilidade eletroforética dos mesmos.

Ainda segundo CHANG e SINGER (1991), HAHN e STUMM (1970), Van OLPHEN (1977), GIBBS (1983), FELIX-FILHO (1985), JEKEL (1986), O'MÉLIA (1987) e AMY et al (1987) compostos orgânicos naturais, adsorvidos, podem aumentar a estabilidade, dificultando assim a agregação. A teoria da dupla camada diz que a estabilidade coloidal decresce com o aumento da força iônica (CHANG e SINGER, 1991).

3.2.8.5 - Configuração da dupla camada elétrica

O'MELIA, 1972 (apud JOHNSON e AMIRTHARAJAH, 1983) explica que as partículas coloidais são conhecidas por arrastar cargas elétricas em solução aquosa, como é mostrado no diagrama da FIG 3.18. Nas águas naturais e nas residuárias essas cargas são negativa, contrabalanceadas pelas cargas na fase aquosa, resultando em uma dupla camada em toda a interface entre o sólido e a água. As forças de difusão e de atração eletrostática, explica o autor, espalham a carga ao redor, em uma camada difusa. As forças elétricas repulsivas e as atrativas de Van der Waals interagem na solução, produzindo uma potente barreira que impede a agregação.

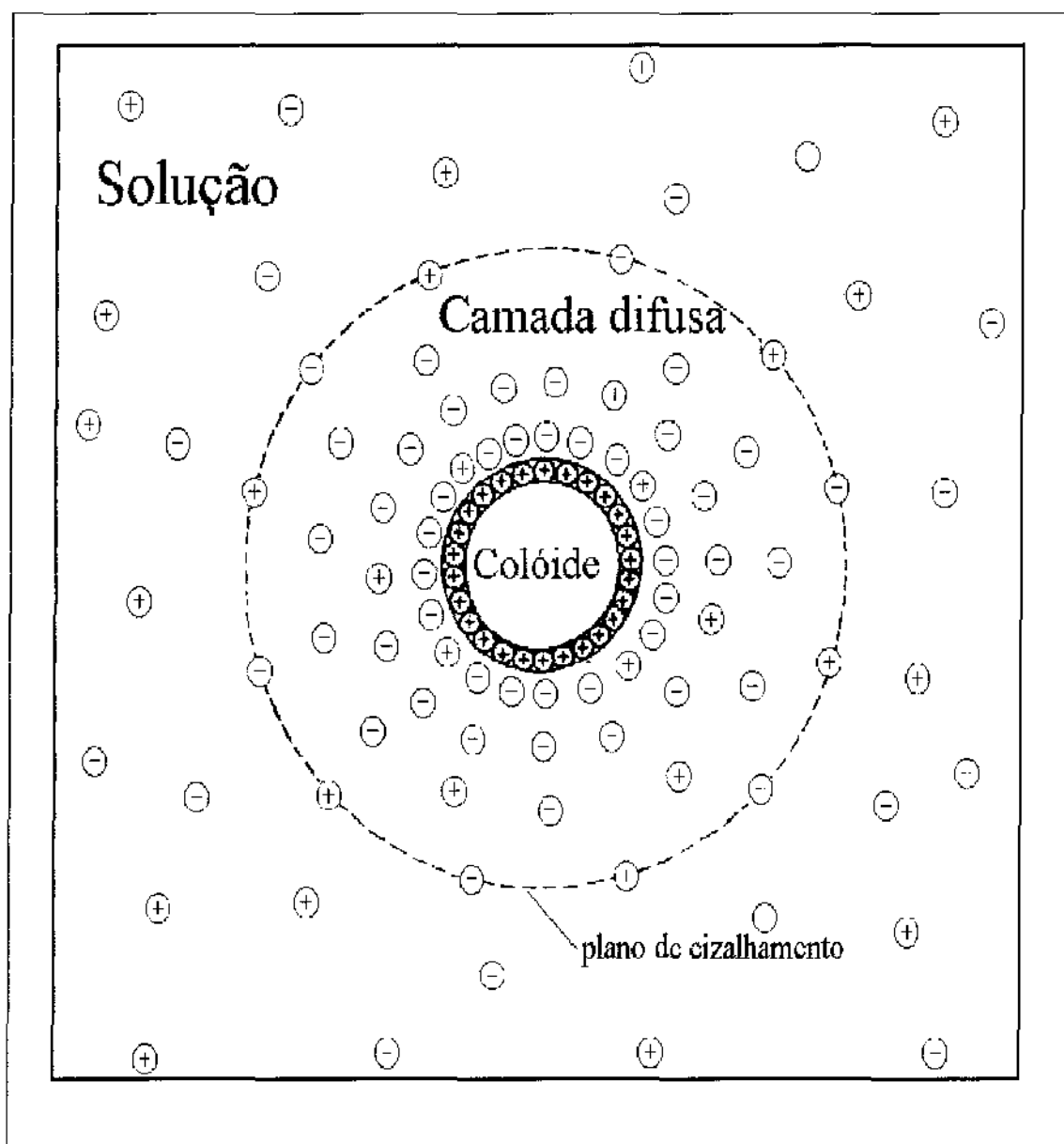


Figura 3.18 - Configuração da dupla camada (Fonte: SAWYER e MacCARTY, 1978)

3.2.8.6 - Coagulação

O processo que supera a barreira repulsiva e permite a agregação é chamado de coagulação (O'MELIA, 1972; apud JOHNSON e AMIRTHARAJAH, 1983).

Quatro distintos mecanismos de coagulação são reconhecidos por O'MELIA, 1972 (apud JOHNSON e AMIRTHARAJAH, 1983). Compressão da camada difusa [teoria DLVO], adsorção e neutralização de cargas, agregação em um precipitado e, adsorção permitindo a afinidade interpartículas. A desestabilização dos colóides nas águas naturais e nas residuárias é provavelmente completada pela adsorção na sua superfície, de espécies hidrolisadas solúveis e insolúveis do coagulante, carregadas opostamente e subsequente desestabilização, agregação dentro de hidróxidos ou carbonatos precipitados, ou ambos, explica o autor.

3.2.8.7 - Mecanismo de compressão da camada difusa

SAWYER e MacCARTY (1978) citam que a carga primária pode ser resultante de radicais carregados, na superfície da partícula coloidal, ou podem ser adquiridas por adsorção, de uma camada de íons do meio circunvizinho, como ilustrado na FIG 3.19.

Uma solução considerada como um todo não pode ter uma carga resultante, elucidam os autores, visto que a carga que um colóide possa ter, obrigatoriamente, é contrabalanceada por íons de carga oposta. A necessária eletroneutralidade resulta em uma dupla camada elétrica na interface sólido-água, e um equivalente de "íons opostos", que se acumulam na água próxima da sua superfície. Embora os íons opostos sejam atraídos eletrostaticamente, estes são considerados livres e podem difundir para fora em consequência de perturbações, e substituídos por outros íons. Essa competição de forças, atração e difusão, espalha a carga de modo que a concentração desta seja muito maior na

interface e decresça gradualmente com a distância. Pode ocorrer a compactação da camada difusa, caso as forças de atração forem maiores que as de repulsão.

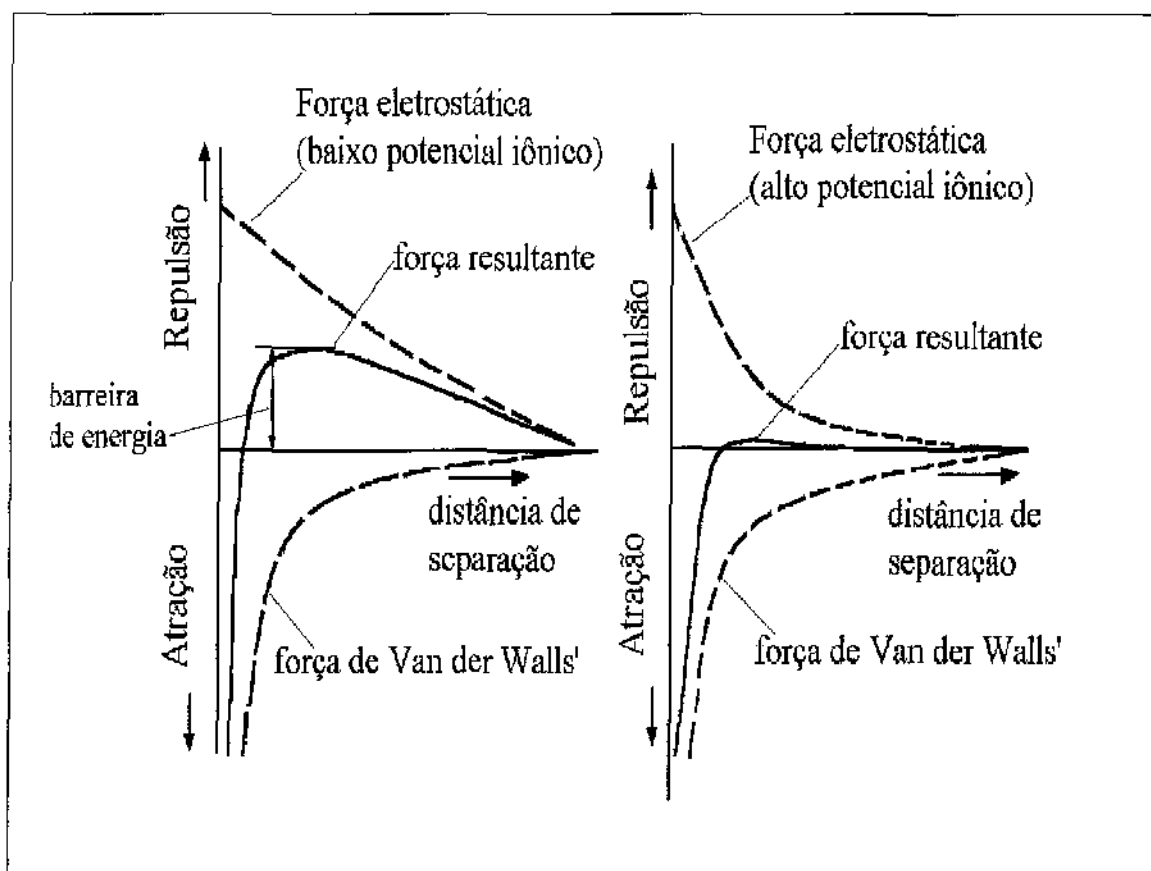


Figura 3.19 - Mecanismo de compressão da camada difusa - Fonte: SAWYER e MacCARTY, 1978

3.2.8.8 - Mecanismo de adsorção e neutralização

Para explicar o mecanismo de adsorção-desestabilização, O'MELIA apud JOHNSON e AMIRTHARAJAH (1983) afirma que cátions metálicos tais como Fe_{III} e Al_{III} são hidratados e estão presentes num complexo aquoso. Hidróxidos metálicos são formados na água e imediatamente adsorvidos em interfaces, enquanto que simples íons aquametalícos não são adsorvidos.

Segundo MATIJEVIC apud JOHNSON e AMIRTHARAJAH (1983), as razões para o aumento da adsorbilidade de íons metálicos hidrolisados nas superfícies liofóbicas não estão completamente esclarecidas. O autor explica que por causa da adsorção de espécies opostamente carregadas, os colóides são desestabilizados, permitindo a ocorrência da coagulação. Através desse mecanismo há a possibilidade de reestabilização.

3.2.8.9 - Mecanismo de varredura

PACKHAM apud JOHNSON e AMIRTHARAJAH (1983), aprofundou-se na teoria da agregação dos colóides no precipitado, ou coagulação por varredura, para explicar o comportamento não estequiométrico. De acordo com o autor, se suficiente quantidade de coagulante é adicionado a uma dispersão coloidal em água, ocorre uma rápida, e em grande quantidade, precipitação de hidróxido agregando-as na varredura dos flocos.

3.2.8.10 - Coagulação com sais metálicos

SAWYER e MacKARTY (1978) afirmam que a forma mais comum de se provocar a desestabilização dos colóides é a adição de eletrólitos. Íons de sais monovalentes, tal como o NaCl, podem provocar a coagulação. Contudo, esclarecem os autores, os de sais bivalentes, de carga oposta à da partícula coloidal exercem maior poder de coagulação. Os de sais trivalentes são muito mais efetivos ainda. A TAB 3.7, lista alguns eletrólitos e dá sua relativa força de coagulação frente a colóides positiva e

negativamente carregados. Os dados evidenciam porque os sais de alumínio e de ferro são mais usados como coagulantes em tratamento de água.

SAWYER e MacKARTY (1978) esclarecem o maior poder de coagulação apresentado pelos sais de sulfatos em relação aos sais de cloretos. Segundo eles, os íons multivalentes são considerados mais hábeis em penetrar na camada difusa e deste modo neutralizar a carga .

Tabela 3.7 - Poder relativo de coagulação de alguns eletrólitos

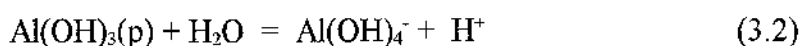
Eletrólito	Poder relativo de coagulação	
	Colóides positivos	Colóides negativos
NaCl	1	1
Na ₂ SO ₄	30	1
Na ₃ PO ₄	1000	1
BaCl ₂	1	30
MgSO ₄	30	30
AlCl ₃	1	1000
Al ₂ (SO ₄) ₃	30	>1000
FeCl ₃	1	1000
Fe ₂ (SO ₄) ₃	30	>1000

Fonte : adaptado de SAWYER e MacCARTY (1978)

3.2.8.11 - Diagrama de solubilidade dos sais de alumínio e ferro

AMIRTHARAJAH (sd) esclarece que o diagrama de coagulação do alumínio foi desenvolvido a partir do diagrama da estabilidade termodinâmica (pC-pH) para a fase sólida do respectivo hidróxido. O autor exemplifica citando que o íon aluminato,

Al(OH)_4^- , é uma espécie hidrolisada, em equilíbrio com o hidróxido de alumínio sólido, Al(OH)_3 , em faixa alcalina de pH. O equilíbrio pode ser escrito assim,



conseqüentemente, a constante de equilíbrio, K_4 é

$$K_4 = \frac{[\text{H}^+][\text{Al(OH)}_4^-]}{[\text{Al(OH)}_3(\text{p})]} = 10^{-12,35} \quad (3.3)$$

visto que $[\text{Al(OH)}_3(\text{s})] = 1$, e fazendo o negativo do logarítmo,

$$-\log [K_4] = -\log[\text{H}^+] - \log[\text{Al(OH)}_4^-] = 12,35 \quad (3.4)$$

e rearrajando,

$$\log[\text{Al(OH)}_4^-] = \text{pH} - 12,35 \quad (3.5)$$

Segundo o autor, plotando-se esta equação temos uma reta com uma declividade +1 para formar a linha da estrutura básica do diagrama de coagulação (FIG 3.21). Linhas similares são derivadas de outras espécies hidrolisadas e formam as divisas da região em que predomina a fase sólida do hidróxido. Os conceitos básicos e conclusões gerais para o sulfato de alumínio podem ser transferidos para os sais de ferro, afirma o autor.

3.2.8.12 - Características gerais dos diagramas de coagulação

AMIRTHARAJAH (sd) explica que sobrepondo-se às linhas estáveis para Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, e $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$ do diagrama básico de coagulação, estão as regiões onde as espécies hidrolisadas solúveis ou a fase sólida do hidróxido de alumínio interagem com as espécies coloidais, interações esta apresentadas no diagrama da FIG 3.20, que também mostra a resultante do potencial zeta.

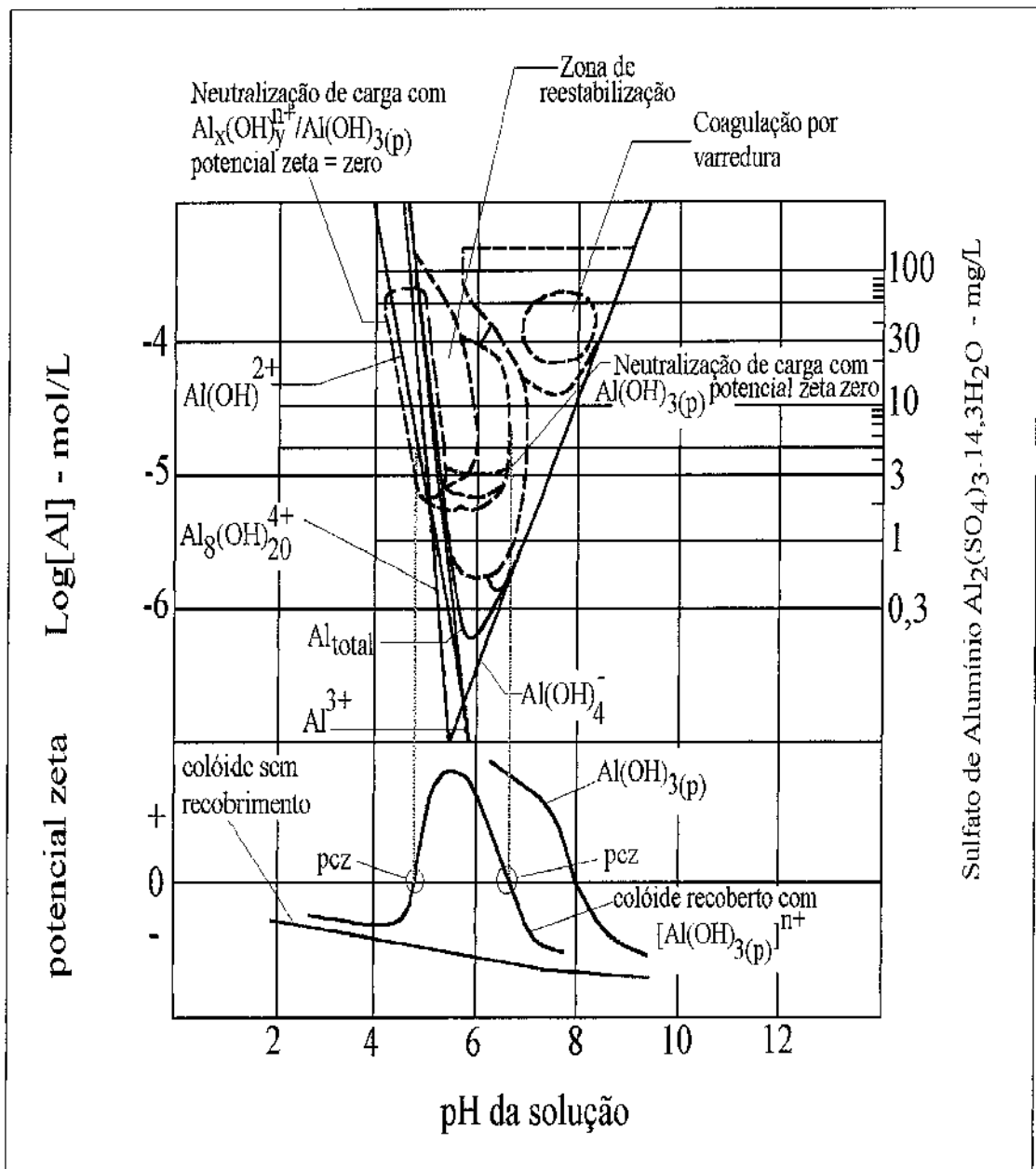


Figura 3.20 - Diagrama de coagulação do sulfato de alumínio e potencial zeta
Fonte: AMIRTHARAJAH, sd

Ainda segundo o autor, o ponto de carga zero (pcz) para o hidróxido de alumínio está na faixa de valores de pH 7 a 9, dependendo dos ânions na solução. No diagrama da FIG 3.19, um pcz de pH 8 foi assumido para o $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$. Em $\text{pH} \leq 8$, o hidróxido de alumínio sólido é carregado positivamente. Imposto pela perda de íons H^+ da superfície dos grupos hidroxil o colóide por si mesmo tende a ser negativamente carregado. Deste modo, o potencial zeta negativo cresce com o aumento do valor do pH. A interação das partículas carregadas negativamente, com o hidróxido de alumínio carregado positivamente causa dois pontos isoelétricos mostrados na parte inferior da referida figura, segundo o autor.

Para o sistema mostrado no diagrama, usando-se uma dosagem de 10 mg/L de sulfato de alumínio, o autor concluiu que duas condições de neutralização de carga resultaram em potencial zeta igual a zero, ou seja:

- a) em pH 4,8 ocorreu a desestabilização devido às espécies hidrolisadas, solúveis, positivamente carregadas que transformam-se em fase sólida na superfície do colóide e;
- b) em pH 6,8 ocorreu a desestabilização por neutralização de carga devido ao recobrimento com $\text{Al}(\text{OH})_{3(p)}$.

Ao incrementar a dosagem do sulfato de alumínio para perto de 30 mg/L e o valor do pH para 7,0-8,0 observou a predominância de precipitação em grande escala, característica da coagulação por varredura. Ainda de acordo com o mesmo autor, a zona de reestabilização é função da superfície do colóide. É delimitada por uma dosagem de sulfato de alumínio de 2 a 30 mg/L e valores de pH entre 5,0 e 6,8. Esses

típicos domínios são aplicáveis para água bruta com baixa concentração de colóide e geralmente usada como fonte de abastecimento de água potável. Os de superfície significativamente grande poderão tender ao limite inferior da zona de reestabilização, para altíssimas dosagens do coagulante e podem anular a zona de reestabilização. Secundariamente, altas concentrações de ânions, tais como PO_4^{3-} , SO_4^{2-} ou F^- podem causar a supressão da zona de reestabilização carregada positivamente. Uma concentração de íons sulfato da ordem de 14,0 mg/L tende a eliminar a reversão de carga. Para uso em projeto e operação de estações de tratamento de água de abastecimento, a versão mais recente do diagrama de coagulação para remoção de turbidez é mostrada na FIG 3.21.

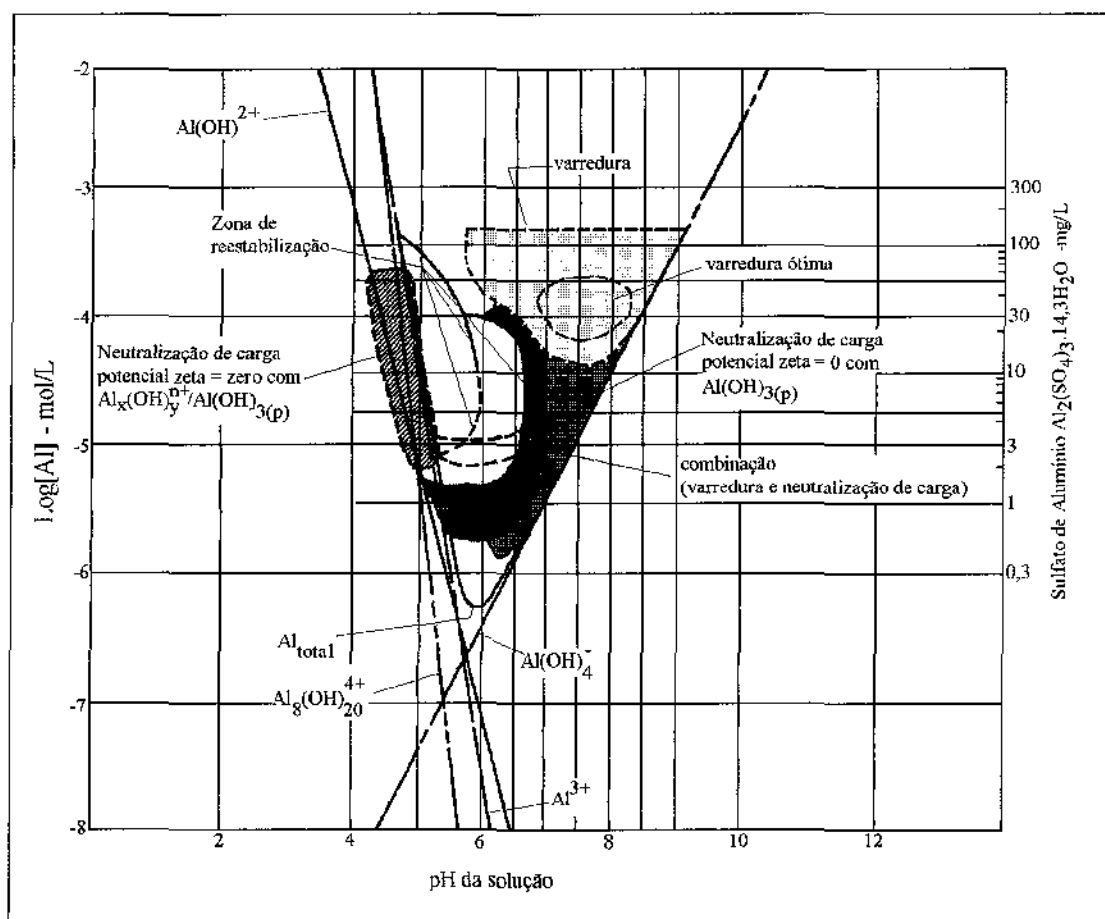


Figura 3.21 - Diagrama de coagulação do Sulfato de Alumínio, para projeto e operação de ETA Fonte: EDWARDS e AMIRTHARAJAH, 1985

3.2.8.13 - Coagulação para remoção de turbidez

Di BERNARDO (1993) explica que as linhas delimitadoras das regiões, no diagrama de coagulação com sais de alumínio e ferro, que representam os diferentes mecanismos, se alteram com as características da água bruta. Segundo o autor, a reestabilização depende da superfície específica das partículas coloidais e para elevadas concentrações de partículas, são necessárias altas dosagens de coagulante, podendo desaparecer essa região.

3.2.8.14 - Coagulação para remoção de cor

Segundo EDWARDS & AMIRTHARAJAH (1985), os mecanismos para remoção da cor associada com ácidos húmicos parecem estar intimamente relacionados àqueles associados com a remoção de turbidez. A coagulação com sulfato de alumínio, um processo geralmente usado para remoção de suspensões coloidais, é também um efetivo método em se tratando de cor de origem orgânica. De acordo com os autores, os parâmetros intervenientes incluem a sua concentração inicial na água bruta, a dosagem do coagulante e o valor do pH no qual este processo químico está ocorrendo.

Estudos feitos por HALL & PACKHAM, EDZWALD e PACKHAM, citados por EDWARDS & AMIRTHARAJAH (1985) verificaram que a remoção ótima da cor, na coagulação com sulfato de alumínio ocorreu sob valores pH variando de 5 a 6,5. Os limites das regiões ótimas podem variar levemente de acordo com estudos individuais, porém todos concordam em uma mesma faixa de variação do pH.

Estudos realizados por MANGRAVITE e EDZWALD, apud EDWARDS & AMIRTHARAJAH (1985), tem mostrado que para uma água bruta contendo ácido húmico na concentração de 5 mg/L, duas regiões de coagulação podem ser observadas, dependendo do valor do pH e da dosagem de sulfato de alumínio. Para dosagens de sulfato de alumínio maiores que 20 mg/L e valores de pH entre 5 e 9, o processo ocorreu na presença de hidróxido de alumínio precipitado. Para dosagens maiores que 10 mg/L e valores de pH entre 3 e 5, a remoção foi atribuída à desestabilização pelas espécies hidrolisadas polinucleares solúveis, conforme é mostrado no diagrama da FIG 3.22.

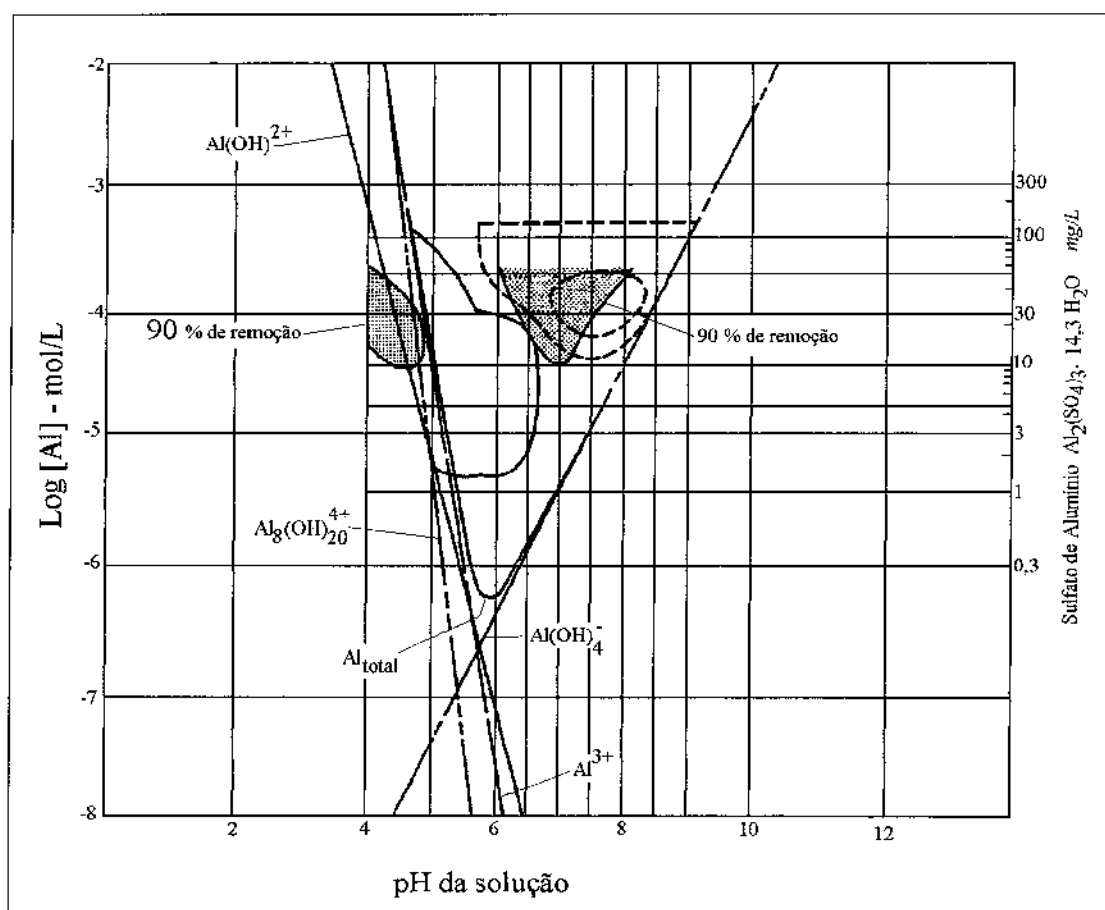


Figura 3.22 - Domínio da remoção de cor, ácido húmico inicial 4,0 mg/L; Turbidez 0,0 uT - Fonte: adaptado de EDWARDS E AMIRTHARAJAH, 1985

Segundo EDWARDS e AMIRTHARAJAH (1985), o mecanismo de adsorção-desestabilização, neste caso, tem algumas similaridades com aquele envolvido na remoção de turbidez, porém com sutis e distintas diferenças. Na remoção da turbidez, as partículas são recobertas com produtos hidrolisados do alumínio, enquanto que na remoção da cor, pode resultar na formação de um humato de alumínio precipitado. Diretas e inequívocas evidências para esses mecanismos não estão disponíveis, porém os dados desses estudos e aqueles na literatura de EDZWALD, HALL & PACKHAM, EDZWALD, HOFF e BOAK, apud EDWARDS & AMIRTHARAJAH (1985), estão consistentes com esta generalização.

LAINÉ, CLARK e MALLEVIALLE (1990) esclarecem que o cálcio tem um papel importante na desestabilização das substâncias húmicas durante a coagulação. Segundo os autores, este elemento tem forte tendência em se complexar com essas substâncias, tornando-as mais hidrofóbicas e facilmente adsorvíveis na superfície dos flocos.

3.2.8.15 - Coagulação para remoção de turbidez e cor

HALL e PACKHAM apud EDWARDS e AMIRTHARAJAH (1985), verificaram que na presença de substâncias húmicas a dosagem de coagulante requerida para a remoção da turbidez é incrementada. Segundo os autores o hidróxido de alumínio não consegue precipitar até que a maior parte do material húmico tenha sido conectado.

EDWARDS e AMIRTHARAJAH (1985) afirmam que a presença de turbidez, na faixa de 27-30 uT tem efeito na remoção da cor. Os autores lembram que o incremento no número de partículas pode aumentar a frequência das colisões, e deste modo melhorar a cinética da floculação em baixa magnitude de pH. Continuando, os autores explicam que em maiores faixas de pH a sílica pode ocasionar uma nucleação, acelerando deste modo a precipitação do hidróxido de alumínio. Ainda segundo esses mesmos autores, as moléculas causadoras da cor podem atuar, algumas vezes, como um polieletrólito, possibilitando assim a formação de pontes interpartículas, entre as coloidais e o $\text{Al}(\text{OH})_{3(p)}$. Os diagramas das FIG 3.23 e 3.24 mostram os domínios da sua remoção na presença de turbidez variando entre 27 - 30 uT.

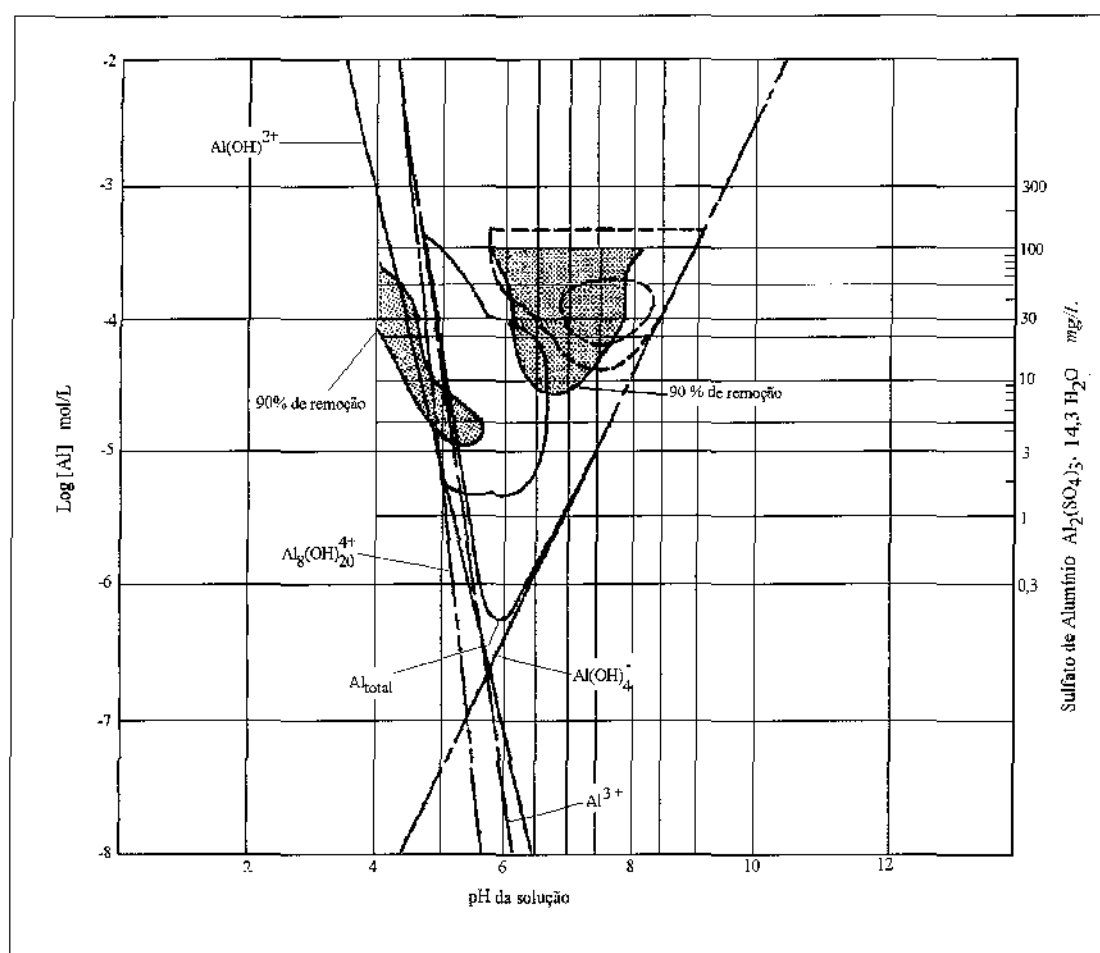


Figura 3.23 - Domínio da remoção de Cor e Turbidez; Ácido húmico 4,0 mg/L, Turbidez 27-30 uT - Fonte: EDWARDS e AMIRTHARAJAH, 1985

3.2.8.17 - Influência das condições de mistura rápida na eficiência da coagulação

AMIRTHARAJAH e MILLS (1982) afirmam que as reações de hidrólise do coagulante, que precedem o mecanismo de adsorção-desestabilização são extremamente rápidas, na casa de microsegundos. No de varredura, a formação do hidróxido de alumínio é lenta e ocorre na faixa de 1 a 7 segundos. Os autores estudaram 3 dispositivos de mistura rápida, em pontos específicos do diagrama, com a intenção de verificar se a cinética do processo é influenciada pelo grau de transporte do coagulante, necessário para a hidrólise, e para ocorrer a precipitação do $\text{Al}(\text{OH})_3$. A análise teórica feita em um ensaio prévio mostrou que altas intensidades de agitação podem proporcionar aumento de floculação apenas quando é predominante o mecanismo de adsorção-desestabilização. Os principais resultados da investigação experimental desses autores estão representados pelas FIG 3.25 a 3.31.

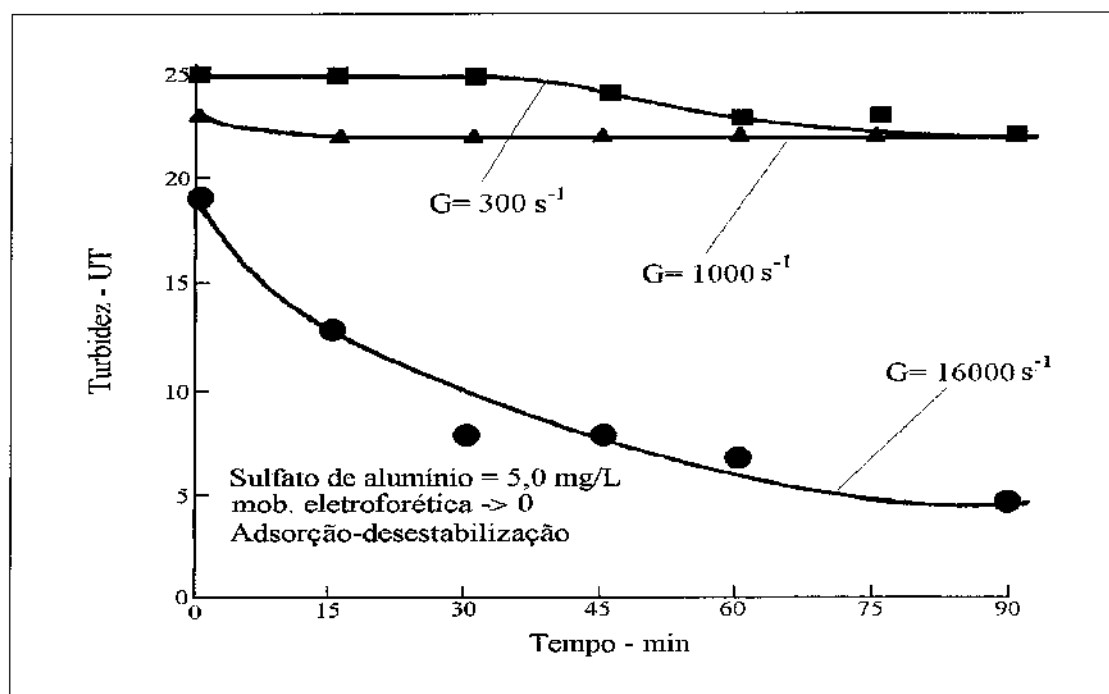


Figura 3.25 - Curva de turbidez da água clarificada, pH = 7,0
Fonte: AMIRTHARAJAH e MILLS, 1982

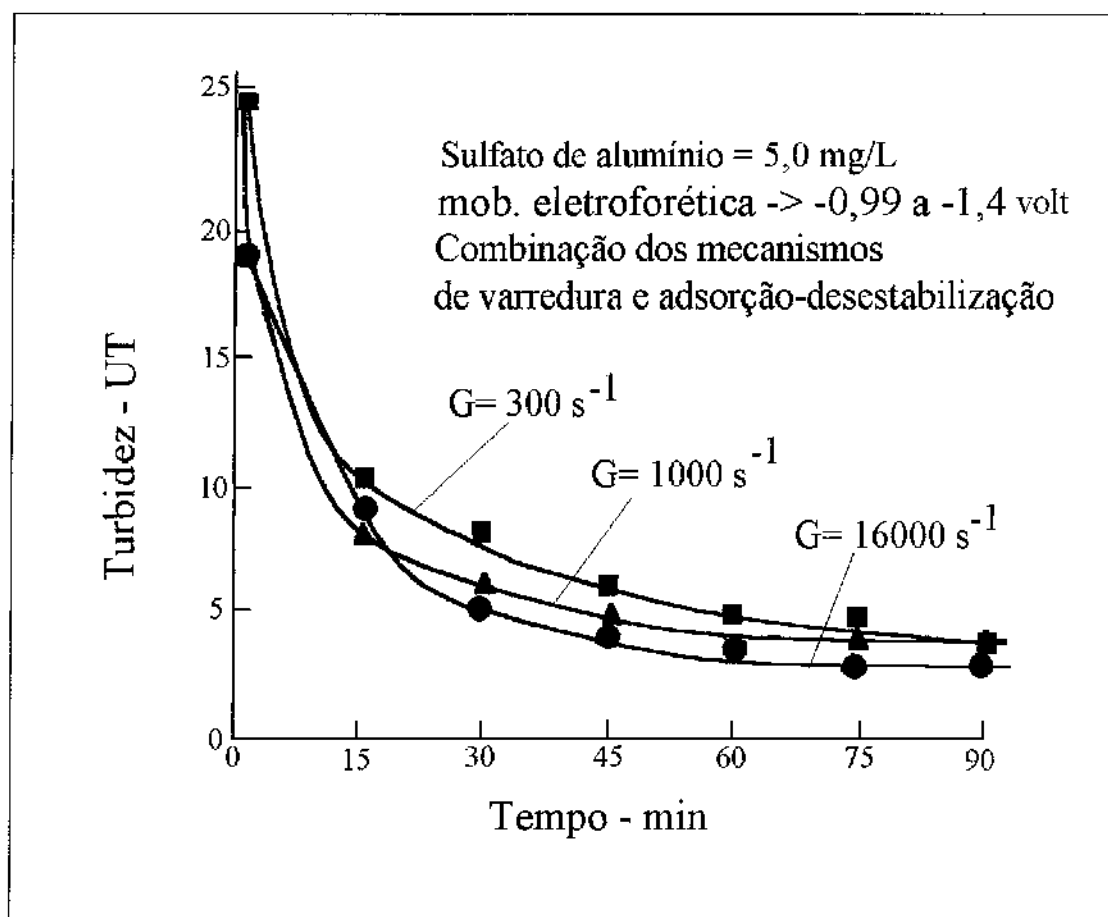


Figura 3.26 - Curva de turbidez da água clarificada, pH = 7,5-7,6
Fonte: AMIRTHARAJAH e MILLS, 1982

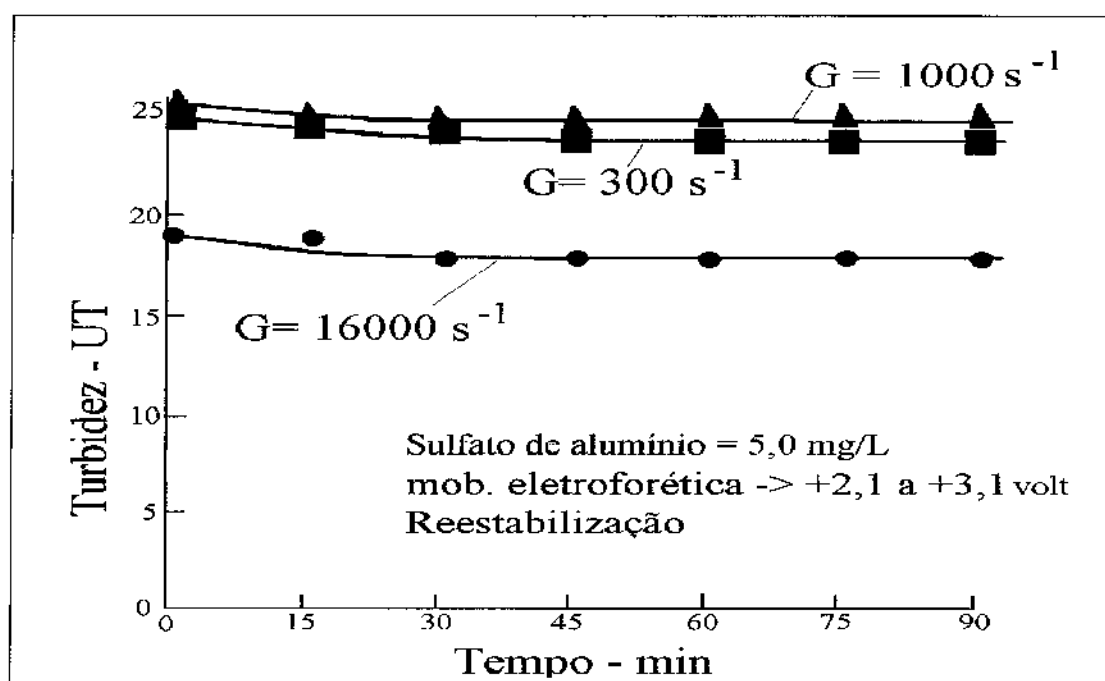


Figura 3.27 - Curvas de turbidez da água clarificada, pH = 5,8-5,9
Fonte: AMIRTHARAJAH e MILLS, 1982

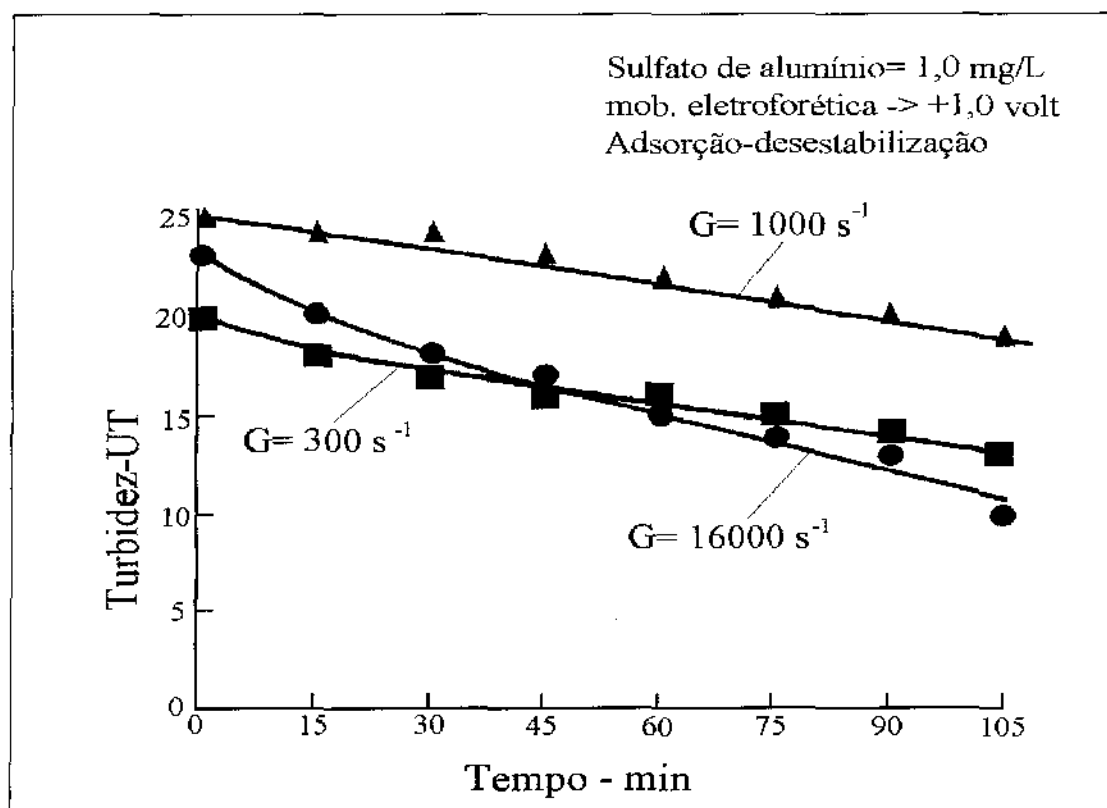


Figura 3.28 - Curvas de turbidez da água clarificada, pH = 6,4-6,5
Fonte: AMIRTHARAJAH e MILLS, 1982

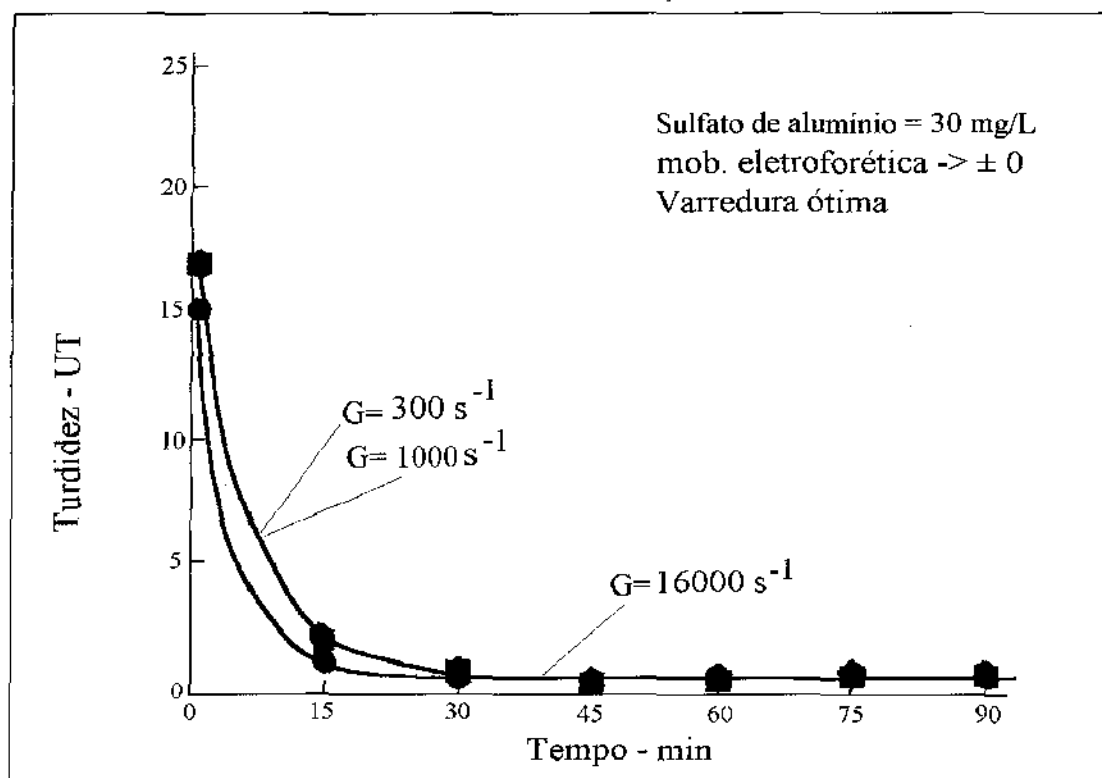


Figura 3.29 - Curvas de turbidez da água clarificada, pH = 7,8
Fonte: AMIRTHARAJAH e MILLS, 1982

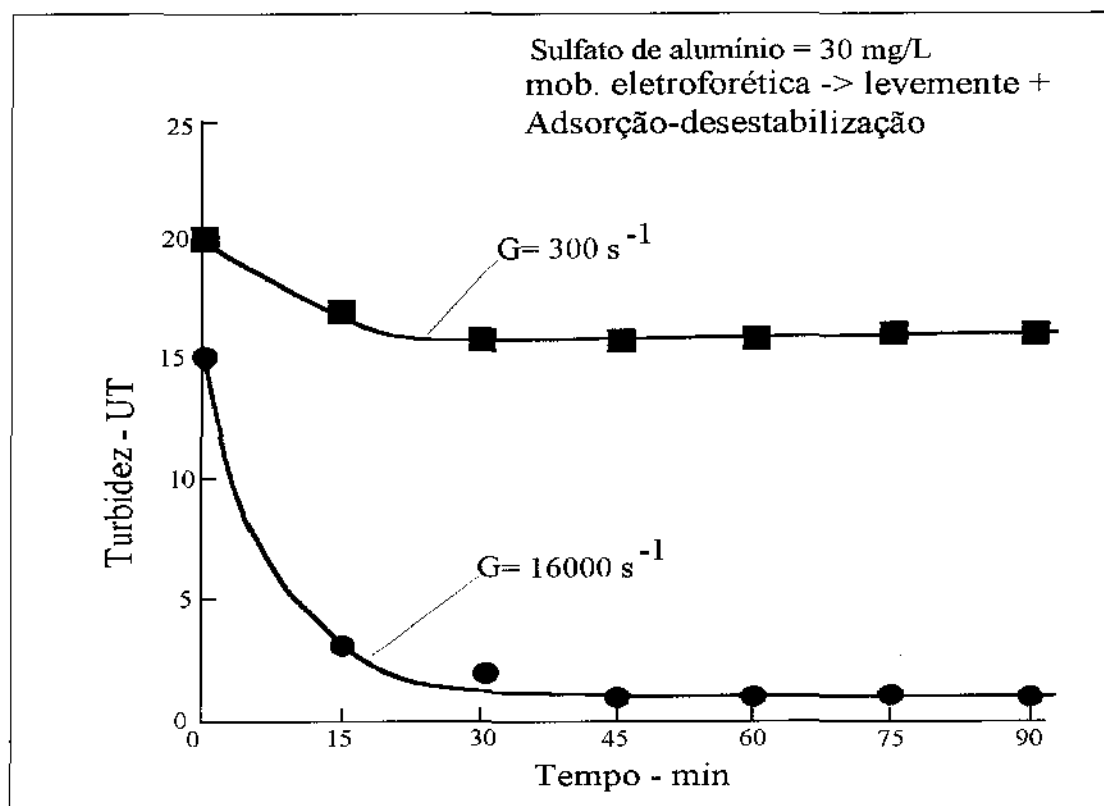


Figura 3.30 - Curvas de turbidez da água clarificada, pH = 6,4-6,5
Fonte: AMIRTHARAJAH e MILLS, 1982

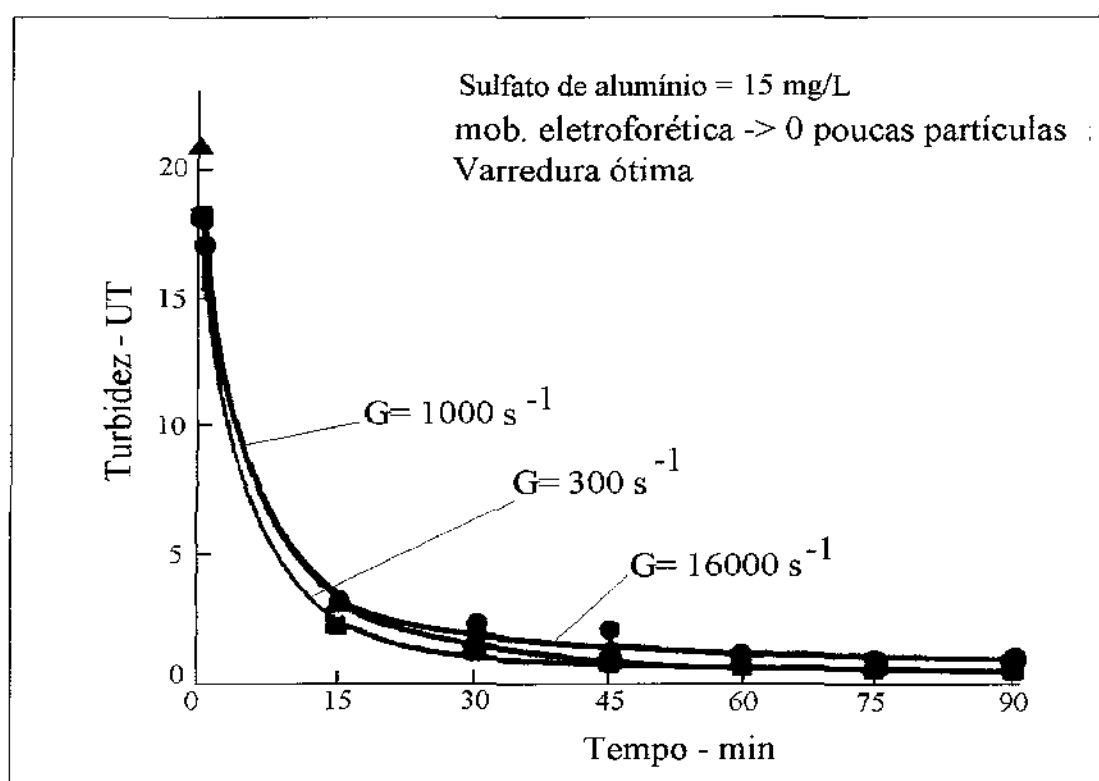


Figura 3.31 - Curvas de turbidez da água clarificada, pH = 7,7-8,0
Fonte: AMIRTHARAJAH e MILLS, 1982

3.2.8.18 - Influência do pH na coagulação.

