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

ESTUDO DE FORMAÇÃO E REMOÇÃO DE SUBPRODUTOS DA DESINFECÇÃO, EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO COM ÁCIDOS HÚMICOS TRATADAS COM CLORO

Paulo Eduardo Franquini

Campinas, SP 2010

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

Paulo Eduardo Franquini

ESTUDO DE FORMAÇÃO E REMOÇÃO DE SUBPRODUTOS DA DESINFECÇÃO, EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO COM ÁCIDOS HÚMICOS TRATADAS COM CLORO

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

Orientador: Prof. Dr. Ruben Bresaola Junior

Campinas, SP 2010

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

F856e	Franquini, Paulo Eduardo Estudo de formação e remoção de subprodutos da desinfecção, em águas de abastecimento com ácidos húmicos tratadas com cloro / Paulo Eduardo FranquiniCampinas, SP: [s.n.], 2010.	
	Orientador: Ruben Bresaola Junior. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo.	
	1. Água – Estações de tratamento. 2. Água – Purificação - Cloração. 3. Ácido húmico. 4. Subprodutos. 5. Carbono ativado. I. Bresaola Junior, Ruben. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. III. Título.	
Título em Inglês: Studies of formation and remotion of disinfection by- products in waters supply with humic acids treated with chlorine		
Palavras-chave em Inglês: Water – Purification plants, Water –		
products Activated carbon		
Área de concentração: Saneamento e Ambiente		
Titulação	o: Mestre em Engenharia Civil	

Banca examinadora: Luiz Antonio Daniel, Ricardo de Lima Isaac Data da defesa: 14/10/2010 Programa de Pós Graduação: Engenharia Civil

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

Paulo Eduardo Franquini

ESTUDO DE FORMAÇÃO E REMOÇÃO DE SUBPRODUTOS DA DESINFECÇÃO, EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO COM ÁCIDOS HÚMICOS TRATADAS COM CLORO

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

COMISSÃO EXAMINADORA Prof. Dr. Ruben Bresaola Júnior Presidente e Orientador - FEC/UNICAMP Prof. Dr. Luiz Antonio Daniel EESC/USP Prof. Dr. Ricardo de Lima Isaac FEC/UNICAMP

Campinas, 2010.

Dedicatória

Aos meus pais, Antonio (*in memorian*) e Dulce.

Agradecimentos

Aos meus pais, Antonio (*in memorian*) e Dulce, por todo amor incondicional.

Aos irmãos Antonio Carlos, Luís e Ana, por todo amor e compreensão nos momentos em que precisei superar as dificuldades.

Ao Prof. Dr. Ruben Bresaola Junior, pela orientação, incentivo acadêmico, paciência e amizade e que contribuíram para minha formação profissional e humana. Meus sinceros agradecimentos.

À amiga e parceira de trabalho Dirce Maria Emi Yano, pelo companheirismo, competência e sabedoria, em todos os momentos de desenvolvimento da pesquisa.

Ao Prof. Dr. José Roberto Guimarães, pela amizade e incentivo ao curso. Meus sinceros agradecimentos.

Ao Prof. Dr. Carlos Gomes da Neve Mendes, pela motivação e contribuições em equipamentos utilizados no Laboratório de Protótipos.

À Msc. Maria Angela Tallarico Adorno, do Laboratório de Processos Biológicos da EESC-USP, pela amizade e paciência no ensino das técnicas analíticas em cromatografia. Meus sinceros agradecimentos.

Aos amigos de pós-graduação Carlos Renato Marmo, Bruno Santos e Rodrigo Cisternas, por contribuições e esclarecimentos essenciais ao desenvolvimento da pesquisa. Meus sinceros agradecimentos.

vi

Ao amigo Dr. Enelton Fagnani e à amiga Msc. Lígia Domingues, do Laboratório de Saneamento da FEC-UNICAMP, pelo companheirismo e apoio no desenvolvimento da pesquisa. Meus sinceros agradecimentos.

À Mary, do Laboratório de Protótipos da FEC-UNICAMP, pelas orientações em instrumentos analíticos.

Aos amigos e docentes Marcio Alves de Mello e Marcos Antonio Torres Cezário, por indicarem sugestões de procedimentos analíticos.

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

À Escola de Engenharia de São Carlos, em particular ao Laboratório de Processos Biológicos do Departamento de Hidráulica e Saneamento, pela parceria estabelecida, possibilitando a realização de boa parte desta pesquisa.

À FAPESP, pela concessão do financiamento de auxílio à pesquisa (Processo nº 2006/04895-9).

Ao CEETPS – Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza, pela concessão da bolsa de estudos.

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

À Deus, por Sua presença evidente em todos os momentos.

Amar o perdido Deixa confundido este coração.

Nada pode o olvido contra o sem sentido apelo do Não.

As coisas tangíveis tornam-se insensíveis à palma da mão.

Mas as coisas findas, muito mais que lindas, essas ficarão.