JOHNSON e AMIRTHARAJAH (1983) esclarecem que o valor do pH tem uma crítica influência na hidrólise das espécies formadas pelo coagulante. Também governa as cargas elétricas ou potencial da superfície de muitos colóides encontrados na solução, particularmente a sílica. Adicionando-se sais metálicos na água bruta o seu valor decresce. O valor final deste parâmetro varia com a dosagem de coagulante, bem como sofre a interferência do CO_2 da atmosfera.

3.2.8.19 - Influência da pré-oxidação na remoção de partículas

De acordo com COLTHURST e SINGER (1982), muitas estações de tratamento de água praticam a pré-cloração com o propósito, dentre outros, de oxidar o ferro e o manganês. O ozônio, o dióxido de cloro e o permanganato de potássio são alternativas aceitáveis para esse propósito. Ao pesquisar a remoção de precursores de trihalometanos, através da oxidação com permanganato de potássio e adsorção ao dióxido de manganês, verificaram que a remoção das substâncias húmicas foi pequena em função do contato destas com o $\text{MnO}_{2(p)}$ em suspensão, sob pH 7,0. Os diagramas da FIG 3.32 mostram os resultados obtidos pelos autores.

Segundo CHANG e SINGER (1991) numerosos pesquisadores europeus tem observado que o ozônio, quando adicionado na água bruta, causa desestabilização das partículas. FELIX-FILHO apud CHANG e SINGER (1991), constatou que na ausência de íons metálicos bivalentes, esse oxidante não tem efeito sobre o comportamento coloidal das partículas cuja estabilidade foi aumentada por substâncias húmicas adsorvidas em suas superfícies.

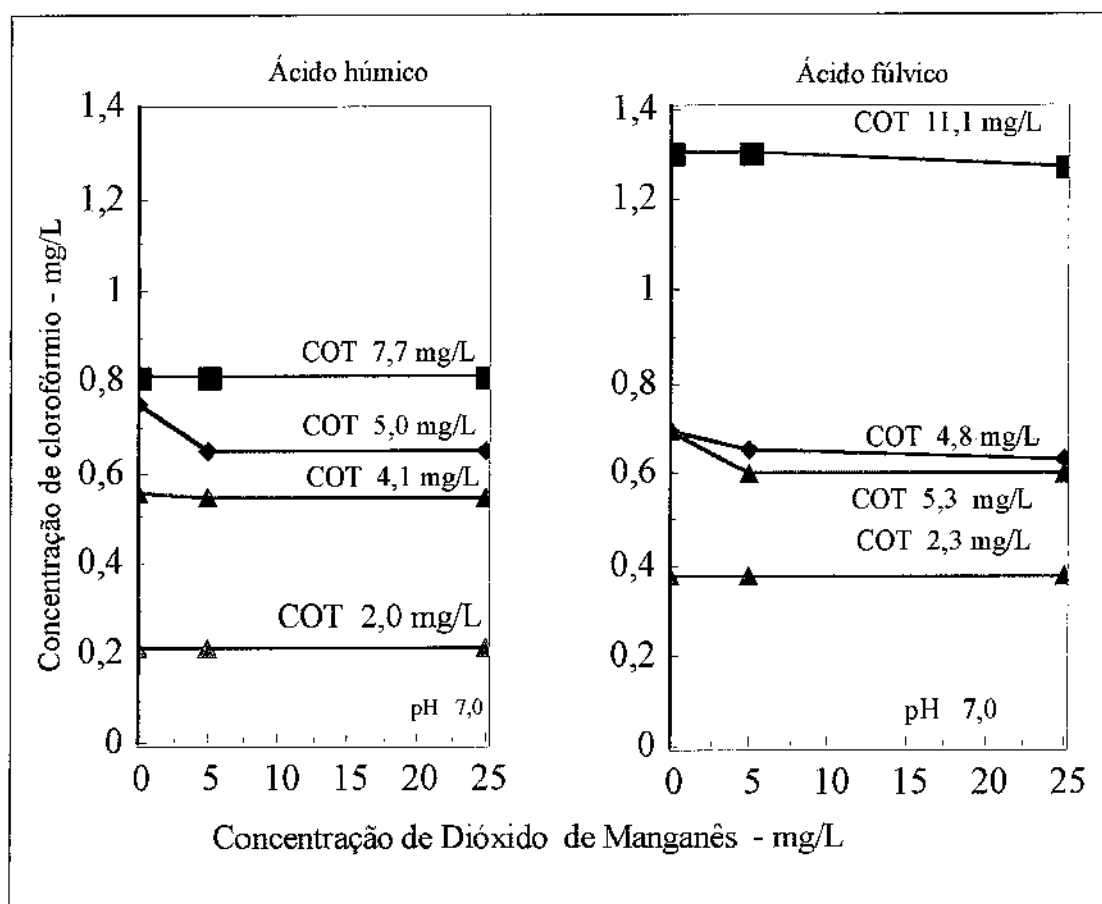


Figura 3.32 - Efeito do dióxido de Manganês sobre os potenciais formadores de clorofórmio - Fonte: adaptado de COLTHURST e SINGER, 1982

DOWBIGGIN e SINGER apud CHANG e SINGER (1991), demonstraram que na presença de Cálcio, o ozônio aumentou a eficácia da coagulação de partículas estabilizadas por substâncias húmicas.

WILCZAK et al (1992) estudaram a influência da pré-oxidação sobre a remoção das partículas durante a etapa de clarificação e filtração das águas de abastecimento. Testaram como pré-oxidantes o cloro, o dióxido de cloro, o ozônio e o permanganato de potássio. Concluíram, que o pré-tratamento com esses produtos

não exerceu influência sobre a turbidez da água clarificada, conforme mostra o diagrama da FIG 3.33.

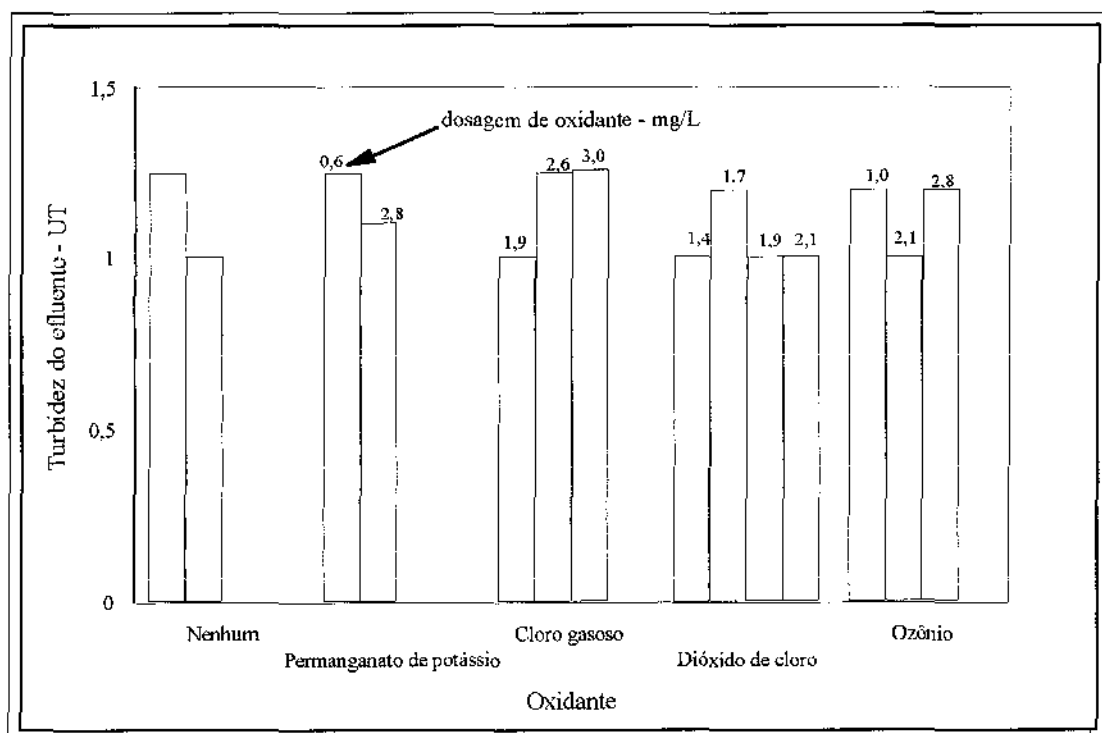


Figura 3.33 - Efeito da pré-oxidação sobre a remoção de turbidez

Fonte: WILZAK et al, 1992

3.2.9 - Floculação

Após a coagulação, explica Di BERNARDO (1993), faz-se a agitação relativamente lenta, com o objetivo de proporcionar encontros e transformar partículas menores, desestabilizadas, em agregados maiores. O autor lembra que o aumento do tamanho dos flocos os tornam frágeis diante das forças de cisalhamento, podendo por isso, serem rompidos. A distribuição de tamanhos dos flocos, pode ser obtida mediante o uso de um contador de partículas ou de microscópios especiais, que fornecem imagens tridimensionais. Ainda segundo o autor, há teorias propostas que levam em conta esse parâmetro, mas que ainda necessitam ser verificadas experimentalmente com águas de diferentes qualidades, para que seu uso possa ser generalizado.

CHANG e SINGER (1991) fazem alguns esclarecimentos sobre a agregação dos colóides desestabilizados. Segundo os autores, para suspensões relativamente monodispersas, a taxa de floculação orthocinética pode ser expressa pela equação (3.6).

$$\frac{dN}{dt} = -\left(\frac{4}{\pi}\right) \alpha \Phi_0 \overline{G} N \quad (3.6)$$

onde N = número de partículas no tempo t

α = constante de floculação

Φ_0 = volume das partículas por unidade de volume da suspensão

$\overline{G}$ = Gradiente médio de velocidade

Integrando a EQ (3.6) os autores chegaram à expressão (3.7)

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -\left(\frac{4}{\pi}\right) \alpha \phi_0 \overline{G} t \quad (3.7)$$

onde N_0 é o número de partículas no tempo zero. Consideram que se o volume total das partículas é conhecido e é conservado durante a floculação, um gráfico semi-log de N/N_0 variando com o tempo resultará numa reta, cuja eficiência de colisões, ou taxa de floculação, pode ser calculado a partir da sua declividade. Ainda segundo esses autores, o parâmetro " α " representa a facilidade com que as partículas poderão agregar-se durante a mistura.

3.2.9.1 - Propriedades dos flocos de matéria orgânica

De acordo com REBHUN e LURIE (1993) os flocos de alúmino-humatos são fofos, mais volumosos e frágeis quando comparados aos de alúmino-minerais. Sua densidade cresce com o incremento do número de partículas minerais, e sua resistência ao cisalhamento afeta tanto o processo de floculação como o de filtração.

O diagrama da FIG 3.34 mostra as diferentes interações do $Al_{(III)}$ com o material húmico, a subsequente reação com o hidróxido precipitado e, finalmente, a formação de uma ponte com as partículas minerais.

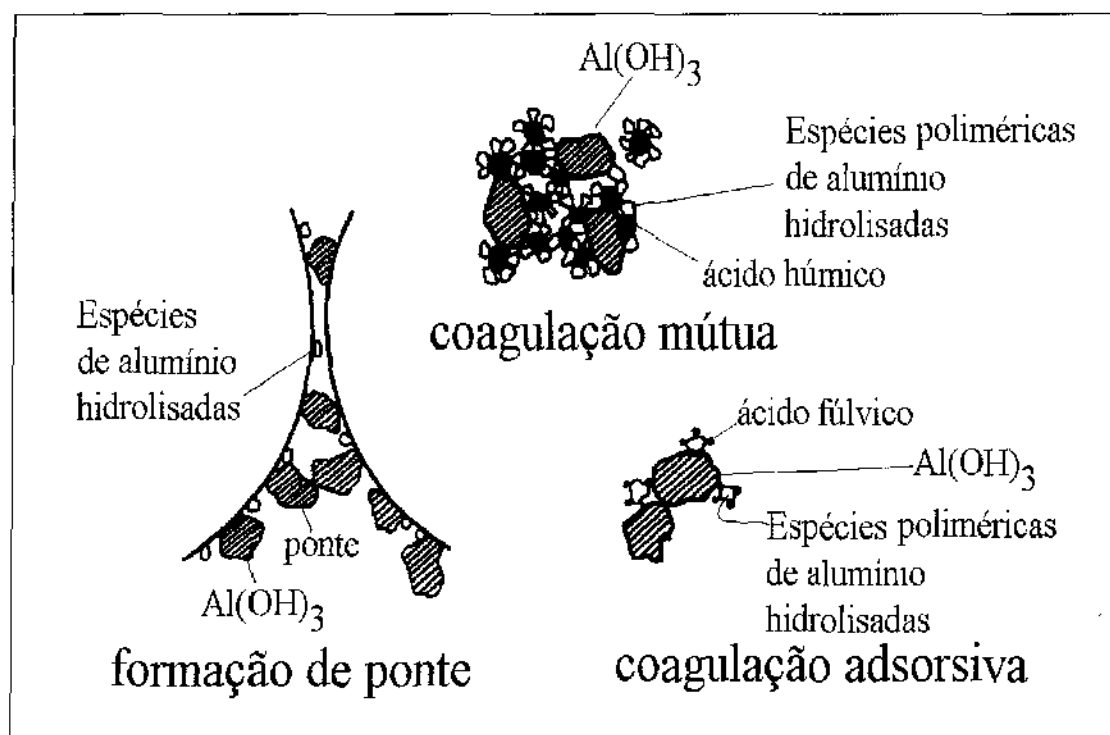


Figura 3.34 - Esquemas de formação dos flocos

Fonte: Adaptado de TAMBO, 1989 apud REBHUN e LURIE (1993)

3.2.9.2 - Influência das partículas minerais sobre a formação dos flocos

REBHUN e LURIE (1993) explicam que na presença de substâncias húmicas, o processo de formação dos flocos são conduzidos por estas. Segundo estes autores, particulados inorgânicos incrementam a formação dos flocos, tornando-os mais resistentes ao cisalhamento e densos. Na TAB 3.8 os autores apresentam parâmetros quantitativos dos flocos, no que diz respeito à formação, resitência ao cisalhamento durante o processo de floculação e, capacidade de aderência aos grãos do meio filtrante.

Tabela 3.8 - Constantes de formação e de cisalhamento dos flocos na floculação e de aderência e não aderência na filtração.

Dispersão + coagulante	Floculação		Filtração	
	Formação	Cisalhamento	aderência	não aderência
	$K_F \times 10^{-4}$	$K_B \times 10^{-7}$	$K_A \times 10^{-3}$	$K_D \times 10^{-3}$
Argila e sulfato de alumínio	3,11	6,57	3,60	40,00
Argila e polieletrólito	1,93	0,56	4,80	2,50
Húmicos e sulfato de alumínio	2,40	14,00	3,40	700,00

(K_F - constante de formação; K_B - constante de cisalhamento; K_A - constante de aderência; K_D - constante de não aderência)

Fonte : Adaptado de REBHUN e Lurie (1993)

EDZWALD (1993) cita que as partículas minerais mais comumente encontradas nas águas dos mananciais de abastecimento público são de argilas, de alumínio e ferro, de óxido e hidróxidos, de asbestos e sílica, entre outros.

3.2.9.3 - Influência dos organismos aquáticos sobre a formação dos flocos

BERNHARD & CLASEN (1991), apud REBHUN & LURIE (1993), estudaram as influências, sobre a floculação, das algas verdes *Scenedsmus obliquus*, dos *Stephanodiscus hantzschii*, e dos flagelados *Cryptomonas erosa* e *Rhodomonas minuta*. Os autores afirmam que esses organismos afetam as propriedades do floco, movimentando-se para escapar, quando são capturados.

EDZWALD (1993) conduziu experimentos para verificar a influência do ozônio sobre o processo de floculação, quando três diferentes espécies de algas estavam presentes em distintas amostras de água. Os resultados mostraram que o oxidante incrementou a taxa de floculação nas amostras de água em que estavam

presente a *Scenedesmus quadricauda* e a *Cyclotella sp.* Quando a alga era a *Chlorella vulgaris* não foi observado o mesmo efeito. O autor explica que a *Chlorella* produz muito pouca matéria orgânica extracelular (MOE), que nesse processo de oxidação é transformada em material de baixo peso molecular, ou seja, inferior a 3000 daltons. A *Scenedesmus* produz dez vezes mais MOE do que a *Chlorella*, porém 70 % é convertida em substâncias de peso molecular superior a 30.000 daltons. Ainda segundo o autor, a *Cyclotella sp* sofre um processo de microfloculação. Sua produção de MOE é 36 vezes maior que o da *Chlorella* e aproximadamente 90 % desse material resulta, após a ozonização, em substâncias de alto peso molecular.

3.2.10 - Oxidação, Desinfecção e seus Sub-Produtos

A desinfecção da água vem sendo praticada durante vários milênios, ainda que durante muitos séculos nada, ou talvez muito pouco se conhecesse, sobre os princípios das ações benéficas sobre a qualidade das mesmas. Estudos históricos mostram que há quinhentos anos, já era recomendado que a água fosse fervida, antes do consumo. Alguns historiadores, no entanto, explicam que estes procedimentos se empregavam desde o início da civilização (AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION-AWWA, 1975).

Segundo a AWWA, até que a teoria da transmissão das enfermidades por microrganismos se confirmasse na penúltima década do século passado, acreditava-se que os odores eram os agentes transmissores das enfermidades. Para tanto, se sustentava que, o controle dos mesmos limitaria a propagação das infecções. Por

consequente, partindo deste postulado errôneo é que foram desenvolvidas as técnicas de desinfecção tanto da água de abastecimento como dos esgotos sanitários.

DANIEL (1990) cita que a cloração é um método bem sucedido, predominante nos EUA há mais de 70 anos. O cloro é um produto barato e relativamente fácil de se obter, estocar, transportar, e usar. O autor relata que a toxidez do cloro aquoso, tecnicamente a mistura de HOCl e OCl⁻ depende do pH, não tem sido extensivamente estudada, mas é geralmente comum colocá-lo na categoria dos compostos considerados como seguros. Todavia, tem sido preocupante nos últimos anos os efeitos, sobre a saúde, dos THMs e outros subprodutos formados durante a cloração.

3.2.10.1 - Desinfecção

A AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (1975), considera que os processos de desinfecção da água implicam em tratamento especializado, dirigido à destruição de organismos prejudiciais, ou simplesmente indesejáveis. Classicamente, os processos de desinfecção são empregados com as finalidades de destruir ou inativar os organismos, patogênicos, produtores de enfermidades e, muito especialmente, as bactérias de origem fecal. Ainda segundo a AWWA (1975), os organismos que passíveis de serem encontrados na água podem sobreviver durante semanas, ou meses, se mantidos a temperaturas próximas de 21 °C, ou inferiores. Além da temperatura a sobrevivência depende de fatores ambientais, fisiológicos e morfológicos, entre os quais do valor pH, teor de oxigênio dissolvido e a diluição de

matérias nutritivas; a competição com outros organismos, a resistência às influências tóxicas, a capacidade para formar esporos, etc. A possibilidade do organismo provocar enfermidade no homem depende de sua virulência, da concentração, do modo de ingestão e da resistência do hospedeiro a este. Alguns microrganismos causadores de enfermidades são relacionados na TAB 3.9.

Tabela 3.9 - Principais organismos patogênicos e respectivas doenças de veiculação hídrica

Microrganismo	Espécie	Doença
Vírus		Hepatite infecciosa
		Poliomielite
		Coxsackie
Bactéria	Salmonella Typhi	Febre tifóide
	Salmonella Paratyphi	Febre paratífóide
	Vibrio Cholerae	Cólera
	Shigella dysenteriae	Disenteria bacilar
Protozoário	Entamoeba Histolytica	Amebíase
	Giardia lamblia	Giardíase
Verme	Ascaris lumbricoidis	Ascariíase
	Ancilos tomoduodenale	Ancilostomose
	Taenia Solium	Cisticercose
	Shistosoma mansoni	Esquistossomose

Fonte: adaptado de DI BERNARDO, sem data.

3.2.10.2 - Meios de desinfecção

A água pode ser desinfetada por diversos meios (AWWA, 1975): tratamento físico, radiação, íons metálicos, álcalis e ácidos, produtos químicos tensoativos e compostos oxidantes.

FAIR, GEYER e MORRIS (apud AWWA, 1975) estabeleceram critérios para se estimar a adequabilidade de vários desinfetantes potenciais das águas:

- 1) aptidão para destruir as classes e número de organismos presentes, dentro do tempo de contato disponível, na gama de temperaturas existentes e as flutuações previstas na composição, concentração e condição da água tratada;
- 2) disponibilidade pronta e confiável a um custo razoável e sua aplicação conveniente, segura e exata;
- 3) capacidade, nas concentrações empregadas, para atingir os objetivos desejados sem comunicar à água propriedades tóxicas ou desagradáveis, tanto do ponto de vista estético como de outros quaisquer em função da finalidade que se persegue;
- 4) capacidade para permanecer em concentrações residuais, que evitem qualquer possibilidade de recontaminação quando esta poderá ser importante, como no caso dos sistemas de distribuição de água potável;
- 5) adaptabilidade de técnicas de controle práticas, reproduzíveis, rápidas e exatas para determinação da sua concentração, para o controle operacional do processo de tratamento e como medida de eficácia.

A AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (1991) chama a atenção para uma comparação entre as exigências do Surface Water Treatment Rule (SWTR) para destruição microbiana e a mais rigorosa regulamentação presumida para os

subprodutos da desinfecção. Muitos sistemas de abastecimento de água, devido à qualidade dos mananciais precisarão aumentar a dosagem dos desinfetantes ou o tempo de contato, ou ambos, agravando o perigo em potencial de formação substâncias nocivas, que precisarão ser controladas.

A AWWA (1991) explica que tão logo quanto foi possível, a US Environmental Protection Agency (USEPA) estipulou em 0,10 mg/L o Nível Máximo de Contaminantes (NMC) para os trihalometanos a partir de 1979. Estimulou pesquisas para detecção de desinfetantes alternativo ao cloro, que não formasse subprodutos inconvenientes. O dióxido de cloro, o ozônio e as cloraminas têm sido estudados como possíveis candidatos para essa função.

3.2.10.3 - Cloração

Segundo RACE apud AWWA (1975), o cloro foi descoberto, em 1774, pelo químico sueco Karl Wilhelm Scheele, que o obteve ao fazer reagir o ácido clorídrico com dióxido de manganês. Thomas Northmore foi o primeiro a liquefazer este gás (em 1805 ou 1806), que foi identificado pela primeira vez como elemento por Sir Humphrey Davy. Foi batizado com o nome grego de *cloros*, que quer dizer verde, devido a sua cor característica. Ao redor do ano de 1800, De Morveau, na França e Cruikshank, na Inglaterra, o empregaram pela primeira vez como desinfetante geral.

De acordo com a AWWA (1975), ainda não se sabe com exatidão quando o cloro foi empregado especificamente pela primeira vez para melhorar a qualidade da água. De outro modo, parece não existir dúvida de que suas primeiras aplicações se

verificaram em função de sua capacidade desodorante e não desinfetante. Ao comentar esta proposta, um médico escocês-norteamericano fez a seguinte observação « ... **uma quantidade de cloro suficiente para destruir os microrganismos do fluído, tem forçosamente que comunicar-lhe um sabor ou odor que desagradará a maior parte das pessoas** » (BAKER, 1961; apud AWWA, 1975). Esta foi a primeira opinião manifestada publicamente que, de modo insatisfatório, segue persistindo em algumas comunidades, sobre os sabores e odores comunicados por este elemento. Já em 1850 se empregava soluções, provavelmente, de hipoclorito de sódio para tratar água de poços freáticos sem um conhecimento científico mais definido sobre sua capacidade de destruição dos microrganismos (RACE apud AWWA, 1975).

De acordo com FULLER, citado pela AWWA (1975), a primeira notícia do emprego direto do cloro na desinfecção de águas nos Estados Unidos data de janeiro de 1896, quando W. M. Jewell utilizou-o na forma de gás produzido eletroliticamente.

Em 1896, segundo BAKER apud AWWA (1975), uma epidemia de febre tifóide na região do mar Adriático, foi erradicada aplicando-se cloreto de cal à água de abastecimento e neutralizando-se o cloro em excesso com sulfito de sódio. Em 1897, na Inglaterra, Sims Woodhead empregou soluções de cloreto de cal como medida temporária para esterilizar canalizações de distribuição de água potável em Maidstone (Kent), durante uma epidemia de tifo.

WHIPPLE, BOBY apud AWWA (1975) lembram que é unanime a opinião de que a cloração da água, como processo contínuo, foi adotada pela primeira vez em Middlelerke (Bélgica) em 1902, através do processo Ferrochlor, antes de filtração em areia.

De acordo com RECKHOW e SINGER (1990), as substâncias húmicas têm sido colocadas como precursoras de outros subprodutos, decorrentes da reação com o cloro livre, os chamados Hálidos Totais Orgânicos (HTO), mostrados na TAB 3.10. Os autores citam como exemplo de subprodutos não voláteis, os Ácidos Tricloroacético (ATCA) e Dicloroacético (ADCA), encontrados em concentrações similares às dos THMs. Como subprodutos da cloração, voláteis, explicam os autores, aparecem as Haloketonas (1,1,1-Tricloroacetona, TCAC) e as haloacetonitrilas (Dicloroacetonitrila, DCAN). Numerosos outros subprodutos, voláteis e não voláteis, têm sido verificados em concentrações a níveis de traços. KOCK et al (1991), citam que além das substâncias húmicas, os aminoácidos também contribuem para formar subprodutos da desinfecção.

POURMOGHADDAS et al (1993) verificaram que em águas de abastecimento, cloradas, os THMs representam de 22 a 67 % do HTO, dependendo da fonte de água bruta. Esses mesmos autores, usando uma solução de ácido fúlvico, de origem aquática, e na ausência do íon Br^- , constataram que o ATCA formado era maior do que a quantia de subproduto da cloração, ou seja, 32,1 % dos HTOs totais contra 17,3 % de clorofórmio.

A revisão da Safe Drinking Water Act, para regulamentação de 25 novos contaminantes por ano, inclui nove Ácidos Haloacéticos (AHA), listados na TAB 3.11. Os autores esclarecem que o número de subprodutos da cloração aumenta, quando o íon Br⁻ está presente na água bruta.

Tabela 3.10 - Resultado da cloração da águas de abastecimento de 10 cidades, em pH 7

Cidade	COT (mg/L)	Cloro		Potencial de formação (µg/L)					
		Dosado (mg/L)	Consumido (mg/L)	Hálidos Totais Orgânicos	Trihalometanos Totais	Ácido Tricloroacético	Ácido Dicloroacético	Tricloroacetona	Dicloroacetona
1	NA	20*	4,77	843,0	191,0	60,0	51,0	6,3	6,5
1	7,0	20,0	11,20	1350,0	302,0	394,0	165,0	6,1	8,5
1	5,0	20,0	9,65	1100,0	260,0	311,0	128,0	4,9	7,3
2	14,0	40,0	25,0	3440,0	959,0	635,0	594,0	18,3	9,4
3	8,0	20,0	14,2	1300,0	325,0	384,0	163,0	5,1	11,5
4	7,0	20,0	12,2	1170,0	283,0	312,0	129,0	4,8	9,1
5	7,0	20,0	13,5	1450,0	342,0	388,0	162,0	8,1	11,9
6	8,0	40,0	19,25	2380,0	539,0	697,0	313,0	9,0	5,3
7	27,0	60,0	42,2	5140,0	1280,0	1630,0	616,0	25,3	12,0
8	NA	20*	4,03	948,0	201,0	69,0	49,0	8,8	8,5
9	NA	60,0	24,6	2650,0	581,0	365,0	211,0	25,2	3,0
10	NA	20,0	8,75	808,0	257,0	197,0	113,0	7,1	5,4

NA - Não Analisado * tempo de contato de 24 horas; demais 72 h

Fonte : adaptado de RECKHOW e SINGER (1990)

HELLER-GROSSMAN et al (1993) explicam que para valores de pH entre 1 e 2, aumenta a formação do ácido dicloroacético, enquanto que a do tricloroacético é máxima em pH na faixa entre 3 e 6. O incremento da dosagem de cloro acarreta o aumento da concentração de ATCA, tal como ocorre com o Triclorometano.

Tabela 3.11 - Ácidos Haloacéticos encontrados em águas de abastecimento

Composto	Fórmula química
Ácido monocloroacético (AMCA)	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CO}_2\text{H}$
Ácido dicloroacético (ADCA)	$\text{CHCl}_2-\text{CO}_2\text{H}$
Ácido tricloroacético (ATCA)	$\text{CCl}_3-\text{CO}_2\text{H}$
Ácido monobromoacético (AMBA)	$\text{CH}_2\text{Br}-\text{CO}_2\text{H}$
Ácido dibromoacético (ADBA)	$\text{CHBr}_2-\text{CO}_2\text{H}$
Ácido tribromoacético (ATBA)	$\text{CBr}_3-\text{CO}_2\text{H}$
Ácido bromocloroacético (ABCA)	$\text{CHBrCl}-\text{CO}_2\text{H}$
Ácido dibrocloroacético (ADBCA)	$\text{CBr}_2\text{Cl}-\text{CO}_2\text{H}$
Ácido diclorobromoacético (ADCBA)	$\text{CCl}_2\text{Br}-\text{CO}_2\text{H}$

Fonte: adaptado de POURMOGHADDAS, 1993

RECKHOW e SINGER (1990), afirmam que os ácidos Tricloroacético e Dicloroacético são carcinogênicos e podem atuar como compostos mutagênicos.

O interesse na formação de haloformios durante a cloração das águas de abastecimento apareceu primeiramente em trabalhos experimentais feitos por ROOK (apud PETER, 1980). Em 1974, esse autor noticiou a presença de trihalometanos, oriundos da reação das substâncias húmicas com o cloro livre adicionado à água para desinfecção. Estudo amplo, efetuado nos Estados Unidos levou à conclusão que o clorofórmio está presente em todas as águas depois do tratamento com este oxidante.

Segundo PETER (1980), em 27 cidades da Alemanha foi verificado que as concentrações de THM, quando comparadas com os valores obtidos em cidades dos EUA, eram menores. Essas diferenças foram atribuídas ao uso do cloro livre como desinfetante e não à qualidade das águas de abastecimento. Nas cidade Alemãs o uso desse oxidante é geralmente limitado a dosagens menores que 1,0 mg/L, as quais contrastam com o uso mais liberal nos Estados Unidos. O primeiro exemplo de

aplicação de alta dosagem em estações de tratamento de água dos Estados Unidos é a ampla difusão da prática da pré-cloração. Esta deve ser a principal causa de altos teores de trihalometanos encontrados nas águas tratadas nos EUA. Em vista disto, a EPA recomendou que a utilização do método de pré-cloração deva ser minimizada.

3.2.10.4 - Dióxido de Cloro

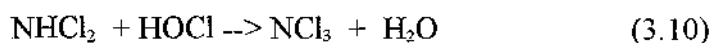
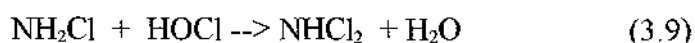
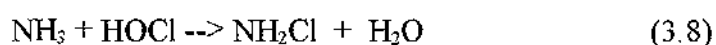
DANIEL et al (1990) relatam que o dióxido de cloro (ClO_2) é usado principalmente como agente branqueador industrial para polpa de madeira, têxteis, farinhas, gorduras, óleos e ceras. No tratamento de água é aplicado para remoção de sabor, odor, ferro, manganês, controle de algas e desinfecção. É um produto instável, sensível à temperatura, pressão, luz, podendo ser explosivo, quando em contato com o ar. Em vista disto, é usualmente gerado e usado "in-loco" para serem evitados problemas decorrentes de estocagem e distribuição.

Durante sete anos, a Evansville Ind. Water and Sewer Utility empregou-o para a oxidação e desinfecção da água bruta um procedimento que manteve a concentração de THM total (TTHM) bem abaixo do NMC. Porém, recentemente seu futuro como oxidante trouxe incertezas, devido aos efeitos dos residuais de íons clorito e clorato, bem como em virtude de qualquer excesso ClO_2 , sobre a saúde (AWWA, 1991). Estes têm sido estudados ultimamente devido suas propriedades toxicológicas. Em organismos vivos, ambos os compostos induzem à produção de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), causador de anemia hemolítica por oxidação de hemoglobinas, produzindo a metamoglobina (NATIONAL RESEARCH COUNCIL 1987).

3.2.10.5 - Cloroamoniação

De acordo com a AWWA (1975), foi Rideal quem, pela primeira vez, observou a influência do amoníaco sobre a capacidade desinfetante do cloro. Ele comprovou que durante a cloração de esgotos sanitários, a ação bactericida prosseguia mesmo depois que houvesse desaparecido todo o hipoclorito. As possíveis reações entre esse composto e o amoníaco são representadas pelas EQ (3.8), (3.9) e (3.10), que produzem respectivamente, a Monocloramina, a Dicloramina e a Tricloramina.

DANIEL et al (1990), esclarecem que é predominantemente a reação de produção de monocloramina (NH_2Cl), que reage muito menos com a matéria orgânica presente na água, produzindo, deste modo níveis menores de concentração de THMs e outros subprodutos halogenados.



De acordo com SYMONS (1977) essa técnica foi adotada por muitas comunidades como uma alternativa para a desinfecção de água potável. Embora a monocloramina tenha menor caráter biocida do que o Cloro livre, esta produz um residual mais estável no sistema de distribuição e reduz o desagradável gosto e odor causado pela cloração de compostos aromáticos (USEPA apud DANIEL, 1990).

EATON apud DANIEL (1990) cita que uso de monocloramina está associado com a produção de metamoglobina em pacientes de diálise. Porém, estudos experimentais em laboratórios não têm confirmado este efeito nos animais (MOORE, ABDEL-RAHMAN, REVIS, BERCZ apud DANIEL 1990). Outra preocupação com a saúde é uma evidência de que a NH_2Cl pode ser genotóxica, produzindo mutações em bactérias (SHIH apud DANIEL 1990) e anomalias no fígado dos camundongos (NATIONAL TOXICOLOGY PROGRAM apud DANIEL 1990).

3.2.10.6 - Ozonização

TOBIASON, RECKHOW e EDZWALD (1995), explicam que a ozonização é usada no tratamento de água de abastecimento com o propósito de oxidar sais metálicos, as substâncias causadoras de gosto e odor, as orgânicas sintéticas, a matéria orgânica natural (MON), de atuar como desinfetante e, destruir os precursores dos subprodutos da desinfecção (SPD). Segundo os autores, algumas vezes induz à floculação espontânea, antes da desestabilização dos colóides, sendo esse efeito chamado de microfloculação. Pode causar redução na dosagem de coagulante.

RECKHOW et al, 1986 (apud CHANG e SINGER, 1991), sugeriram a existência de vários mecanismos para explicar os efeitos da ozonização, observados na coagulação. Esses autores citam o crescimento da acidez carboxílica e respectivo decréscimo do peso molecular médio da MON; a formação de substâncias orgânicas metastáveis, e o rompimento dos complexos organo-metálicos, com a liberação de ferro e manganês.

O uso de Ozônio em águas contendo o íon brometo pode levar à formação de Bromofórmio, íon bromato, ou ambos, dependendo do valor do pH, da concentração do brometo e de outros fatores, explicam TAM e AMY (1991). MILTNER, SHUKAIRY e SUMMERS (1992) ozonizaram amostras de água bruta do rio Ohio, em abril de 1991, que continham uma concentração de COT da ordem de 1,42 mg/L. Verificaram a presença de diferentes aldeídos, principalmente o formaldeído, o metil-glyoxal, o glyoxal e acetaldeído.

3.2.10.7 - Raios ultra-violeta

A desinfecção do ar através da radiação ultra-violeta (UV) é bastante antiga. Porém, somente a partir da década de quarenta é que se têm notícias da sua aplicação para desinfecção de águas destinada ao consumo humano, segundo Di BERNARDO (1993). Geralmente a aplicação desse processo tem sido realizada em conjunto com ozônio e peróxido de hidrogênio. Segundo o autor, a desativação de microrganismos se dá pela sua absorção pelos ácidos nucléicos, proteínas e outras moléculas biologicamente importantes, visto que ocorrem alterações bioquímicas letais para o desenvolvimento das células.

3.2.11 - Efeitos adversos dos desinfetantes e dos subprodutos da desinfecção

PONTIUS (1991) faz alguns esclarecimentos sobre os efeitos adversos dos desinfetantes e dos subprodutos da desinfecção. Segundo ele, os controles atuais da USEPA, com intuito de reduzir um tipo de subproduto da desinfecção, tal como os THMs, podem estar criando outros.

De acordo com PONTIUS (1991), MEANS III e KRASNER (1993), certos produtos alternativos ao cloro livre tem-se mostrado excelentes oxidantes, com limitada formação de SPD característicos da oxidação com este elemento. Contudo, enfatizam os autores, pouco se sabe dos efeitos, sobre a saúde, que os subprodutos gerados pelos substitutos possam causar.

3.2.12 - Toxidez de contaminantes presentes na água potável

Segundo NEAL (1990), as substâncias químicas que podem causar efeitos tóxicos nos organismos vivos são classificadas em quatro principais grupos: particuladas, químico-radiativas, químico orgânicas e inorgânicas.

Os particulados, segundo McCABE apud NEAL (1990), relacionam-se ao asbesto. Explicita que respirar asbesto é prejudicial para o ser humano. Ele pode causar diferentes tipos de doenças, assim como câncer pulmonar. Contudo, dados atuais não indicam que riscos à saúde estejam associados com a ingestão deste. Segundo o autor, os radioativos, que expõem o homem ao risco de contrair câncer, são facilmente detectados. Além disso, os limites seguros de exposição podem ser facilmente determinados usando-se a extensa quantidade de dados sobre os efeitos no homem. Em vista disto, as atenções foram centradas em outros contaminantes químicos para os quais a avaliação dos riscos à saúde certamente é menor e mais controvertida.

De acordo com McCABE apud NEAL (1990), dentre os íons inorgânicos que possam estar presentes na água potável, o Arsênico, Bário, Cádmio, Cromo,

Chumbo, Mercúrio e nitratos representam o maior potencial de riscos à saúde, mas o interesse toxicológico são similares aos das substâncias químicas orgânicas e avaliados em um método semelhante. Atualmente o maior desafio para os toxicologistas, enfatiza o autor, são os contaminantes orgânicos, visto que o seu número detectado nos sistemas de abastecimento é mais extenso e por poderem causar uma maior variedade de efeitos adversos.

GRIFFIN (1988) lembra o mais impressionante exemplo de um contaminante ambiental, ocorrido na baía de Minamata no Japão. Nesse episódio, inúmeros pescadores e seus familiares morreram ou sofreram graves danos no sistema nervoso central pelos efeitos do metil-mercúrio em suas dietas. Gorduras solúveis ou produtos químicos lipofílicos, tais como o benzeno ou DDT, são rápida e quase que totalmente absorvidos pelo organismo via ingestão. Os hidrofílicos o fazem em todas as partes do corpo, desde que o metabolismo humano seja acionado a partir de um produto químico na água.

3.2.13 - Formação de THMs

COLLINS et al, apud LAINÉ, CLARK e MALLEVIALLE (1990) verificaram que os trihalometanos são formados principalmente por compostos com peso molecular inferior a 10.000 daltons.

FAYAD (1993) relata que diversos estudos têm mostrado que a formação de THMs é dependente de vários parâmetros, tais como a concentração de COT, a

presença de íons brometo e iodeto, a temperatura da água, o valor do pH e a dosagem de cloro livre.

De acordo com MILLER et al (1990), às vezes é erroneamente considerado que a formação de THM não é um problema quando se trata de manancial subterrâneo. Os autores citam que os escoamentos ou armazenamentos superficiais, geralmente, apresentam maiores concentrações de substâncias orgânicas e por isso são mais aptos à produção dos trihalometanos. Após a cloração de águas de alguns poços, tem sido verificada a presença de mais de 100 µg/L desses compostos.

3.2.13.1 - Cinética da Formação dos THMs

JIMENEZ, DOMINGUES e SILVÉRIO (1993) afirmam que dentre os fatores que afetam a taxa de formação dos THMs estão: o total de carbono orgânico, a concentração do oxidante, o valor do pH, a temperatura e quantidade de íons brometo presentes na água. Os autores estudaram a cinética da reação do ácido húmico com o NaOHCl através da seguinte metodologia: medição da concentração de COD nas águas do Rio Tormes (Salamanca), mistura das amostras com uma solução de ácido húmico comercial; adição de hipoclorito de sódio em diferentes relações oxidante/COD; monitoramento da cinética da reação através de medição da absorvância de luz UV em 257 nm, análise em cada caso, da concentração de THM em diferentes tempos de oxidação. Notaram que o relacionamento entre a taxa desse composto formado e a radiação absorvida pode ser expressa pela EQ (3.11).

$$y = 0,0014.x - 0,001 \quad (3.11)$$

onde "y" é a absorbância e "x" é a presença em $\mu\text{g}/\text{mg}$ de carbono. Ainda segundo os autores, o coeficiente de correlação "r" foi igual a 0,999.

Para STEVENS, apud PETER (1980), a acetona foi de particular interesse durante as investigações iniciais dos precursores do clorofórmio, em vista da sua bem estabelecida reação halofórmica. O autor comparou a cinética da cloração desse produto e do ácido húmico e concluiu que a primeira poderia estar presente em concentrações excessivas, de 15,0 mg/L para explicar o nível de halofórmios medidos em água potável.

Embora o material húmico seja presentemente aceito como o principal precursor do clorofórmio, MORRIS (apud PETER, 1980) sugeriu que muitos outros produtos naturais, que não contenham o radical meta-dihidroxy, imediatamente após a cloração sofrem reações halofórmicas.

ROOK, citado por PETER (1980) investigou outros substratos em potencial para reações halofórmicas. Hidroquinona, Catecol, Resorcinol e Pirogalol, produziram clorofórmio, tendo sido notado que a concentração variou em função da estrutura do precursor. Destaca que a velocidade de reação depende do valor do pH, da mesma maneira que na tradicional reação com a acetona. A partir desses experimentos, o autor sugeriu que as estruturas mais susceptíveis para produção de trihalometanos contêm radicais dois hidroxil ou grupos cetônicos, meta ou beta simultaneamente. Resorcinol e 1,3-ciclohexadiona por exemplo, produzem muito mais triclorometano do que acetona ou 1,2-ciclohexadiona. Conseqüentemente, tanto

o ácido húmico como o fúlvico são bases de policondensados de di- e trihidroxil benzeno, contendo de 5 a 10 % de glicosídeos e peptídeos do tipo N-bonds.

Segundo ROOK apud PETER (1980), a quantia de triclorometano produzida está baseada no número do resorcinol presente nas moléculas de ácidos húmicos ou fúlvicos. Ao admitir a estrutura desses ácidos ele calculou que o clorofórmio variava em uma faixa de 0,2 a 0,4 % do total de carbono.

BABCOCK apud PETER (1980) reportou que na cloração de ácidos húmicos e fúlvicos, extraídos de uma mesma fonte, o primeiro produzia maiores quantidades de clorofórmio que uma equivalente quantidade do segundo. OLIVER, citado por PETER (1980) não encontrou diferença na produção de triclorometano pela cloração desses ácidos embora não tenha esclarecido se os mesmos provinham de uma mesma fonte.

As reações dos halofórmios, segundo PETER (1980), podem ser descritas como a sucessiva substituição do hidrogênio por um halogênio, seguida por eventual hidrólise para produzir um THM e em geral um carboxilato. A velocidade reduzida, está na dissociação de prótons, os quais independem da concentração do halogênio. A taxa de formação do clorofórmio a partir da acetona por exemplo, depende do valor do pH. De acordo com o autor, o gás cloro também foi considerado uma fonte potencial de formação de trihalometanos. Porém esta colocação foi logo rejeitada porquanto nenhum CHCl_3 ou CHBr_3 pôde ser detectado nos métodos usando gás, que

tivesse mostrado limites equivalentes a 0,02 e 0,14 $\mu\text{g/L}$ respectivamente, sob procedimentos normais de desinfecção.

CARNS apud PETER (1980) cita que a variação sazonal na formação de THM era bem correlacionada com a quantidade de matéria húmica contida nas águas brutas. O valor máximo era obtido durante os meses de inverno, quando a concentração de carbono orgânico dissolvido era mais alta e o mínimo durante os meses de verão, quando estava baixo. Isto contrasta com o relatório de HOHEN, citado por PETER (1980), que descobriu que tal diferença mostrou uma baixa correlação com os níveis de carbono orgânico total.

LANGE apud PETER (1980) investigou o efeito da adição de cloreto de sódio, nos níveis de THM em ETAs. A concentração total foi incrementada sete vezes, embora a de brometo crescesse do valor normal 0,1 mg/L para 0,6 mg/L. O cloro não é capaz de oxidar fluoretos a ácido hipofluoroso e, em consequência, os íon de flúor não estão envolvidos na formação de THM. Os iodetos são facilmente oxidáveis, formando o correspondente ácido hipohalogenado, que é então envolvido na reação halofórmica de maneira similar ao hipocloroso e hipobromoso.

BAUNN apud PETER (1980) tinha detectado que, sem restrição da natureza dos precursores, qualquer dos dez possíveis trihalometanos podem ser produzidos no processo de cloração de águas contendo suficientes quantidades de iodetos e brometos. A concentração de iodetos em águas naturais, contudo, é geralmente muito baixa para ser significativa na formação de THM. As reações envolvendo cloro e

material húmico são decorrentes dos efeitos complexos da dosagem do oxidante. A relação entre o consumo deste e formação do clorofórmio não é totalmente compreendida, enfatiza o autor.

NOACK apud PETER (1980) obteve uma equação padrão para o consumo de cloro. Inicialmente há uma taxa rápida, que depende da concentração de ácido húmico, seguida de uma menor, e uma secundária e vagarosa fase da reação envolvendo somente a concentração de Cl_2 . Ainda segundo o autor, se qualquer material húmico ou o cloro livre vier a ser limitado, há uma considerável redução na velocidade de formação do clorofórmio. MORRIS e BAUNN, citados por PETER, (1980) reportaram que a concentração de THM continuava aumentando, quando todo o cloro já tinha sido consumido, ao se aumentar o valor do pH. Isto foi atribuído à formação, em baixo valor de pH, de espécies cloradas intermediárias, que se hidrolisavam para formar THM, em vista da diminuição da acidez da solução. TRUSSEL (apud PETER, 1980) esforçou-se em verificar este fenômeno, mas não encontrou acréscimo significativo de THM.

Laboratórios e estações de tratamento de água experimentais têm visto que a velocidade de formação do clorofórmio geralmente aumenta, com o aumento do valor do pH. Isto está em contraste com o deslocamento em direção ao HOCl não volátil, que reduz com o crescimento da alcalinidade. OLIVER, citado por PETER (1980) descobriu que, clorando material húmico, a soma de cloro-orgânico não volátil e cloro-orgânico volátil, incluindo THM, é constante e independe do pH. Os diagramas das FIG 3.35 a 3.39 mostram gráficos de formação de THMs, obtidos por PETER

(1980). As concentrações desse composto variaram, em função da temperatura, do valor do pH e do tempo, quando concentrações variáveis de ácidos húmico e fúlvico foram cloradas.

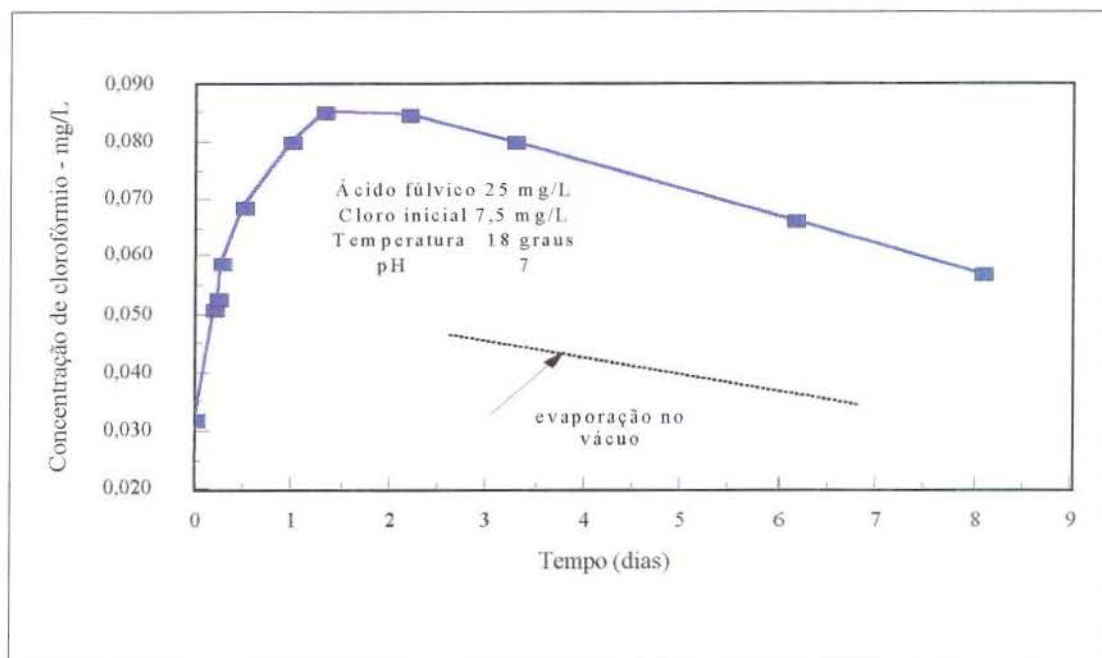


Figura 3.35- Formação e subsequente evaporação do clorofórmio resultante da cloração de ácido fúlvico (25 mg/L) - Fonte: PETER, 1980

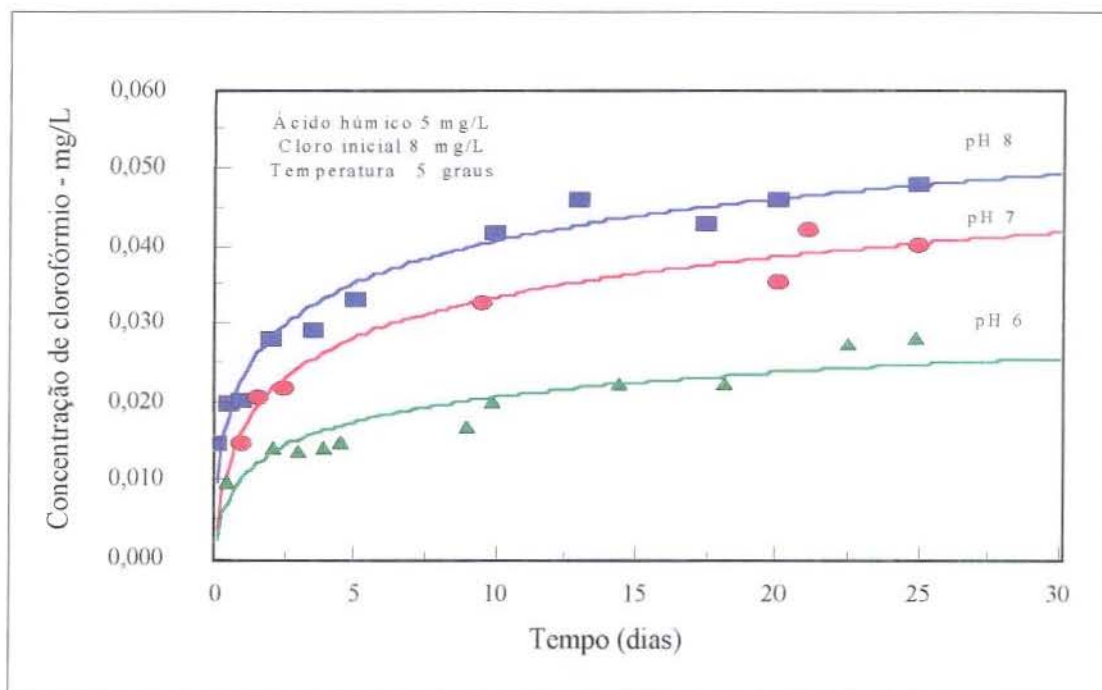


Figura 3.36 - Efeito do valor do pH na formação do clorofórmio a partir da cloração do ácido húmico a 5 °C - Fonte: PETER, 1980

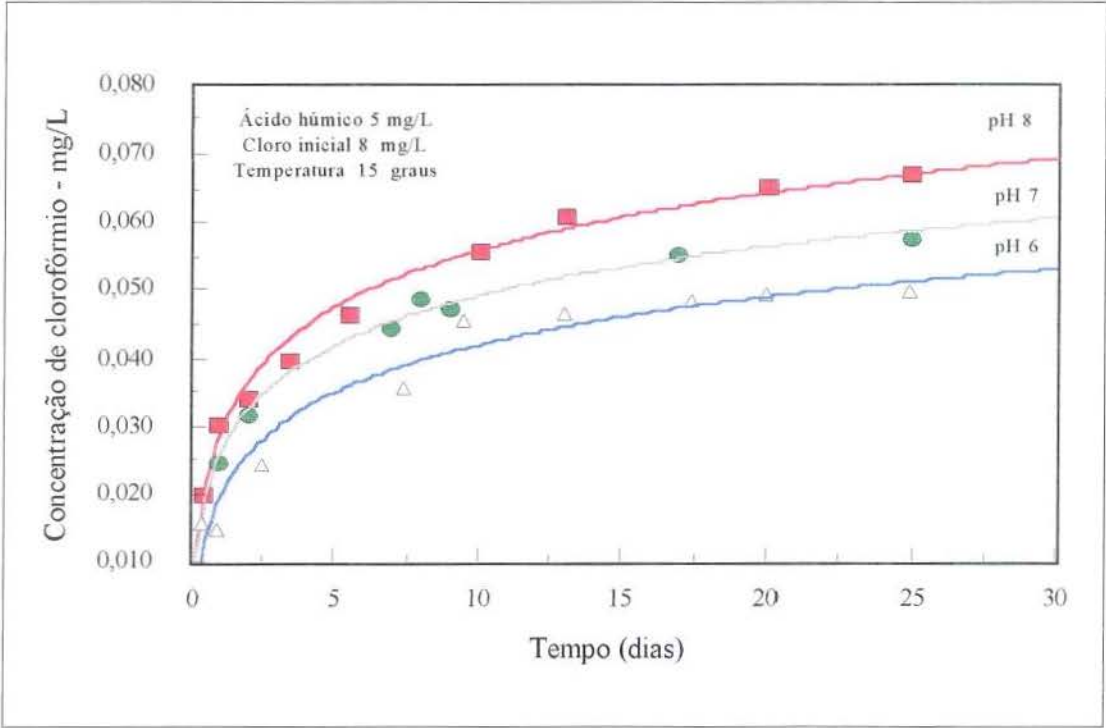


Figura 3.37 - Efeito do valor do pH na formação do clorofórmio a partir da cloração do ácido húmico a 15 °C - Fonte: PETER, 1980

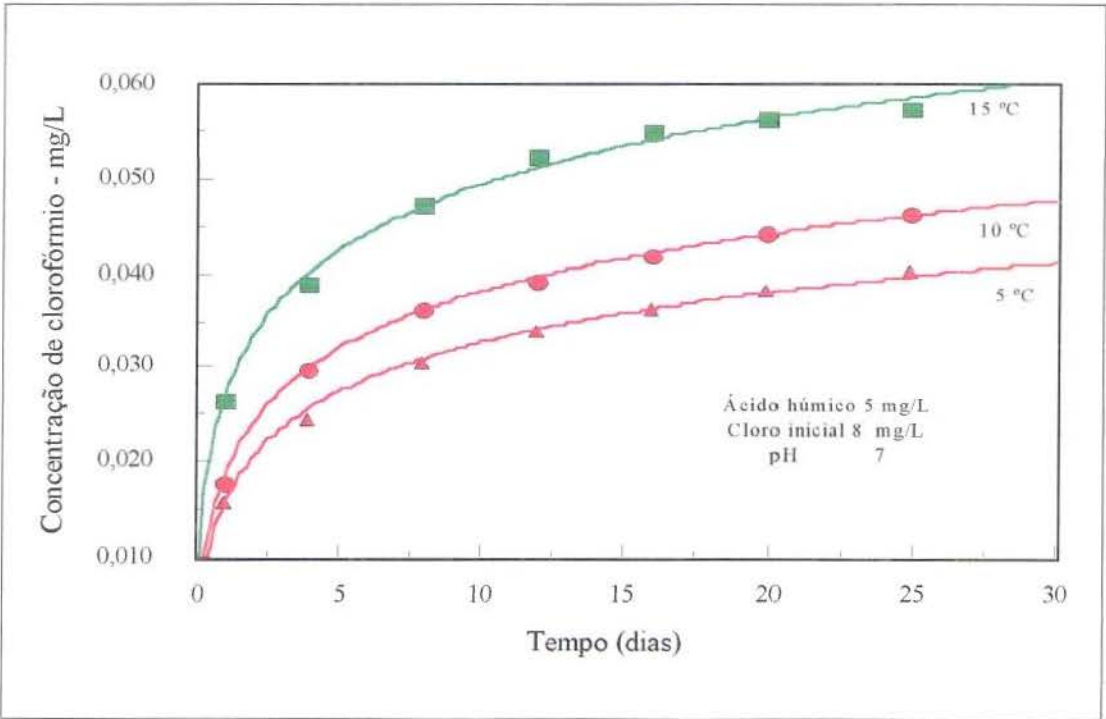


Figura 3.38- Efeito da temperatura sobre a formação de clorofórmio a partir da cloração do ácido húmico, em pH 7 - Fonte: PETER, 1980

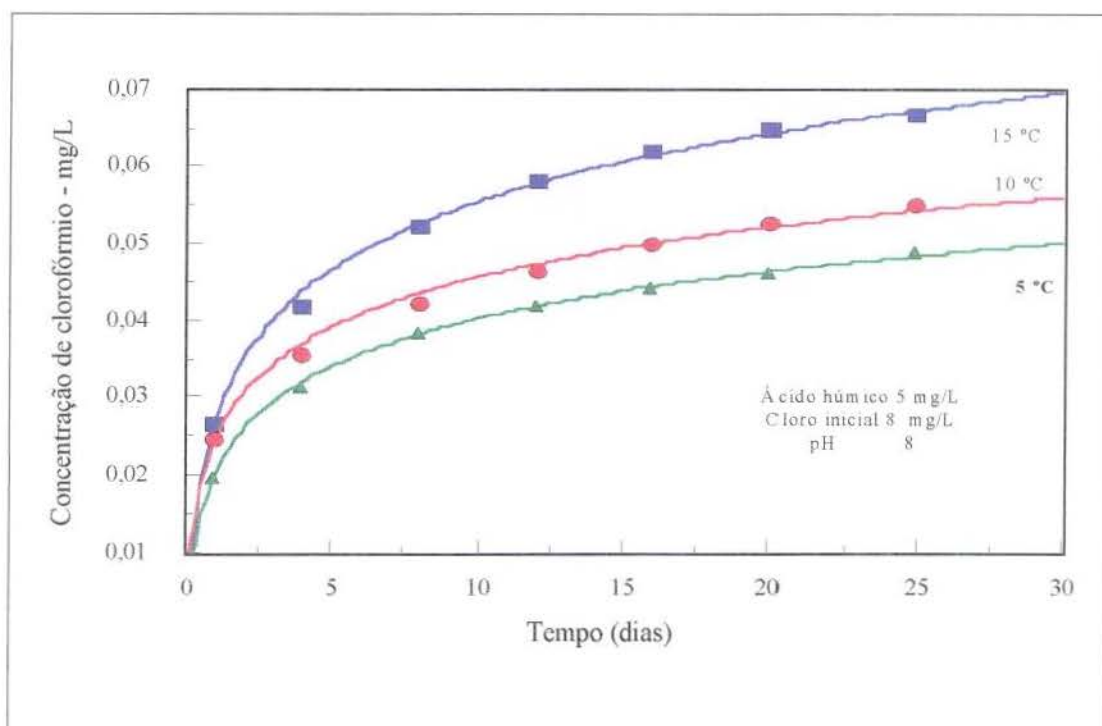


Figura 3.39 - Efeito da temperatura sobre a formação de clorofórmio a partir da cloração do ácido húmico, em pH 8 - Fonte :PETER, 1980

3.2.13.2 - Transferência do cloro ativo da monocloramina para a floroacetofenona

de LAAT et al (1982, apud TOPODURTI & HAAS, 1991), investigaram os efeitos da amônia na formação de THMs, tendo o resorcinol como precursor. Embora os autores observassem a presença do composto antes do Breakpoint, seus estudos não explicaram se estes eram oriundos da transferência direta do cloro ativo (Cl^+) da monocloramina (NH_2Cl) ou da reação entre o cloro livre disponível, que estava em equilíbrio com a NH_2Cl , e o resorcinol.

TOPODURTI & HAAS (1991), investigaram se ocorria a transferência direta do Cl^+ , da monocloramina para a floroacetofenona, pertencente a uma classe de compostos conhecidos como acetogênicos, levando à formação de THMs. O clorofórmio (CHCl_3) pôde ser formado através da reação da floroacetofenona com a

NH_2Cl em valor de pH neutro. A concentração do triclorometano gerado nessa circunstância é de magnitude inferior à da reação entre os precursores e cloro livre disponível, porém é de interesse, no que concerne à saúde do homem, concluem os autores.

3.2.13.3 - Influência do íon brometo na formação de THMs

POURMOGHADDAS et al (1993) relatam que o íon Br^- influencia na formação dos subprodutos da desinfecção. Segundo os autores, o cloro oxida o íon brometo dando origem ao ácido hipobromoso (HOBr). Observaram que estando os ácidos HOCl e HOBr em concentrações iguais, na água que contém altos teores de COT, as espécies de THM bromatadas são predominantes. PETER (1980) observou que nenhum clorofórmio foi produzido na cloração de água contendo mais que 2,0 mg/L de brometo, mas apenas o bromofórmio.

O diagrama da FIG 3.40 mostra a taxa de formação de cada um dos composto em função da concentração do íon Br^- presente na água.

De acordo com PETER (1980), RECKHOW e EDZWALD (1991) a formação do tribromometano é mais rápida do que a do triclorometano. Os autores esclarecem que existem evidências de que a produção total de THMs é incrementada, em consequência da maior reatividade química do ácido hipobromoso quando comparada com a do hipocloroso.

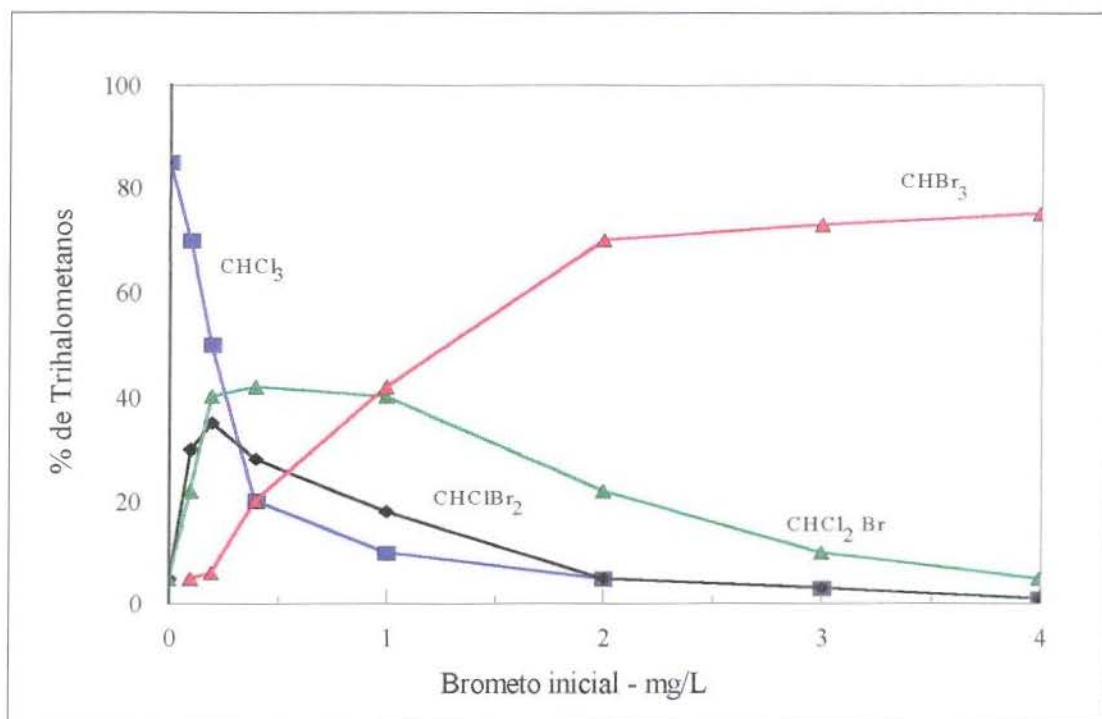


Figura 3.40 - Efeito do ion brometo na concentração de bromometanos em águas cloradas - Fonte: adaptado de THURMAN, 1985

3.2.13.4 - Efeitos dos processo de separação na formação dos THMs brominados

SUMMERS et al (1993) estudaram a remoção de precursores de THMs através dos métodos de adsorção ao Carvão Ativado Granular (CAG), ao Carvão Ativado Particulado (CAP), às resinas de troca aniônica e da membrana de filtração. As duas fontes de amostras de água, contendo a matéria orgânica, foram o rio Ohio e o lençol subterrâneo de Palm Beach. Os autores explicam que a remoção de substâncias orgânicas, por esses processos, é seletiva e está baseada desta maneira nas características físico-químicas tais como hidrofobicidade, carga e tamanho molecular. Estes têm-se mostrado efetivos no controle da quantidade total de trihalometanos formada. Após o tratamento e a cloração, prosseguem os autores, têm sido observado deslocamento do equilíbrio na especiação dos compostos formados, em direção às mais bromatadas.

De acordo com SUMMERS et al (1993), duas explicações têm sido dadas para esse fato. A primeira é de que os precursores de cada espécie de THMs são diferentes e são removidos durante os variados estágios da separação, causando um deslocamento na especiação, a partir da adição do desinfetante. A segunda está baseada na mudança da proporção entre eles, influenciados pelos Brometos. Estudos têm mostrado que ao se incrementar a adição desse íon em soluções contendo matéria orgânica natural, ocorre a formação em maior escala, de espécies bromatadas.

3.2.13.5 - Presença de THMs em reservatórios de água bruta

KARIMI (1991), relata que as algas liberam na água produtos extra-celulares (PECs), que funcionam como precursores de THMs. BRILEY et al; HOEHN citados por KARIMI (1991) mostraram que a cloração de PECs proveniente de quatro espécies de algas produzem maior quantidade de clorofórmio do que produziria uma correspondente biomassa desses organismos. Os PECs, explica o autor, liberados através da fotorespiração são metabólitos de baixo-peso-molecular, que possuem pequeno Potencial de Formação de Trihalometanos (PFTHM). Entretanto, os liberados durante as atividades de fotossíntese têm alto-peso-molecular com alto PFTHM. Sabe-se também, que a atividade biológica causa uma variação diurna da concentração dos precursores dos trihalometanos, nas águas de superfície. Condições extremas, tais como, alta intensidade de luz, alto teor de oxigênio dissolvido, decréscimo de CO_2 e elevado valor do pH forçam as algas a passar para o estado de fotorespiração.

HOHEN et al, apud KARIMI e SINGER (1991) notaram que as algas migram da superfície para camadas inferiores dos reservatórios resultando em liberação de PFTHM em diferentes profundidades.

De acordo com KARIMI e SINGER (1991), os picos de THMs verificados nas águas do reservatório Silver Lake (Los Angeles-EUA), coincidem com os de aplicação de cloro, usado no controle do crescimento das algas.

3.2.13.6 - Presença de THMs em Sistemas de distribuição de água

THURMAN (1985) cita que TRUSSEL e colaboradores pesquisaram a presença de THMs em águas cloradas, em várias partes do nosso planeta. Os valores de concentração encontram-se na TAB 3.12.

Tabela 3.12 - Concentrações de THM em águas cloradas, em diferentes partes do globo terrestre

Região	Concentração (µg/L)
Norte da Venezuela	67,0
Leste da Noruega	3,0
Sul do Brasil	21,0
Sudeste da Inglaterra	13,0
Sudeste da Austrália	15,0
Norte do Egito	0,0
Sudeste das Filipinas	8,0
Sudeste da China	21,0
Leste do Peru	15,0
Estados Unidos	10,0-100,0

Fonte: adaptado deTRUSSEL et al, 1980 (apud THURMAN, 1985)

A Região metropolitana de São Paulo (RMSP) é abastecida pelas seguintes estações de tratamento de Água: Alto da Boa Vista; Rio Grande; Rio Claro; Alto Cotia; Baixo Cotia e Guaraú, todas com pré e pós-cloração, e com residual de cloro livre na água final (MACEDO, NOGUTI e ABE, 1983).

Segundo os autores, nos meses de outubro e novembro de 1982, foi analisada a presença de THM na área abastecida pelas citadas ETAs. Um ponto de amostragem estava situado na saída de cada estação de tratamento e dois no sistema de distribuição (F_1 e F_2). O ponto F_2 foi o mais afastado da ETA e o F_1 , um ponto geograficamente intermediário.

Tabela 3.13 - Concentrações de THM na água tratada na RMSP

ETA	Concentrações de THM ($\mu\text{g/L}$)			
	Água bruta	Água final	ponto F_1	ponto F_2
Alto da Boa Vista	ND	57,5	61,5	83,5
Rio Claro	ND	134,5	192,0	203,0
Rio Grande	ND	46,5	66,5	82,0
Alto Cotia	ND	103,5	111,5	143,5
Baixo Cotia	ND	100,5	97,0	104,5
Guaraú	ND	38,0	72,0	59,5

ND - não detectado Fonte: adaptado de MACEDO, NOGUTI e ABE, 1983

Os autores discutiram os resultados mostrados na tabela 3.13 e afirmam que:

- após a água tratada sair da ETA, a tendência do THM é aumentar no sistema de distribuição;
- as águas tratadas nas ETAs do Rio Claro e Alto Cotia, vêm de mananciais protegidos contra a poluição proveniente da ação do homem. Esses



mananciais estão situados em regiões de florestas. As concentrações acima de 100 µg/L são devidas à decomposição de vegetação, originando os precursores de THM;

- c) a formação de THM não é função do cloro aplicado, pois ETAs com baixa dosagem de cloro apresentaram alta concentração de THM.

Na Arábia Saudita, a presença de THMs nos sistemas de distribuição de água de abastecimento, das 8 maiores cidades do país, foi estudada por FAYAD (1993), na época do verão de 1989 e do inverno de 1990. O resultado desse estudo mostrou que foram detectados trihalometanos em todas as amostras coletadas. Segundo o autor, as concentrações desses compostos variaram de cidade para cidade. Os níveis médios de totais de Trihalometanos (TTHMs) encontrados podem ser vistos na TAB 3.14. Ainda segundo FAYAD (1993), os níveis de TTHMs mais baixos foram verificados nos sistemas das cidades que não misturam água dessalinizada e subterrânea (Ha'il e Buraydah) e os níveis mais altos correspondem aos sistemas nos quais ocorrem a misturas.

Tabela 3.14 - Níveis de TTHM nas águas das oito maiores cidades da Arábia Saudita

Cidade	TTHM (µg/L)	
	Verão	Inverno
Dammam	9.1	18.2
Rivadh	5.6	4.9
Buraydah	0.8	1.0
Ha'il	1.4	1.4
Madinah	6.6	4.6
Jeddah	7.1	2.9
Makkah	6.9	3.2
Abha	1.5	1.3

Fonte: Adaptado de FAYAD (1993)

MILLER et al (1990) estudaram amostras de água de 31 sistemas públicos de abastecimento do estado de Kansas (EUA), cujos mananciais abastecedores são subterrâneos. As concentrações de THMs encontradas são apresentadas na TAB 3.15.

GIFFORD (1989) cita que um levantamento geral de THMs nos Estados Unidos concluiu que o clorofórmio está presente em todas as águas depois do tratamento com o cloro livre.

Tabela 3.15 - Concentração final de THMs ($\mu\text{g/L}$) em sistemas públicos do Estado de Kansas (EUA)

Amostra	CHCl_3	CHCl_2Br	CHClBr_2	CHBr_3	TTHM
1	4.7	8.5	9.8	3.7	26.7
3	53.9	18.6	9.5	1.4	83.5
4	0.5	0.9	0.6	<0.1	2.0
5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.4
6	<0.1	1.0	7.5	31.1	39.5
7	12.0	17.7	24.8	16.9	71.4
8	20.5	19.0	23.1	6.2	68.8
9	<0.1	0.2	0.2	<0.1	0.3
11	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.4
12	<0.1	1.5	2.0	0.9	4.3
13	<0.1	1.3	2.2	2.1	5.6
14	<0.1	2.1	1.9	0.7	4.7
16	12.9	15.1	12.1	2.1	42.2
17	14.4	14.8	10.5	1.4	41.2
18	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.4
20	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.4
24	0.8	1.6	3.3	3.4	9.1
25	1.5	5.8	17.5	19.9	44.7
27	<0.1	0.8	2.5	3.4	6.7
28	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.4
30	5.7	17.5	25.4	13.4	62.0
32	10.3	15.0	13.9	3.3	42.5
36	2.9	2.4	1.4	<0.1	6.7
37	0.7	1.3	1.4	0.4	3.8
38	0.5	1.2	4.0	5.1	10.8
39	<0.1	0.7	4.0	10.7	15.4
40	0.4	2.6	7.1	6.9	17.1
42	0.3	<0.1	<0.1	<0.1	0.3
45	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	0.2
49	91.9	42.7	17.8	1.9	154.2
50	1.6	4.6	10.7	10.4	27.2

Fonte: adaptado de MILLER et al (1990)

3.2.14 - Remoção dos precursores dos THMs

NAJM et al (1991) consideram que a redução dos precursores de THMs pode ser determinada diretamente pela medição destes ou indiretamente pela medição do COT. Embora exista uma boa correlação para determinados tipos de água, isto não é aplicável para todas.

LANGE e KAWCZYNSKI apud NAJM et al (1991) observaram uma significativa remoção de COT com virtualmente nenhuma remoção de PFTHMs. HENZ et al apud NAJM et al (1991) alcançaram resultados similares para outros tipos de águas.

Já AMY e CHADIK apud NAJM et al (1991) relataram uma remoção de PFTHMs substancialmente maior do que de COT, com a adição de CAP.

3.2.14.1 - Formas de remoção dos precursores de THMs

De acordo com SIERKA e AMY (1985), as moléculas de ácidos húmicos e fúlvicos podem ser removidas intactas da água, por processos de coagulação química e adsorção em carvão ativado. Também podem ser transformadas por processos oxidativos, em subprodutos de menor tamanho molecular, menos reativos com o cloro. O diagrama da FIG 3.41 mostra de forma genérica, o teor de THMs remanescente na água após a coagulação e após a adsorção ao CAP, seguida de coagulação.

STUKENBERG e HESBY (1991) admitem que se os valores assintóticos da curva 2, determinados por análise de regressão, estiverem corretos, a cinética da

adsorção ao CAP diminui com o decorrer do tempo de contato, conforme mostra a linha 2, apresentada na FIG 3.41, enquanto que a massa removida é maior.

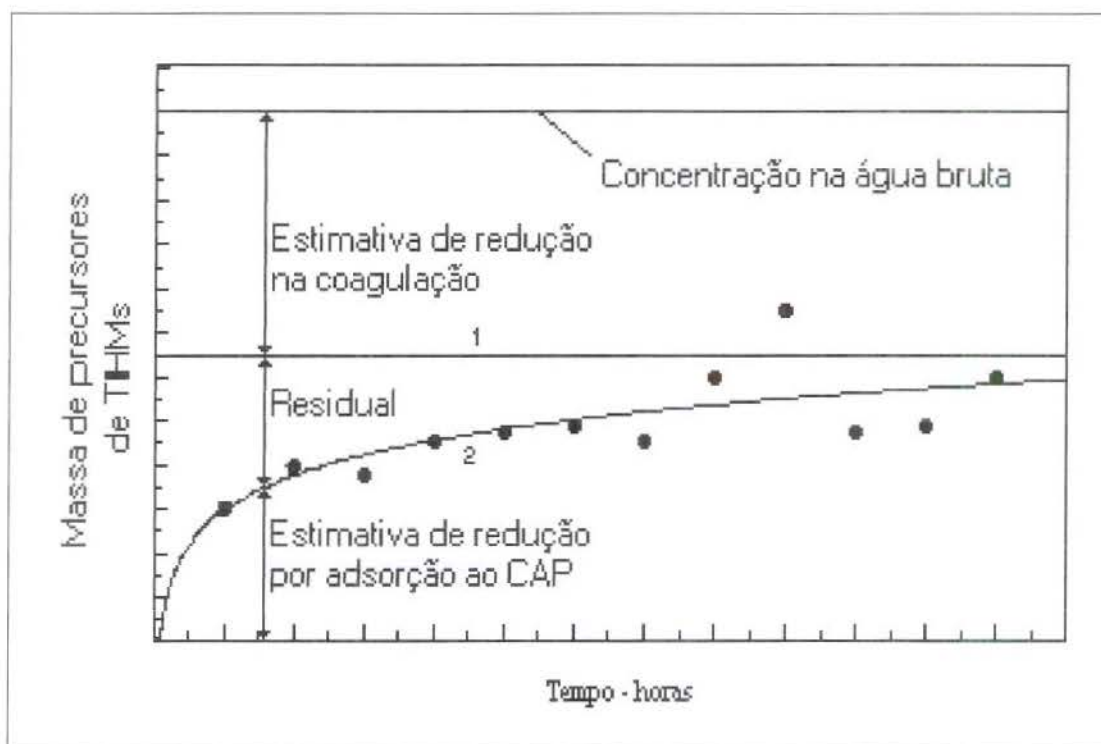


Figura 3.41 - Estimativa de redução de precursores de THMs por adsorção ao CAP após a coagulação - Fonte: Adaptado de STUKENBERG & HESBY, 1991.

3.2.14.2- Coagulação das substâncias húmicas com sais metálicos

Durante o tratamento convencional de água, explica NAJM et al (1991), parte da matéria orgânica natural, incluindo os precursores de THMs, são removidos pela coagulação química. Embora seja usualmente baixa, segundo LANGE e KAWCZYNSKI apud NAJM et al (1991), outros pesquisadores tem relatado taxas em torno de 86 % (HOEHN et al apud NAJM et al 1991).

AMY e CHADIK apud NAJM et al (1991) relataram uma redução de PFTTHMs das águas do reservatório Ilwaco (Washington), de 1,087 mg/L para

0,371 mg/L, 66 %, com uma dosagem de 2,5 mg/L de sulfato de alumínio, e para 0,245 mg/L, 77 %, com uma dosagem ótima de Cloreto férrico de 7,5 mg/L.

EDWARDS e AMIRTHARAJAH (1985) citam que os parâmetros que afetam a coagulação das substâncias húmicas com o sulfato de alumínio incluem a concentração inicial destas na água bruta, a dosagem do coagulante e o valor do pH no qual o processo está ocorrendo.

MANGRAVITE et al, EDZWALD, e o Committee Rept. Organics, citados por EDWARDS e AMIRTHARAJAH (1985), afirmam que a desestabilização do ácido húmico pareceu ser conduzida aproximadamente pelos dois principais mecanismos de coagulação, dependendo do valor do pH. Na faixa de valores de pH variando de 6 a 8, explicam os autores, as condições são ideais para uma rápida formação de amorfos, fase sólida do $\text{Al}(\text{OH})_3$, e a remoção ocorre por adsorção no precipitado. Quando a faixa de valores do pH está entre 4 e 5,5 a precipitação ocorre pelo mecanismo de neutralização de cargas.

EDWARDS e AMIRTHARAJAH (1985) investigaram a remoção de cor em 8 soluções, de diferentes concentrações de ácido húmico, sendo que cinco possuíam cor e turbidez e as demais apenas cor. Os autores concluíram que uma ótima redução da cor tende para uma faixa de valores de pHs menores e altas dosagens de sulfato de alumínio, mesmo que a concentração do ácido húmico aumente. Os autores comentam que a remoção poderá ocorrer nessas duas regiões, indiferentemente da concentração de ácido húmico na água bruta. No caso de haver turbidez e cor, uma

região representa a neutralização de cargas com valores de pH entre 4 e 4,75 e dosagem de coagulante entre 15-80 mg/L. O segundo domínio ocorre no mecanismo de varredura, com os valores de pH entre 5,75 e 7,5 e dosagem de sulfato de alumínio maior que 30 mg/L.

3.2.14.3 - As influências das substâncias húmicas sobre a coagulação.

LEFEBVRE & LEGUBE (1990) citaram que uma remoção ótima de ácido fúlvico, através da coagulação com Fe_{III} , tende a ocorrer em valores baixos de pH. Segundo esses autores, 4,5 é valor do pH ótimo para coagulação desse composto, verificado por DEMPSEY et al (1984) e RECKHOW & SIBONY (1986). O diagrama da FIG 3.42 mostra, em termos de COT, as porcentagens de remanescentes, coaguladas com Fe_{III} .

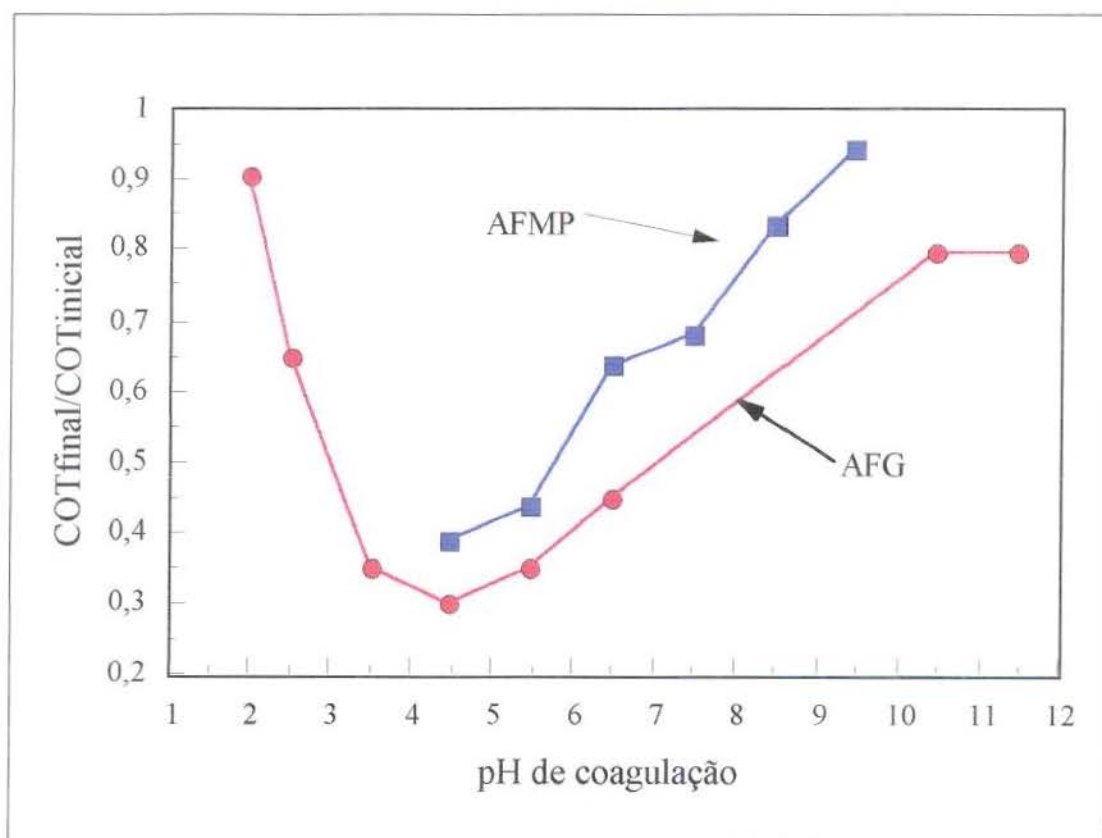


Figura 3.42 - Influência do pH de coagulação de 15 mg/L do ácido fúlvico Moulin Papon (AFMP) e 15 mg/L do Gartempe (AFG), com 15 mg/L de Fe_{III} (Adaptado de LEFEBVRE & LEGUBE, 1990)

Ainda segundo esses autores, a dosagem ótima do coagulante, para amostras de água preparada, contendo 15 e 9 mg/L de ácidos fúlvicos (Moulin Papon), não ficou bem definida. Realizaram os ensaios em pH 5,5 por considerarem o valor do pH citado por DEMPSEY et al (1984) e RECKHOW & SIBONY (1986), impraticável em estações de tratamento de água.

De acordo com EDWARDS e AMIRTHARAJAH (1985), sob as condições dos valores do pH altos, de muitas águas naturais, o material húmico aparece como macromoléculas carregadas negativamente. Essas cargas, afirmam os autores, resultam da presença dos grupos funcionais carboxila e fenol, que se dissociam e aumentam a estabilidade da solução.

LEFEBVRE e LEGUBE (1990), RECKHOW e SINGER (1990), citam que para substâncias húmicas extraídas de algumas águas brutas, a remoção do COT é maior em função do ácido húmico do que do fúlvico. Segundo os autores isso demonstra que as frações de maior peso molecular aparente, como é o caso do primeiro composto, são mais facilmente removidos pela coagulação.

Segundo LEFEBVRE & LEGUBE (1990), a remoção de ácidos fúlvicos, em suas pesquisas de coagulação com Fe_{III} , variaram de 48,7 a 67,8 % conforme a origem do composto, cujas características são mostradas na TAB 3.16. Os autores testaram ácidos fúlvicos de 7 origens diferentes, FIG 3.43, e notaram que a eficiência da remoção do COT cresceu em função dos grupos carboxílicos aromáticos substituídos no processo de coagulação-floculação. Constataram também que tanto a

concentração quanto a origem dos ácidos fúlvicos afetaram a concentração de Fe_{III} residual, verificada na água tratada, e mostradas na TAB 3.17.

LEFEBVRE e LEGUBE (1990) esclarecem que a dosagem ótima de sais de ferro para remoção de COT é obtida para uma relação em peso $Fe_{(III)}/\text{ácido húmico}$ de aproximadamente 1, conforme mostra o diagrama da FIG 3.43.

Tabela 3.16 - Alguns parâmetros de caracterização de substâncias húmicas (n, número de valores para a média)

Substância Húmica	Absorbância U.V (254 nm. 5 cm/mg SH/L) (n)	Funções Carboxilas (meq/g SH)
AF Moulin Papon	0,0816 (36)	5,2 (1)
AF Cebren	0,0959 (14)	5,8 (1)
AF Sorme	0,0938 (6)	5,6 (1)
AF Gartempe	0,1043 (7)	6,8 (1)
AF Villejean	0,0861 (6)	6,7 (1)
AF Vienne	0,1040 (6)	6,9 (1)
AF Seine	0,068 (6)	6,28 (1)
AF Gatineaux	0,0996 (6)	6,7 (1)
AF Beaufort	0,0948 (6)	6,34 (1)
AH Cebren	0,1091 (6)	Não determinado

Fonte: adaptado de LEFEBVRE & LEGUBE, 1990

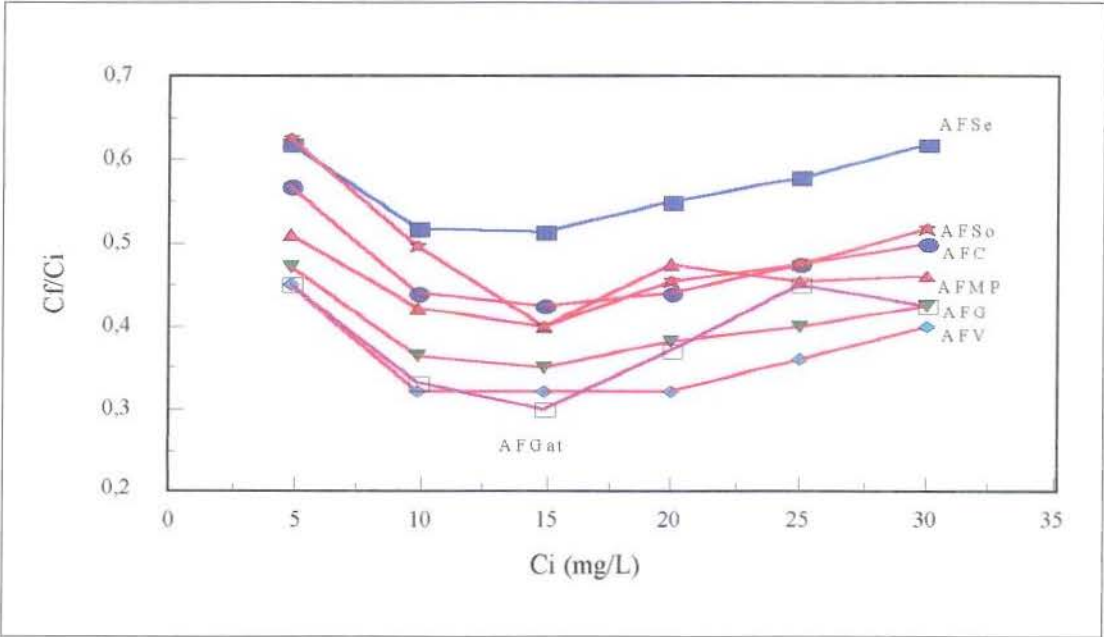


Figura 3.43 - Coagulação de soluções de ácido fúlvico com 15 mg/L de $Fe_{(III)}$ em $pH = 5,5$. Influência da origem do ácido fúlvico
Fonte: Adaptado de LEFEBVRE & LEGUBE, 1990

Tabela 3.17- Influência da origem do Ácido fúlvico sobre o ferro residual após a filtração. 15 mg Fe/L; pH de coagulação 5,5

Concentração de AF (mg/L)	5,00	10,00	15,00	20,00	25,00	30,00
Ácido Fúlvico	Análise de ferro residual (µg/L)					
AFV	<25	<25	50,00	87,00	100,00	175,00
AFG	<25	<25	<25	62,00	112,00	187,00
AFVj	50,00	<25	37,00	87,00	100,00	162,00
AFC	<25	<25	<25	45,00	67,00	156,00
AFMP	<25	<25	<25	<25	100,00	125,00
AFSo	<25	<25	<25	45,00	111,00	250,00
AFSe	<25	<25	<25	50,00	62,00	112,00
AFGat	<25	<25	<25	66,00	116,00	166,00
AFB	75,00	<25	<25	<25	166,00	200,00

Fonte: adaptado de LEFEBVRE & LEGUBE, 1990

3.2.15 - Carvão ativado em pó

NAJM et al (1991) explicam que o Carvão Ativado Particulado (CAP) é produzido apartir de uma variedade de materiais, incluindo a madeira, lignita e hulha. Sua massa específica aparente varia de 0,36 a 0,74 g/cm³, dependendo do tipo de material e do processo de fabricação. Segundo os autores o número de Iodo e o número de Molasses são frequentemente usados para caracterizá-lo. Por exemplo, o padrão que a AWWA especifica para esse produto é número de Iodo > 500, e os dados mostrados na TAB 3.18 são referentes a 6 marcas de carvão comercial.

Pouca atenção tem sido dada (NAJM et al, 1990) ao uso do carvão ativado em pó (CAP) no que diz respeito à remoção de substâncias químicas orgânicas sintéticas, entretanto ele é largamente usado nos EUA para controle de gosto e odor. De acordo com os autores, o seu desempenho depende do seu tipo, da presença de desinfetantes, da competição das substâncias orgânicas naturais e do tempo de contato na estação de tratamento de água. Ainda de acordo com os autores, a

presença de substâncias húmicas com grande tamanho molecular pode bloquear os pequenos poros das suas partículas, diminuindo assim a área da superfície destas, disponível para a adsorção de outras moléculas. Outro fator que pode contribuir para a variação da sua eficiência, no processo convencional de coagulação-floculação-sedimentação é a incorporação das partículas aos flocos. Além disso, o tempo de contato disponível no processo convencional pode variar largamente, dependendo do lay-out do processo e das condições de mistura.

Tabela 3.18 - Especificação dos fabricantes de alguns CAPs comercialmente disponíveis

Parâmetro	CAP1*	CAP2+	CAP3#	CAP4@	CAP5**	CAP6++
Número de Iodo (mg/g)	800,00	1199,00	600,00	900,00	1000,00	550,00
Índice de descolorização Molasses	9,00			14,00	18,00	
Umidade (%)	5,00	3,00	5,00	10,00	10,00	4,00
Massa específica aparente (g/cm³)	0,64	0,54	0,74	0,38	0,38	0,50
Cinzas (%)		6,00		3-5	3-5	
Peneira 100 mesh (% que passa)	99,00		99,00	95-100	95-100	99,00
200 mesh	97,00		97,00	85-95	85-95	95,00
325 mesh	90,00	98,00	90,00	65-85	65-85	90,00

* Aqua-Nuchar, Westvaco, Covington, W.Va.
+ WPH, Calgon Corp., Pittsburgh, Pa
Aqua, Westvaco, Covington, W.Va
@ Nuchar SA, Westvaco, Covington, W.Va
**Nuchar SA-20, Westvaco, Covington, W.Va
++Hydrocarbon B, American Norit, Jacksonville, Fla
Fonte: adaptado de NAJM et al (1991)

De acordo com NAJM (1991), as vantagens do CAP no tratamento de água de abastecimento são seu baixo custo e a possibilidade de sua aplicação somente quando for necessário. É especialmente importante para os sistemas que requerem um adsorvente para a maior parte do ano. Figuram como desvantagem a difícil determinação do ponto de aplicação, tal que a distância percorrida pela água permita

a plena utilização de sua capacidade de adsorção, e que é necessário um cuidadoso monitoramento para se determinar quando ele deverá ser aplicado.

Sua aplicação, segundo GIFFORD apud NAJM et al (1991) pode ser feita na água bruta, em forma de uma pasta fluida, para a adsorção dos precursores de THMs, antes da pré-filtração. A redução do tempo de contato da pré-filtração pode ser uma importante consideração se a remoção das grandes moléculas húmicas for limitada pelas cinéticas do transporte.

Tabela 3.19- Vantagens e desvantagens dos pontos de adição do CAP

Ponto	Vantagens	Desvantagens
Chegada da ETA	Longo tempo de contato; boa mistura	Algumas substâncias que são removidas na coagulação são adsorvidas, aumentando a dosagem de CAP necessária.
Mistura rápida	Boa mistura durante a mistura rápida e floculação; razoável tempo de contato	Possível redução da taxa de adsorção por causa do coagulante; o tempo de contato pode ser curto para se alcançar o equilíbrio com alguns contaminantes; competição com outras moléculas removíveis na coagulação.
Entrada dos filtros	Eficiente uso do CAP	Possível passagem de CAP pelos filtros, chegando até a rede de distribuição.
Leito de contato antes da mistura rápida	Excelente arranjo p/ o tempo de contato; nenhuma interferência do coagulante; tempo de contato adicional durante a floculação e sedimentação.	Deve ser instalado um novo tanque e misturador; pode ocorrer alguma competição com moléculas removíveis na coagulação.

Fonte: NAJM et al, 1991

NAJM et al (1991) explicam que o arranjo e os parâmetros operacionais afetam a performance do CAP no tratamento de água de abastecimento. Os autores citam que os critérios para escolha do ponto de aplicação do produto, mostrados na TAB 3.19, incluem a certeza de uma boa mistura ou um bom tempo de contato entre o CAP e toda a água a ser tratada, a mínima interferência dos outros produtos

químicos com processo de adsorção, e nenhuma degradação da qualidade da água final. A agitação da água deve ser intensa, na ausência de partículas desestabilizadas, para se obter uma rápida ação adsorviva, e a seguir incorporado o produto aos flocos, para uma subsequente remoção por sedimentação e filtração.

3.2.15.1 - Influência do valor do pH sobre a taxa de adsorção

A adição de CAP, esclarecem NAJM et al (1991), em água super-saturadas com carbonato de cálcio ou outros precipitados, podem recobrir as partículas do carvão com o precipitado, reduzindo a eficiência da adsorção. Isto pode ser consequência de tratamentos que causem um aumento do valor do pH, a um valor acima da saturação, logo após a adição do carvão, tais como o abrandamento com cal ou, a aeração daquelas com altas taxas de CO_2 . Os autores fazem também alguns esclarecimentos a respeito da influência do valor pH sobre a adsorção. Segundo eles, a adsorção em valores altos de pH é mais pobre do que em baixos, visto que muitos contaminantes orgânicos são ácidos fracos que se ionizam, produzindo assim mais hidrofílicos.

3.2.15.2 - Influência do tamanho das partículas de carvão sobre a taxa de adsorção

NAJM et al (1990) explicam que a principal característica do CAP, que o diferencia do Carvão Ativado Granular (CAG), é o tamanho das partículas. Segundo os autores, 65 a 90% dos comercialmente disponíveis passam através da peneira 325-mesh (44 μm).

KRUIHOF et al apud NAJM et al (1990) exemplificam a distribuição do tamanho de partículas do CAP. Segundo os autores, dois carvões analisados mostraram de 23-40 %, em peso, de partículas menores que 10 μm , e 10-18 % maiores que 74 μm de diâmetro. É um importante fator na cinética da adsorção porque isto determina o tempo necessário para ocorrer a adsorção no interior dos poros.

RANDKE e SOEYINK apud NAJM et al (1990) citam que quando uma mesma dosagem de carvão foi usada para remover o dimetilfenol, peso molecular de 122 g, o tempo para se alcançar o equilíbrio foi de menos de 15 minutos para aqueles cujas partículas tinham o diâmetro de 44 μm , enquanto que para o de 595 μm , 30-mesh, o tempo necessário foi de 13 horas.

A FIG 3.44 mostra o efeito do tamanho das partículas do carvão sobre a cinética da adsorção do TriCloroFenol (TCF), em estudos realizados por NAJM et al (1990). Segundo os autores, a concentração inicial de TCF ($C_0 = 983 \pm 45 \mu\text{g/L}$) foi a mesma em todos os testes, e visto que a dosagem de CAP também era a mesma para todas as amostras, $C_c = 14,2 \pm 0,3 \text{ mg/L}$, foi esperado igual concentração de equilíbrio para cada diâmetro ($C_e = 47 \mu\text{g/L}$). Entretanto, explicam os autores, um decréscimo no raio resultam em maiores taxas de adsorção, e essa descoberta mostra que usando-se CAPs de granulometrias menores, na ausência de coagulante, pode-se reduzir significativamente a dosagem de carvão.

Na FIG 3.45 são apresentadas as concentrações de TCF verificadas no efluente de um reator do tipo CSTR, em função do tempo de detenção e do tamanho das partículas de carvão. Em 15 minutos, explicam NAJM et al (1990), 500 $\mu\text{g/L}$ do adsorbato foram reduzidas a 25 $\mu\text{g/L}$ por um CAP cujas partículas tinham o diâmetro de 14 μm , porém a 275 $\mu\text{g/L}$ quando o este era de 106 μm . Quando se utilizou um CAP com granulometria selecionada, com diâmetro médio das partículas eram de 40 μm , a concentração do composto, remanescente na solução, reduziu-se a 180 $\mu\text{g/L}$.

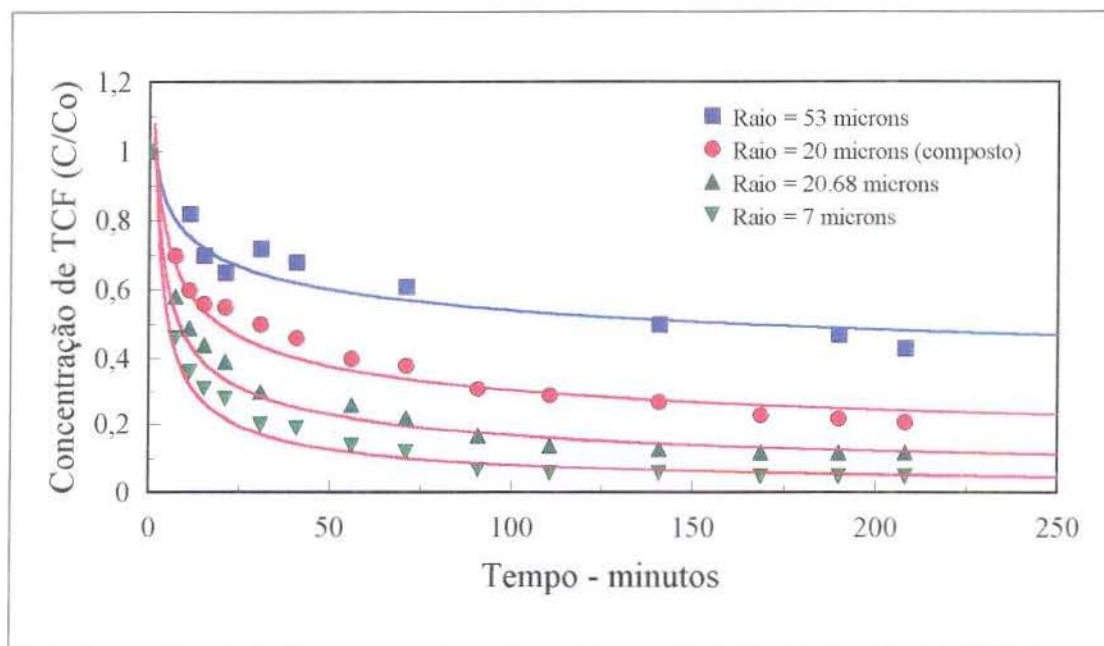


Figura 3.44 - Efeito do tamanho das partículas sobre a taxa de adsorção - Fonte: Najm et al, 1990

ADHAM et al (1991) também estudaram as influências do tamanho das partículas de CAP sobre a taxa de adsorção. Nesse estudo, a exemplo de NAJM et al (1990), a cinética da adsorção foi observada num reator do tipo CSTR e num do tipo batelada, e o adsorbato foi o TCF diluído em água subterrânea. As FIG 3.46 e 3.47 mostram que os resultados obtidos pelos dois grupos de pesquisadores são consistentes

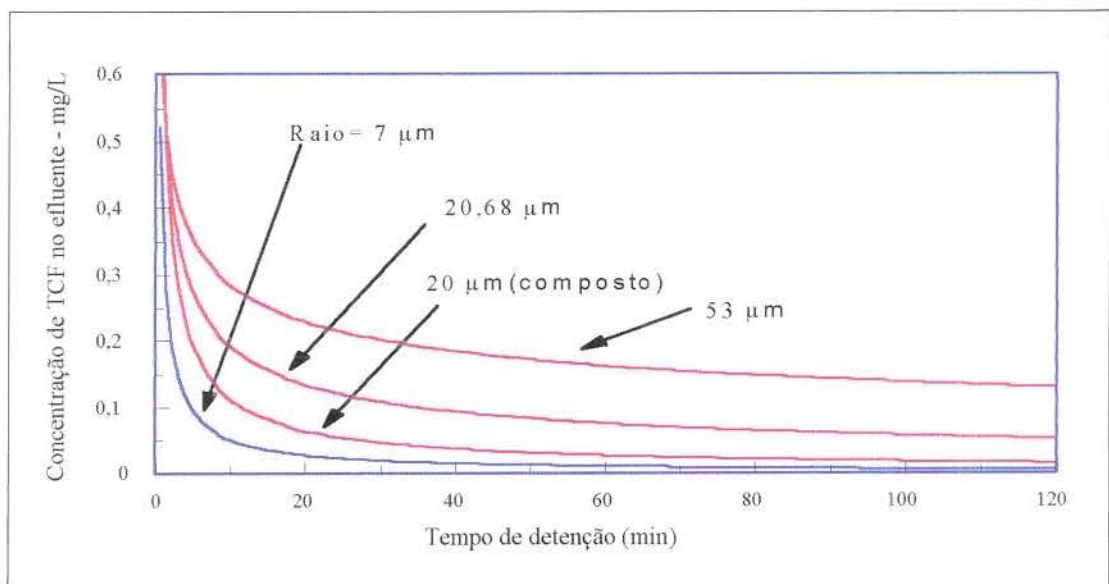


Figura 3.45 - Influência do tamanhos das partículas sobre a performance de um reator CSTR usando CAP para remoção de TCF - Fonte: adaptado de NAJM et al, 1990

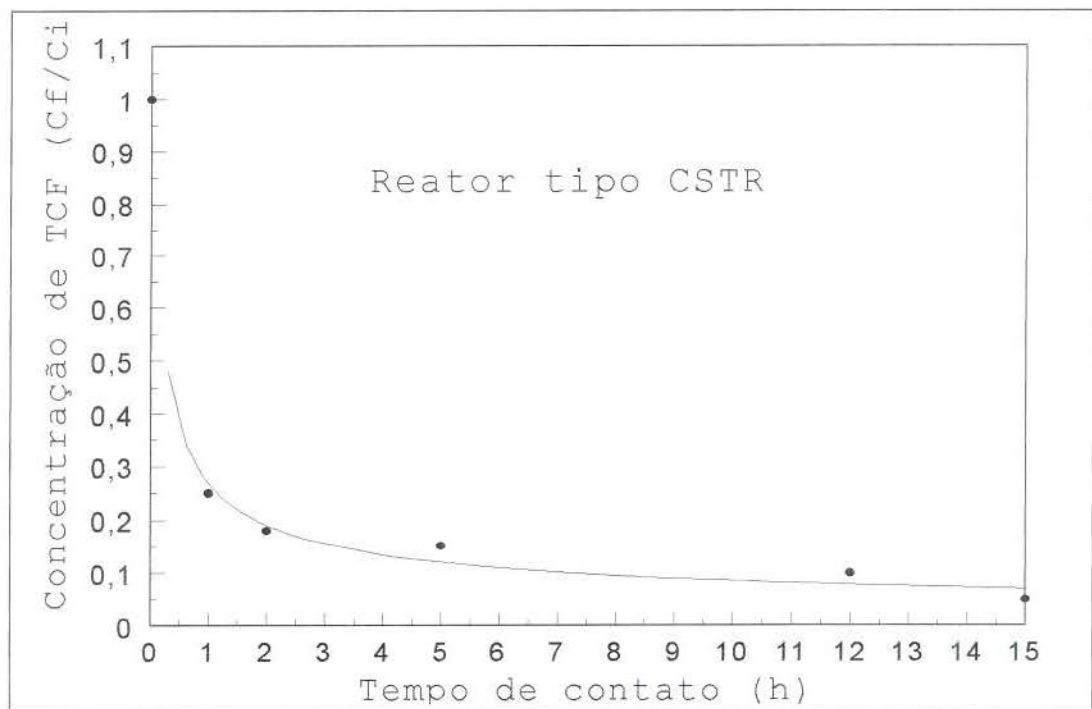


Figura 3.46 - Cinética da adsorção do Triclorofenol diluído em água subterrânea, partículas de CAP 10 μm de diâmetro e dosagem 15 mg/L, $C_i = 0,36$ mg/L - Fonte: adaptado de ADHAM et al (1991)

No trabalho apresentado por NAJM, SNOEYINK e RICHARD (1993) verifica-se a distribuição granulométrica do CAP denominado WPH, de fabricação da

Calgon Corp., Pittsburgh, Pa. Os Autores esclarecem que o tamanho das partículas do referido carvão, mostrados na TAB 3.20, foram determinados através de um contador de partículas (ELZONE, Elmhurst, Ill.). ADHAM et al (1991), haviam procedido da mesma maneira para alcançar esse propósito.

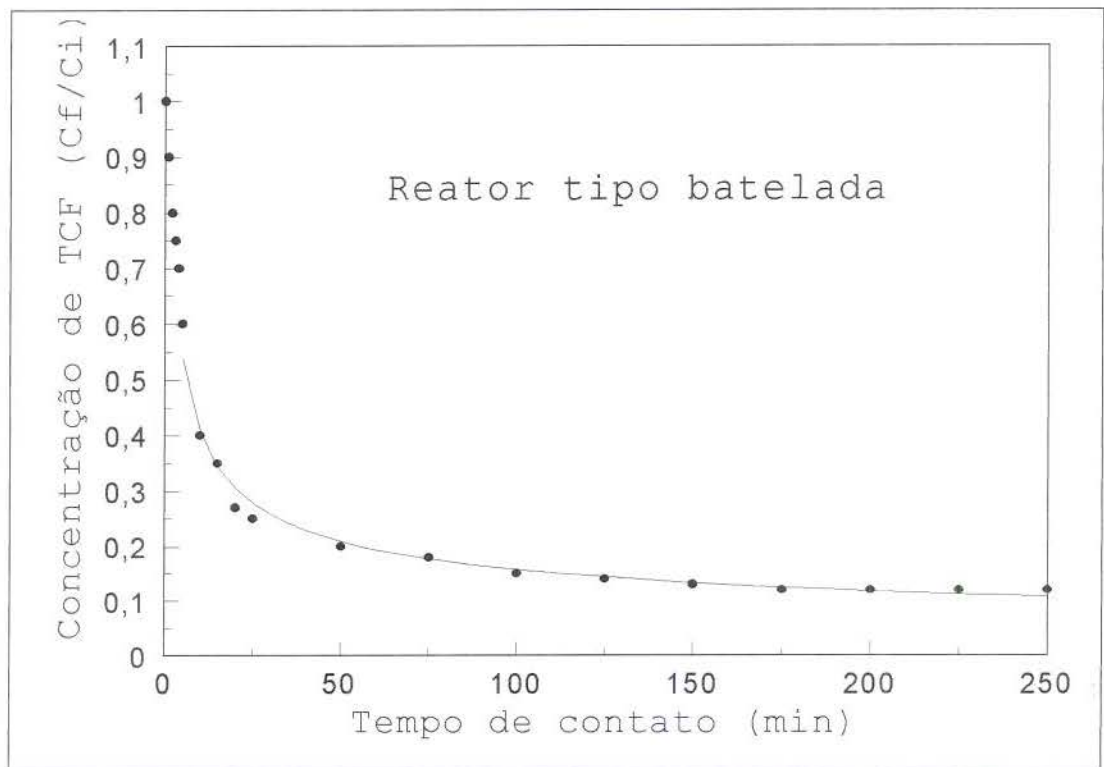


Figura 3.47- Cinética da adsorção do Triclorofenol diluído em água subterrânea, partículas de CAP 10 µm de diâmetro e dosagem 15 mg/L, Ci = 0,45 mg/L - Fonte: adaptado de ADHAM et al (1991)

Tabela 3.20 - Distribuição do tamanho de partículas do CAP produzido pela Calgon Carbon Corp.

Faixa de tamanho (µm)	Tamanho médio (µm)	% em volume	
		Simples	Acumulada
< 4,1	ND	ND	ND
4,1-6,8	5,28	10,10	10,10
6,8-8,4	7,56	10,30	20,40
8,4-9,8	9,07	10,00	30,40
9,8-11	10,40	9,50	39,90
11-13	12,00	10,50	50,40
13-15	14,00	11,80	62,20
15-17	16,00	9,30	71,30
17-20	18,40	11,60	82,90
20-23	21,40	8,80	91,70
23-29	25,80	7,20	98,90
29-48	37,30	1,10	100,00

Fonte: Adaptado de NAJM, SNOEYINK e RICHARD (1993)

3.2.15.3 - Influência do coeficiente de difusão superficial na taxa de adsorção do CAP

De acordo com NAJM et al (1990) o Modelo da Difusão Superficial Homogênea (MDSH) é usado para descrever a cinética da adsorção ao CAP. Está baseado na hipótese de que o equilíbrio entre o carvão e o adsorbato ocorre na superfície exterior das partículas e de que o segundo migra para as superfícies interiores dos poros. De acordo com os autores, os parâmetros cinéticos incorporados são o Coeficiente de transferência do filme líquido, " k_f ", que descreve a taxa de difusão dos compostos orgânicos através da camada líquida, ao redor das partículas de carvão e o Coeficiente de Difusão, D_s , a taxa de difusão na superfície do carvão.

NAJM et al (1990) afirmaram que não há nenhuma correlação direta entre o tamanho das partículas de carvão e o coeficiente de difusão superficial, D_s , como pode-se observar na TAB 3.21.

Tabela 3.21 - Faixas granulométricas e parâmetros cinéticos de adsorção ao CAP

Faixas de tamanho (mesh)	D_s (cm ² /min)
100-200	$11,7 \times 10^{-10}$
200-230	-
230-270	-
270-325	-
325-400	$13,4 \times 10^{-10}$
>400	$4,93 \times 10^{-10}$
composto	$5,05 \times 10^{-10}$

Fonte: Adaptado de NAJM et al, 1990

Trabalhando com água destilada-deionisada e com subterrânea, para preparar as soluções, os autores estudaram a influência do coeficiente D_s na adsorção do TCF a dois tipos de CAPs, conforme mostrado no diagrama da FIG 3.48. O menor valor

de D_s relativo ao CAP1, explicam, refere-se à solução preparada com água subterrânea, que continha substâncias húmicas.

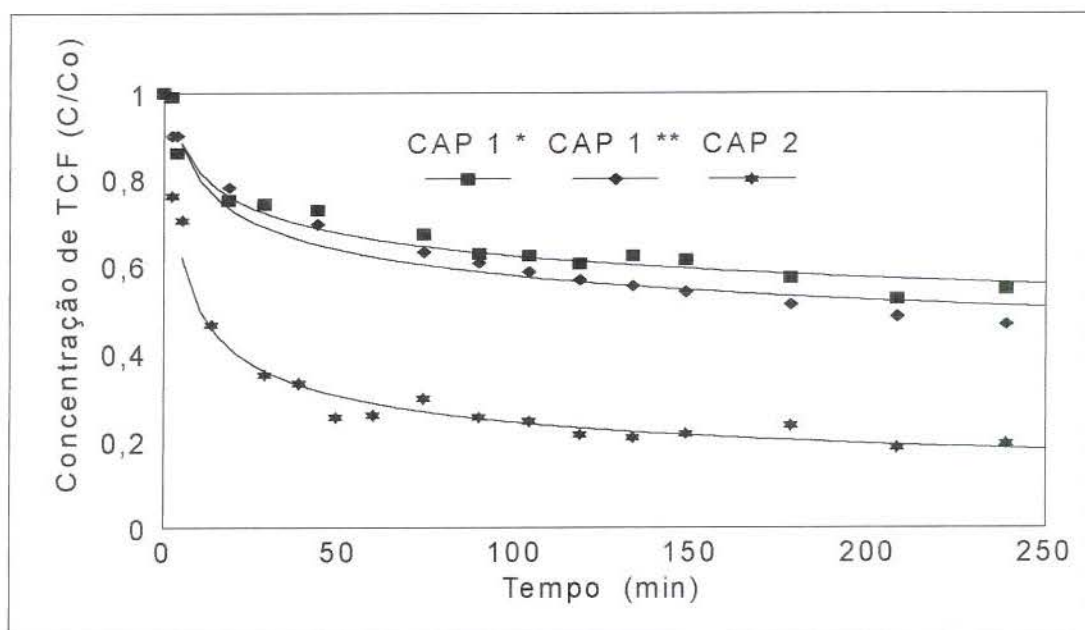


Figura 3.48 - Adsorção do TCF de águas subterrâneas ao CAP₁* ($D_s = 6,0 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{min}$), CAP₁** ($D_s = 5,0 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{min}$, diâmetro das partículas com granulometria composta), CAP₂ ($D_s = 40,61 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{min}$)
Fonte: NAJM et al, 1990

3.2.15.4 - Influência do peso molecular sobre a taxa de difusão para o interior dos poros das partículas de carvão

NAJM et al (1991), MONTGOMERY (1985, apud GIFFORD, 1989) explicam que a taxa de difusão para o interior dos poros das partículas de CAP decresce com o aumento do peso molecular do adsorbato. NAJM et al (1991) citam como exemplos os casos da traçador Rodamina B, peso molecular 422, que requer aproximadamente 5 horas, um ácido fúlvico de peso molecular 10.000, que necessita de 17 horas e um ácido húmico de peso molecular 50.000 que leva aproximadamente 48 horas, para chegarem ao equilíbrio, conforme é ilustrado pelo diagrama da FIG 3.49.

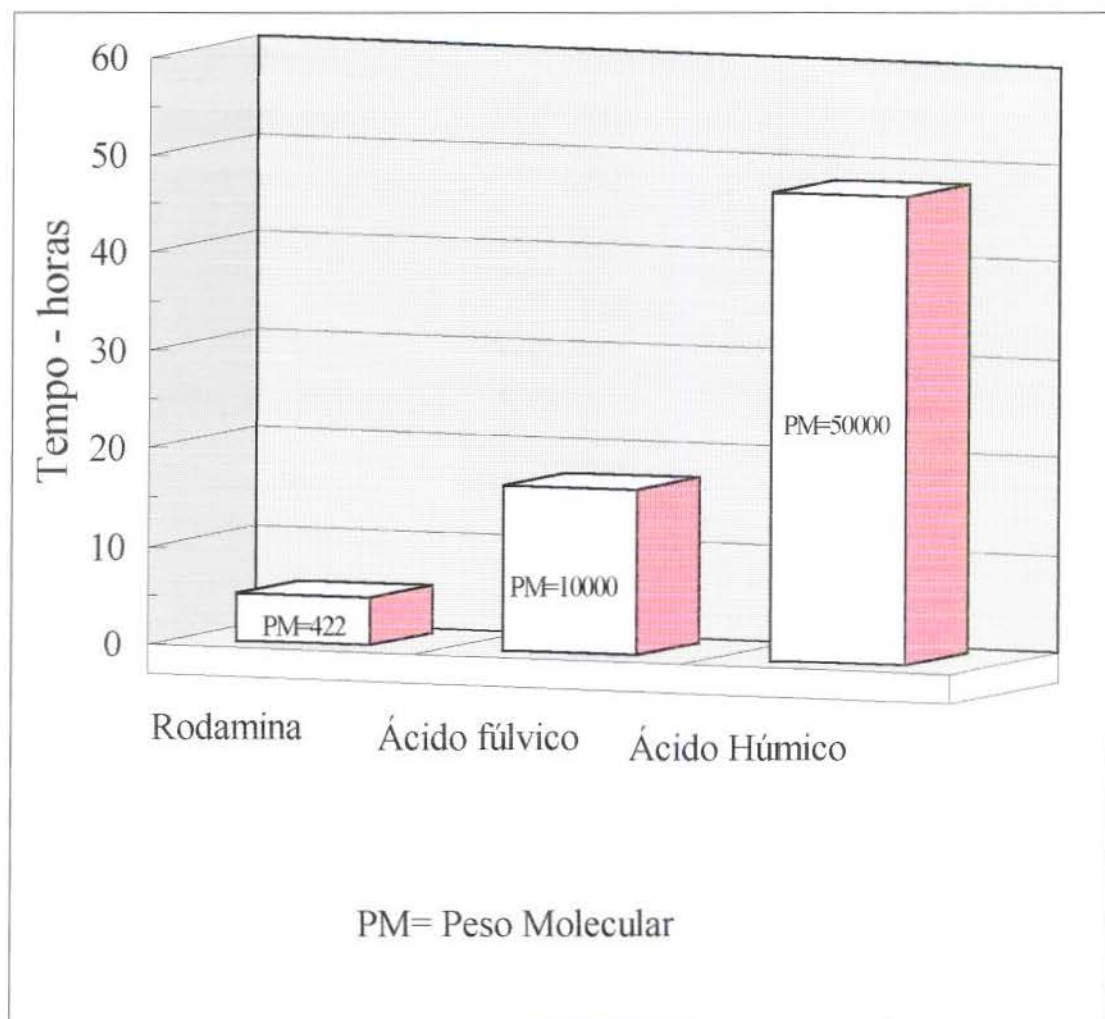


Figura 3.49 - Tempo necessário para se atingir o equilíbrio na adsorção ao CAP em função do peso molecular do adsorbato - Fonte: adaptado de NAJM et al, 1991

3.2.15.5 - Influência da concentração inicial de matéria orgânica

LEFEBVRE e LEGUBE (1990) examinaram o efeito da concentração do ácido fúlvico Moulin Papon com a dosagem do coagulante variando de 5 a 20 mg de Fe/L. Segundo os autores, a quantidade ótima de sais de ferro, para coagulação em pH 5,5 mantém com o ácido fúlvico uma relação de 1:1, conforme pode ser visto no diagrama da FIG 3.50.

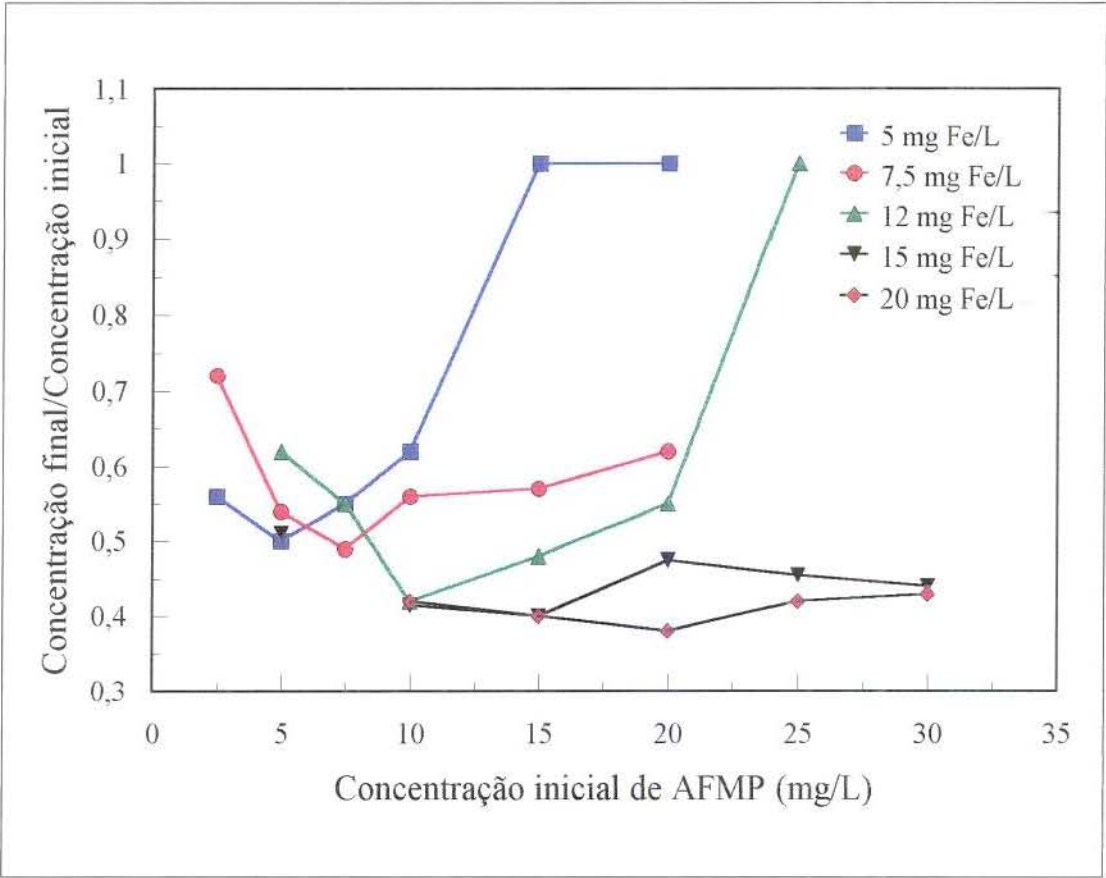


Figura 3.50 - Coagulação do ácido fúlvico Moulin Papon (AFMP) em pH = 5,5
Fonte: Adaptado de LEFEBVRE & LEGUBE, 1990

A TAB 3.22 mostra dados da influência da concentração do ácido húmico sobre a coagulação.

Tabela 3.22 - Resultados da coagulação de uma solução de ácido húmico (Cebtron), com 15 mg/L de Fe_(III) em pH = 5,5 e 20 °C

Ácido húmico (mg/l)	COT _i (mg/L)	COT _f (mg/L)	COT _f /COT _i
5,00	2,32	0,88	0,38
10,00	4,63	0,79	0,17
15,00	6,95	1,15	0,17
20,00	9,26	2,10	0,23
35,00	11,57	9,26	0,80
30,00	13,83	10,09	0,73

Fonte: adaptado de LEFEBVRE & LEGUBE, 1990

3.2.15.6 - Influência dos oxidantes sobre a eficiência da adsorção

De acordo com NAJM et al (1991), deve-se ter muito cuidado no exame das interações do CAP com os produtos químicos empregados no tratamento de água. Os autores afirmam que o carvão ativado pode, quimicamente, reduzir os compostos tais como o cloro livre e combinado, dióxido de cloro, cloretos, ozônio e permanganato de potássio. A demanda por oxidantes e desinfetantes é, portanto, aumentada. Assim, explicam os autores, o efeito da adição do carvão, sobre a concentração de THMs na água tratada, necessariamente não significa que houve uma boa adsorção dos precursores e sim, um decréscimo na concentração do cloro livre residual. Por outro lado, a destruição da superfície do carvão pode resultar numa remoção menor do que a esperada.

LALEZARY-CRAIG et al apud NAJM et al (1991) verificaram que em amostras de água contendo cloro livre e monocloramina, ocorreu a redução na capacidade do CAP, no que se refere à adsorção de geosmin e metilisoborneol, compostos químicos responsáveis pelo sabor e odor das águas. Surpreendentemente, afirmam, o efeito negativo da monocloroamina pareceu ser muito maior do que o do cloro.

3.2.15.7 - Influência do oxigênio molecular sobre a cinética de adsorção ao CAP

WARTA et al (1995) estudaram os efeitos do oxigênio molecular sobre as propriedades adsorativas carvão ativado. O adsorbato utilizado foi a matéria orgânica natural, presente nas águas do rio Ohio. As amostras foram coletadas na primeira semana de cada mês, durante todo o ano de 1992. Observando os valores

apresentados na TAB 3.23 autores verificaram que a cinética de adsorção era incrementada na presença do O₂ dissolvido.

Tabela 3.23 - Fração de matéria orgânica natural não removida das amostras de água do rio Ohio (mg/L)

Mês	Condição	
	Óxica	Anóxica
Janeiro	0,256	0,449
Fevereiro	0,230	0,395
Março	0,255	0,448
Abril	0,245	0,421
Maio	0,262	0,422
Junho	0,351	0,475
Julho	0,404	0,560
Agosto	0,256	0,342
Setembro	0,322	0,479
Outubro	0,364	0,543
Novembro	0,520	0,656
Dezembro	0,292	0,452
Média	0,313	0,470
Desvio padrão	0,085	0,083

Fonte: Adaptado de WARTA et al, 1995

3.2.15.8 - Análises dos custos de aplicação do CAP

Segundo NAJM et al (1991) a componente mais importante do custo da aplicação do CAP é o próprio produto. Nos últimos 30 anos seu preço passou de US\$ 0,15 para US\$ 1,0/Kg, um acréscimo de mais de 600 %. Durante esse período, o preço no atacado bem como os custos de produção cresceram em torno de 200 %.

O gráfico da FIG 3.51 mostra a variação de consumo de CAP em Kg/dia, em função do porte, da vazão no sistema e da dosagem utilizada, admitindo-se uma aplicação contínua.

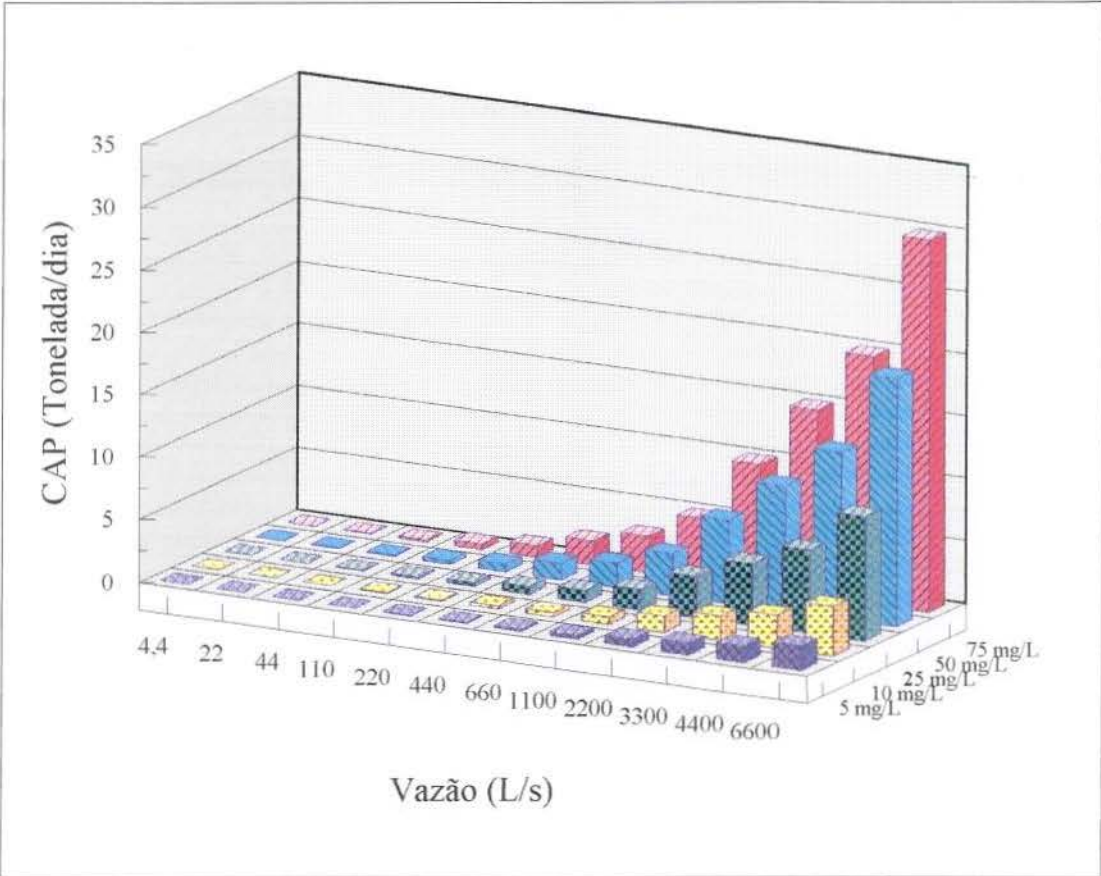


Figura 3.51 - Consumo de CAP em função da dosagem e da capacidade do sistema
Fonte: Adaptado de NAJM et al, 1991

No gráfico da FIG 3.52 tem-se o custo unitário estimado, em dolares/1000 m³, em função da dosagem, para quatros sistemas, de porte diferenciados.

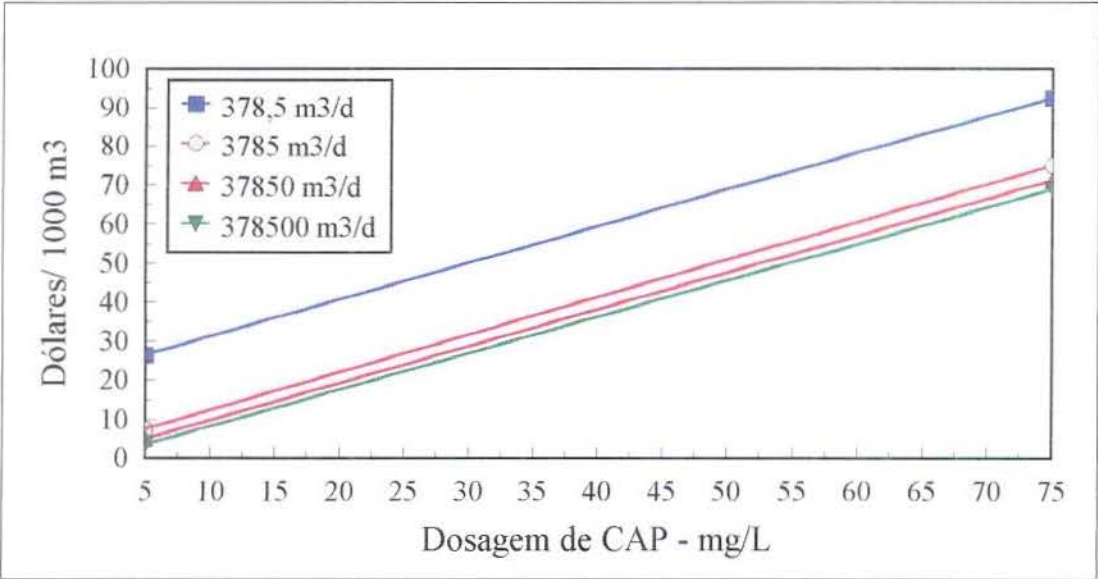


Figura 3.52 - Custo do CAP em função da dosagem e capacidade do sistema
Fonte: adaptado de Najm et al, 1991

Os gráficos das FIG 3.53 e 3.54 mostram a variação anual de custos operacionais e de aquisição de CAP, respectivamente, incluindo a manutenção dos equipamentos para dosagem.

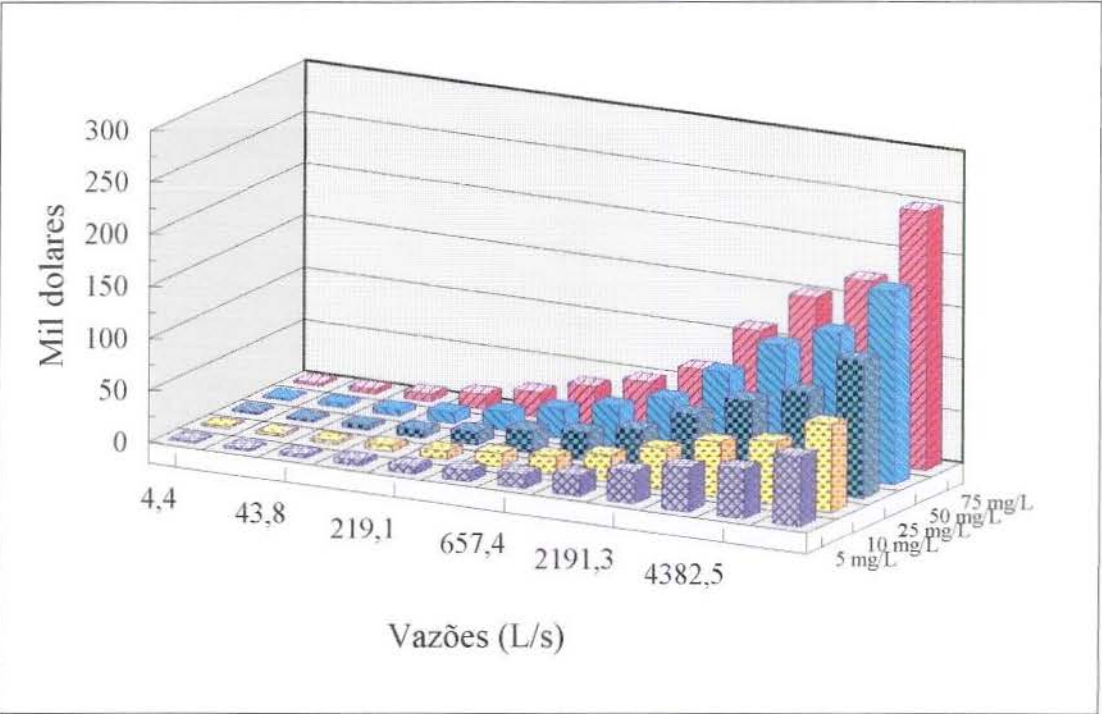


Figura 3.53 - Custo anual de manutenção e operação dos equipamento de alimentação de CAP - Fonte: Adaptado de NAJM et al, 1991

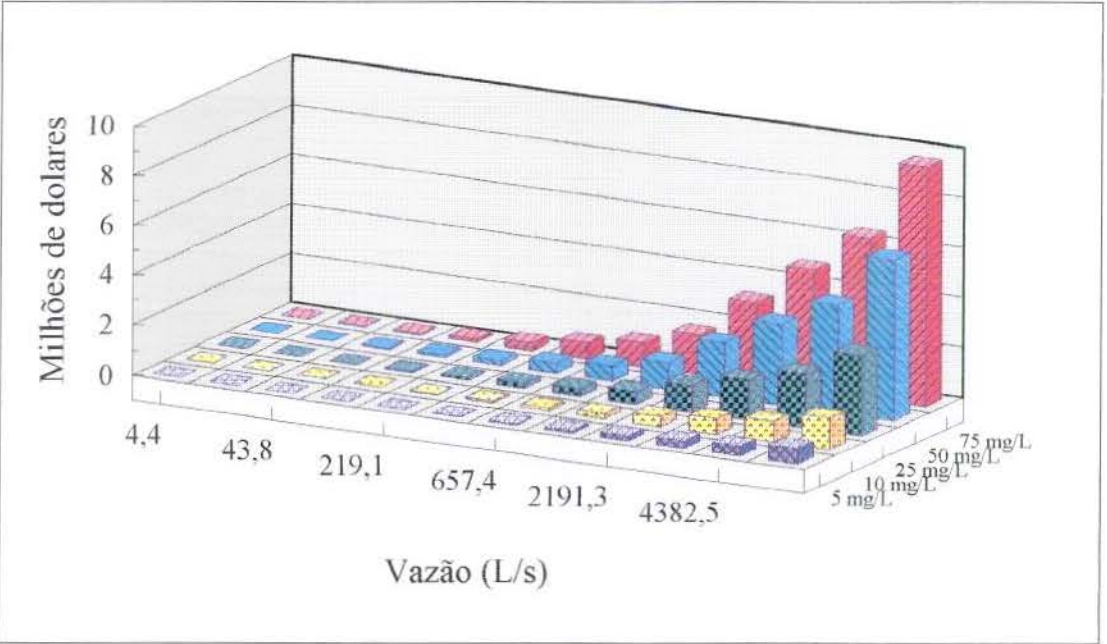


Figura 3.54 - Custo anual de aquisição do CAP - Fonte: adaptado de NAJM et al, 1991

3.2.16- Uso do permanganato de potássio como oxidante de matéria orgânica

FICEK (1978) apud SAMPAIO (1995) descreve o permanganato de potássio, representado pela fórmula química KMnO_4 , como um agente oxidante de massa molecular 158 g e massa específica variando entre 1440 e 1600 Kg/m^3 . Seu aspecto é cristalino e a estabilidade é por tempo indefinido quando armazenado em recipiente fechado.

O uso do permanganato de potássio (KMnO_4) é facilmente implementável para o controle de THMs, sob algumas condições (BLANK apud GIFFORD, 1989). Ele é adicionado na água bruta para oxidar as espécies orgânicas e inorgânicas. É possível ao KMnO_4 , através da reação de oxidação, reduzir os precursores dos trihalometanos a produtos químicos, que não reagem com o cloro livre.

MA & LI (1993) estudaram, em escala de laboratório, a pré-cloração com Cl_2 e a pré-oxidação com permanganato de potássio como auxiliares de coagulação. As concentrações dos dois produtos foram respectivamente 17,0 mg/L e 1,5 mg/L. Os valores da turbidez residual, após sedimentação, observados pelos autores são mostrados na FIG 3.55.

Diferentes pesquisadores têm indicado concentrações mínimas de permanganato de potássio para obter-se eficiência na redução de THMs. Esses valores têm variado entre 1,0 e 1,5 mg/L (KREFT et al, LANGE e KAWZYNSKI, USEPA, SINGER et al. apud GIFFORD, 1989). No controle da dosagem de KMnO_4 , todavia, é difícil de se evitar problemas nos sistemas de distribuição de água, em virtude do excesso de íon permanganato solúvel liberado, e a posterior precipitação de dióxido de manganês (MnO_2). É necessário dispor-se de tempo suficiente entre a

adição desse oxidante, para a redução de todo o íon permanganato solúvel a MnO_2 com posterior remoção pela filtração. Esse tempo varia com a concentração de KMnO_4 e com as características da água bruta

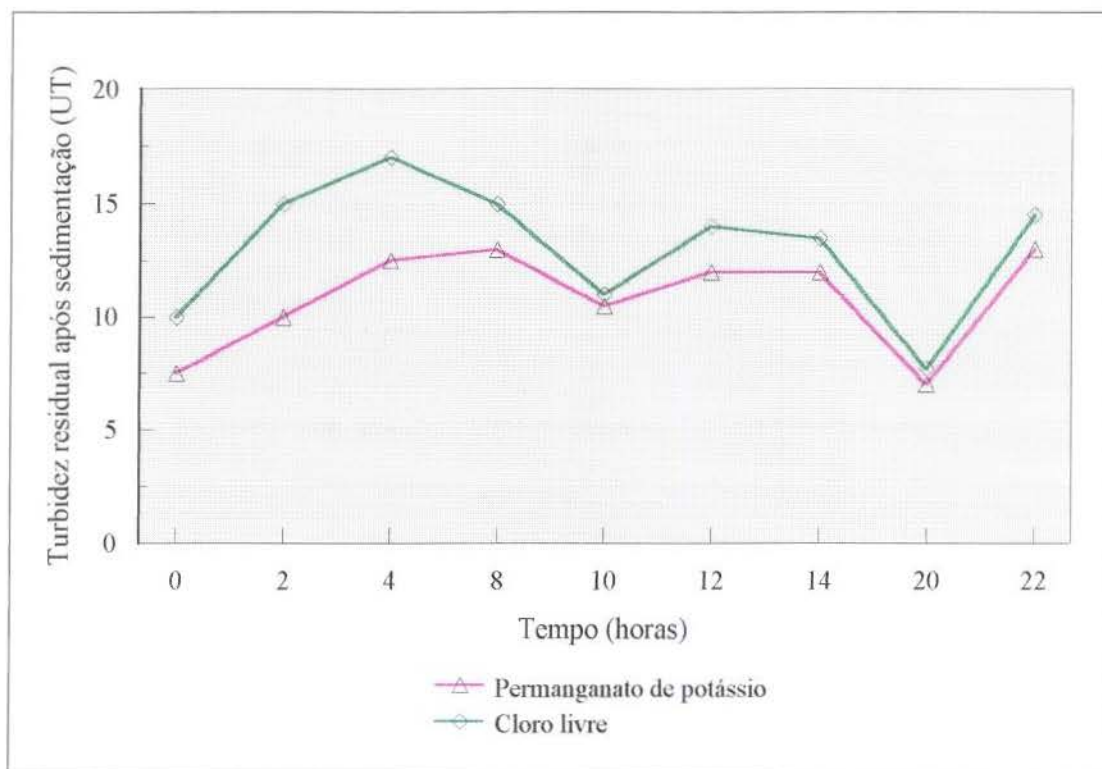


Figura 3.55 - Comparação dos resultados da pré-cloração e pré-oxidação com permanganato de potássio como auxiliares da coagulação - Adaptado de MA e LI, 1993

Segundo FICEK (1978) apud SAMPAIO (1995), nos níveis empregados nas ETAs o KMnO_4 não é tóxico.

3.2.17- Uso combinado do carvão ativado em pó com permanganato de potássio

O permanganato de potássio e o carvão ativado em pó (GIFFORD, 1989) podem ser apropriados para a redução de THMs em um sistema convencional de tratamento de água, mas impróprios ou menos efetivos num sistema de filtração direta. O pré-tratamento oxidativo antes da adição do CAP reduz o tamanho das moléculas húmicas. Isto melhora a cinética da adsorção, na medida em que há redução do peso molecular do adsorbato.

O CAP pode ser eficientemente usado para controlar o KMnO_4 residual em excesso (WEBER, BOWEN, apud GIFFORD, 1989). A adição em conjunto deve ser feita de forma a permitir o uso de concentrações do oxidante, que normalmente possam ser aplicadas na água bruta, de características e tempo de contato de pré-filtração variáveis. Deve ser salientado também que o uso conjunto do KMnO_4 com o CAP permite a redução do consumo deste.

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - Considerações iniciais

A investigação experimental foi desenvolvida nas dependências do Laboratório de Saneamento da Faculdade de Engenharia Civil da UNICAMP. O trabalho foi realizado com água preparada no laboratório, pela adição à água destilada, de ácido húmico comercial. A solução assim preparada, foi a considerada como água bruta contendo o precursor de THM - o Ácido Húmico. O desenvolvimento foi dividido em 3 diferentes etapas.

Na 1ª etapa foram realizados ensaios de coagulação-floculação em aparelho de "Jar Test", para determinar a dosagem de sulfato de alumínio otimizada para a coagulação nos mecanismos de adsorção-desestabilização e de varredura. A remoção do ácido húmico foi medida através de análise usando a metodologia de absorção de radiação ultra-violeta.

Na 2ª etapa foi inicialmente adicionado, à água em estudo, carvão ativado em pó, mantendo-se o tempo de contato variando entre 30 e 60 minutos. Após esse período foi adicionado o coagulante, de acordo com a metodologia descrita e os valores obtidos na primeira etapa, de modo a ser obtida a otimização na remoção dos precursores de THMs.

Na 3ª etapa foram realizados ensaios semelhantemente aos da 2ª, precedidos da adição de permanganato de potássio, em dosagem variável. Foi verificada a influência do uso do KMnO_4 no processo de adsorção do ácido húmico pelo CAP, bem como do residual de manganês total presente na água clarificada. O oxidante foi misturado à solução de ácido húmico durante 1 minuto em gradiente de velocidade 300 s^{-1} . Imediatamente a seguir, foram adicionados em cada amostra $7,0 \text{ mg/L}$ de carvão ativado em pó, que permaneceram em agitação durante 30 minutos sob gradiente de velocidade 100 s^{-1} . Decorrido o tempo de detenção do pré-tratamento com o CAP, foi efetivada a coagulação-floculação obedecendo-se os mesmos tempos e gradientes da fase anterior.

Sem qualquer tipo de pré-tratamento à água bruta, duas amostras sofreram os processos de coagulação-floculação e de sedimentação. A dosagem de sulfato de alumínio utilizada foi de $20,0 \text{ mg/L}$, e o gradiente de mistura rápida de 100 s^{-1} . Num dos reatores a floculação foi realizada com valores de gradientes de velocidade variáveis, respectivamente de 80 s^{-1} , 50 s^{-1} e 20 s^{-1} , durante 10 minutos cada um. No outro reator o tempo de floculação foi de apenas 5 minutos e o gradiente de velocidade $G = 20 \text{ s}^{-1}$.

4.2 - Equipamentos Utilizados

Diferentes equipamentos, explicitados nos sub-ítems seguintes, para cada função, foram utilizados tanto para destilação de água como nos ensaios de coagulação-floculação, e determinação dos parâmetros envolvidos.

4.2.1 - Equipamento para destilação de água

Destilador de água fabricado pela Fanem Ltda, modelo 724/2-A, com capacidade para produzir 5 L/hora.

4.2.2 - Equipamentos para determinação dos parâmetros das amostras de águas bruta e tratada.

Os aparelhos utilizados para medidas dos parâmetros de controle e preparação das amostras foram um potenciômetro fabricado pela Artlab, modelo analyser 300, leitura digital com precisão decimal e compensação de temperatura, para medição do valor do pH; termômetro de mercúrio com a faixa de medição compreendida entre -10 e 150 °C, com escala de 1 grau; turbidímetro da marca HACH, modelo 2100P; um suporte para filtro da Millipore e bomba para filtração a vácuo; espectrofotômetro, fabricado pela Micronal, modelo B382.

4.2.3 - Equipamento para ensaio de coagulação-floculação

Para os ensaios de coagulação-floculação, foram utilizados seis agitadores mecânicos, fabricados por Ética Equipamentos Científicos S/A, modelo 218-E. Cada aparelho possui motorização individual, dotado de um sistema que permite a variação de sua rotação de forma contínua, desde 0 até o limite máximo de 240 rpm. Mediante adaptações, foi aumentado o diâmetro da polia motora, e com a utilização de correias de transmissão de dimensões menores, foi possível usar também o eixo vertical da turbina como polia movida. Assim, a relação de transmissão que originalmente era de 1:1, passou a ser de 1:1,3 entre polia motora, aquela acoplada ao redutor de velocidade, e a polia movida, aquela acoplada ao eixo vertical da turbina, e 1:2,4 entre polia motora e o referido eixo. Desta forma foi possível ser obtido gradientes de velocidade superiores a 1000 s⁻¹.

Os seis reatores em acrílico, que integram o conjunto, têm individualmente volume útil de 2 litros. Possuem seção quadrada, em planta, medindo 11,5 cm de lado, altura total de 21 cm e parede com espessura de 5 mm, onde foram instaladas 8 paletas estatoras medindo 4,0 cm x 2,0 cm. Foram construídos a partir de chapas de acrílico cortadas e coladas com a resina acrílica S-330/G e o catalisador S-330, fabricados por Plasxiglas, misturados na proporção de 3:1.

O agitador é constituído de um eixo vertical $\phi = 12$ mm de diâmetro e o rotor tipo turbina confeccionado com paleta de aço inox, medindo 7,0 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, os outros seis, para coleta das amostras. O desenho esquemático da FIG 4.1 mostra detalhes dos mesmos.

As curvas de calibração foram levantadas com o auxílio de um estroboscópio industrial, fabricado pela Frata, com escalas de trabalho de 150 a 1200, 1000 a 5000 e 4500 a 18000 rpm. Na TAB 4.1 são apresentadas as médias de 10 leituras para cada ponto, de cada aparelho. No diagrama da FIG 4.3 são mostradas as curvas resultantes da variação de rotação e percentagem no variador de velocidade. Deve ser notado que nas regulagens inferiores a 10 % a variação é linear e a partir deste ponto torna-se logarítmica.

Nos diagramas da FIG 4.2 são mostrados os detalhes da adaptação da polia motora, que permitiram ampliar a rotação das turbinas para até 432 rpm.

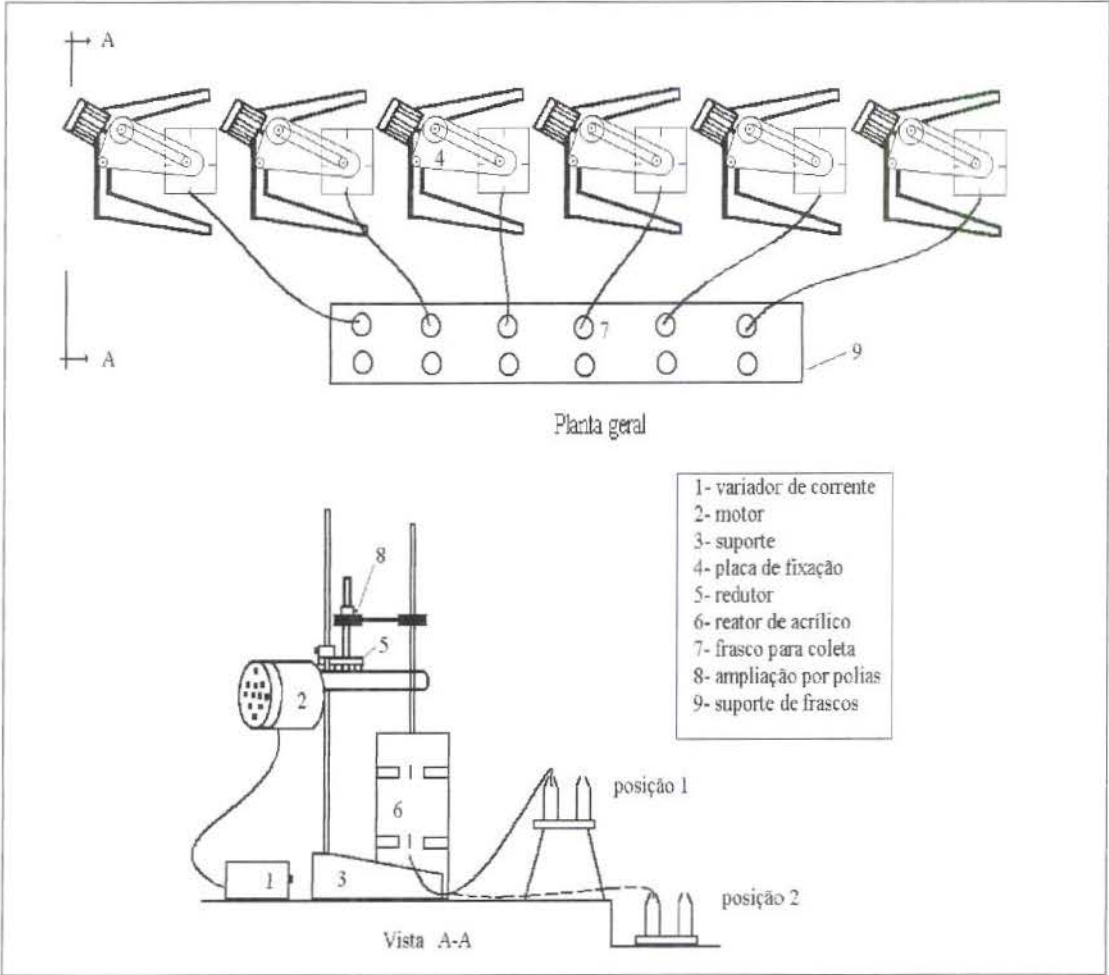


Figura 4.1 - Conjunto de aparelhos de "Jar-test" - Fonte: adaptado de Mendes (1989)

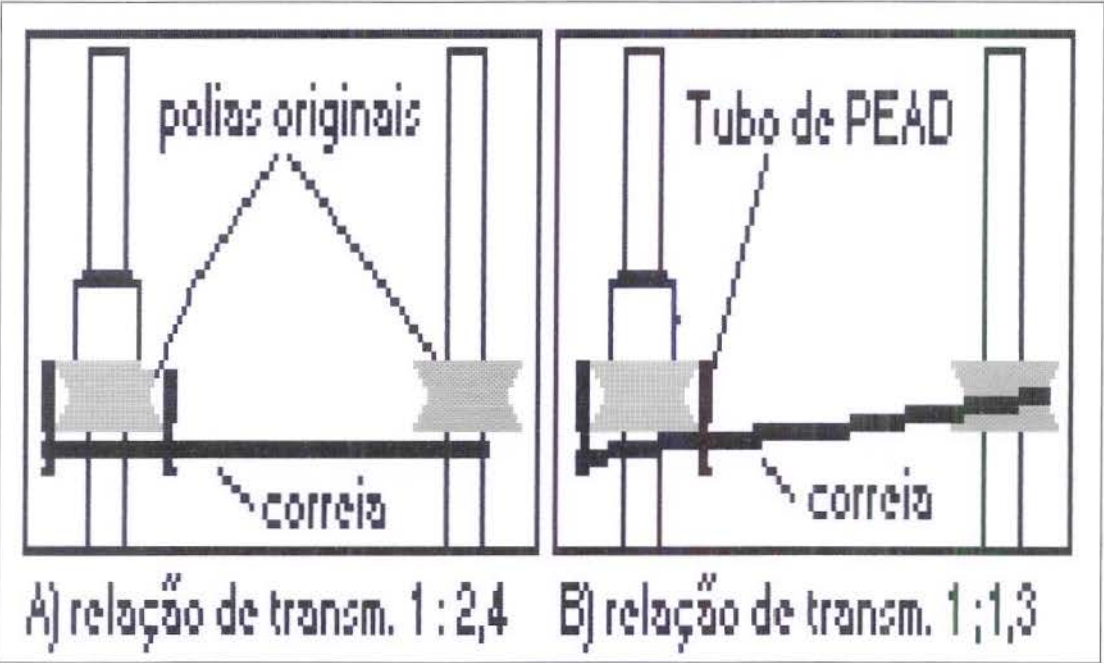


Figura 4.2 - Detalhes das adaptações feitas na polia motora dos aparelhos de jar-test

Tabela 4.1 - Valores médios de rotações dos aparelhos de coagulação-floculação

% no regulador de velocidade	Rotação (rpm)					
	1	2	3	4	5	6
0	0	0	0	0	0	0
1	22	12	18	14	17	8
2	29	20	24	22	24	14
3	36	27	30	29	31	21
4	43	35	37	36	38	27
5	49	43	43	43	45	34
6	56	50	49	50	52	41
7	62	58	56	58	59	47
8	69	66	62	65	66	54
9	79	73	68	72	73	61
10	101	81	74	79	80	67
20	180	216	199	174	190	184
30	251	271	248	242	246	242
40	301	303	281	287	285	282
50	330	330	309	325	322	314
60	353	353	334	358	339	339
70	367	369	349	379	372	361
80	381	397	379	400	399	380
90	389	397	378	420	409	396
100	397	400	380	432	428	411

A EQ 4.1, obtida por Mendes (1989), foi utilizada para se determinar a rotação necessária das turbinas desses aparelhos, em função do gradiente de velocidade pretendido, quando se utiliza cubas com estatores.

$$\text{LOG (N)} = 0,5919 + 0,6444 \text{ LOG (G)}$$

(4.1)

A TAB 4.2 mostra as rotações aplicadas para obtenção dos gradiente de velocidade adotados. Visto que a EQ 4.1 foi determinada para temperatura da água a

26 °C, foram aplicados os coeficientes de correção obtidos por HUDSON apud MENDES (1989).

Tabela 4.2 - Valores das rotações das turbinas dos aparelhos de jar-test em função dos gradientes de velocidades adotados.

Temperatura da água °C	Fator de correção*	N (r.p.m)			
		G= 1000 s ⁻¹	G= 80 s ⁻¹	G= 50 s ⁻¹	G= 20 s ⁻¹
18,0	0,903	371	73	54	30
18,5	0,907	369	73	54	30
19,0	0,910	368	73	54	30
19,5	0,918	365	72	53	29
20,0	0,925	362	71	53	29
20,5	0,933	359	71	53	29
21,0	0,940	356	70	52	29
21,5	0,948	353	70	52	28
22,0	0,955	351	69	51	28
22,5	0,959	349	69	51	28
23,0	0,963	348	69	51	28
23,5	0,970	345	68	51	28
24,0	0,978	343	67	50	28
24,5	0,981	341	67	50	28
25,0	0,985	340	67	50	27
25,5	0,993	337	66	49	27
26,0	1,000	335	66	49	27
26,5	1,004	334	66	49	27
27,0	1,007	333	66	49	27
27,5	1,015	330	65	48	27
28,0	1,022	328	65	48	26

* Fonte : Mendes, 1989

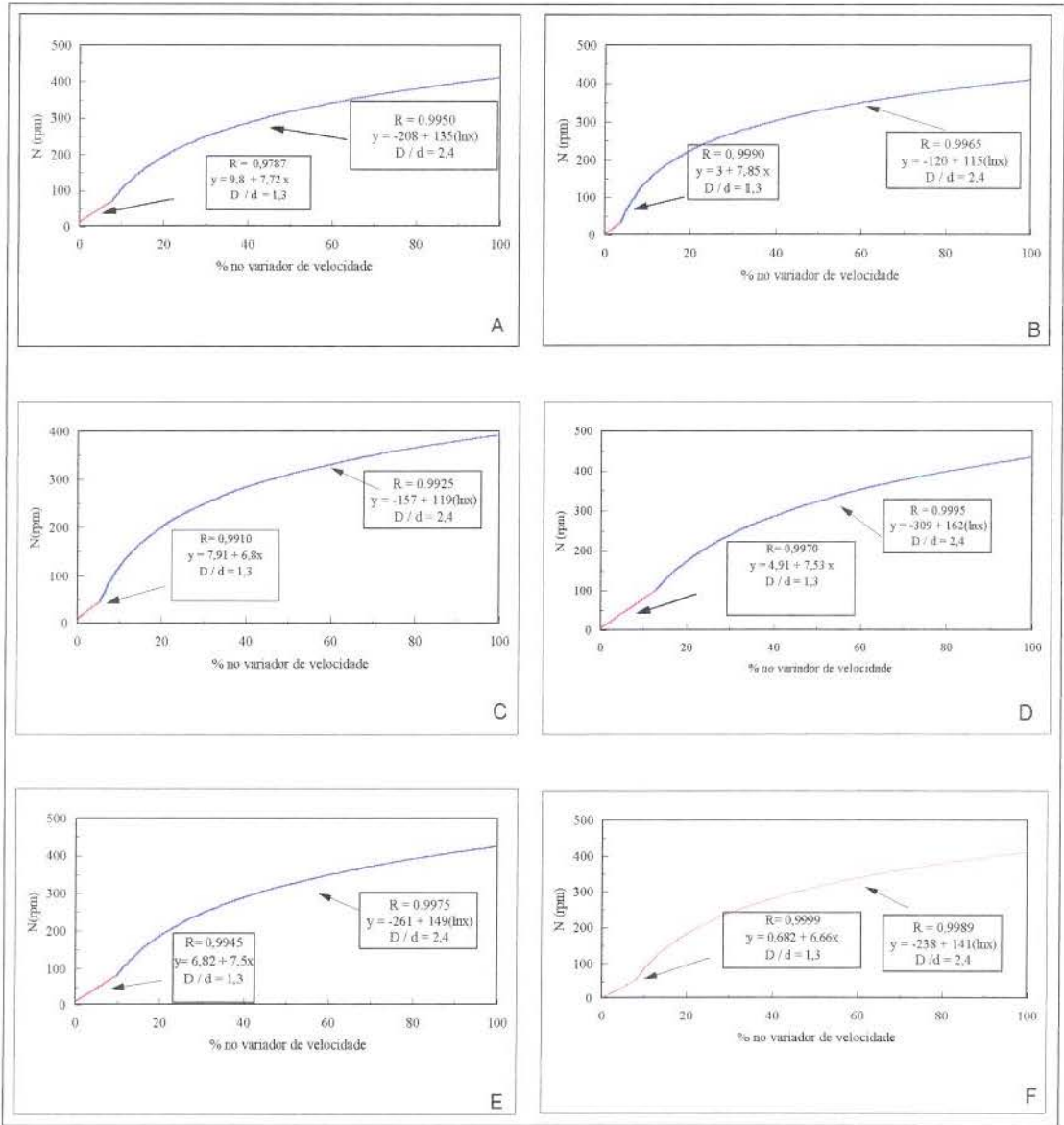


Figura 4.3 - curvas de calibração dos aparelhos de coagulação-floculação

4.3 - Produtos químicos utilizados para realização dos ensaios de coagulação-floculação

Os produtos químicos, empregados nos ensaios de coagulação-floculação, nas diversas etapas da pesquisa, bem como as concentrações das soluções e as suas procedências, estão indicadas na TAB 4.3. A solução de sulfato de alumínio foi empregada em todas as etapas da investigação experimental, e a solução de ácido

clorídrico, para auxiliar no acerto do valor do pH, nos ensaios para determinação dos melhores parâmetros de coagulação no mecanismo de adsorção .

Tabela 4.3 - Produtos químicos utilizados nos ensaios de coagulação-floculação

PRODUTO QUÍMICO	ORIGEM	GRAU DE PUREZA	CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO
cristais de ácido húmico	Aldrich Chemical Company	PA	XX
Sulfato de alumínio	Vetec Química Fina Ltda	PA	2 %
Hidróxido de Calcio	Richardson Merrel-Moura Brasil S/A	PA	2 %
Ácido Clorídrico	Nuclear	PA	0,1N
Carvão ativado em pó		Comercial	XX
Permanganato de potássio	Carlo Erba do Brasil S/A	PA	0,2 %

4.4 - Metodologias

As determinações dos parâmetros necessários, para cada amostra, foram efetuadas de acordo com recomendações da American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation - Standards Methods, 19ª edição, 1994.

4.4.1 - Caracterização da água destilada

A água destilada, empregada no preparo das soluções de ácido húmico, foi armazenada em duas bombonas de plástico com 200 L de capacidade cada uma, previamente lavadas com solução sulfocrômica concentrada, e mantidas permanentemente tampadas. Suas características físico-químicas, apresentadas na TAB 4.4 foram determinadas no laboratório de Saneamento da FEC e no laboratório de Química Ambiental do Instituto de Química da UNICAMP.

Tabela 4.4 - Caracterização da água destilada usada no preparo das soluções de ácido húmico

Parâmetro	Valor
pH	7,30
Alcalinidade total (mg CaCO ₃ /L)	8,63
Condutividade (μSiemens.cm ⁻¹)	16,20
Turbidez (NTU)	0,44
COT (mg/L)*	1,26

* Determinado no analisador de carbono do IQ-UNICAMP

4.4.2- Preparação da água bruta para os ensaios

O ácido húmico foi utilizado como a substância precursora de THM e para sua aplicação foram feitas soluções do mesmo, cujas características são apresentadas na TAB 4.5. O total de água bruta utilizada foi de 624,0 L, preparada 48 vezes através da adição de 52,0 mg do produto em 13 L de água destilada, obtendo-se assim uma concentração inicial de 4,0 mg/L, que sempre foram comparadas, mediante a verificação da absorção de radiação UV. O grau de homogeneidade das amostras pode ser avaliado, pelo desvio padrão dos valores de absorbância observados.

Tabela 4.5 - Caracterização da solução de ácido húmico

Parâmetro	máximo	mínimo	médio	Desvio padrão
Temperatura (°C)	27	20	24,2	1,30
pH	8,0	5,5	7,0	0,40
Turbidez (UT)*	2,56	0,89	1,12	0,37
Alcalinidade total mg CaCO ₃ /L	x	x	6,9	x
Absorbância	0,160	0,105	0,123	0,01

+ sem adição de cal, x - não determinado

4.4.3 - Características do carvão ativado em pó

Utilizou-se o mesmo carvão ativado em pó, empregado por STAHL (1996), cujas características são apresentadas na TAB 4.6.

Tabela 4.6 - Características do carvão ativado em pó

Parâmetro	unidade	valores
número de iodo	mg de I ₂ /g	> 600
índice de fenol	g/L	< 2,5
umidade	% em massa	< 8,0
massa específica aparente	g/cm ³	0,2 a 0,75
granulometria	% em massa que passa	peneira ABNT nº 100 > 99
		peneira ABNT nº 200 > 95
		peneira ABNT nº 325 > 90

Fonte: adaptado de STAHL, 1996

4.4.4 - Ensaios de coagulação-floculação

Os ensaios de coagulação e floculação, da 1ª etapa, foram efetuados em 6 reatores componentes do sistema de “jar-test”, onde o sulfato de alumínio, em dosagens que variaram de 1,0 a 12,0 mg/L, foi disperso durante uma mistura rápida de 30 segundos com gradiente de velocidade $G= 1000\text{ s}^{-1}$. Deu-se prosseguimento à uma floculação de 5 minutos com gradiente $G= 20\text{ s}^{-1}$ para os ensaios no mecanismos de adsorção-desestabilização. A coleta de amostras de água coagulada-floculada foi feita imediatamente após cessada a agitação lenta. O valor do pH foi ajustado pela adição de ácido clorídrico antes da adição do coagulante. Após a coagulação a faixa de valores observados para esse parâmetro, em função da dosagem de sulfato de alumínio empregada em cada reator, variou de 4,2 a 5,5.

Para realização dos ensaios, também da 1ª etapa, no mecanismo de varredura foram adicionadas de 10,0 a 35,0 mg/L de sulfato de alumínio, adotados os valores de $G= 100\text{ s}^{-1}$ para a mistura rápida, seguida de uma floculação inicial de 10 minutos com

$G = 80 \text{ s}^{-1}$; 10 minutos com $G = 50 \text{ s}^{-1}$ e 10 minutos finais com $G = 20 \text{ s}^{-1}$. O valor do pH foi previamente ajustado pela adição de cal. Após a coagulação a faixa de valores observados para esse parâmetro, em função da dosagem de sulfato de alumínio empregada em cada reator, variou de 5,5 a 8,7. Os valores dos gradientes de agitação, bem como o tempo de floculação adotados são comumente empregados em estações de tratamento de água do tipo convencional. As coletas de frações, em cada reator, para verificação do residual de ácido húmico foram realizadas imediatamente após cessada a agitação lenta..

4.4.5 - Determinação da dosagem de CAP para a máxima remoção das substâncias húmicas e verificação de demanda de coagulante com o seu uso.

Na 2ª etapa, anteriormente à coagulação foi adicionado às amostras de solução de ácido húmico, carvão ativado em pó em quantidades que variaram de 5,0 a 30,0 mg/L. A agitação em gradiente $G = 100 \text{ s}^{-1}$ foi mantida durante intervalo de tempo de 30 minutos numa primeira ação. Numa segunda ação, mantendo-se o mesmo valor de “G” da primeira ação, os tempos de contato foram de 30, 35, 40, 45, 50, 55 e 60 minutos em diferentes ensaios. Os parâmetros físicos da fase subsequente dos ensaios, foram os mesmos empregados no mecanismo de coagulação por varredura, da 1ª etapa.

4.4.6 - Estudo da influência do pré-tratamento com Permanganato de Potássio na adsorção das substâncias húmicas ao CAP.

Na 3ª etapa, foram adicionadas às amostras, de 1,0 a 3,0 mg/L de KMnO_4 , na forma de solução a 0,2 %, mantendo-se a agitação sob gradiente de velocidade (G) = 300 s^{-1} durante 1 minuto. Imediatamente após, foram adicionadas quantidades

iguais de CAP nos 6 reatores, sob agitação em gradiente (G)= 100 s^{-1} durante 30 minutos. A coagulação-floculação processou-se conforme descrito no item 4.4.4, com quantidades iguais de sulfato de alumínio em cada uma das amostras de água bruta.

4.5 - Determinação de ácido húmico e manganês residual

As concentrações de ácido húmico remanescentes na água coagulada-floculada nas 1ª, 2ª e 3ª etapa, foram medidas conforme preconizado pelos Standard Methods números 5910-B. De cada reator, após cessada a fase de agitação lenta, foram coletadas frações de 50 ml. Para eliminar as interferências causadas por partículas em suspensão, todas as amostras foram filtradas com o auxílio de membranas Millipore cuja abertura dos poros é de $0,45\text{ }\mu\text{m}$.

Tanto o material filtrante como o dispositivo de filtração foram lavado com no mínimo 50 ml de água livre de carbono, fazendo-a passar pela membrana de filtração. Para se estabelecer correlações, os valores do pH das amostras foram ajustado com HCl ou NaOH. Preparou-se um branco com água livre de carbono, de idêntica maneira. Segundo a APHA (1994), a escolha do comprimento de onda e do valor do pH para determinação de constituintes orgânicos na água é arbitrária. Historicamente tem sido usado o valor de 254 nm e pH 7,0.

O manganês residual, presentes nas amostras tratadas na 3ª etapa, foi verificado conforme preconiza o Standard Methods 3500-Mn D (Método do Persulfato). As frações coletadas, em cada reator, tiveram os valores da absorbância de radiação infra-vermelha verificados sob o comprimento de onda de 525 nm. O

residual de manganês, em mg/L, presente em cada amostra, obteve-se com o auxílio da curva de calibração apresentada na FIG 4.4.

4.5.1 - Preparação de água isenta de carbono

Para zerar o espectrofotômetro, com a finalidade de se medir o ácido húmico remanescente nas amostras clarificadas e para a pré-lavagem do aparato de filtração foi preparada água isenta de carbono. Volumes contendo 500 ml de água destilada foram oxidados com 1,0 ml de solução de permanganato de potássio 0,3 %, seguidas de re-distilação em condensador de vidro e armazenados em garrafas feitas do mesmo material.

4.5.2 - Calibração do espectrofotômetro para verificação de manganês residual

O diagrama da FIG 4.4 apresenta a curva de calibração do espectrofotômetro para determinação de manganês residual, conforme método colorimétrico recomendado no Standard Methods número 3500-Mn D. Uma amostra de água contendo concentração conhecida de manganês, através de diluições proporcionou seis frações, cuja absorção de radiação infra-vermelha foi verificada sob comprimento de onda de 525 nm. Os pares de dados formados pela absorbância e pela concentração conhecidas, desse íon nas seis diluições, permitiram a construção da curva de calibração do espectrofotômetro, onde “y” representa o valor da absorbância lida no aparelho, e “x” representa a concentração de Mn.

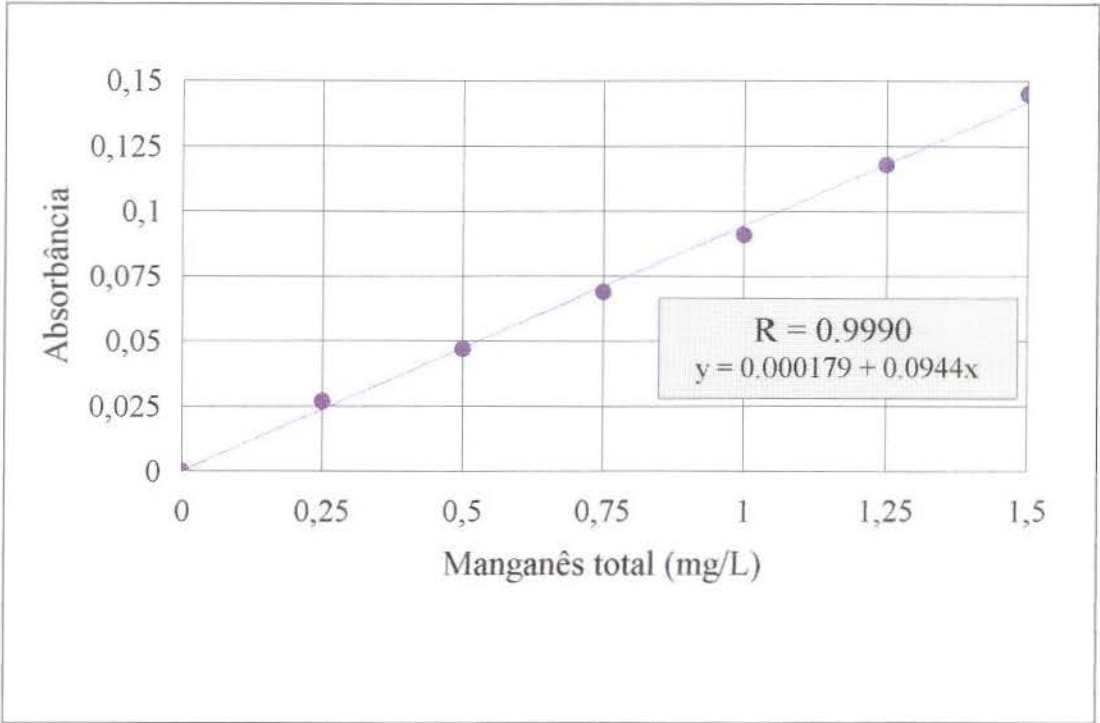


Figura 4.4 - Curva de calibração do espectrofotômetro, para determinação de manganês residual

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram ensaiados 276 reatores, que forneceram 228 conjuntos de dados consistentes. As medidas dos parâmetros da água clarificada, de interesse desta pesquisa, compreendem o valor do pH e absorbância de radiação UV, medida no comprimento de onda de 254 nm em valor de pH igual a 7,0.

A remoção de ácido húmico foi expressa em termos da relação entre a absorbâncias de radiação UV inicial, medida na água bruta, e os valores verificados nas amostras de água clarificada, já que a relação é linear e diretamente proporcional.

5.1 - Coagulação com sulfato de alumínio - ensaios da 1ª etapa

A TAB 5.1 contem os dados pertinentes aos ensaios da 1ª etapa do trabalho, onde foram determinados os percentuais de ácido húmico removido, com utilização do sulfato de alumínio como coagulante. Os valores de G e T tanto para o processo de mistura rápida como para a pré-floculação estão explicitados no capítulo 4. Nos ensaios de números 1 e 2 o reator 4 apresentou vazamento, devido a falhas construtivas, e portanto não foi utilizado.

No diagrama da FIG 5.1, construído com os dados extraídos das TAB 5.1, são apresentadas as remoções percentuais de ácido húmico, precursor de THMs, em função da variação dos valores de pH e dosagem de sulfato de alumínio.

Tabela 5.1 - Valores obtidos nos ensaios de coagulação com sulfato de alumínio na 1ª etapa

ensaio	amostra	coagulante (mg/L)	pH final	turbidez (uT)	absorbância UV (254 nm)		remoção de ácido húmico (%)
					inicial	final	
1	1	1,0	4,9	1,83	0,124	0,110	11,3
	2	2,0	5,1	0,29		0,020	83,9
	3	3,0	4,7	0,29		0,030	75,8
	4	x	x	x		x	x
	5	4,0	4,9	0,41		0,021	83,1
	6	5,0	4,9	0,39		0,018	85,5
2	1	1,0	5,9	0,80	0,124	0,105	15,3
	2	2,0	5,3	0,37		0,017	86,3
	3	3,0	5,2	0,21		0,011	91,1
	4	x	x	x		x	x
	5	4,0	5,1	0,27		0,006	95,2
	6	5,0	4,9	0,39		0,010	91,9
3	1	1,0	5,4	0,96	0,118	0,108	8,5
	2	2,0	5,1	1,15		0,050	57,6
	3	3,0	5,1	0,43		0,016	86,4
	4	4,0	4,7	0,36		0,011	90,7
	5	5,0	5,2	0,36		0,005	95,8
	6	6,0	5,0	0,42		0,009	92,4
4	1	1,0	5,2	0,90	0,125	0,125	0,0
	2	2,0	4,9	1,05		0,089	28,8
	3	3,0	4,8	0,32		0,043	65,6
	4	4,0	4,7	0,32		0,038	69,9
	5	5,0	4,4	0,37		0,029	76,8
	6	6,0	4,9	0,28		0,028	77,6
5	1	1,0	5,2	0,91	0,130	0,118	9,2
	2	2,0	5,1	0,94		0,025	80,8
	3	3,0	5,0	0,40		0,019	85,4
	4	4,0	4,8	0,41		0,015	88,5
	5	5,0	5,0	0,32		0,007	94,6
	6	6,0	4,9	0,58		0,011	91,5
6	1	5,0	4,5	0,54	0,132	0,006	95,5
	2	6,0	4,4	0,44		0,005	96,2
	3	7,0	4,2	0,67		0,005	96,2
	4	8,0	4,3	0,42		0,005	96,2
	5	9,0	4,8	0,42		0,005	96,2
	6	10,0	4,8	0,42		0,003	97,7
8	1	5,0	5,1	0,56	0,118	0,005	95,8
	2	6,0	5,1	0,39		0,003	97,5
	3	7,0	5,0	0,45		0,004	96,6
	4	8,0	4,8	0,96		0,005	95,8
	5	9,0	5,0	0,41		0,004	96,6
	6	10,0	5,0	0,39		0,004	96,6
9	1	5,0	4,8	0,86	0,123	0,008	93,5
	2	6,0	4,8	0,69		0,007	94,3
	3	7,0	4,8	0,78		0,005	95,9
	4	8,0	4,8	0,66		0,006	95,1
	5	9,0	4,8	0,47		0,004	96,7
	6	10,0	4,8	0,48		0,004	96,7
10	1	5,0	4,4	1,20	0,120	0,010	91,7
	2	6,0	4,4	1,14		0,005	95,8
	3	7,0	4,4	1,19		0,003	97,5
	4	8,0	4,4	0,97		0,002	98,3
	5	9,0	4,2	0,88		0,002	98,3
	6	10,0	4,5	0,42		0,002	98,3

Tabela 5.1 continuação.- Valores obtidos nos ensaios de coagulação com sulfato de alumínio na 1ª etapa

ensaio	amostra	coagulante (mg/L)	pH final	turbidez (uT)	absorbância UV (254 nm)		remoção de ácido húmico (%)
					inicial	final	
11	1	1,0	6,8	0,94	0,121	0,101	16,5
	2	2,0	6,6	0,84		0,102	15,7
	3	3,0	6,5	1,16		0,102	15,7
	4	4,0	6,4	0,87		0,021	82,6
	5	5,0	6,0	0,46		0,012	90,1
	6	6,0	5,9	0,96		0,011	90,9
12	1	1,0	7,3	1,41	0,121	0,102	15,7
	2	2,0	7,2	1,53		0,102	15,7
	3	3,0	7,0	1,13		0,104	14,0
	4	4,0	6,8	1,32		0,105	13,2
	5	5,0	6,7	1,62		0,048	60,3
	6	6,0	6,3	0,57		0,014	88,4
13	1	1,0	7,5	0,96	0,121	0,100	17,4
	2	2,0	7,4	1,15		0,100	17,4
	3	3,0	7,3	1,17		0,100	17,4
	4	4,0	7,1	1,02		0,021	82,6
	5	5,0	7,0	0,56		0,016	86,8
	6	6,0	6,9	0,48		0,014	88,4
14	1	7,0	5,8	1,04	0,121	0,007	94,2
	2	8,0	5,7	1,12		0,006	95,0
	3	9,0	5,5	1,18		0,006	95,0
	4	10,0	5,4	1,35		0,006	95,0
	5	11,0	5,3	1,67		0,005	95,9
	6	12,0	5,2	1,67		0,006	95,0
15	1	7,0	6,6	1,14	0,120	0,008	93,3
	2	8,0	6,4	1,10		0,015	87,5
	3	9,0	6,1	1,29		0,015	87,5
	4	10,0	5,9	1,49		0,013	89,2
	5	11,0	5,8	1,50		0,021	82,5
	6	12,0	5,5	1,23		0,010	91,7
16	1	10,0	6,6	1,14	0,160	0,008	95,0
	2	15,0	6,4	1,10		0,015	90,6
	3	20,0	6,1	1,29		0,015	90,6
	4	25,0	5,9	1,49		0,013	91,9
	5	30,0	5,8	1,50		0,021	86,9
	6	35,0	5,5	1,23		0,010	93,8
17	1	25,0	8,7	1,78	0,119	0,014	88,2
	2	30,0	7,5	2,09		0,014	88,2
	3	35,0	7,0	1,90		0,011	90,8
	4	40,0	6,0	2,31		0,015	87,4
	5	45,0	5,5	2,65		0,012	89,9
	6	50,0	5,2	3,07		0,014	88,2
18	1	31,0	8,2	2,11	0,119	0,024	79,8
	2	32,0	7,9	2,05		0,018	84,9
	3	33,0	7,5	2,01		0,018	84,9
	4	34,0	7,7	1,82		0,014	88,2
	5	35,0	7,4	1,80		0,013	89,1
	6	36,0	7,4	1,90		0,017	85,7

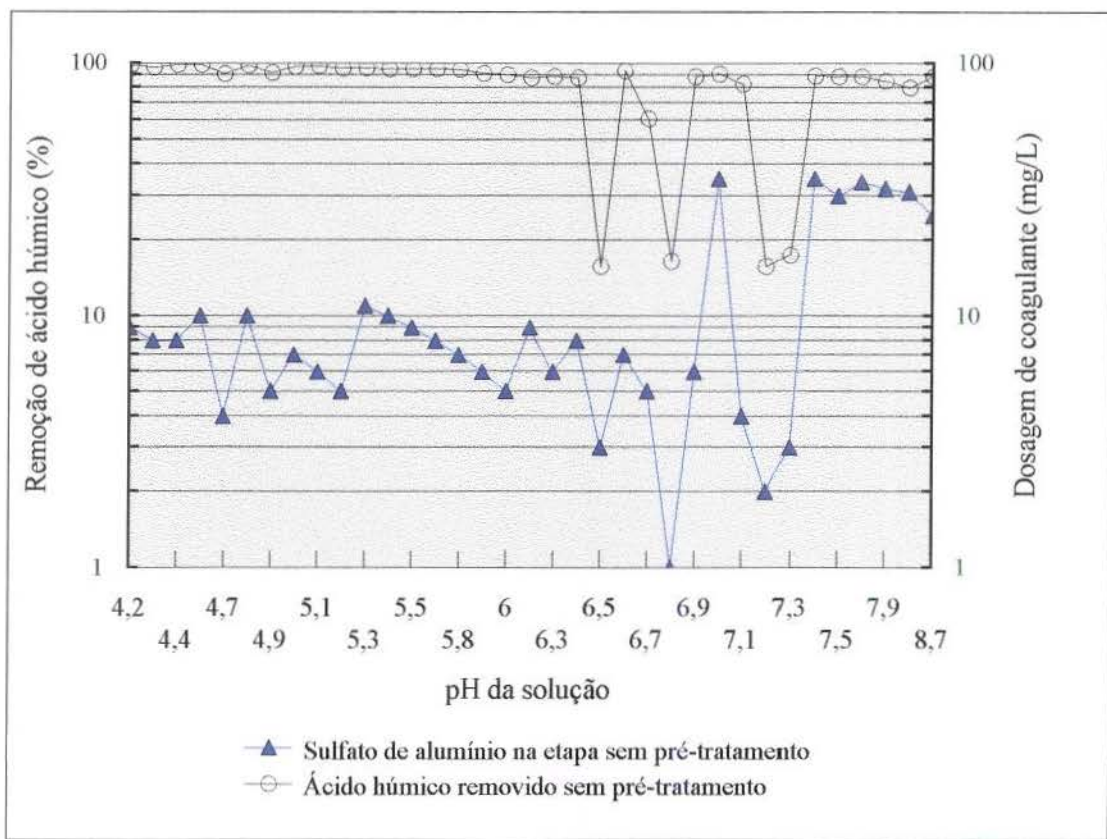


Figura 5.1- Percentuais de remoção de ácido húmico quando empregado apenas sulfato de alumínio

Através da FIG 5.1 pode ser verificado um alto índice de remoção de ácido húmico quando a coagulação foi realizada em valores de pH inferiores a 5,8. Na faixa de valores de pH acima de 7,9 e abaixo de 8,7 não houve ensaios de coagulação.

Estes resultados são semelhantes aos obtidos nos estudos desenvolvidos por HALL e PACKHAM, EDZWALD e PACKHAM apud EDWARDS e AMIRTHARAJAH (1985), que apontaram a faixa de valores de pH variando entre 5,0 e 6,5 como a ótima para remoção de cor causada por substâncias húmicas, tendo como coagulante o $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14,3H_2O$. A TAB 5.1 mostra que no ensaio número 8, amostra 2, aconteceu uma remoção de 97,5 % com uma dosagem de sulfato de alumínio de 6,0 mg/L e valor do pH igual a 5,1. Também LEFEBVRE E LEGUBE

(1990) destacam que as remoções ótimas de dois tipos de ácidos fúlvicos, de origem diferentes, foram conseguidas por DEMPSEY et al (1984) e RECKHOW & SIBONY (1986) quando a coagulação ocorreu sob valor de pH= 4,5, utilizando o material húmico, e o cloreto férrico como coagulante em dosagens de 15,0 mg/L. Com os dados da TAB 5.1 pode ser visto que foi possível remover 98,3 % do ácido húmico presente nas amostras 4, 5 e 6, do ensaio número 10. Para essas amostras os valores de pH e dosagens de coagulante foram respectivamente iguais a 4,4 - 8,0 mg/L (amostra 4), 4,2 - 9,0 mg/L (amostra 5) e 4,5 - 10,0 mg/L (amostra 6).

MANGRAVITE et al, EDWALD, e o COMMITTEE REPT. ORGANICS, apud EDWARDS e AMIRTHARAJAH (1985) citam o intervalo de valores de pH entre 6,0 e 8,0 como o que oferece condições ideais para a adsorção do ácido húmico na superfície do hidróxido de alumínio precipitado. A maior eficiência verificada nesse intervalo, 90,8 %, ocorreu sob valor de pH igual a 7,0 e dosagem de coagulante de 35,0 mg/L (TAB 5.1, ensaio nº 17, amostra 3).

No diagrama de coagulação do sulfato de alumínio, apresentado na FIG 5.2, são mostrados os resultados dos reatores onde se constatou mais de 90 % de remoção de ácido húmico. Nesse mesmo diagrama pode-se observar os domínios da remoção de cor conseguidos por EDWARDS e AMIRTHARAJAH (1985). Esses autores utilizaram amostras de água bruta com características semelhantes às desta pesquisa, porém o gradiente de velocidade empregado no procedimento de mistura rápida foi (G) igual a 100 s^{-1} , tanto para a coagulação no mecanismo de adsorção-desestabilização como no de varredura.

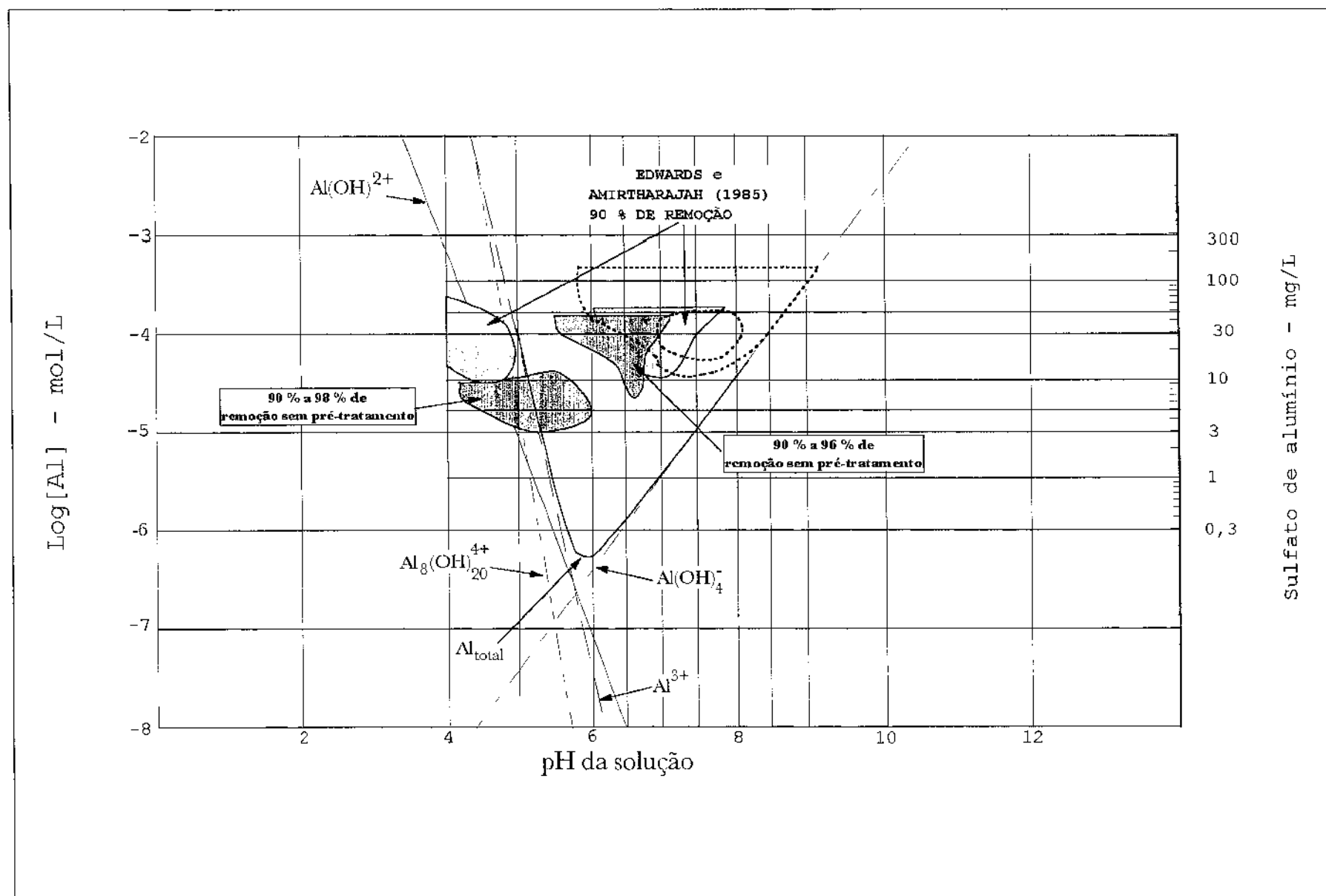


Figura 5.2 - Domínio da remoção de ácido húmico, concentração inicial 4,0 mg/L; turbidez inicial 1,0 uT

5.2 - Pré-tratamento com carvão ativado em pó - ensaios da 2ª etapa

São apresentados na TAB 5.2, além dos parâmetros mostrados nas TAB 5.1, as dosagens de carvão ativado em pó utilizadas no pré-tratamento da água bruta. O tempo de agitação das amostras contendo o CAP em suspensão foi fixado em 30 minutos sob gradiente de velocidade (G) igual a 100 s^{-1} . Os parâmetros físicos da mistura rápida, para a coagulação, e da floculação, foram os mesmos dos ensaios da etapa anterior, conduzidos no mecanismo de varredura. A dosagem ótima de coagulante observada na 1ª etapa quando o mecanismo foi o de varredura, e que serviu de ponto de partida para a 2ª etapa, foi de $35,0 \text{ mg/L}$ e o respectivo valor do pH igual a 7,0.

Nos diagramas de coagulação do sulfato de alumínio apresentados nas FIG 5.3 à FIG 5.12 são apresentados, além das regiões representativas de mais de 90 % de remoção de ácido húmico observadas na 1ª etapa desta pesquisa e as regiões obtidas por EDWARDS e AMIRTHARAJAH (1985), os valores de remoção conseguidos com diferentes dosagens de carvão ativado em pó. As concentrações de CAP de $10,0 \text{ mg/L}$ e as maiores foram utilizadas para determinação inicial da dosagem ótima desse produto, e do valor do pH mais adequado para a coagulação nessas circunstância, ou seja, com a presença de turbidez provocada pelo CAP.

Numa ação subsequente a variação dos valores de pH foi estreitada, e as dosagens de coagulante e do adsorvente foram reduzidas, com vista a se obter um pré-tratamento mais econômico.

Tabela 5.2 - Valores obtidos nos ensaios de coagulação com sulfato de alumínio na 2ª etapa.

ensaio	amostra	coagulante (mg/L)	CAP (mg/L)	pH final	turbidez (uT)	absorbância UV (254 nm)		remoção de ácido húmico (%)
						inicial	final	
19	1	35,0	5,0	8,7	5,35	0,138	0,001	99,3
	2	35,0	10,0	8,7	5,34		0,001	99,3
	3	35,0	15,0	8,7	5,67		0,000	100,0
	4	35,0	20,0	8,8	6,93		0,002	98,6
	5	35,0	25,0	8,8	9,23		0,002	98,6
	6	35,0	30,0	8,8	9,87		0,001	99,3
20	1	35,0	5,0	6,6	2,22	0,122	0,012	90,2
	2	35,0	6,0	6,6	2,60		0,008	93,4
	3	35,0	7,0	6,3	2,51		0,008	93,4
	4	35,0	8,0	5,7	3,19		0,008	93,4
	5	35,0	9,0	6,2	2,99		0,008	93,4
	6	35,0	10,0	6,6	3,52		0,008	93,4
21	1	35,0	5,0	8,9	2,97	0,122	0,036	70,5
	2	35,0	6,0	8,9	2,90		0,013	89,3
	3	35,0	7,0	8,8	3,20		0,012	90,2
	4	35,0	8,0	8,8	3,31		0,013	89,3
	5	35,0	9,0	8,6	3,87		0,016	86,9
	6	35,0	10,0	8,7	3,58		0,014	88,5
22	1	35,0	5,0	5,4	2,39	0,122	0,014	88,5
	2	35,0	6,0	5,6	2,31		0,012	90,2
	3	35,0	7,0	5,4	3,75		0,009	92,6
	4	35,0	8,0	5,5	2,77		0,006	95,1
	5	35,0	9,0	5,2	2,24		0,008	93,4
	6	35,0	10,0	5,4	2,18		0,007	94,3
23	1	35,0	5,0	5,3	2,63	0,122	0,014	88,5
	2	35,0	10,0	5,5	2,23		0,005	95,9
	3	35,0	15,0	5,3	4,43		0,004	96,7
	4	35,0	20,0	5,6	5,27		0,004	96,7
	5	35,0	25,0	5,4	5,59		0,002	98,4
	6	35,0	30,0	5,5	7,19		0,002	98,4
24	1	35,0	5,0	7,1	3,16	0,114	0,010	91,2
	2	35,0	10,0	7,0	4,05		0,004	96,5
	3	35,0	15,0	6,9	4,55		0,004	96,5
	4	35,0	20,0	6,7	5,97		0,005	95,6
	5	35,0	25,0	6,4	6,33		0,004	96,5
	6	35,0	30,0	6,9	7,22		0,004	96,5
25	1	35,0	6,0	5,3	2,77	0,123	0,009	92,7
	2	35,0	7,0	5,2	3,02		0,007	94,3
	3	35,0	8,0	5,2	3,32		0,005	95,9
	4	35,0	9,0	5,2	3,19		0,004	96,7
	5	35,0	10,0	5,2	3,26		0,005	95,9
	6	35,0	11,0	5,2	3,25		0,006	95,1
26	1	30,0	5,0	8,3	3,09	0,121	0,027	77,7
	2	30,0	6,0	8,5	2,89		0,008	93,4
	3	30,0	7,0	8,3	3,09		0,006	95,0
	4	30,0	8,0	8,4	3,39		0,006	95,0
	5	30,0	9,0	8,3	3,69		0,004	96,7
	6	30,0	10,0	8,3	3,40		0,004	96,7

Tabela 5.2 continuação - Valores obtidos nos ensaios de coagulação com sulfato de alumínio na 2ª etapa

27	1	30,0	5,0	5,7	2,60	0,137	0,010	92,7
	2	30,0	6,0	4,9	3,49		0,004	97,1
	3	30,0	7,0	5,6	3,01		0,004	97,1
	4	30,0	8,0	5,6	2,72		0,004	97,1
	5	30,0	9,0	5,7	3,08		0,006	95,6
	6	30,0	10,0	5,8	2,56		0,003	97,8
28	1	25,0	5,0	6,8	2,33	0,137	0,023	83,2
	2	25,0	6,0	6,5	2,64		0,005	96,4
	3	25,0	7,0	6,7	2,41		0,001	99,3
	4	25,0	8,0	6,8	2,89		0,002	98,5
	5	25,0	9,0	6,7	2,92		0,001	99,3
	6	25,0	10,0	6,8	3,13		0,000	100,0
29	1	20,0	5,0	6,8	1,82	0,120	0,026	78,3
	2	20,0	6,0	6,9	2,00		0,008	93,3
	3	20,0	7,0	6,8	1,80		0,007	94,2
	4	20,0	8,0	6,8	2,09		0,004	96,7
	5	20,0	9,0	6,7	2,36		0,004	96,7
	6	20,0	10,0	7,0	2,54		0,005	95,8
30	1	20,0	5,0	7,9	2,64	0,120	0,010	91,7
	2	20,0	6,0	7,7	2,52		0,007	94,2
	3	20,0	7,0	7,5	2,64		0,007	94,2
	4	20,0	8,0	7,7	3,08		0,007	94,2
	5	20,0	9,0	7,8	2,80		0,007	94,2
	6	20,0	10,0	7,9	3,87		0,007	94,2
31	1	20,0	5,0	7,6	2,29	0,120	0,029	75,8
	2	20,0	6,0	7,6	2,29		0,006	95,0
	3	20,0	7,0	7,6	2,43		0,005	95,8
	4	20,0	8,0	7,4	2,36		0,005	95,8
	5	20,0	9,0	7,4	2,28		0,005	95,8
	6	20,0	10,0	7,4	2,54		0,005	95,8

Nos diagramas das FIG 5.13 e FIG 5.14 são apresentados as variações de percentuais de ácido húmico removido, quando houve pré-tratamento com carvão ativado em pó, cujos dados foram retirados da TAB 5.2, ensaios números 22 e 25 e ensaios números 23 e 24 respectivamente para cada uma das figuras..

Nesses mesmos diagramas, foram lançados para efeito de comparações, os valores obtidos na etapa anterior (TAB 5.1), quando foi empregado apenas coagulante, em concentrações variando de 1,0 a 35,0 mg/L.

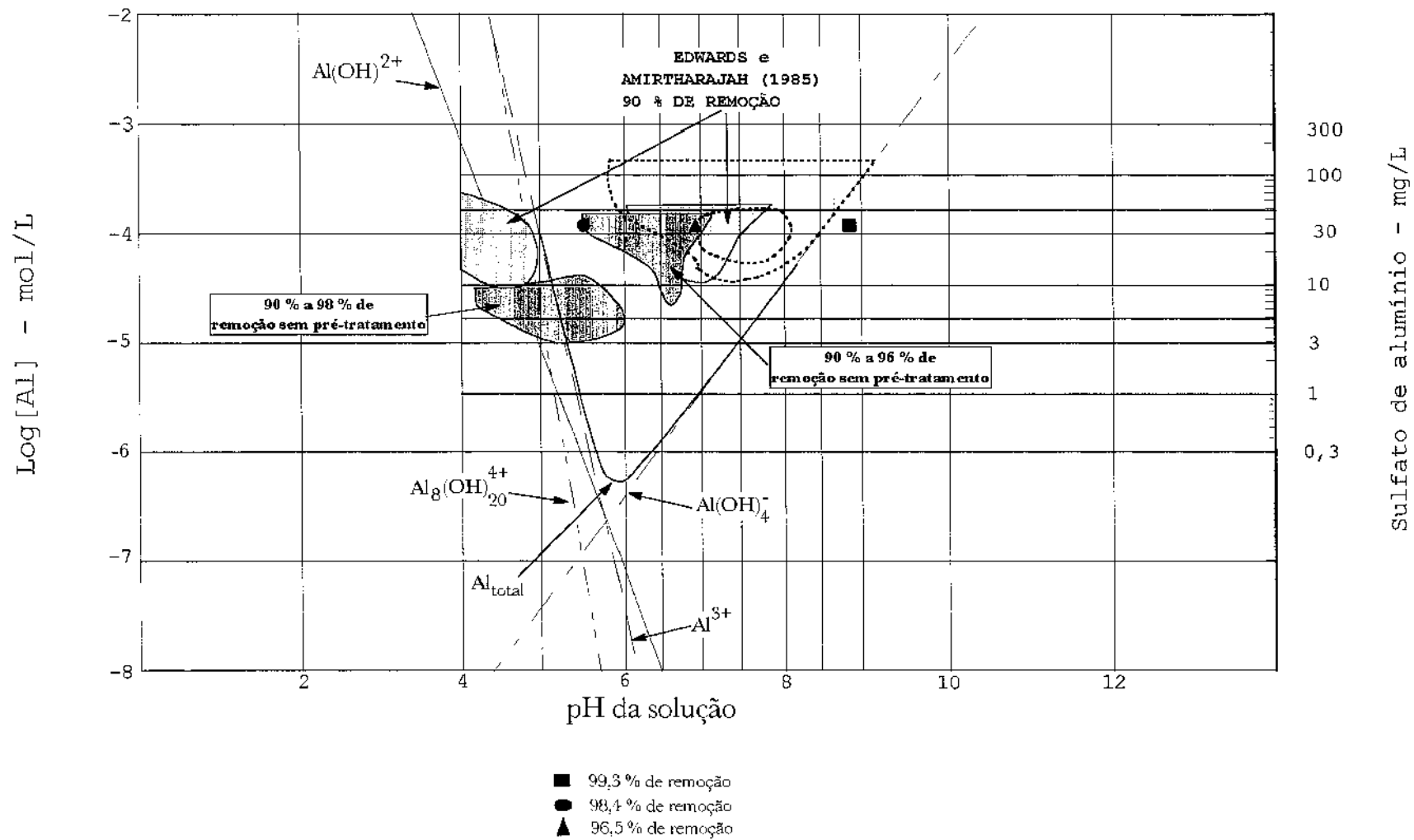


Figura 5.3 - Remoção de ácido húmico após pré-tratamento com CAP 30,0 mg/L

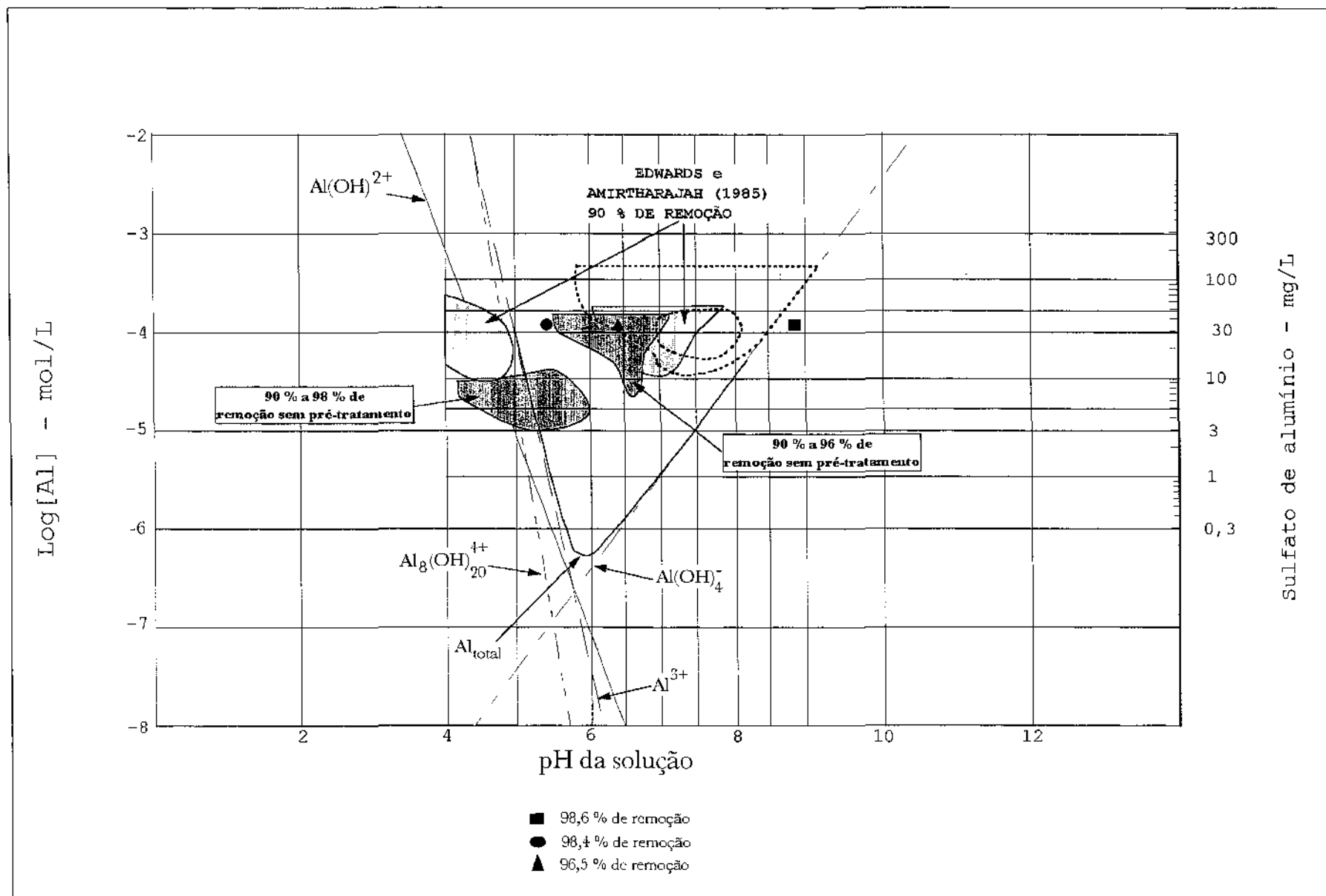


Figura 5.4 - Remoção de ácido húmico após pré-tratamento com CAP 25,0 mg/L

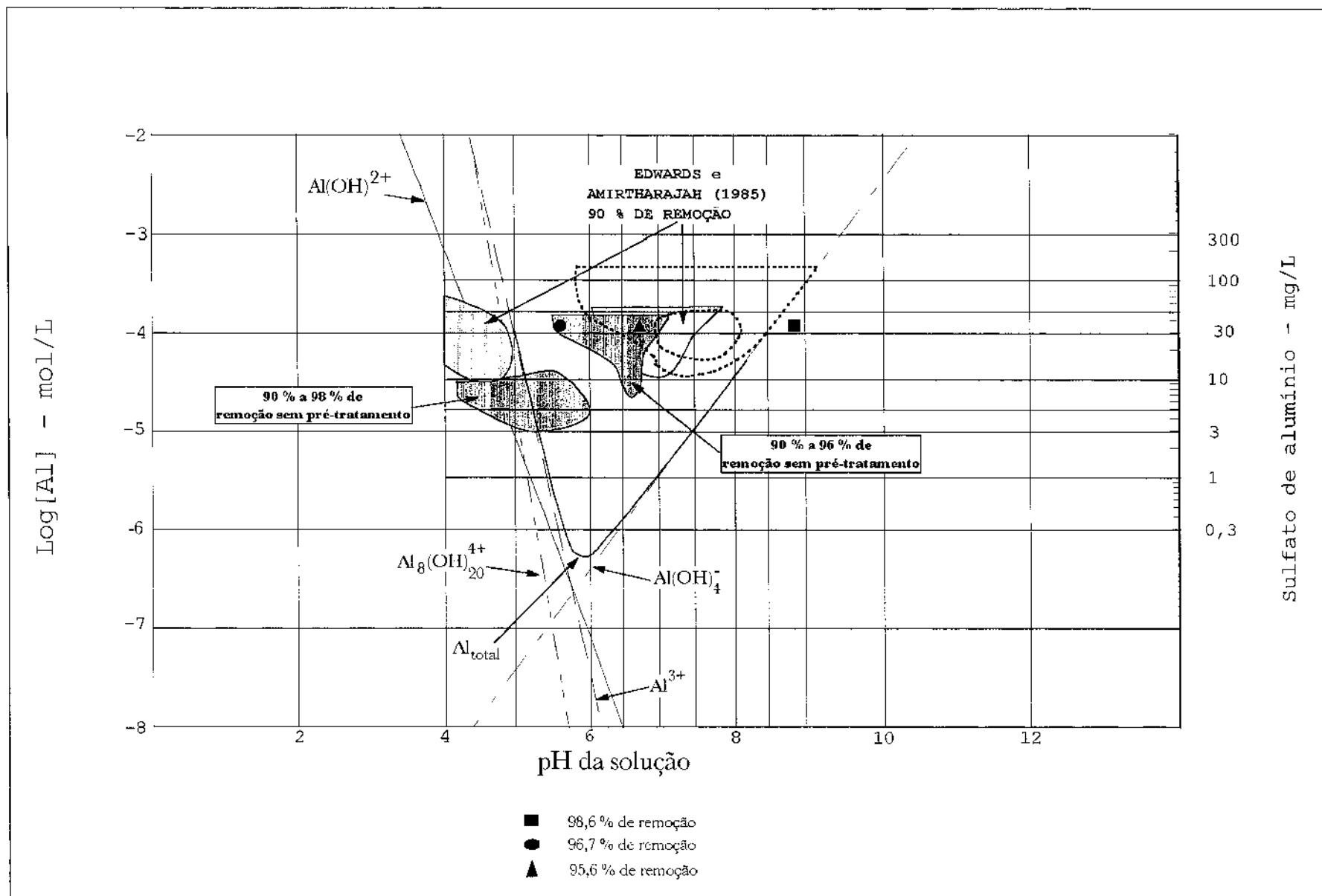


Figura 5.5 - Remoção de ácido húmico após pré-tratamento com CAP 20,0 mg/L

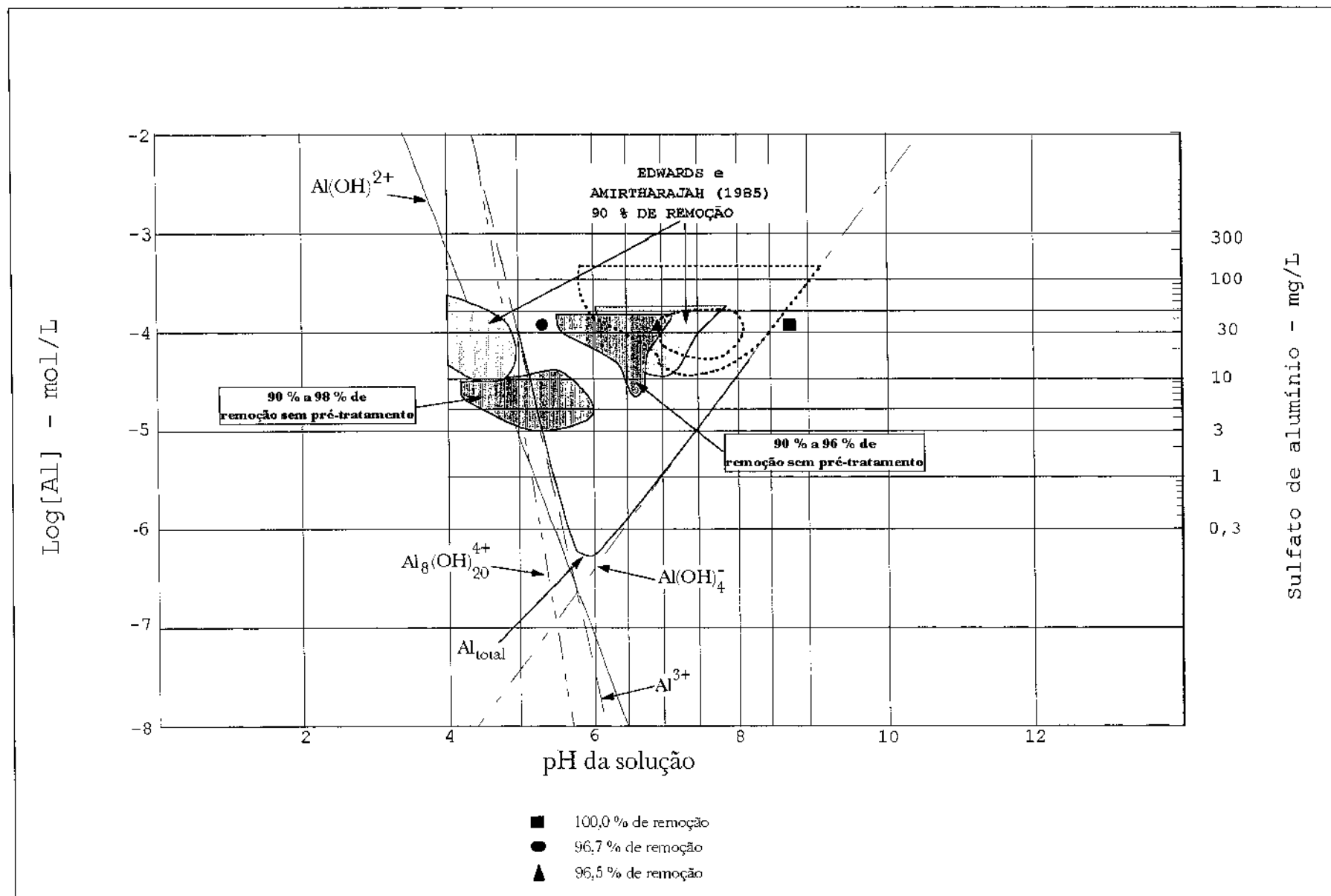


Figura 5.6 - Remoção de ácido húmico após pré-tratamento com CAP 15,0 mg/L

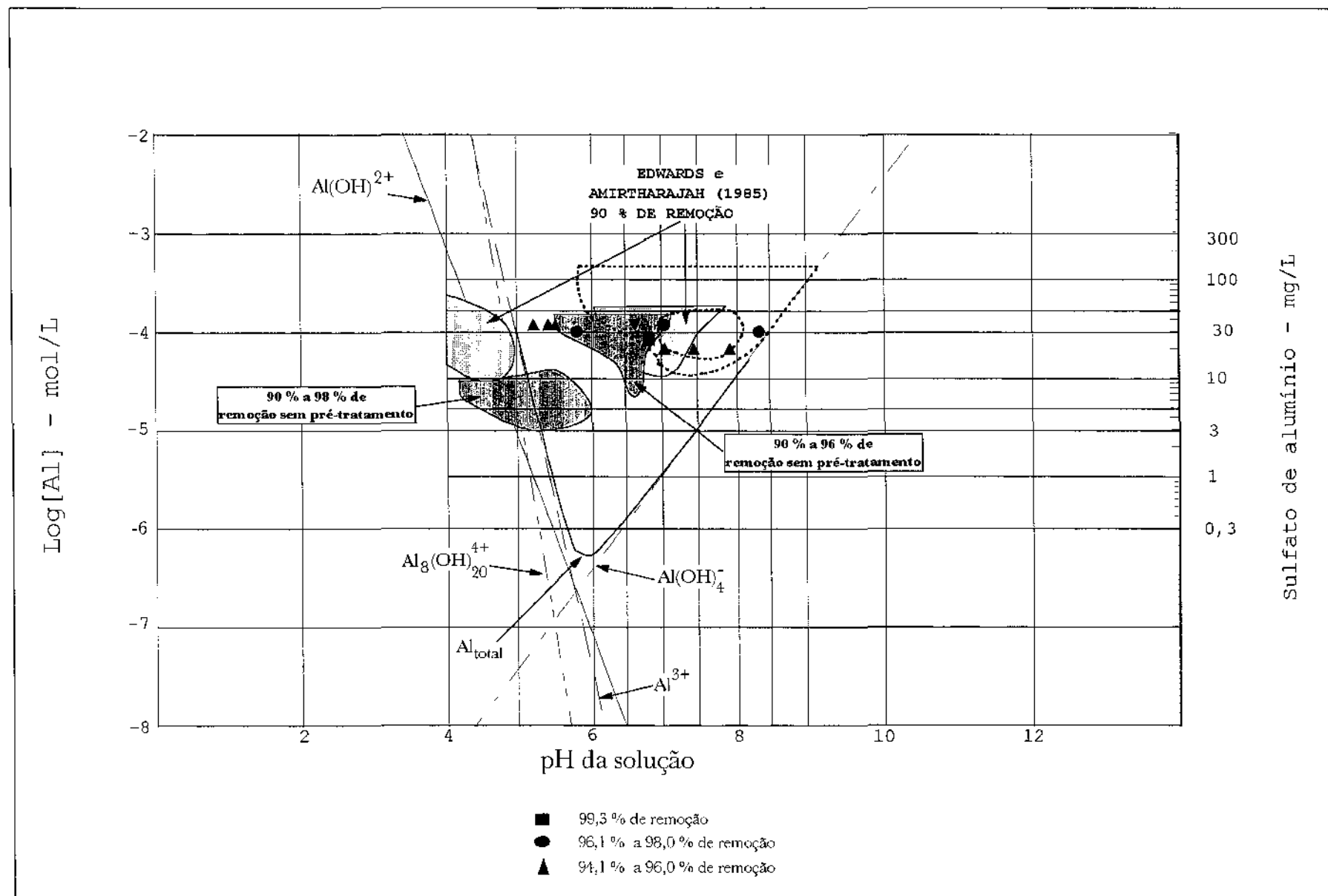


Figura 5.7 - Remoção de ácido húmico após pré-tratamento com CAP 10,0 mg/L

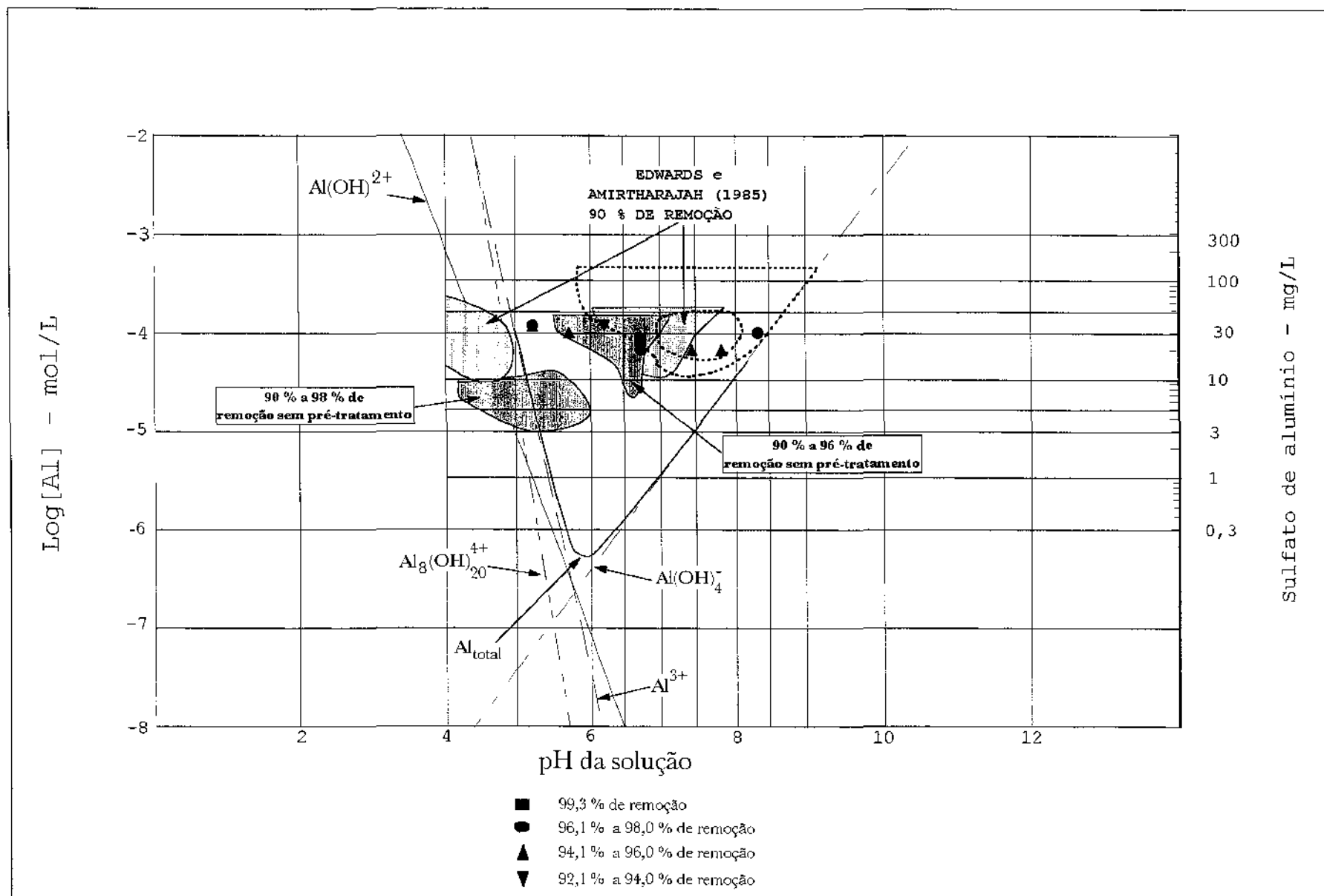


Figura 5.8 - Remoção de ácido húmico após pré-tratamento com CAP 9,0 mg/L

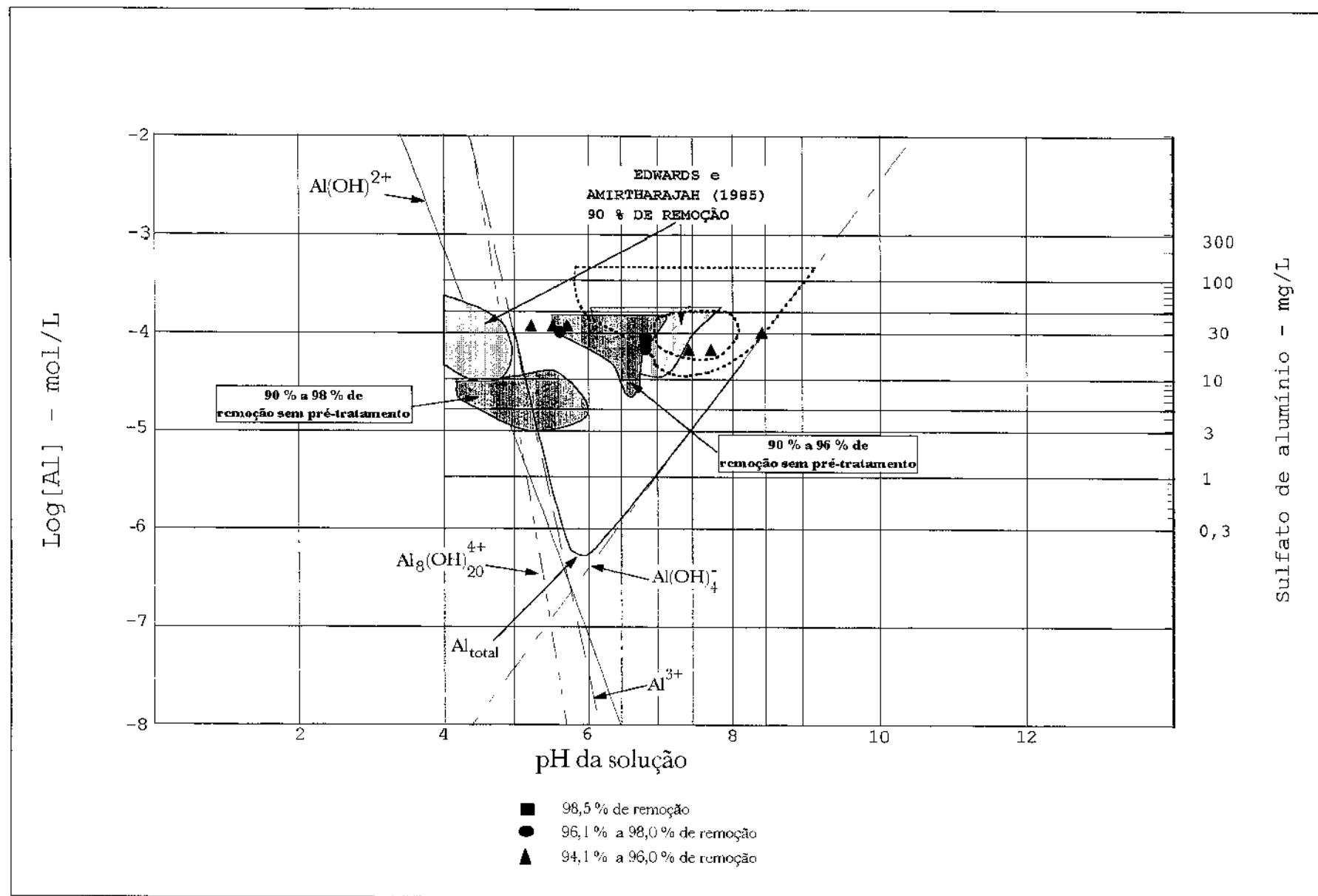


Figura 5.9 - Remoção de ácido húmico após pré-tratamento com CAP 8,0 mg/L.

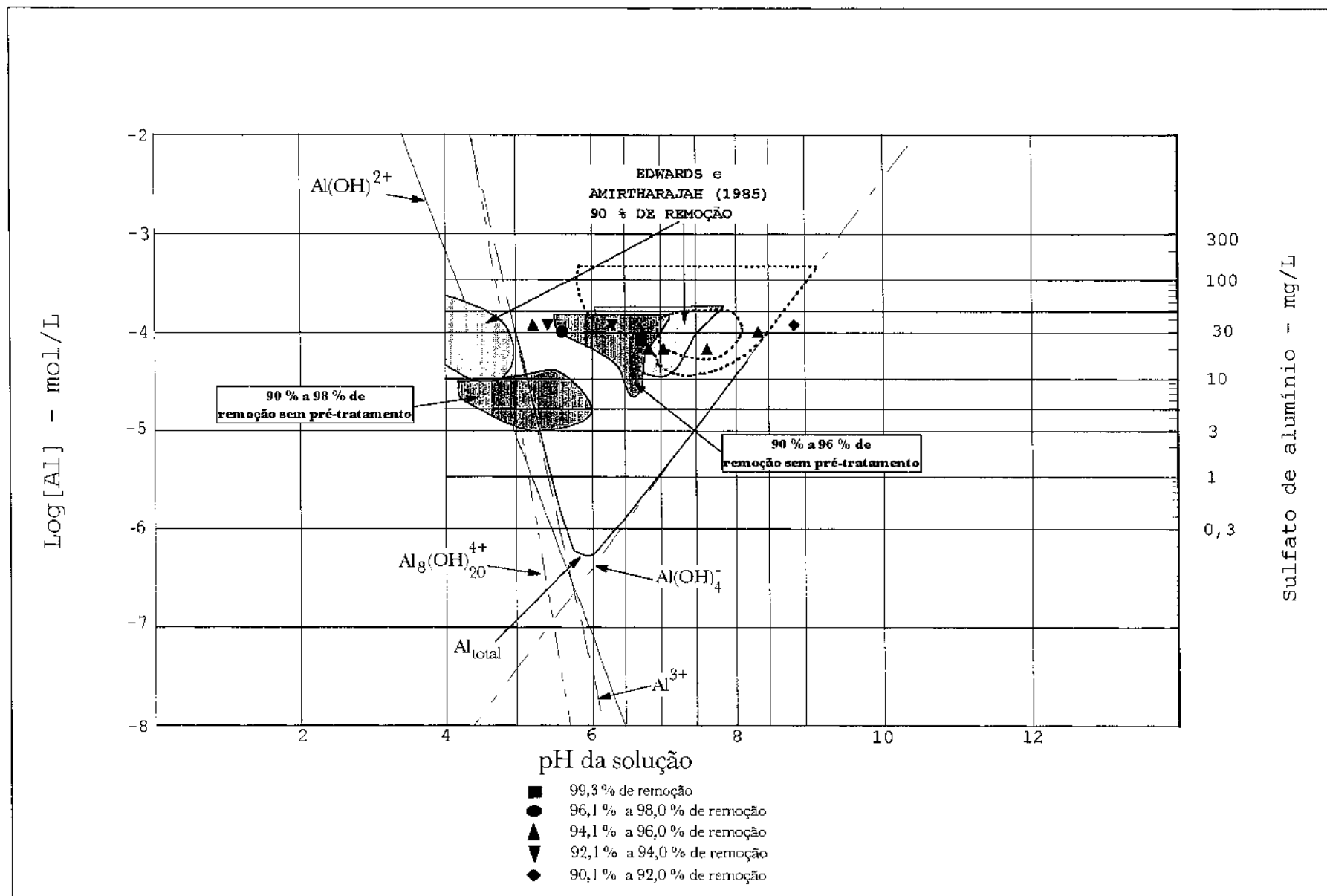


Figura 5.10 - Remoção de ácido húmico após pré-tratamento com CAP 7,0 mg/L

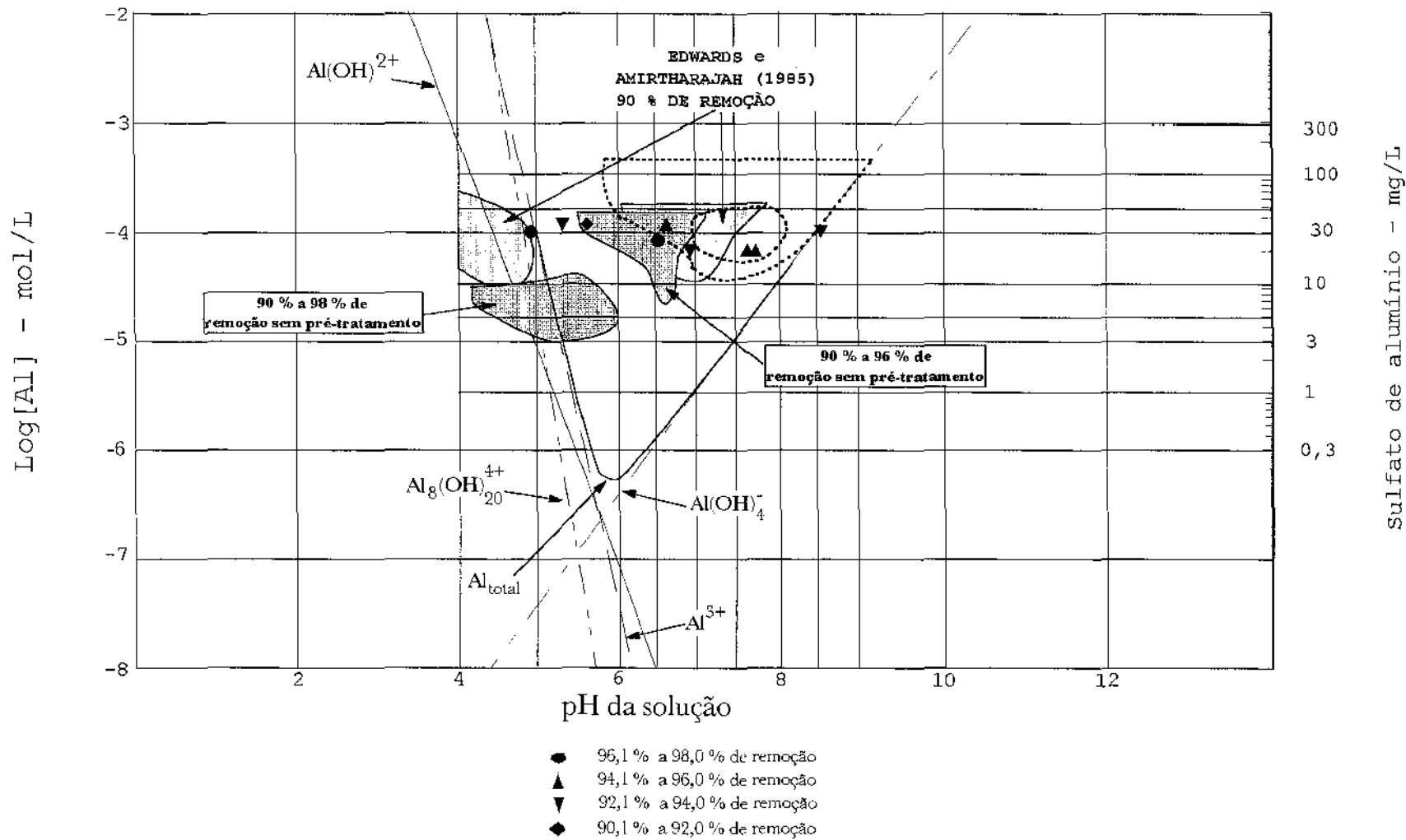


Figura 5.11 - Remoção de ácido húmico após pré-tratamento com CAP 6,0 mg/L

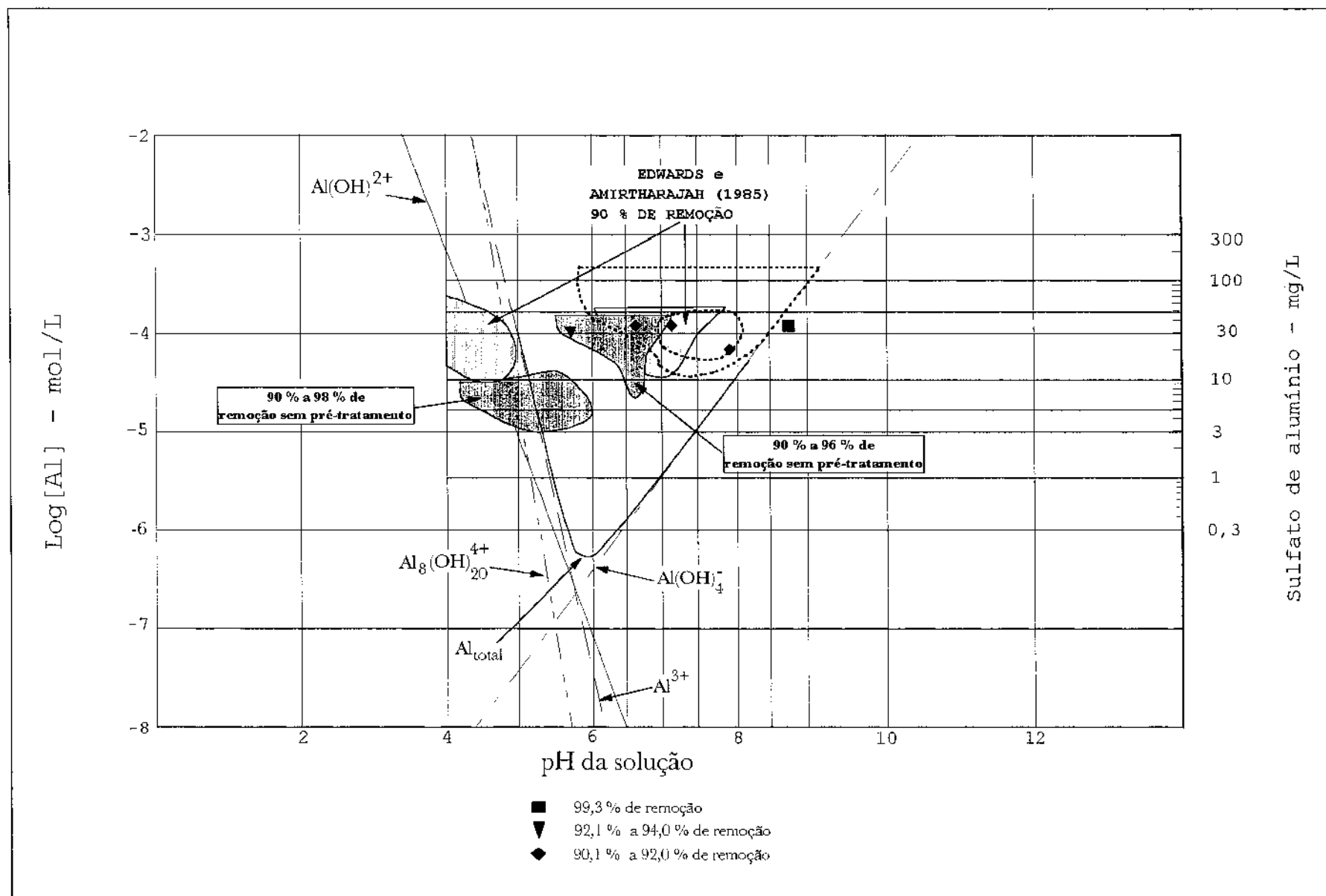


Figura 5.12 - Remoção de ácido húmico após pré-tratamento com CAP 5,0 mg/L

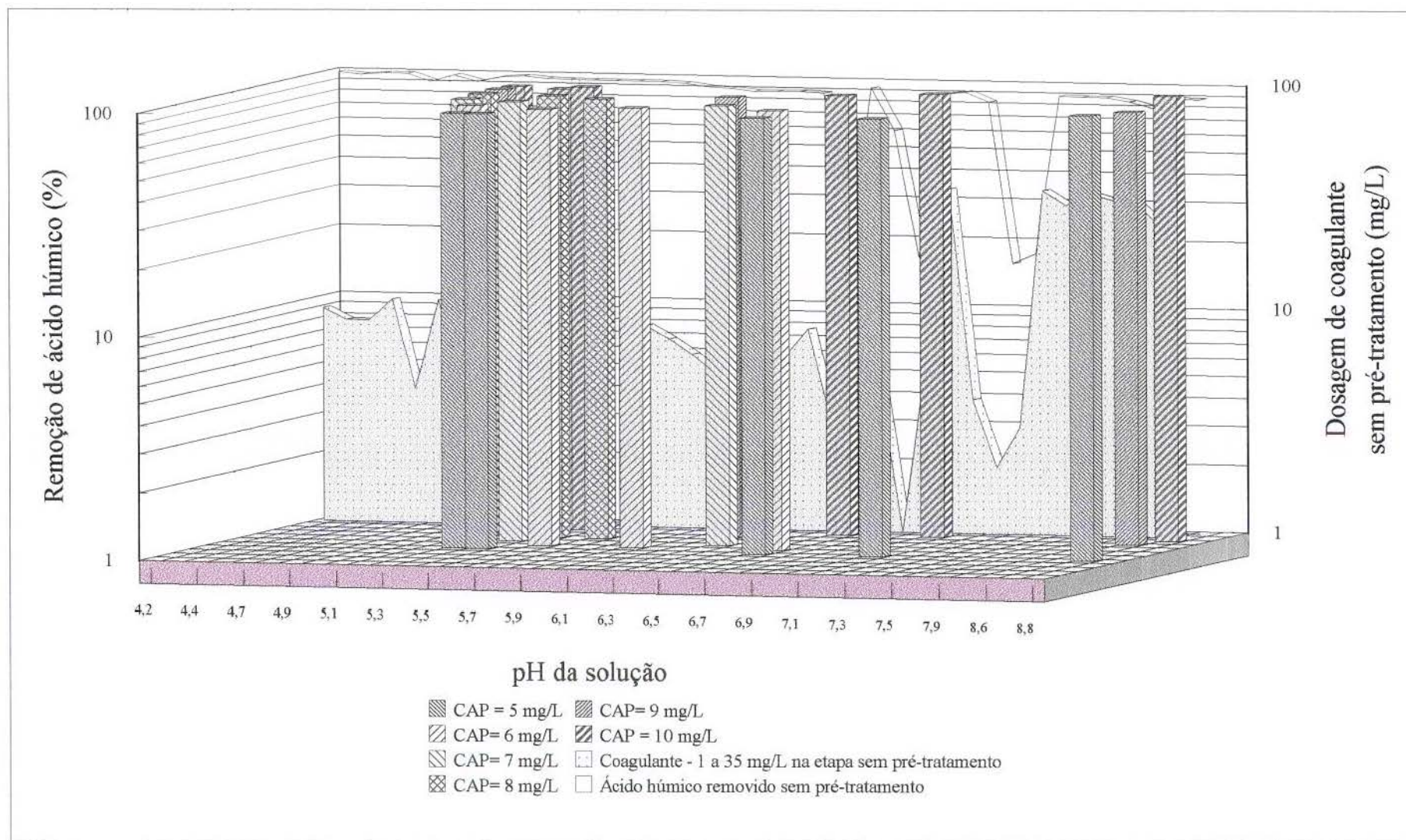


Figura 5.13 - Percentuais de remoção de ácido húmico pela coagulação com 35,0 mg/L de sulfato de alumínio, após pré-tratamento por carvão ativado em pó (tempo de detenção de 30 minutos)

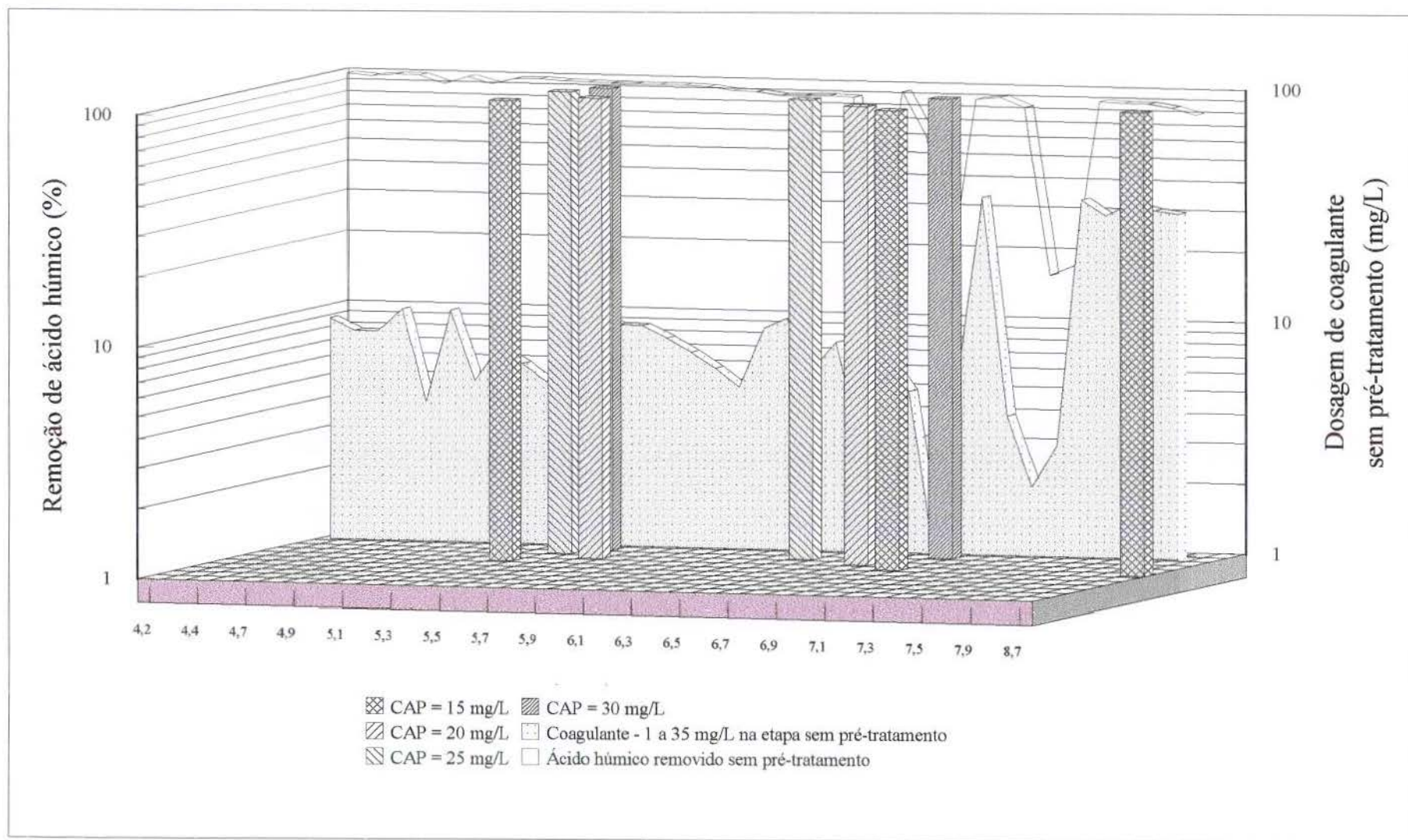


Figura 5.14 - Percentuais de remoção de ácido húmico pela coagulação com 35,0 mg/L de sulfato de alumínio, após pré-tratamento por carvão ativado em pó (tempo de detenção de 30 minutos)

Na TAB 5.3, montada com os dados das TAB 5.1 e 5.2, são comparados os residuais de ácido húmico encontrados, tanto nas amostras que receberam, como nas que não receberam pré-tratamento com carvão ativado em pó. Em valores de pH inferiores a 7,1 dosagens desse produto respectivamente iguais a 5,0 mg/L, 6,0 mg/L e 7,0 mg/L não trouxeram melhoria na eficiência de remoção da substância em estudo. Ainda através dos dados contidos nesta mesma tabela, pode ser observado que quando a coagulação ocorreu em valores de pH iguais a 5,7 e 6,6 as dosagens de carvão ativado em pó iguais a 5,0 mg/L e 8,0 mg/L respectivamente resultaram em desempenho inferior aos da 1ª etapa.

As concentrações de CAP variando entre 8,0 e 30,0 mg/L aplicadas dentro de valores de pH variável entre 5,2 e 5,7 pouco contribuíram para aumentar a eficiência do tratamento. Utilizando apenas o sulfato de alumínio como coagulante, o residual de ácido húmico obtido foi de 5 %, enquanto que com o auxílio do carvão ativado em pó, estes residuais variaram de 1,6 % a 6,6 % .

Os dados obtidos na região do mecanismo de coagulação por varredura, do diagrama de coagulação, compreendida pelos valores de pH superiores a 5,7 e coagulante, presentes na TAB 5.3, mostraram que a adsorção prévia com CAP acrescentou alguma remoção, quando comparado com os dados no mesmo mecanismo porém sem a adição do carvão ativado em pó. Como pode ser observado na ensaio número 17, amostra 3, da TAB 5.1, a remoção ótima, levada a efeito pelo hidróxido de alumínio precipitado, $\text{Al}(\text{OH})_3$, ocorreu quando foi empregado a dosagem de 35,0 mg/L de sulfato de alumínio, como coagulante, e o valor do pH de

coagulação igual a 7,0. O material húmico remanescente observado neste caso, foi de 9,2 %.

Quando foi adicionado 10,0 mg/L de carvão ativado em pó a uma amostra (ensaio 24, amostra 2 da TAB 5.2) que posteriormente foi coagulada nas mesmas condições, o residual de ácido húmico obtido, mostrado na TAB 5.3, foi de 3,5 %.

Tabela 5.3 - Residuais do ácido húmico nas amostras que não receberam e nas que receberam pré-tratamento com carvão ativado em pó (valores expressos em % da concentração inicial)

pH de coagulação	sem pré-tratamento		Pré-tratamento: CAP (mg/L)									
	coagul. (mg/L)	ácido húmico residual	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0
			Sulfato de alumínio = 35,0 mg/L									
5,2	5,0	4,2			5,7	4,1	3,3	4,1				
5,3	11,0	4,6	11,5	7,3					3,3			
5,4	10,0	5,0	11,5		7,4			5,7			1,6	
5,5	9,0	5,0				4,9		4,0				1,6
5,7	8,0	5,0				6,6						
6,0	5,0	9,9		6,6								
6,3	6,0	11,6			6,6							
6,4	8,0	12,5									3,5	
6,6	7,0	6,7	9,8									
6,7	5,0	39,7								4,4		
6,9	6,0	11,6							3,5			3,5
7,0	35,0	9,2						3,5				
7,1	4,0	17,4	8,8									
8,7	25,0	11,7	1,1					1,1	0,0	1,8	1,8	1,1

As amostras das TAB 5.1 e 5.2 cujos valores do pH de coagulação são iguais a 4,9, 5,7 e 5,8 forneceram os dados para a construção da TAB 5.4. Quando foi empregada dosagem de carvão ativado em pó igual a 9,0 mg/L, e a coagulação ocorreu em valor de pH igual a 5,7 não houve melhora na eficiência de remoção do ácido húmico, quando comparado com a amostra que não recebeu pré-tratamento. Deve ser notado que o valor do pH de coagulação foi o mesmo. A construção do diagrama da FIG 5.15 foi baseada nos dados das TAB 5.1 e 5.2 - ensaio número 27.

Com os dados dos ensaios de nº 29 a 31 da TAB 5.2 foi construída a TAB 5.5. Com os dados da TAB 5.1 e da TAB 5.2 foi obtido o diagrama da FIG 5.16. Deve ser notado que foi utilizado 20,0 mg/L de coagulante, após pré-tratamento da água bruta com carvão ativado em pó. Na TAB 5.5 pode ser verificado que os remanescentes de ácido húmico relativos aos ensaios com dosagens de sulfato de alumínio iguais a 1,0 mg/L, 5,0 mg/L e 6,0 mg/L não devem ser comparados aos demais, por serem estas concentrações muito baixas para que a coagulação ocorra no mecanismo de varredura. Este resultado já havia sido detectado por EDWARDS e AMIRTHARAJAH (1985).

Tabela 5.4 -Residuais do ácido húmico nas amostras que não receberam e nas que receberam pré-tratamento com carvão ativado em pó (valores expressos em % da concentração inicial)

pH de coagulação	Sem pré-tratamento		Pré-tratamento: CAP (mg/L)			
	Sulfato de alumínio (mg/L)	residual	5,0	6,0	9,0	10,0
			Sulfato de alumínio = 30,0 mg/L			
4,9	5,0	8,1		3,0		
5,7	8,0	5,0	3,0		4,4	
5,8	7,0	5,8				2,2

Tendo em vista as diferentes concentrações de coagulante, utilizadas na 1ª etapa sem utilização do CAP e na 2ª etapa usando CAP, os valores residuais obtidos e mostrados nas TAB 5.4 e TAB 5.5 não devem ser comparados, a menos que seja levado em consideração os custos adicionais decorrentes do emprego do CAP. A aquisição desse produto é uma componente mais importante do que as despesas operacionais e de manutenção dos equipamentos de dosagem, conforme explica NAJM et al (1991).

Tabela 5.5 -Residuais do ácido húmico nas amostra que receberam e nas que não receberam pré-tratamento com carvão ativado em pó (valores expressos em % da concentração inicial).

pH de coagulação	Sem pré-tratamento		Pré-tratamento: CAP (mg/L.)					
	Sulfato de alumínio (mg/L)	residual	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
			Sulfato de alumínio = 20,0 mg/L					
6,7	5,0	39,7					3,3	
6,8	1,0	83,5	21,7		5,8	3,3		
6,9	6,0	11,6		6,7				
7,0	35,0	9,2						4,2
7,4	35,0	11,0				4,2	4,2	4,2
7,5	30,0	11,8			5,8			
7,7	34,0	11,8		5,8		5,8		
7,9	32,0	15,1	8,3					5,8

Na TAB 5.6 estão tabulados os valores obtidos nos ensaios de coagulação-floculação, realizados após o pré-tratamento por adsorção ao CAP em tempo de contato variável. Os parâmetros são quase todos os mesmos que constam da TAB 5.2, acrescido dos intervalos de tempo, que nesta fase foram de 30, 35, 40, 45, 50, 55 e 60 minutos para diferentes amostras, de cada ensaio.

Tabela 5.6 - Valores obtidos nos ensaios de coagulação com sulfato de alumínio na 2ª etapa

ensaio	amostra	coagulante (mg/L)	CAP (mg/L)	tempo de detenção (min)	pH final	turbidez (UT)	absorbância UV (254 nm)		remoção de ácido húmico (%)
							inicial	final	
32	1	20,0	8,0	35,0	7,2	4,51	0,136	0,010	92,6
	2	20,0	8,0	40,0	6,6	4,12		0,009	93,4
	3	20,0	8,0	45,0	6,6	4,09		0,007	94,9
	4	20,0	8,0	50,0	5,3	3,96		0,008	94,1
	5	20,0	8,0	55,0	6,4	4,65		0,007	94,9
	6	20,0	8,0	60,0	7,0	4,40		0,007	94,9
33	1	25,0	8,0	35,0	7,0	4,32	0,136	0,007	94,9
	2	25,0	8,0	40,0	7,0	3,68		0,006	95,6
	3	25,0	8,0	45,0	6,8	4,14		0,006	95,6
	4	25,0	8,0	50,0	6,8	3,71		0,006	95,6
	5	25,0	8,0	55,0	6,7	3,40		0,006	95,6
	6	25,0	8,0	60,0	6,8	4,08		0,005	96,3
34	1	25,0	10,0	30,0	7,1	4,61	0,123	0,006	95,1
	2	25,0	10,0	35,0	7,1	4,36		0,006	95,1
	3	25,0	10,0	40,0	6,9	4,66		0,006	95,1
	4	25,0	10,0	45,0	6,9	4,55		0,006	95,1
	5	25,0	10,0	50,0	6,9	4,91		0,005	95,9
	6	25,0	10,0	55,0	6,9	4,38		0,005	95,9
35	1	25,0	15,0	30,0	6,9	4,78	0,123	0,006	95,1
	2	25,0	15,0	35,0	6,9	6,11		0,007	94,3
	3	25,0	15,0	40,0	6,8	5,01		0,006	95,1
	4	25,0	15,0	45,0	6,7	5,04		0,005	95,9
	5	25,0	15,0	50,0	6,7	5,39		0,005	95,9
	6	25,0	15,0	55,0	6,8	4,85		0,006	95,1

O diagrama da FIG 5.17, baseado nos dados da TAB 5.6 - ensaio número 34, mostra a variação ocorrida, no percentual de ácido húmico adsorvido ao carvão ativado, em função do tempo de detenção, e o da FIG 5.18, também construído a partir da TAB 5.6, mesmo ensaio, o soluto remanescente.

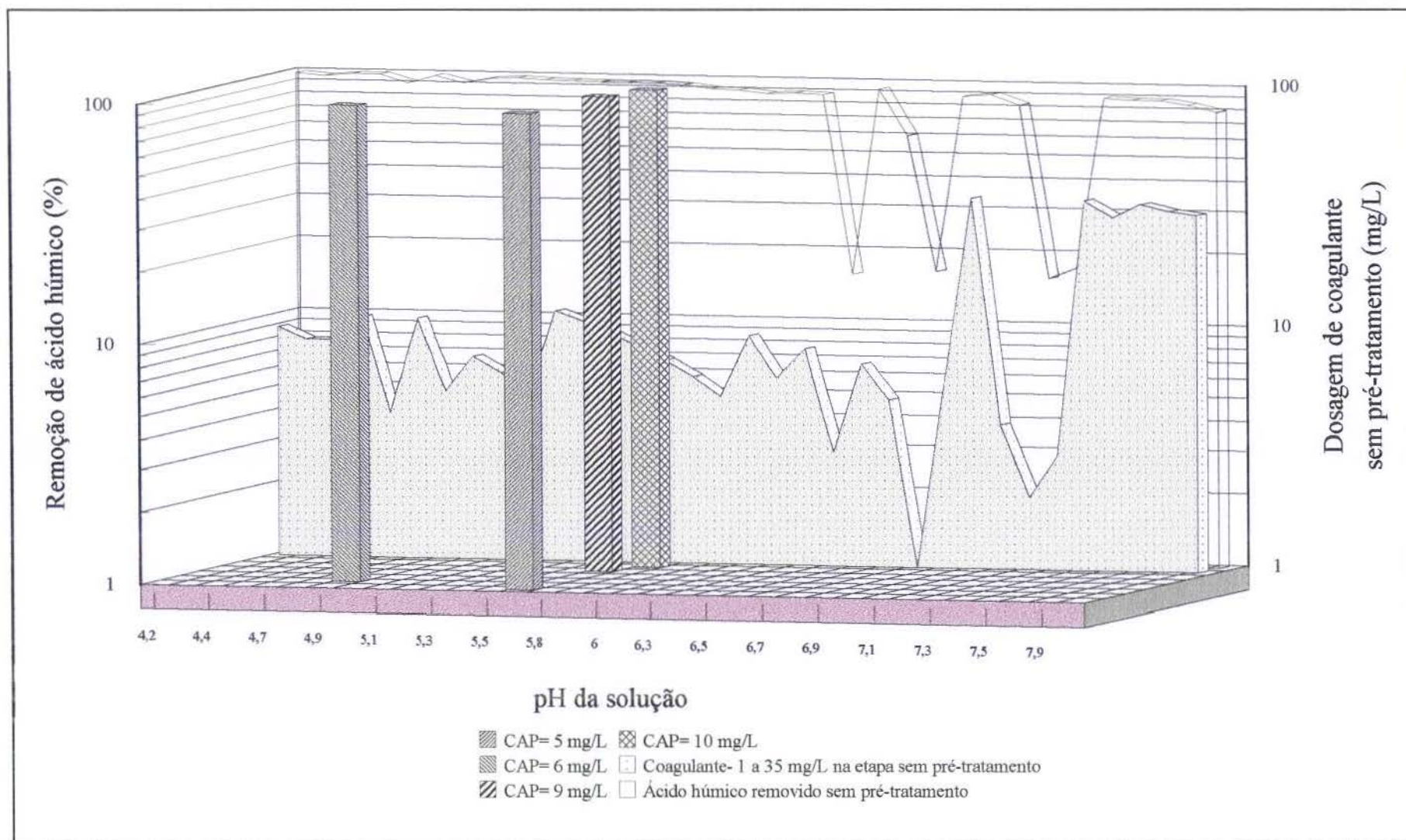


Figura 5.15 - Percentuais de remoção de ácido húmico pela coagulação com 30,0 mg/L de sulfato de alumínio, após pré-tratamento por carvão ativado em pó (tempo de detenção de 30 minutos)

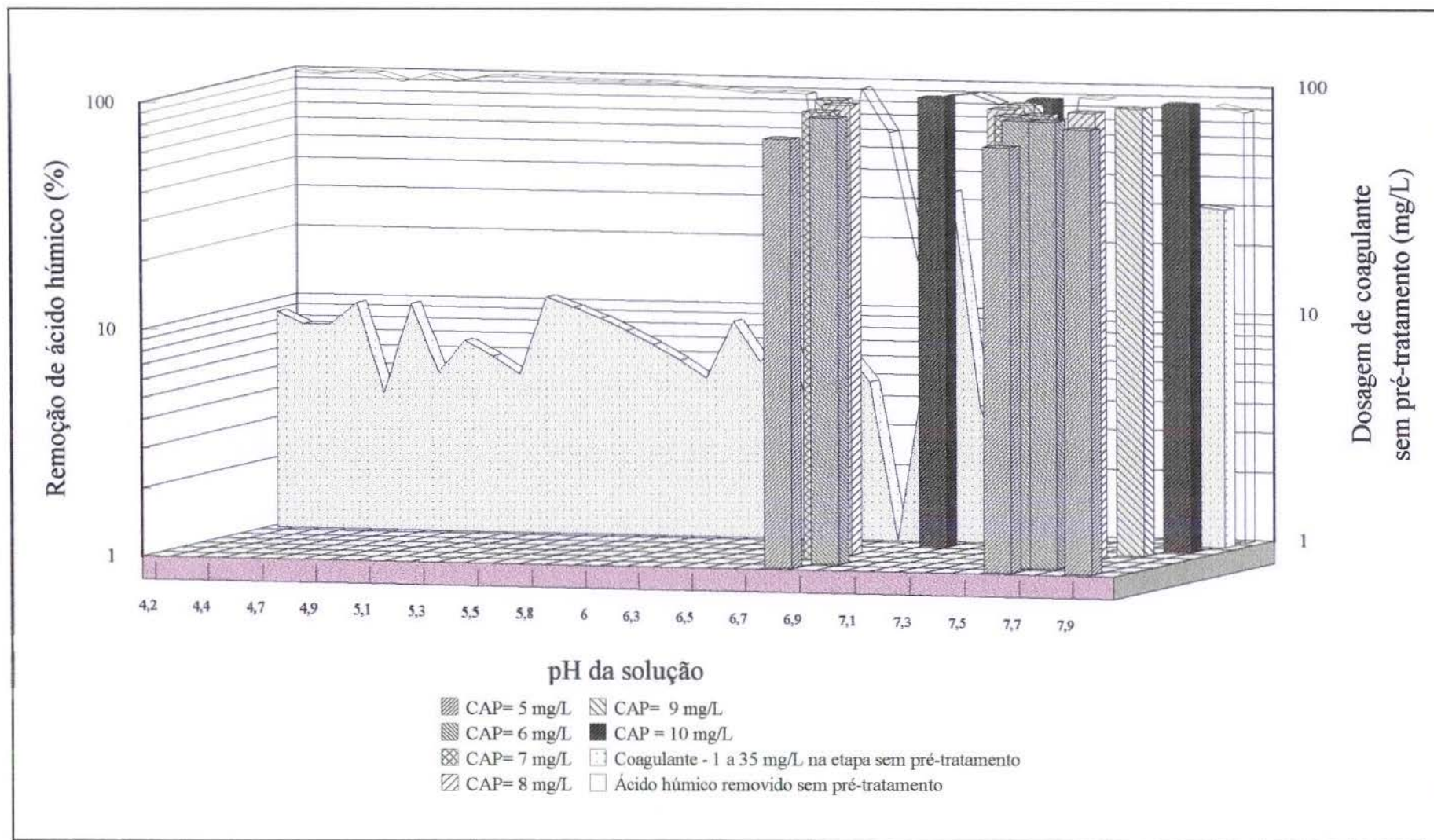


Figura 5.16 - Percentuais de remoção de ácido húmico pela coagulação com 20,0 mg/L de sulfato de alumínio, após pré-tratamento por carvão ativado em pó (tempo de detenção de 30 minutos)

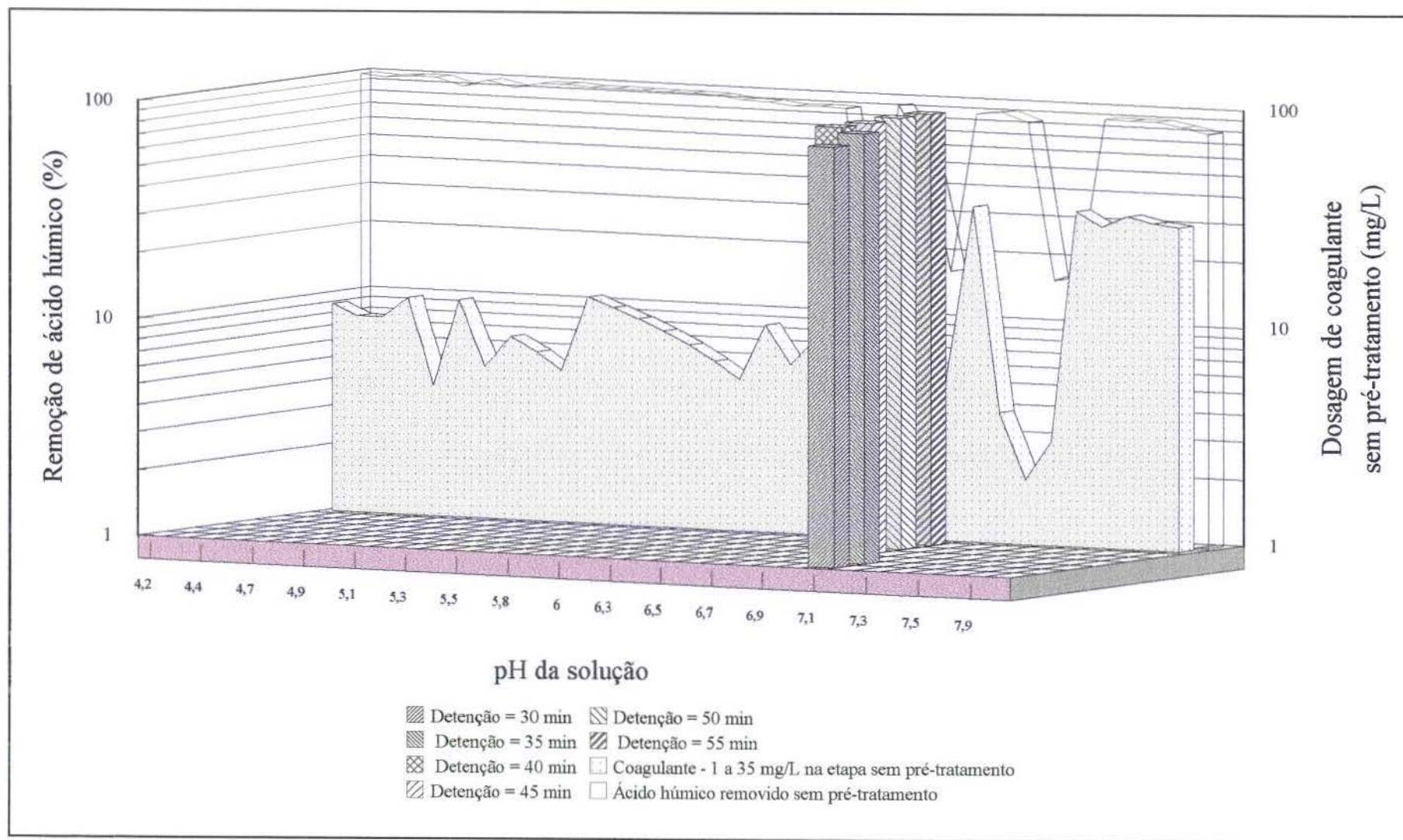


Figura 5.17 - Percentuais de remoção de ácido húmico pela coagulação com 25,0 mg/L de sulfato de alumínio, após pré-tratamento por carvão ativado em pó (CAP = 10,0 mg/L; tempo de detenção variável)

O modelo de difusão superficial assume que o equilíbrio entre o adsorbato e as partículas de carvão, é quase instantâneo no filme líquido que as envolve. A migração do material adsorvido, da superfície das partículas para os poros, é mais lenta. (ADAHAM et al, 1991). Isto pode ser a explicação para a pequena variação observada no intervalo de tempo estudado.

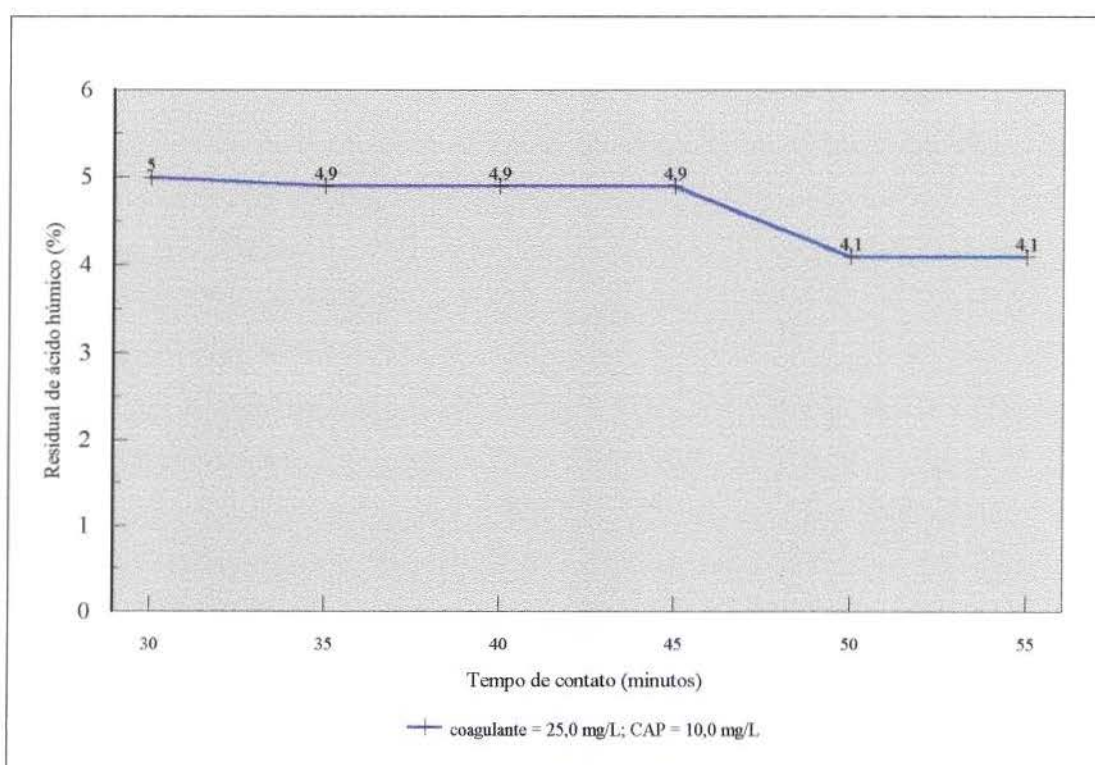


Figura 5.18 - Residual de ácido húmico após pré-tratamento com CAP em função da variação do tempo de contato, pH de coagulação igual a 7,1.

Com algumas variações, as dosagens de CAP seguem o comportamento relatado por NAJM el al (1991), ou seja, a adsorção é mais pobre em valores de pH mais elevados, devido à ionização dos ácidos fracos, produzindo assim mais compostos hidrofílicos. Isto pode ser observado nos diagramas construídos com os dados da TAB 5.2, ensaios números 19 a 24 (FIG 5.19a), ensaios números 20 a 22 e 25 (FIG 5.19b - FIG 5.19c - FIG 5.19d - FIG 5.19e), ensaios números 20 a 25 (FIG 5.19f).

A TAB 5.7 apresenta dados, que mostram o comportamento da taxa de adsorção do ácido húmico quando empregado o CAP, em função da variação do valor do pH de coagulação, quando foi empregada a concentração de sulfato de alumínio igual a 30,0 mg/L. Pode ser observado da mesma forma que os gráficos presentes na FIG 5.19, apresentam uma maior remoção com a diminuição do valor do pH.

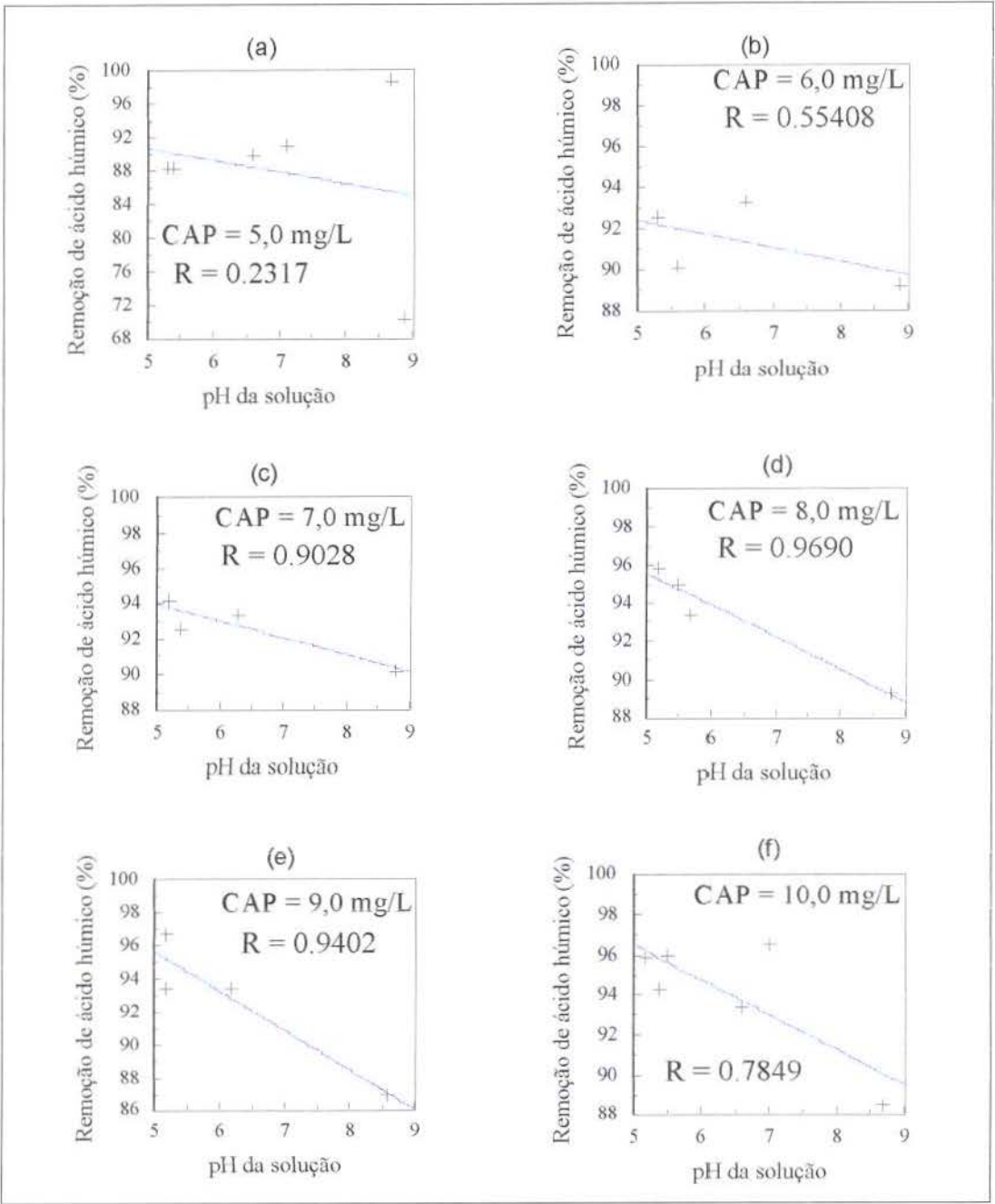


Figura 5.19 - Influência do pH sobre a cinética de adsorção do ácido húmico, coagulação (Sulfato de alumínio= 35,0 mg/L ; tempo de detenção = 30 minutos).

Tabela 5.7 - Variação da taxa de adsorção do ácido húmico ao CAP, em função do pH de coagulação para dosagem de Sulfato de alumínio= 30,0 mg/L e tempo de detenção = 30 minutos

CAP (mg/L)	pH						
	4,9	5,6	5,7	5,8	8,3	8,4	8,5
5,0	-	-	92,7	-	77,7	-	-
6,0	97,0	-	-	-	-	-	93,4
7,0	-	97,0	-	-	95,0	-	-
8,0	-	97,0	-	-	-	95,0	-
9,0	-	-	95,6	-	96,7	-	-
10,0	-	-	-	97,8	96,7	-	-

5.3 - Pré-tratamento com permanganato de potássio seguido de adsorção ao carvão ativado em pó- ensaios da 3ª etapa

A TAB 5.8 apresenta os resultados das remoções de ácido húmico, conseguidos quanto foi empregado no pré-tratamento, a oxidação com KMnO₄. A dispersão do oxidante foi processada durante intervalo de tempo de 1 minuto, sob gradiente de velocidade (G) = 300 s⁻¹, seguida de adsorção ao CAP, por um período de 30 minutos e gradientes de velocidade iguais aos usados na 2ª etapa.

Os parâmetros físicos da coagulação-floculação foram G= 100 s⁻¹ para a mistura rápida, durante 1 minuto, G= 80 s⁻¹, 50 s⁻¹ e 20 s⁻¹ durante 10 minutos, totalizando 30 minutos para a floculação.

Tabela 5.8- Valores obtidos nos ensaios de coagulação com sulfato de alumínio na 3ª etapa

ensaio	amostra	coagulante (mg/L)	CAP (mg/L)	KMnO ₄ (mg/L)	Manganês residual* (mg/L)	pH final	turbidez (UT)	absorbância UV (254 nm)		remoção de ácido húmico(%)
								inicial	final	
36	1	20,0	7,0	1,0	0,04	7,8	5,28	0,109	0,002	98,2
	2	20,0	7,0	1,2	0,07	7,8	4,53		0,001	99,1
	3	20,0	7,0	1,4	0,08	7,9	4,67		0,000	100,0
	4	20,0	7,0	1,6	0,10	7,8	4,44		0,003	97,2
	5	20,0	7,0	1,8	0,14	7,6	4,36		0,002	98,2
	6	20,0	7,0	2,0	0,11	7,8	4,51		0,001	99,1
37	1	20,0	7,0	2,2	0,20	7,3	4,32	0,112	0,000	100,0
	2	20,0	7,0	2,4	0,27	7,3	4,41		0,000	100,0
	3	20,0	7,0	2,5	0,25	7,3	4,39		0,000	100,0
	4	20,0	7,0	2,6	0,25	7,3	3,94		0,001	99,1
	5	20,0	7,0	2,8	0,26	7,3	3,64		0,004	96,4
	6	20,0	7,0	3,0	0,27	7,4	3,84		0,004	96,4
38	1	20,0	10,0	1,0	0,03	7,4	4,70	0,123	0,000	100,0
	2	20,0	15,0	1,0	0,02	7,3	6,60		0,000	100,0
	3	20,0	20,0	1,0	0,01	7,5	8,00		0,000	100,0

* - verificação efetuada através de absorbância de radiação infravermelha em comprimento de onda de 525 nm.

A TAB 5.9 mostra os resultados obtidos, após sedimentação, no ensaio de coagulação no mecanismo de varredura, para a mesma água bruta utilizada nos ensaios anteriores. A turbidez inicial foi consequência da adição da cal utilizada para ajuste do valor do pH. As amostras 1 e 2 receberam 20,0 mg/L de sulfato de alumínio, enquanto os valores de gradiente de velocidade e tempo de agitação foram os mesmos para ambas, ou seja, $G = 100 \text{ s}^{-1}$ e $T = 1,0$ minuto, para a mistura rápida.

A floculação foi processada de forma diferenciada para cada uma. Assim é que a amostra número 1 foi floculada com valores de $G = 80 \text{ s}^{-1}$ nos 10 minutos iniciais, $G = 50 \text{ s}^{-1}$ nos 10 minutos intermediários e $G = 20 \text{ s}^{-1}$ e nos 10 minutos finais. Para a de número 2, a agitação foi mantida durante 5 minutos sob gradiente de velocidade igual a 20 s^{-1} .

Tabela 5.9 - Turbidez residual em função do tempo de sedimentação, após coagulação com sulfato de alumínio - Turbidez inicial = 8,2 uT.

Parâmetro	Amostra 1	Amostra 2
pH final	8,3	8,3
Absorbância UV (254 nm) inicial = 0,123	0,008	0,008
remoção de ácido húmico (%)	93,5	93,5
Tempo de sedimentação (minutos)	Turbidez residual (uT)	
1	2,30	2,98
2	2,49	2,79
3	1,83	2,66
4	2,25	2,57
5	2,22	2,63
10	1,82	2,40
15	1,46	2,57
30	0,97	1,76
45	0,70	1,37
60	0,60	0,98

Ao diagrama de coagulação do sulfato de alumínio da FIG 5.20, contendo os domínios de remoção de ácido húmico superiores a 90 %, da 1ª etapa, foram adicionados os resultados dos ensaios nº 36 - amostra 1 e os do ensaio nº 38.

Os diagramas das FIG 5.21, obtidos com dados do ensaios nº 36 da TAB 5.8 mostra a variação na remoção de ácido húmico (em %) em função da variação do pH, quando a água bruta utilizada sofreu um pré-tratamento com CAP. A FIG 5.22

apresenta nos diagramas 5.22a e 5.22b, obtidos a partir dos dados dos ensaios 37 e 38, respectivamente, presentes na TAB 5.8, a variação de remoção de ácido húmico em função da dosagem de permanganato de potássio. Nestes diagramas é possível ser detectado a variação do manganês residual presente nas amostras.

O sinergismo entre o permanganato de potássio e o carvão ativado em pó, na dosagem inicialmente experimentada, mostrou-se bastante eficaz para as concentrações de oxidante variáveis entre 1,4 mg/L e 2,5 mg/L. Entretanto, os teores de residual de manganês presente na solução ficaram acima do desejável.

Ao ser aumentada a dosagem do CAP para 10,0 mg/L, 15,0 mg/L e 20,0 mg/L, e mantida fixa a do oxidante em 1,0 mg/L, a combinação desses produtos não só removeu totalmente o material húmico, como também reduziu o remanescente de manganês a valores de concentrações bem abaixo dos aceitáveis, conforme pode ser visto na FIG 5.22b.

Para as dosagens de permanganato de potássio variando entre 1,0 e 2,0 mg/L, o valor do pH de coagulação resultou em 7,8 enquanto que para as maiores que 2,0 mg/L em 7,3. Isto ocorreu porque o oxidante em excesso, deve degenerar a superfície das partículas de carvão ativado, diminuindo assim sua capacidade adsorviva, conforme resultados semelhantes obtidos por NAJM et al, 1991. Provalmente tenha sido este o motivo pelo qual as concentrações variáveis entre 2,6 a 3,0 mg/L em pH igual a 7,3 tenham apresentado uma diminuição na eficiência do processo, conforme pode ser observado na FIG 5.22a.

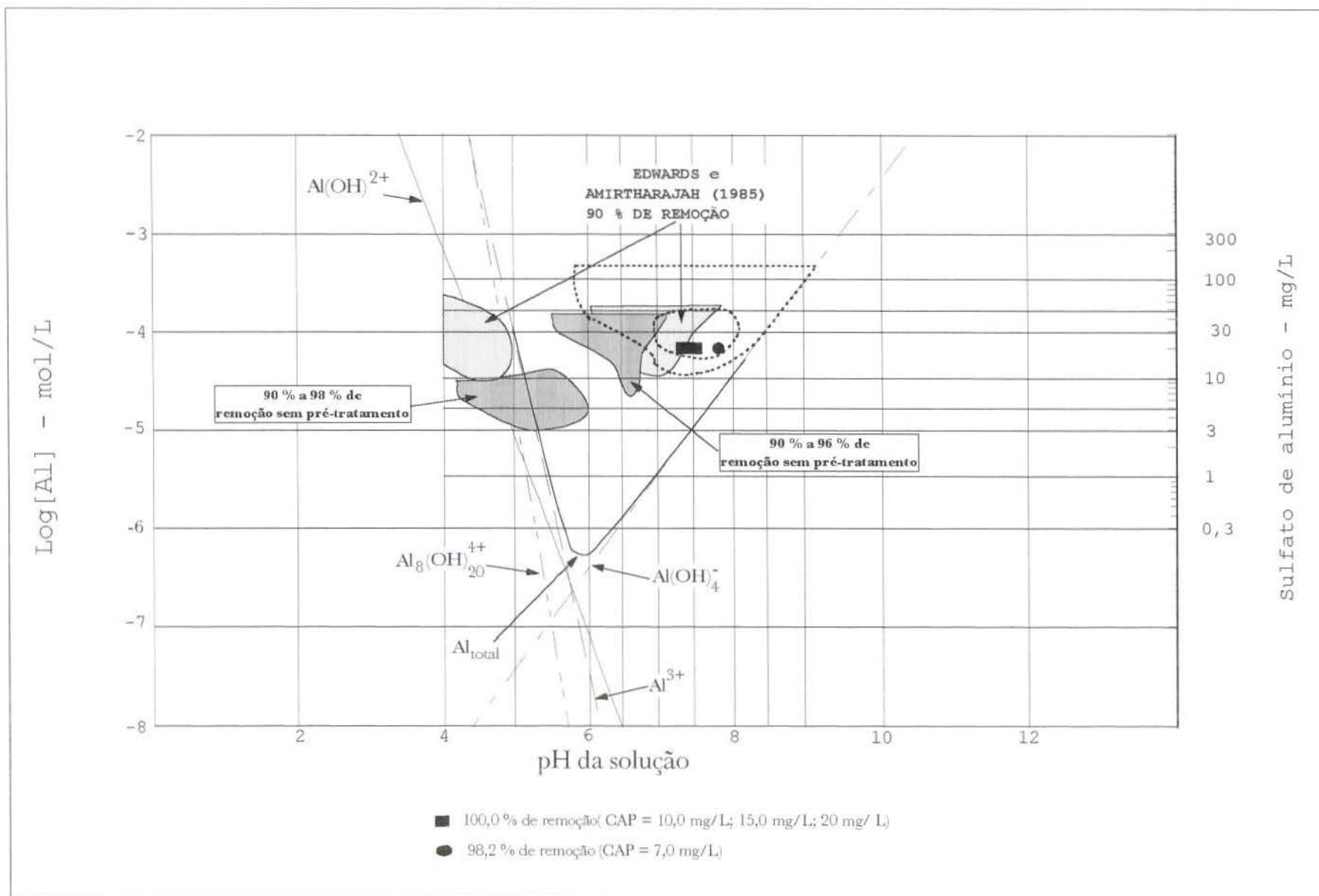


Figura 5.20 - Remoção de ácido húmico após pré-tratamento com 1,0 mg/L de permanganato de potássio e CAP

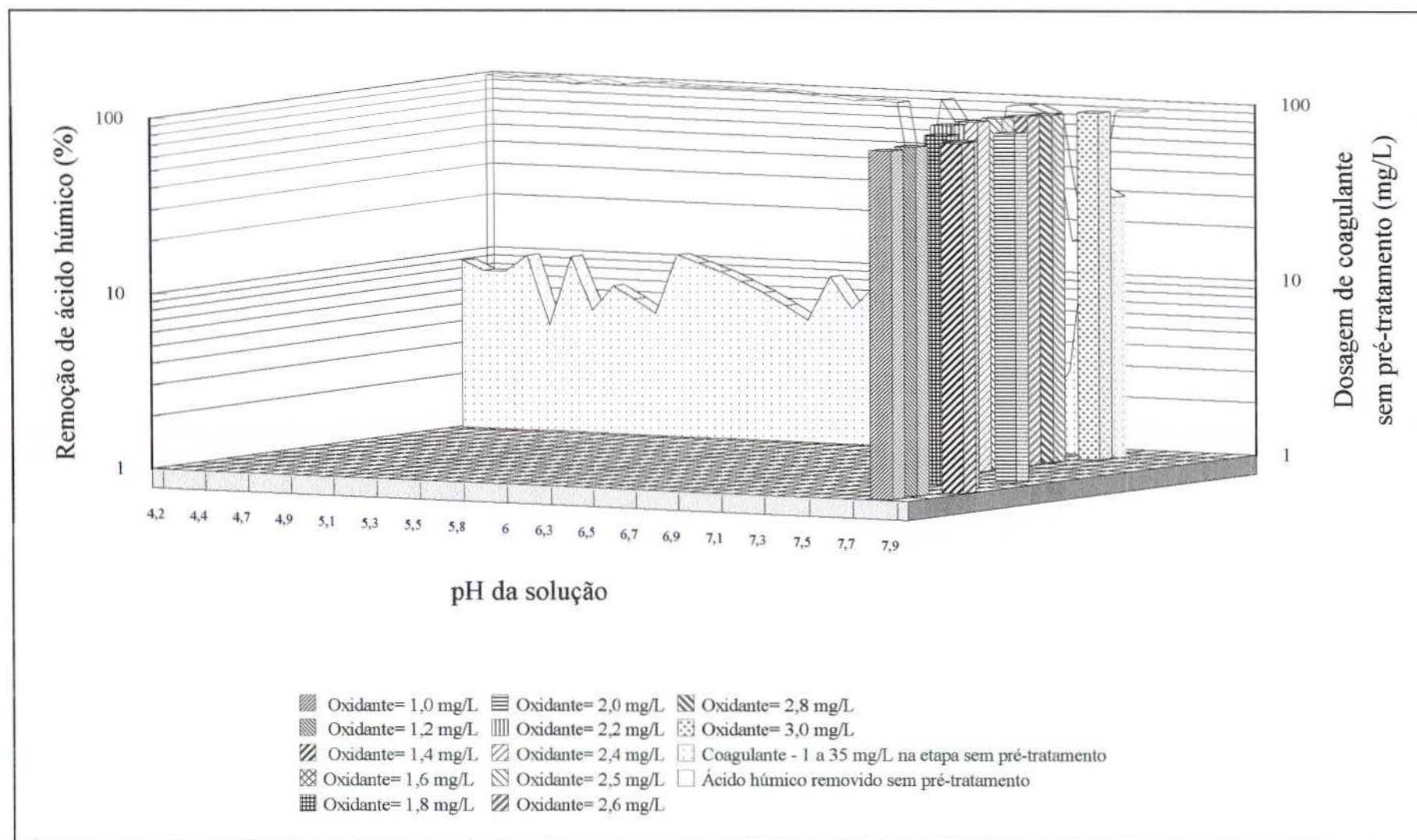


Figura 5.21 - Percentuais de remoção de ácido húmico pela coagulação com 20,0 mg/L de sulfato de alumínio, após pré-tratamento por carvão ativado em pó (CAP = 7,0 mg/L; tempo de detenção = 30 minutos)

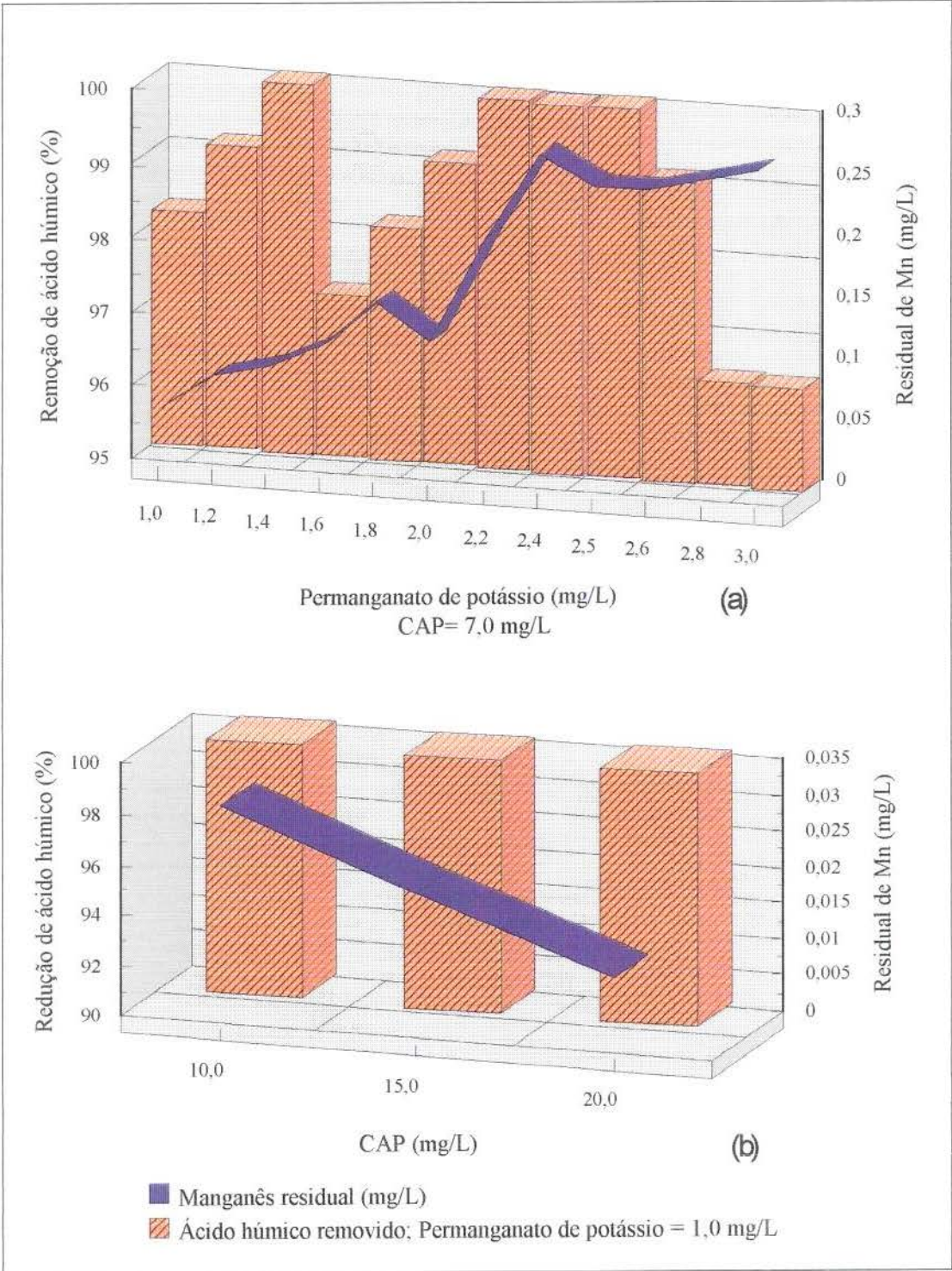


Figura 5.22- Pré-tratamento com permanganato de potássio combinado com carvão ativado em pó (coagulante= 20,0 mg/L)

Sampaio (1995) cita em suas pesquisas, que a remoção de manganês da água foi superior a 98,2 % quando o permanganato de potássio foi empregado como agente de pré-tratamento.

5.4 - Velocidade de sedimentação dos flocos

Outro aspecto estudado, nesta oportunidade, foi a turbidez da água clarificada, em função do tempo de sedimentação (TAB 5.9), quando a coagulação ocorre no mecanismo de varredura. Os diagramas da FIG 5.23 mostram os resultados do tratamento de duas amostras de solução de ácido húmico, com concentração inicial de 4,0 mg/L, e turbidez inicial de 8,52 uT, provocada pelo hidróxido de cálcio, usado para ajuste do valor do pH antes da adição do coagulante.

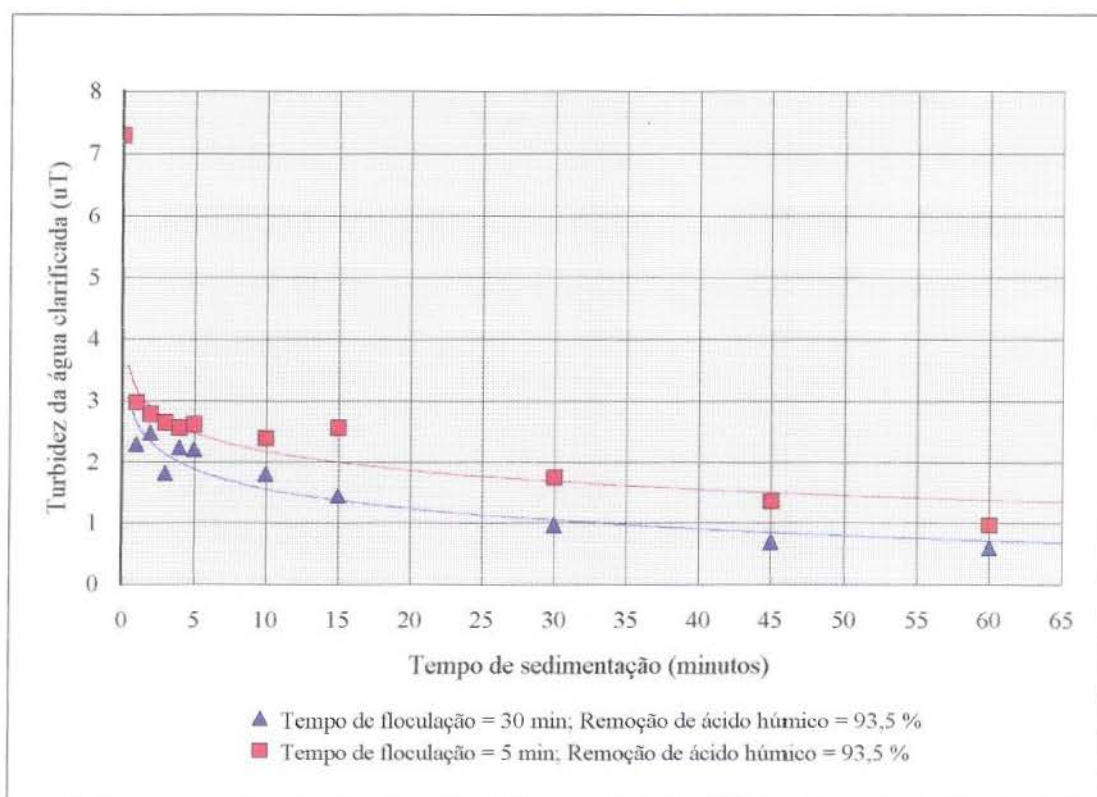


Figura 5.23 - Turbidez da água clarificada em função do tempo de sedimentação

Após 60 minutos de sedimentação, a turbidez residual observada foi de 0,60 uT para a amostra floculada durante 30 minutos e 0,98 uT para a floculada durante 5 minutos. Este aspecto precisa ser estudado mais detalhadamente, pois não se tem notícias a respeito de tempo de floculação tão abreviado quando o mecanismo de coagulação é o de varredura.

5.5 - Considerações sobre a avaliação dos erros experimentais

Foram observadas variações de valores de pH, de um reator para outro, quando as dosagens de coagulante eram as mesmas para as seis amostras. O mesmo fato se repetiu quanto ao carvão ativado em pó e quanto ao permanganato de potássio.

Os gradientes de velocidade usados durante a mistura rápida, mesmos com a existência de paleta estatoras nos reatores, permitiram a introdução de gases atmosféricos nas soluções em estudo. Pode ter sido a diluição de gás carbônico em quantidades diferentes em cada amostra, aliada a erros de outra natureza, a responsável por tais diferenças.

A metodologia utilizada para determinação do material húmico remanescente, exige que tanto o valor do pH da amostra usada como “Branco” bem como o das amostras, tenham mesmos valores. Durante o ajuste desse parâmetro, para posterior filtragem e leitura de absorbância, pode ter ocorrido nova coagulação, resultante da alteração nas proporções das espécies de alumínio hidrolisadas.

6- CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no trabalho levaram a concluir que:

- a) No mecanismo de adsorção a remoção do ácido húmico foi praticamente completa quando se usou somente o coagulante na dosagem ótima para o devido valor de pH;
- b) No mecanismo de adsorção, e portanto para filtração direta não há necessidade de uso do CAP ou Permanganato de Potássio;
- c) Quando se tem o mecanismo de varredura para águas coloridas foi observado a remoção de ácido húmico na faixa de 71 % a 91 %;
- d) O uso de CAP quando do mecanismo de varredura fez com que houvesse um incremento de remoção de ácido húmico de 96 % a 98 % em função da dosagem ótima do coagulante empregado e respectivo pH de coagulação;
- e) A utilização de KMnO_4 anteriormente à adição de CAP aumentou a eficiência de remoção de ácido húmico na faixa de 98 % a 100 %.

- f) Quando se tem um tratamento no mecanismo de coagulação por varredura é recomendável o uso do KMnO_4 seguido de CAP para melhor eficiência na remoção de ácido húmico;
- g) O intervalo de tempo de contato do CAP, anterior ao processo de coagulação deve estar em torno dos 30 minutos;
- h) A remoção de ácido húmico por adsorção ao CAP foi diminuída quando se teve o incremento do valor do pH de coagulação e mantidos o tempo de detenção constante e igual a 30 minutos, sem a adição de Permanganato de Potássio.

7 - RECOMENDAÇÕES

Recomenda-se que sejam efetuados estudos sobre:

- ❖ A variação da concentração de THMs formada após a cloração da água obtida quando empregada a tecnologia desenvolvida neste trabalho;
- ❖ A identificação e quantificação dos sub-produtos presentes na água clarificada e no lodo, gerados a partir da oxidação das substâncias húmicas pelo permanganato de potássio.
- ❖ Que seja estudado, de um modo mais detalhado, o fenômeno de sedimentabilidade dos flocos formados pela coagulação de matéria orgânica dissolvida, em função do gradiente de velocidade e do tempo de floculação;
- ❖ Que outras substâncias húmicas, adicionadas à água, sejam estudadas no lugar do ácido húmico, para verificar o comportamento de sua remoção em processos semelhantes aos realizados neste trabalho.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDEL-RAHMAN, M. S. et al. Toxicity of monochloramine in rats: An alternative drinking water disinfectant. *Journ. Toxicol. Envir. Health*, 13:825, 1984 apud DANIEL, F.; Condie, L. W.; Robinson, M. et al., Comparative subchronic toxicity studies of three disinfectants, *Journal American Water Works Association*, v. 82, n. 10, oct 1990, pp 61-69.
- ADHAM, S. S.; Snoeyink, V. L.; Clark, M. M. et al., Predicting and verifying organics removal by PAC in an ultrafiltration system, *Journal the American Water Works Association*, v. 83, n. 12, dec 1991, p 81-91.
- AIKEN, G. R. et al. An introduction to humic substances in soil, sediment, and water. Humic Substances in Soil, Sediment and Water, Aiken, G. R., McKnight, D. M. Wershaw and P. MacCarthy (ed.) Wiley & Sons, New York, pp. 1-12, 1985 apud REBHUN, M. & Lurie, M. Control of organic matter by coagulation and floc separation, *Water Science and Technology*, v. 27, n. 11, 1993
- APHA -American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation - *Standards Methods for examination of water and wastewater*, edição de 1994.
- AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, *Journal of American Water Works Association*, v. 83, n. 5, mai 1991

- AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, Water Quality and Treatment, McGraw-Hill Book Company, New York, 1975
- AMIRTHARAJAH, A. The mechanisms of coagulation. Escola de Engenharia de São Carlos/USP. São Carlos, s/d
- AMIRTHARAJAH, A. and MILLS, K. M. Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation. *Journal A.W.W.A.*, v 74, n. 4, 1982
- AMY, G. L. et al. Comparing gel permeation chromatography and ultrafiltration for the molecular weight characterization of aquatic organic matter, *Jour. A.W.W.A.*, 79:1:43, 1987 apud TAN, L. and Amy, G. L. Comparing ozonation and membrane separation for color removal and disinfection by-product control. *Journal A.W.W.A* v. 83, n. 5, 1991.
- AMY, G. L. and Chadik, P. A. PAC and polymer aided coagulation for THM control. *Proc. Natl. Conf. on Envir. Engrg. ASCE*, 1982 apud NAJM, Issam N.; et al., Using Powdered activated carbon: a critical review, *Journal American Water Works Association*, v. 83, n. 1, pp 65-76, 1991
- AMY, G. L. et al. Molecular size distributions of dissolved organic matter, *Journal the American Water Works Association*, v. 84, n. 6, p. 67-75, 1992
- AMY, G. L. et al., Evaluation of THM precursors contributions from agricultural drains, *Journal American Water Works Association*, v. 82, n. 1, pp 57-64, 1990.
- AMY, G. L.; Kuo, J. C.; Sierka, R. A. Ozonation of humic substances: effects on molecular weight distributions of dissolved organic carbon and trihalomethane fromation potential. *Ozone Sci. & Engrg.* 10:39, 1988 apud TAN, L. and Sudak, R.G. Removing color from a groundwater source, *Journal A.W.W.A.*, v. 82, n. 1, 1992

- ANTWELIER, R. C. and J.I. The weathering of a late tertiary volcanic ash: Importance of organic solutes: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 623-629, 1983 apud THURMAN, E.M., *Organic geochemistry of natural waters*, Martinus Nyhoff/Dr. W. Junk (ed.), Dordrecht, 1985
- AZEVEDO NETTO, J. M. Cronologia do abastecimento de água até 1970. *Revista DAE* v. 44, n. 137, 1984.
- BABCOCK, D. S., Singer, P. C. Chlorination and coagulation of humic and fulvic acids. *Journal A.W.W.A.* v. 71, n. 3, p. 149, 1979 apud PETER, C. J. Trihalomethane formation arising from the chlorination of potable waters, *Thesis submitted to the University of London*, London, 1980
- BAKER, M. N. *The quest for pure water*, Lancaster Press, Inc. Lancaster, Pa, 1948 apud AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, *Water Quality and Treatment*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1975
- BARCELONA, M. J. TOC determinations in ground water: *Groundwater*, 22, 18-24, 1984 apud THURMAN, E.M., *Organic geochemistry of natural waters*, Martinus Nyhoff/Dr. W. Junk (ed.), Dordrecht, 1985
- BARNES, R. O. and Goldber E. D. Methane production and consumption in anoxic marine sediments: *Geology*, 4, 297-300, 1976 apud THURMAN, E. M., *Organic geochemistry of natural waters*, Martinus Nyhoff/Dr. W. Junk (ed.), Dordrecht, 1985.
- BELLA, D. A. Environmental considerations for estuarine benthal systems: *Water Research*, 6, 1409-1418, 1972 apud THURMAN, E. M., *Organic geochemistry of natural waters*, Martinus Nyhoff/Dr. W. Junk (ed.), Dordrecht, 1985.

- BELLAR, T. A. and Lichtenberg, J.J. Determining volatile organics at microgram-per-litre levels by gas chromatography: *Journal of American Water Works Association*, 66, 739-744, 1974 apud THURMAN, E. M., *Organic geochemistry of natural waters*, Martinus Nyhoff/Dr. W. Junk (ed.), Dordrecht, 1985.
- BENNETT, L. E.; Drikas, M. Evaluation of colour in natural waters, *Water Research*, v. 27, n. 7, p. 1209-1218, 1993.
- BERNHARDT, H. & Clasen, J. Flocculation of micro-organisms. J. Water SRT-Aqua, 40 n. 2, 76-87, 1991 apud REBHUN, M. & Lurie, M. Control of organic matter by coagulation and floc separation, *Water Science and Technology*, v. 27, n. 11, 1993
- BERCZ, J. P. et al. Subchronic toxicity of ClO_2 and related compounds in drinking water in the non-human primate. *Envir. Health Perspectives*, 46;47, 1982 apud DANIEL, F. B.; Condie, L. W.; Robinson, M. et al., Comparative subchronic toxicity studies of three disinfectants, *Journal American Water Works Association*, v. 82, n. 10, pp. 61-69, 1990.
- BLANK, C. A. Trihalomethane reduction in operating water treatment plants. *Journ. A.W.W.A.*, 71, 527-528, 1979 apud GIFFORD, John S.; George, Dennis B.; Adams, V.. Dean, Synergistic effects of potassium permanganate and PAC in direct filtration systems for THM precursor removal, *Water Research*, v. 23, n. 10, Oct 1989, p 1305-1312.
- BOBY, W. The Early use of chlorine, *Journal A.W.W.A.*, 23:283, 1931 apud AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, *Water Quality and Treatment*, McGraw -Hill Book Company, New York, 1975

- BOWEN, R. Taste and odor control. In *Water Treatment Plant Operation* (Edited by Kerri K. D.), vol. 1, pp 373-412. Cal State University Sacramento, Calif. apud GIFFORD, J. S.; George, D. B.; Adams, V. D., Synergistic effects of potassium permanganate and PAC in direct filtration systems for THM precursor removal, *Water Research*, v. 23, n. 10, Oct 1989, p 1305-1312
- BRANCO, S. M., *Hidrobiologia aplicada à engenharia sanitária*, 2ª edição, São Paulo, CETESB, 1978
- BRILEY, K. et al. Trihalomethane production from algal precursors. *Water Chlorination: Environmental impact and health effects*. v. 3 (R. Jolley et al, editors). Ann Arbor Sci. Publ. Ann Arbor, Mich, 1980 apud KARIMI, Ali A.; Singer, P.C., Trihalometane formation in open reservoirs, *Journal American Water Works Association*, v. 83, n. 3, pp. 84-88, 1991.
- BUNN, W. W; Haas, B. B.; Deane, E. R. and Kleoppper, R. D. Formation of trihalomethanes by chlorination of surface water. *Environmental Letters*, v.10, n. 3, p. 203, 1975 apud PETER, C. J. Trihalomethane formation arising from the chlorination of potable waters, *Thesis submitted to the University of London*, London, 1980
- CARNS, K. E. and Stinson, K. B. Controlling organics: the East Bay Municipal Utility District experience. *Journal A.W.W.A.*, v.70, n. 11, p. 637, 1978 apud PETER, C. J. Trihalomethane formation arising from the chlorination of potable waters, *Thesis submitted to the University of London*, London, 1980
- CERRI, C. C.; Andreux, F.; Eduardo B. P. O ciclo do carbono no solo, 1992 In: CARDOSO, E. J. B. N.; Tsai, S. M. Neves, M. C. P. (ed) *Microbiologia da solo*, Campinas, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo pp 73-90, 1992.

- CHADIK, P. and Amy, G. L. Effects on THM control by coagulation and adsorption. *Jour. ASCE*, 113:6:1234, 1987 apud AMY, G. L. et al., Evaluation of THM precursors contributions from agricultural drains, *Journal American Water Works Association*, v. 82, n. 1, pp 57-64, 1990.
- CETESB, *Compilação de Padrões de Ambientais; Padrões de Potabilidade*, São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1990
- CHANG, S. D.; Singer, P. C., The impact of ozonation on particle stability and the removal of TOC and THM precursors, *Journal American Water Works Association*, v. 83, n. 3, pp 71-79, 1991.
- COLLINS, M.; Amy, G. L.; Steelink, C. Molecular weight distribution, carboxylic acidity, and humic substances content of aquatic organic matter: Implications for removal during water treatment. *ES&T*, 20:10:1026, 1986 apud AMY, G. L.; et al., Evaluation of THM precursors contributions from agricultural drains, *Journal American Water Works Association*, v. 82, n. 1, pp 57-64, 1990.
- COLLINS, M. R. et al. Removal of organic matter in water treatment. *Jour. Envir. Engrg.*, 111:6:850, 1985 apud LAINÉ, Jean-Michel; Clark, M.M.; Mallevialle, Joel., Ultrafiltration of lake water: effect of pretreatment on the partitioning of organics, THMFP, and flux *Journal American Water Works Association*, v. 82, n. 12, pp 82-87, 1990.
- COLTHURST, J. M. and Singer, P. C. Removing trihalomethane precursors by permanganate oxidation and manganese dioxide adsorption, *Journ. AWWA*, v. 74, n. 2, 1982

- COMMITTEE REPT. Organics removal by coagulation: A review and research needs. *Jour. A.W.W.A.*, 71:10:588, 1979 apud EDWARDS, G. A. and Amirtharajah A. Removing color caused by humic acids. *Journal A.W.W.A.*, v. 77, n. 3, 1985
- CRONAN, C. S. and Aiken, G. R. Chemistry and movement of dissolved humic substances in the watersheds, Adirondack Park, New York: *Submitted to Soil Science Society of America*, 1984 apud THURMAN, E. M., *Organic geochemistry of natural waters*, Martinus Nyhoff/Dr. W. Junk (ed.), Dordrecht, 1985.
- DANIEL, F. B.; Condie, L. W.; Robinson, M. et al., Comparative subchronic toxicity studies of three disinfectants, *Journal American Water Works Association*, v. 82, n. 10, pp. 61-69, 1990.
- DAWSON, H. J. et al. The molecular weight and origin of yellow organic acids: *Soil Science*, 132, 191-199, 1981 apud THURMAN, E. M., *Organic geochemistry of natural waters*, Martinus Nyhoff/Dr. W. Junk (ed.), Dordrecht, 1985.
- de LAAT, J. et al. Chlorination of organic compounds: Chlorine demand and reactivity in relationship to the trihalomethane formation. *Water Research* 16:1437, 1982 apud TOPODURTI, K. V.; Haas, C. N. THM formation by the transfer of active chlorine from monochloramine to phloroacetophenone *Journal American Water Works Association*, v. 83, n. 5, may 1991, pp 62-73.
- DEGENS, E. T. Transport of carbon and minerals in major world rivers Part 1, *Proceedings of a workshop arranged by Scientific Committee on Problems of the Environment (SCOPE) and the United Nations Environment Programme (UNEP) at Hamburg University*, March 8-12, 1982 apud THURMAN, E.M., *Organic*

geochemistry of natural waters, Martinus Nyhoff/Dr. W. Junk (ed.), Dordrecht, 1985

DEMPSEY, B. A. et al. The coagulation of humic substances by means of aluminium salts. *Jour. A.W.W.A.*, 76, 141-150, 1984 apud LEFEBVRE, E.; Legube, B., Coagulation par Fe(III) de substances humiques extraites d'eaux de surface. Effet du pH et de la concentration en substances humiques. *Water Research*, v. 24, n. 5, p. 591-606, 1990.

DENNE, J. E.; Hathaway, L. R.; McColl, S. P. Ammonium ion, humic materials, and trihalomethane potential in Northeastern Kansas ground water. *Ground Water*, 22:6:755, 1984 apud MILLER, Rachel E. et al., Organic carbon and THMFP in Kansas groundwaters, *Journal the American Water Works Association*, v. 82, n. 3, pp, 49-62, 1990.

DeWALLE, F. B.; Chian E. S. K.; Small, E. M., Organic matter removal by powdered activated carbon added to activated sludge, *Journal Water Pollution Control Federation*, v. 49, n. 4, pp 593-599, 1977.

DI BERNARDO, Luiz, Desinfecção, Escola de Eng^a de S. Carlos, datilografado, sem data.

DI BERNARDO, Luiz, Métodos e técnicas de tratamento de água, vol. 1. Rio de Janeiro: ABES, 503 p, 1993

DOWBIGGIN, W. B. and Singer, P. C. Effects of natural organic matter and calcium on ozone-induced particle destabilization. *Journal A.W.W.A.*, 81:6:77, 1989 apud CHANG, S. D.; Singer, P. C., The impact of ozonation on particle stability

- and the removal of TOC and THM precursors, *Journal American Water Works Association*, v. 83, n. 3, pp 71-79, 1991
- EATON, J. W. et al. Chlorinated urban water: A cause of dialysis-induced hemolytic anemia. *Science*, 181:463, 1973 apud DANIEL, F. Bernard; Condie, Lyman W.; Robinson, Menel et al., Comparative subchronic toxicity studies of three disinfectants, *Journal American Water Works Association*, v. 82, n. 10, pp. 61-69, 1990.
- EDWARDS, G. A. and Amirtharajah A. Removing color caused by humic acids. *Journal A.W.W.A.*, v. 77, n. 3, 1985
- EDZWALD, J. K. Coagulation in drinking water treatment: Particles, organics and coagulants, *Water Science and Technology*, v. 27 n. 11 pp. 21-35, 1993.
- EDZWALD, J. K.; Hoff, J. D.; Boak, J. W. Polymer coagulation of humic acid waters. *Jour. Engrg. Div - ASCE*, 103:989, 1977 apud EDWARDS, G. A. and Amirtharajah A. Removing color caused by humic acids. *Journal A.W.W.A.*, v. 77, n. 3, 1985
- EDZWALD, J. K. Coagulation of humic substance. *AICHE Sym. Series 190, water-1979*, 75:54 apud EDWARDS, G. A. and Amirtharajah A. Removing color caused by humic acids. *Journal A.W.W.A.*, v. 77, n. 3, 1985
- FAIR, G. M. et al. The behavior of chlorine as water disinfectant. *Journ.A.W.W.A.*, 40:1051, 1948 apud AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, *Water Quality and Treatment*, McGraw -Hill Book Company, New York, 1975
- FEDER, G. L. and Lee, R. W. Water-Quality reconnaissance of Cretaceous aquifers in the southeastern coastal plain: *U. S. Geological Survey, open-file Report*, 81-696,

- 1981 apud THURMAN, E. M., *Organic geochemistry of natural waters*, Martinus Nyhoff/Dr. W. Junk (ed.), Dordrecht, 1985.
- FELIX-FILHO, J. A. The effect of aquatic humic substances and ozonation on the stability of particles. *Doctoral dissertation, Univ. of North Carolina at chapel Hill*, 1985 apud CHANG, S. D.; Singer, P. C., The impact of ozonation on particle stability and the removal of TOC and THM precursors, *Journal American Water Works Association*, v. 83, n. 3, pp 71-79, 1991.
- FAYAD, N. M., Seasonal variations of THMs in Saudi Arabian Drinking Water *Journal American Water Works Association*, v. 85, n. 1, pp 46-50, 1993.
- FICEK, K. J. Potassium permanganate for iron and manganese removal and taste and odor control. In: Sanks, R. L. (ed.). *Water treatment plant design; for the practicing engineer*. Boston : Butterworth, 1978. cap. 21 p. 461-479 apud SAMPAIO, C. A. A., Remoção de ferro e manganês pelo pré-tratamento de águas de abastecimento com permanganato de potássio, Campinas: 1995 *Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Civil, UNICAMP*, 1995.
- FREITAS, A. F. R., Ainda deve ser usada a pré-cloração ? - *Universidade Federal do Rio Grande do Sul*, 1977
- FU, P. L. K.; Symons, J. M., Removing aquatic organic substance by anion exchange resins, *Journal American Water Works Association*, v. 82, n. 10, oct 1990, pp 70-77.
- FULLER, G. W. Description of the process and of the Jersey City Water Supply Co. for the sterilization of the water of Boonton reservoir. *Proc. AWWA*, 110, 1909 apud AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, *Water Quality and Treatment*, McGraw -Hill Book Company, New York, 1975

- GIBBS, R. J. Effect of natural organic matter coatings on the coagulation of particles: *Environmental Science and Technology*, 17, 237-240, 1983 apud THURMAN, E. M., *Organic geochemistry of natural waters*, Martinus Nyhoff/Dr. W. Junk (ed.), Dordrecht, 1985.
- GLASER, H. T. and Edzwald, J. K. Coagulation and direct filtration of humic substances with polyethylenimine. *Envir. Sci. and Technol.*, 13:3:299, 1979 apud EDWARDS, G. A. and Amirtharajah A. Removing color caused by humic acids. *Journal A.W.W.A.*, v. 77, n. 3, 1985
- GIFFORD, J. S.; George, D. B.; Adams, V. D., Synergistic effects of potassium permanganate and PAC in direct filtration systems for THM precursor removal, *Water Research*, v. 23, n. 10, Oct 1989, p 1305-1312.
- GIFFORD, J. S.; George, D. B.; Adams, V. D. Synergistic effects of potassium permanganate and PAC in direct filtration systems for THM precursor removal, *Water Research*, v. 23, n. 10, Oct 1989, p 1305-1312 apud NAJM, Issam N.; et al., Using Powdered activated carbon: a critical review, *Journal American Water Works Association*, v. 83, n. 1, pp 65-76, 1991
- GLAZE, W. H.; Wienberg, H. S.; Cavanagh, J. E., Evaluating the formation of brominated DBPs during ozonation, *Journal American Water Works Association*, v. 85, n. 1, jan 1993, pp 96-103.
- GLAZE, W. H.; Schep, R.; Chauncey, W. et al., Evaluating oxidants for the removal of model taste and odor compounds from a municipal water supply, *Journal the American Water Works Association*, v. 82, n. 5, may 1990, pp 79-84.
- GRIFFIN, R. D. Principles of hazardous material management. Lewis Publishers Inc. Michigan, 207 pp, 1988.

- HALL, E. S. and Packham, R. F. Coagulation of organic color with hydrolyzing coagulants. *Jour. A.W.W.A.*, 57:9:1149, 1965
- AMIRTHARAJAH, A. and MILLS, K. M. Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation. *Journal A.W.W.A.*, v 74, n. 4, 1982
- HAHN, H. H. and Stumm, W. Kinetics of coagulation with hydrolyzed $Al_{(III)}$. *Jour. Colloid Interface Sci.*, 28:133, 1968 apud AMIRTHARAJAH, A. and MILLS, K. M. Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation. *Journal A.W.W.A.*, v. 74, n. 4, 1982.
- HELLER-GROSSMAN, L.; Manka, J; Limoni-Relis, B., Formation and distribution of haloacetic acids, THM and TOX in chlorination of bromide-rich lake water, *Water Research*, v. 27, n. 8, Aug 1993, p 1323-1331.
- HENTZ, L. H. Jr.; Hoehn, R. C.; Randall, C. W. Haloform formation in water from peat-derived humic substances and the reducing effects of powdered activated carbon and alum. *Proc. AWWA Ann. Conf. Atlanta, Ga*, 1980 apud NAJM, Issam N.; et al., Using Powdered activated carbon: a critical review, *Journal American Water Works Association*, v. 83, n. 1, pp 65-76, 1991
- HOEHN, R. et. al. Algae as sources of trihalomethane precursors. *Journal A.W.W.A.*, 72:6:344, 1980 apud KARIMI, A. A.; Singer, P. C., Trihalometane formation in open reservoirs, *Journal American Water Works Association*, v. 83, n. 3, pp. 84-88, 1991.
- HOEHN, R. C.; et al., Household odors associated with the use of chlorine dioxide, *Journal the American Water Works Association*, v. 82, n. 4, pp 166-172, 1990.
- JEKEL, M. R. The stabilization of dispersed mineral particles by adsorption of humic substances. *Water Res.*, 12:1543, 1986 apud CHANG, S. D.; Singer, P. C., The

- impact of ozonation on particle stability and the removal of TOC and THM precursors, *Journal American Water Works Association*, v. 83, n. 3, pp 71-79, 1991.
- JIMENEZ, M. C. S.; Domínguez, A. P.; Silverio, J. M. C. Reaction kinetics of humic acid with sodium hypochlorite. *Water Research*, v. 27, n. 5, pp. 815-820, 1993
- JOHNSON, P. N. and Amirtharajah, A. Ferric chloride and alum as single and dual coagulants. *Journal A.W.W.A.*, v. 75, n. 5, 1983
- JUNK, G. A.; Spalding, R. F.; Richard, J. J. Areal, vertical and temporal differences in ground water chemistry: II. organic constituents. *Jour. Envir. Quality*, 9:3:479, 1980 apud MILLER, R. E. et al., Organic carbon and THMFP in Kansas groundwaters, *Journal the American Water Works Association*, v. 82, n. 3, pp, 49-62, 1990.
- KARIMI, A. A.; Singer, P. C., Trihalometane formation in open reservoirs, *Journal American Water Works Association*, v. 83, n. 3, pp. 84-88, 1991.
- KOCH, B.; Krasner, S. W.; Schlimenti, M. J. et al. Predicting the formation of DBPs by the simulated distribution system, *Journal American Water Works Association*, v. 83, n. 10, oct 1991, p 62-70.
- KOENINGS, J. P. and Hooper, F. F. The influence of colloidal organic matter on iron an iron-phosphate cycling in an acid bog lake: *Limnology and Oceanography*, n. 21 pp. 684-696, 1976 apud THURMAN, E.M., *Organic geochemistry of natural waters*, Martinus Nyhoff/Dr. W. Junk (ed.), Dordrecht, 1985
- KREFT, P. et. al. Converting from chlorine to chloramine: a case study. *Journ. A.W.W.A.*, 77, 38-45, 1985 apud GIFFORD, John S.; George, Dennis B.; Adams,

- V. Dean, Synergistic effects of potassium permanganate and PAC in direct filtration systems for THM precursor removal, *Water Research*, v. 23, n. 10, Oct 1989, p 1305-1312.
- KROM, M. D. and Sholkovitz, E. R. Nature and reactions of dissolved organic matter in the interstitial waters of marine sediments: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41, 1565-1573, 1977 apud THURMAN, E. M., *Organic geochemistry of natural waters*, Martinus Nyhoff/Dr. W. Junk (ed.), Dordrecht, 1985.
- KROM, M. D. and Sholkovitz, E. R. On the association of iron and manganese with organic matter in anoxic marine pore water: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 607-611, 1978 apud THURMAN, E. M., *Organic geochemistry of natural waters*, Martinus Nyhoff/Dr. W. Junk (ed.), Dordrecht, 1985.
- KRUTHOF, J. C. et al. Selection of brands of activated carbon for adsorptive properties. *Activated Carbon Drinking Water Technology. KIWA/AWWARF Rept. AWWARF*, Denver, Colo, 1983 apud NAJM, I. N. et al., Effect of particle size and background natural organics on the adsorption efficiency of PAC, *Journal American Water Works Association*, v. 82, n. 1, pp 65-72, 1990.
- LAINE, Jean-Michel; Clark, M. M.; Mallevialle, J., Ultrafiltration of lake water: effect of pretreatment on the partitioning of organics, THMFP, and flux *Journal American Water Works Association*, v. 82, n. 12, pp 82-87, 1990.
- LALEZARY-CRAIG, S. et al. Optimizing the removal of geosmin and 2-methylisoborneol by powdered activated carbon. *Journ. A.W.W.A.*, 80:3:73, 1988 apud NAJM, I. N.; et al., Using Powdered activated carbon: a critical review, *Journal American Water Works Association*, v. 83, n. 1, pp 65-76, 1991.

- LANGE, A.L. and Kawczynski, E. Controlling organics: The Costa Country Water District experience. *Journal A.W.W.A.*, v. 70, n.11, p. 653, 1978 apud PETER, C. J. Trihalomethane formation arising from the chlorination of potable waters, *Thesis submitted to the University of London*, London, 1980
- LANGE, A. L. and Kawczynski, E. Trihalomethane studies, Contra Costa Country Water District experience. *Proc. Water Trtmt. Forum VII, California-Nevada AWWA section, Palo Alto, Calif.*, 1978 apud NAJM, I. N.; et al., Using Powdered activated carbon: a critical review, *Journal American Water Works Association*, v. 83, n. 1, pp 65-76, 1991.
- LEE, S. K.; Freitag, D.; Steinberg, C. et al., Effects of dissolved humic materials on acute toxicity of some organic chemicals to aquatic organisms, *Water Research*, v. 27, n. 2, Feb 1993, p 199-204.
- LEENHEER, J. A. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters: *Environmental Science ant Technology*, n. 15, pp. 578-587, 1981 apud THURMAN, E. M., *Organic geochemistry of natural waters*, Martinus Nyhoff/Dr. W. Junk (ed.), Dordrecht, 1985.
- LEENHEER, J. A. et al. Occurrence of dissolved organic carbon in selected groundwater samples in the United States: U.S. *Geological Survey Journal of Research*, n. 2, pp. 361-369, 1974 apud THURMAN, E. M., *Organic geochemistry of natural waters*, Martinus Nyhoff/Dr. W. Junk (ed.), Dordrecht, 1985
- LEENHEER, J. A. and Huffinam, E. W. D. Jr. Classification of organic solutes in water by using macroreticular resins: *Journal of Research, U. S. Geological*

- Survey*, n. 4, pp 737-751, 1976 apud THURMAN, E. M., *Organic geochemistry of natural waters*, Martinus Nyhoff/Dr. W. Junk (ed.), Dordrecht, 1985
- LEFEBVRE, E.; Legube, B., Coagulation par Fe(III) de substances humiques extraites d'eaux de surface. Effet du pH et de la concentration en substances humiques. *Water Research*, v. 24, n. 5, p. 591-606, 1990.
- LINDBERG, S. E. and Harris, R. C. Hg-organic matter associations in estuarine sediments and interstitial water: *Environmental Science and Tecnology*, 8, 459-462, 1974 apud THURMAN, E. M., *Organic geochemistry of natural waters*, Martinus Nyhoff/Dr. W. Junk (ed.), Dordrecht, 1985.
- LOCK, M. A. et al. Colloidal organic carbon in running waters: *Oikos*, n. 29, pp. 1-4, 1977 apud THURMAN, E. M., *Organic geochemistry of natural waters*, Martinus Nyhoff/Dr. W. Junk (ed.), Dordrecht, 1985
- LYON, W. B. et al. Dissolved organic matter in pore water of carbonate sediments from Bermuda: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 433-437, 1979 apud THURMAN, E. M., *Organic geochemistry of natural waters*, Martinus Nyhoff/Dr. W. Junk (ed.), Dordrecht, 1985.
- MA, J. & Li, G. Laboratory and full-scale plant studies of permanganate oxidation as an aid in coagulation, *Water Science and Technology*, v. 27, n. 11, 1993.
- MACEDO, L. H. H.; Noguti, M.; Yoshio, H. Estudo dos trihalometanos. *Revista DAE*, n. 134, São Paulo, 1983
- MAIER, W. J. et al. Carbon contents of surface and underground waters in south-central Minnesota: *Journal of Environmental Quality*, 5, 124-128, 1976 apud THURMAN, E. M., *Organic geochemistry of natural waters*, Martinus Nyhoff/Dr. W. Junk (ed.), Dordrecht, 1985.

- MALCON, R. L. et al. Reconnaissance samplings and characterization of aquatic humic substances at the Yuma Desalting Test Facility, Arizona: *U. S. Geological Survey Waters Investigations*, 81-42, 1981 apud THURMAN, E. M., *Organic geochemistry of natural waters*, Martinus Nyhoff/Dr. W. Junk (ed.), Dordrecht, 1985.
- MANGRAVITE, F. J. et al. Removal of humic acid by coagulation and microflotation. *Journ. A.W.W.A.*, 67:2:88, 1975 apud EDWARDS, G. A. and Amirtharajah A. Removing color caused by humic acids. *Journal A.W.W.A.*, v. 77, n. 3, 1985
- MARTENS, C. S. and Berner, R. A. Methane production in the interstitial waters of sulfate-depleted marine sediments: *Science*, 185, 1167-1169, 1974 apud THURMAN, E. M., *Organic geochemistry of natural waters*, Martinus Nyhoff/Dr. W. Junk (ed.), Dordrecht, 1985.
- MATIJEVIC, E. Charge resersal of lyophobic colloids. *Principles and applications of water chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967 apud JOHNSON, P. N. and Amirtharajah, A. Ferric chloride and alum as single and dual coagulants. *Journal A.W.W.A.*, v. 75, n. 5, 1983
- McCABE, L. J. and Millette, J. R. Health effects and prevalence of asbestos fiber in drinking water. *Proc. A.W.W.A. Ann.Conf., San Francisco, Calif.* 1979 apud NEAL, R. A., Assessing toxicity of drinking water contaminants: an overview, *Journal American Water Works Association*, v. 82, n. 10, pp 44-47, 1990.
- MEANS III, Edward G.; Kraoner and Stuart, W., D-DBP regulation: Issues and ramifications, *Journal American Water Works Association*, v. 85, n. 2, feb 1993, pp 68-73.

- MENDES, C. G. N., Estudo da coagulação e floculação de águas sintéticas e naturais com turbidez e cor variáveis, São Carlos: USP, 1989. *Tese de Doutorado - Escola de Engenharia de São Carlos, SSP*, 1989.
- MEYER, J. L. and Tate, C. M. The effects of watershed disturbance on dissolved organic carbon dynamics of streams: *Ecology*, 64, 33-34, 1983 apud THURMAN, E. M., *Organic geochemistry of natural waters*, Martinus Nyhoff/Dr. W. Junk (ed.), Dordrecht, 1985.
- MILLER, R. E. et al., Organic carbon and THMFP in Kansas groundwaters, *Journal the American Water Works Association*, v. 82, n. 3, pp, 49-62, 1990.
- MILTNER, R. J.; Shukairy, H. M.; Summers, R. S., Disinfection By-product formation and control by ozonation and biotreatment *Journal American Water Works Association*, v. 84, n. 11, nov 1992, pp 53-62.
- MONTGOMERY, J. M. *Water treatment principles and design*. Wiley-Interscience, New York, 1985 apud GIFFORD, J. S.; George, D. B.; Adams, V. D., Synergistic effects of potassium permanganate and PAC in direct filtration systems for THM precursor removal, *Water Research*, v. 23, n. 10, Oct 1989, p 1305-1312.
- MOORE, G. S. and Calabrese, E. J. The effects of chlorine dioxide and sodium chlorite on Erythrocytes of A/J and C57BL/J mice. *Journ. Envir. Pathol. Toxicol.* 4:513, 1980 apud DANIEL, F. B.; Condie, L. W.; Robinson, M. et al., Comparative subchronic toxicity studies of three disinfectants, *Journal American Water Works Association*, v. 82, n. 10, pp. 61-69, 1990.
- MORRIS, J. C. The chemistry of aqueous chlorine in relation to water chlorination. *Proc. Conf. Environ. Impact water chlorination, Oak Ridge Nat. Lab.*, 1975 apud

- PETER, C. J. Trihalomethane formation arising from the chlorination of potable waters, *Thesis submitted to the University of London*, London, 1980.
- MORRIS, J. C. and Baum, B. Precursors and mechanisms of haloform formation in the chlorination of water supplies. *Water Chlorination Environmental Impact and Health Effects*, v. 2, pub. Ann Arbor Sci., 1978 apud PETER, C. J. Trihalomethane formation arising from the chlorination of potable waters, *Thesis submitted to the University of London*, London, 1980.
- NAJM, I. N.; Snoeyink, V. L.; Richard, Y., Effect of initial concentration of SOC in natural water on its adsorption by activated carbon, *Journal American Water Works Association*, v. 83, n. 8, pp 57-63, 1991.
- NAJM, I.N.; et al., Using Powdered activated carbon: a critical review, *Journal American Water Works Association*, v. 83, n. 1, pp 65-76, 1991
- NAJM, I. N.; et al., Effect of particle size and background natural organics on the adsorption efficiency of PAC, *Journal American Water Works Association*, v. 82, n. 1, pp 65-72, 1990.
- NAJM, I. N.; Snoeyink, V. L.; Richard, Y., Removal of 2,4,6-trichlorophenol and natural organic matter from water supplies using PAC in floc-blanket reactors, *Water Research*, v. 27, n. 4, apr 1993, pp 551-560.
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL. *Drinking Water and Health*, v. 7. Natl. Academy Press, Washington, D.C. 1987
- NATIONAL TOXICOLOGY PROGRAM (NTP). A subchronic study of chloramine generated in situ the drinking water of F344 rats and B6C3F mice. Project 441-798. *Gulf South Res. Inst.* 1982, apud DANIEL, F. Bernard; Condie, Lyman W.; Robinson, Menel et al., Comparative subchronic toxicity studies of three

- disinfectants, *Journal American Water Works Association*, v. 82, n. 10, pp. 61-69, 1990.
- NEAL, R. A., Assessing toxicity of drinking water contaminants: an overview, *Journal American Water Works Association*, v. 82, n. 10, pp 44-47, 1990.
- NISSENBAUM, A. and Kaplan, I. R. Chemical and isotopic evidence for the in situ origin of marine humic substance: *Limnology Oceanography*, 17, 570-582, 1972 apud THURMAN, E. M., *Organic geochemistry of natural waters*, Martinus Nyhoff/Dr. W. Junk (ed.), Dordrecht, 1985.
- NOACK, M. G. and Doerr, R. L. Reactions of chlorine dioxide and mixtures thereof with humic acid: An interim Report. Water chlorination: *Environmental Impact and Health Effects*, v. 2, pub. Ann Arbor Sci., 1978 apud PETER, C. J. Trihalomethane formation arising from the chlorination of potable waters, *Thesis submitted to the University of London*, London, 1980
- OLIVER, B. G. Chlorinated non-volatile organics produced by the reaction of chlorine with humic materials. *Canadian Research*, v. 11, n. 6, p. 21, 1978 apud PETER, C. J. Trihalomethane formation arising from the chlorination of potable waters, *Thesis submitted to the University of London*, London, 1980
- O'MELIA, C. R. Coagulation and flocculation: *Physicochemical processes for water quality control*. Wiley Interscience, New York, 1972 apud JOHNSON, P. N. and Amirtharajah, A. Ferric chloride and alum as single and dual coagulants. *Journal A.W.W.A.*, v. 75, n. 5, 1983
- O'MELIA, C. R. and Stumm, W. Aggregation of silica dispersions by Iron(III) . *Jour. Colloid Interface Sci.* 23:437, 1967 apud AMIRTHARAJAH, A. and MILLS, K.

- M. Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation. *Journal A.W.W.A.*, v 74, n. 4, 1982.
- PACKHAM, R. F. Studies of organic color in natural water. *Proc. Soc. for wtr. Trtmt. & exam.*, 13:316, 1964 apud EDWARDS, G. A. and Amirtharajah A. Removing color caused by humic acids. *Journal A.W.W.A.*, v. 77, n. 3, 1985
- PACKHAM, R. F. Some studies of coagulation of dispersed clays with hydrolyzed salts. *Journ. Colloid Sci.*, 20:1:82, 1965 apud JOHNSON, P. N. and Amirtharajah, A. Ferric chloride and alum as single and dual coagulants. *Journal A.W.W.A.*, v. 75, n. 5, 1983
- PETER, C. J. Trihalomethane formation arising from the chlorination of potable waters, *Thesis submitted to the University of London*, London, 1980
- PETTERSSON, C. et al., Metal speciation in a humic surface water system polluted by acidic leachates from a mine deposit in Sweden, *Water Research*, v. 27, n. 5, May 1993, p 863-871.
- PONTIUS, F. W. Disinfectant-Disinfection by-product rule update. *Journal A.W.W.A.*, v. 83, n. 12, 1991.
- POURMOGHADDAS, H.; Stevens, A. A.; Kinman, R. N. et al., Effect of bromide ion of formation of HAAs during chlorination. *Journal American Water Works Association*, v. 85, n. 1, jan 1993, pp 82-87.
- RACE, J. *Chlorination of water*, 1^a ed., John Wiley & Sons, Inc. New York, 1918 apud AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, *Water Quality and Treatment*, McGraw -Hill Book Company, New York, 1975
- RANDKE, S. J. and Snoeyink, V. L. Evaluating GAC adsorptive capacity. *Journal AWWA*, 75:8:406, 1983 apud NAJM, Issam N. et al., Effect of particle size and

- background natural organics on the adsorption efficiency of PAC, *Journal American Water Works Association*, v. 82, n. 1, pp 65-72, 1990.
- REBHUN, M. & Lurie, M. Control of organic matter by coagulation and floc separation, *Water Science and Technology*, v. 27, n. 11, 1993
- RECKHOW, D. A. et al. Ozone as coagulant aid. Ozonation: Recent advances and research needs. *AWWA, Denver, Colo*, 1986 apud CHANG, S.D.; Singer, P.C., The impact of ozonation on particle stability and the removal of TOC and THM precursors, *Journal American Water Works Association*, v. 83, n. 3, pp 71-79, 1991.
- RECKHOW, D. A. and Sibony, J. Several approaches to minimizing the formation of THMs and others hazardous chlorination by-products. *Séminaire GRUTTEE "Substances humiques"*, Rennes, France, 1986 apud LEFEBVRE, E.; Legube, B., Coagulation par Fe(III) de substances humiques extraites d'eaux de surface. Effet du pH et de la concentration en substances humiques. *Water Research*, v. 24, n. 5, p. 591-606, 1990.
- RECKHOW, D. A.; Singer, P. C., Chlorination by-products in drinking waters: from formation potentials to finished water concentrations, *Journal the American Water Works Association*, v. 82, n. 4, apr 1990, pp 173-180.
- REVIS, N. W. et al. Effect of chlorinated drinking water on myocardial structure and functions in pigeons and rabbits. Water chlorination: *Chemistry, Environmental Impacts, and Health Effects*, vol. 5 (R. L. Jolley et al, editors). Ann Arbor Sci. Publ. Ann Arbor, Mich, 1985 apud DANIEL, F. B.; Condie, L. W.; Robinson, M. et al., Comparative subchronic toxicity studies of three disinfectants, *Journal American Water Works Association*, v. 82, n. 10, pp. 61-69, 1990.

- ROBINSON, L. R. Organic materials in Illinois groundwaters: *Journal A.W.W.A.*, 59, 227-236, 1967 apud THURMAN, E. M., *Organic geochemistry of natural waters*, Martinus Nyhoff/Dr. W. Junk (ed.), Dordrecht, 1985.
- ROOK, J. J. Haloforms in drinking water. *Journal A.W.W.A.*, v. 68, n. 3, p. 1688, 1976 apud PETER, C. J. Trihalomethane formation arising from the chlorination of potable waters, *Thesis submitted to the University of London*, London, 1980
- SAIZ-JIMENEZ, C.; Hermosin, B.; Ortega-Calvo, J. J. Pyrolysis/methylation: A method for structural elucidation of the chemical nature of aquatic humic substances. *Water Research* v. 27, n. 11, pp. 1693-1696, 1993.
- SAMPAIO, C. A. A., Remoção de ferro e manganês pelo pré-tratamento de águas de abastecimento com permanganato de potássio, Campinas: 1995 *Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Civil, UNICAMP*, 1995.
- SAWYER, C. N.; MacCarty, P. L., *Chemistry for Environmental Engineering, Third Edition*, McGraw-Hill Book Company, Singapore, 1978.
- SCHULZ, C. R.; Okum, D. A., *Surface water treatment for communities in developing countries*, John Wiley & Sons, New York, 1984.
- SCHNITZER, M. and Khan, S. U. *Humic substances in the environment*, Marcel Dekker, New York, 1972 apud THURMAN, E.M., *Organic geochemistry of natural waters*, Martinus Nyhoff/Dr. W. Junk (ed.), Dordrecht, 1985.
- SHIH, K. L. and Lederberg, J. Chloramine mutagenesis in *Bacillus subtilis*. *Science*, 192:1141, 1976 apud DANIEL, F. Bernard; Condie, Lyman W.; Robinson, Menel et al., Comparative subchronic toxicity studies of three disinfectants, *Journal American Water Works Association*, v. 82, n. 10, pp. 61-69, 1990.

- SIERKA, R. and Amy, G. L. Catalytic effects of ultraviolet light and/or ultrasound on the ozone oxidation of humic acid and trihalomethane precursors. *Ozone: Sci. & Engrg.*, 7:47, 1985
- SINGER, P. C. et al. The effects of permanganate on trihalometane formation in drinking water. *Journ. A.W.W.A.*, 72, 573-578, 1980 apud GIFFORD, John S.; George, Dennis B.; Adams, V.. Dean, Synergistic effects of potassium permanganate and PAC in direct filtration systems for THM precursor removal, *Water Research*, v. 23, n. 10, Oct 1989, p 1305-1312.
- SPALDING, R. F. et al. Carbon contents and sources in ground waters of the Central Platte region in Nebraska: *Journal of Environmental Quality*, 7, 428-434, 1978 apud THURMAN, E. M., *Organic geochemistry of natural waters*, Martinus Nyhoff/Dr. W. Junk (ed.), Dordrecht, 1985.
- STAHL, N. S. P. Influência do uso do carvão ativado em pó no tratamento de água de abastecimento. (Nilson Sergio Peres Sthal - Campinas, SP :[sn], 1996
- STEVENS, A. A. et al. Chlorination of organics in drinking water. *Journal A.W.W.A.*, v. 68, n. 11, p. 615, 1976 apud PETER, C. J. Trihalomethane formation arising from the chlorination of potable waters, *Thesis submitted to the University of London*, London, 1980.
- STUKENBERG, J. R.; Hesby, J. C., Pilot testing the Harberer process in the United States, *Journal American Water Works Association*, v. 83, n. 9, Sep 1991, p 90-96.
- SUMMERS, R. S.; Benz, M. A.; Shukairy, H. M. et al., Effect of separation processes on the formation of brominated THMs *Journal American Water Works Association*, v. 85, n. 1, jan 1993, p 88-95.

- SYMONS, J. M. et al., Ozone, chlorine dioxide, and chloramines as alternatives to chlorine for disinfection of drinking water, *Ofce. of Res. and Devel.*, USEPA, Cincinnati, Ohio 1977.
- TAMBO, N. Kamei, T. and Itoh, M. In Suffet I. N., and MacCarthy, P. (Ed.). Aquatic Humic Substances: Influence on Fate and Treatment of Pollutants, American Chem. Soc. pp. 453-471, 1989 apud REBHUN, M. & Lurie, M. Control of organic matter by coagulation and floc separation, *Water Science and Technology*, v. 27, n. 11, 1993
- TAN, L. and Amy, G. L. Comparing ozonation and membrane separation for color removal and disinfection by-product control. *Journal A.W.W.A* v. 83, n. 5, 1991
- THURMAN, E. M., Organic geochemistry of natural waters, Martinus Nyhoff/Dr. W. Junk (ed.), Dordrecht, 1985.
- THURMAN, E. M. and Malcolm, R. L. Preparative isolation of aquatic humic substances: *Environmental Science and Technology*, n. 15, pp. 463-466, 1981 apud THURMAN, E.M., *Organic geochemistry of natural waters*, Martinus Nyhoff/Dr. W. Junk (ed.), Dordrecht, 1985.
- TOBIASON, J. E.; Reckhow, D. A.; Edzwald, J. K. Effects of ozonation on optimal coagulant dosing in drinking water treatment. *Journ. of Water Supply Research and Technology*, v. 44, n. 3, pp. 142-150, 1995
- TOPODURTI, K. V.; Haas, C. N., THM formation by the transfer of active chlorine from monochloramine to phloroacetophenone *Journal American Water Works Association*, v. 83, n. 5, may 1991, pp 62-73.
- TRUSSEL, R. R. and Umphres, M. D. The formation of trihalomethanes. *Journal A.W.W.A.*, v. 70, n. 11, p. 604, 1978 apud PETER, C. J. Trihalomethane

formation arising from the chlorination of potable waters, *Thesis submitted to the University of London*, London, 1980

- U. S. EPA. National Organics Monitoring Survey (NOMS). Technical Support Division, *Office of Water Supply*, Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, 1978 apud GIFFORD, J. S.; George, D. B.; Adams, V. D., Synergistic effects of potassium permanganate and PAC in direct filtration systems for THM precursor removal, *Water Research*, v. 23, n. 10, Oct 1989, p 1305-1312.
- VAN OLPHEN, H. *An introduction to clay colloid chemistry*. John Wiley & Sons, New York, 1977 apud CHANG, S. D.; Singer, P. C., The impact of ozonation on particle stability and the removal of TOC and THM precursors, *Journal American Water Works Association*, v. 83, n. 3, pp 71-79, 1991.
- WALLIS, P. M. Sources, transportation and utilization of dissolved organic matter in groundwater and streams: *Kananskis Centre for Environmental Research, University of Calgary, Inland Water Directorate Scientific Series # 100: Environment Canada*, Ottawa, 1979 apud THURMAN, E. M., *Organic geochemistry of natural waters*, Martinus Nyhoff/Dr. W. Junk (ed.), Dordrecht, 1985.
- WALLIS, P. M. et al. The importance of groundwater in the transportation of allochthonous dissolved organic matter to the streams draining a small mountain basin: *Hydrobiologia*, 79, 77-90, 1981 apud THURMAN, E. M., *Organic geochemistry of natural waters*, Martinus Nyhoff/Dr. W. Junk (ed.), Dordrecht, 1985.
- WEBER, W. J. Jr. *Physicochemical Processes for Water Quality Control*. Wiley-Interscience, New York, 1972 apud GIFFORD, J. S.; George, D. B.;

- Adams, V. D., Synergistic effects of potassium permanganate and PAC in direct filtration systems for THM precursor removal, *Water Research*, v. 23, n. 10, Oct 1989, p 1305-1312.
- WHEELER, J. R. Fractionation by molecular weight of organic substances in Georgia coastal water: *Limnology and Oceanography*, n. 21, pp. 846-852, 1976 apud THURMAN, E. M., *Organic geochemistry of natural waters*, Martinus Nyhoff/Dr. W. Junk (ed.), Dordrecht, 1985.
- WHELAN, T. et al. Longterm chemical effects of petroleum in south Louisiana wetland-I. Organic carbon in sediments and waters: *Marine Pollution Bulletin*, 7, 150-155, 1976 apud THURMAN, E. M., *Organic geochemistry of natural waters*, Martinus Nyhoff/Dr. W. Junk (ed.), Dordrecht, 1985.
- WHIPPLE, G. C. Disinfection as a means of water purification. *Proc. A.W.W.A.*, 266, 1906 apud AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, *Water Quality and Treatment*, McGraw -Hill Book Company, New York, 1975
- WILCZAK, A.; Howe, E. W.; Aieta, E. M. et al., How preoxidation affects particle removal during clarification and filtration, *Journal the American Water Works Association*, v. 84, n. 12, dec 1992, pp 85-94.
- WILLEY, L. M. et al. Short chain aliphatic acid anions in oil field waters and their contribution to measuread alkalinity: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39, 1707-1711, 1975 apud THURMAN, E. M., *Organic geochemistry of natural waters*, Martinus Nyhoff/Dr. W. Junk (ed.), Dordrecht, 1985.
- WILLIAMS, P. M. The distribution and cycling of organic matter in the ocean, In: *Organic compounds in aquatic environments*, 145-164, Marcel Dekker, New

York, 1971 apud THURMAN, E. M., *Organic geochemistry of natural waters*,
Martinus Nyhoff/Dr. W. Junk (ed.), Dordrecht, 1985.