(Memória - Carlos Drummond de Andrade)

RESUMO

A presente pesquisa teve por objetivo avaliar, em escala de laboratório, a formação de subprodutos da desinfecção (SPD), aldeídos (ALD) e trialometanos (THM), originados a partir da oxidação em soluções contendo ácidos húmicos na presença ou não de íons brometo, sob a ação do cloro livre, sob diferentes concentrações e tempos de contato. A técnica analítica utilizada foi a extração líquido-líquido e cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons, a qual proporcionou a separação dos SPD originados em espécies: formaldeído, acetaldeído, glioxal, metilglioxal, clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano e bromofórmio. A presença de íons brometo proporcionou maiores concentrações de ALD totais (TALD) e THM totais (TTHM), sob o tempo de contato de 12 h e 24 h, respectivamente. A variação de concentração de íons brometo de 0,50 para 2,00 mg L⁻¹, promoveu uma depreciação na concentração de TALD em 12 h e uma inversão nas concentrações das espécies predominantes que existiam na ausência dos íons. A inversão nas concentrações das espécies predominantes de THM que existiam na ausência dos íons também foi presenciada, sendo que prevaleceram as espécies bromadas em detrimento das cloradas. Os resultados com íons brometo indicaram a possibilidade da existência de reações de oxidação competitivas para cada grupo de SPD e discutidas no trabalho. A remoção dos SPD foi realizada por adsorção mediante a utilização de carvão ativado em pó (CAP) em diferentes dosagens e com tempos de detenção do CAP de 60 e 120 min, seguido de simulação, em laboratório, do tratamento convencional de água, utilizandose o sulfato de alumínio como coagulante. Os resultados destes ensaios realizados demonstraram remoções da ordem de 77% para os aldeídos totais, empregando-se dosagem de 30 mg L⁻¹ de CAP e de 86% para os THM totais, empregando-se dosagem de 100 mg L⁻¹ do mesmo, ambas as remoções sob tempo de detenção de 60 min. Os resultados de remoções de THM totais proporcionaram a adeguação da água nos limites estabelecidos pela legislação brasileira e permitiram realizar simulações de custo do CAP a ser utilizado nas estações de tratamento de água.

Palavras Chaves:

Tratamento de água, substâncias húmicas, cloração, subprodutos da desinfecção, aldeídos, THM, carvão ativado em pó.

ABSTRACT

The present research was to evaluate, in laboratory scale, the formation of disinfection byproducts (DPB), aldehydes (ALD) and trihalomethanes (THM), originated from the oxidation in solutions containing humic acids in the presence or not of ions bromide, under the action of free chlorine, under different concentrations and timing contact. The analytical technique used was the extraction liquid-liquid and gas chromatography with electrons detector capture, which provided the separation of DPB originated in species: formaldehyde, acetaldehyde, glyoxal, methyl-glyoxal, chloroform, bromodichloromethane, dibromochloromethane and bromoform. The presence of ions bromide gave higher concentrations of total ALD (TALD) and total THM (TTHM), under the time contact of 12 h and 24 h, respectively. The variation in the concentration of ions bromide from 0,50 to 2,00 mg L⁻¹, caused depreciation in the concentration of TALD and a reversal in concentrations of predominant species that existed in the absence of ions. The reversal in concentrations of the THM predominant species that existed in the ions absence was also seen, and the brominated species prevailed at the detriment of chlorinated ones. The results with ions bromide indicated the possibility of the existence of competitive oxidation reactions for each group of DPB and it was discussed on the work. The removal of DPB was performed by adsorption using powdered activated carbon (PAC) in different dosages and with times of detention of PAC of 60 and 120 min, followed by simulation of the conventional water treatment, in the laboratory, using aluminum sulphate as coagulant. The adsorption test results, followed by coagulation, flocculation, sedimentation and filtration, showed removals of the order of 77% for TALD, using dosage of 30 mg L^{-1} PAC, and 86% for TTHM, using dosage of 100 mg L^{-1} of the same, both removals under detention time of 60 min. The total THM removal results gave the adequacy of water within the limits established by Brazilian legislation and allowed the realizations of simulations of cost of PAC to be used in water treatment.

Key-words:

Water treatment, humic substances, chlorination, disinfection byproducts, aldehydes, THM, powdered activated carbon.

LISTA DE FIGURAS

página

Figura 3.1	Principais vias propostas para a formação das substâncias húmicas pela		
decomposiçã	ăo de resíduos animais e vegetais no solo7		
Figura 3.2	Estrutura proposta para os ácidos húmicos9		
Figura 3.3	Modelo tridimensional proposto para os ácidos húmicos10		
Figura 3.4	Modelo tridimensional de uma partícula de solo otimizado		
geometricam	nente por Schulten e Schnitzer10		
Figura 3.5	Formação de THM a partir de ácidos húmicos (cetona) e cloro12		
Figura 3.6	Esquema simplificado da rota de cloração de aminoácidos14		
Figura 3.7	Efeito da concentração de ácidos húmicos na formação de THM15		
Figura 3.8	Efeito da variação de valores de pH na produção de triclorometano, CHCl ₃ ,		
em água trat	ada17		
Figura 3.9	Esquema de possíveis pontos de aplicação de CAP em ETA		
Convenciona	ais		
Figura 3.10	Abastecimento de água – distritos por tipo de tratamento28		
Figura 3.11	Distribuição de tamanhos de partículas na água29		
Figura 3.12	Comparação entre material carbonáceo sem ativação e carvão ativado em		
pó			
Figura 3.13	Imagens da superfície do carvão ativado e ampliação de seus poros, da		
esquerda pa	ra a direita 32		

Figura 3.14 Comparação entre as superfícies e porosidades do CAP e do CAG......33

Figura 3.15 Cromatograma obtido por CG-DCE das soluções-padrão de THM; 1 – clorofórmio; 2 – diclorometano; 3 – dibromoclorometano e 4 - bromofórmio......**35**

Figura 4.5 Fotografia do ajuste de pH em jarros do "Jar Test"......62

Figura 5.10 Variação das concentrações das espécies clorofórmio (CHCl₃), diclorobromometano (CHCl₂Br), clorodibromometano (CHClBr₂) e bromofórmio (CHBr₃), determinadas por ELL-CG-DCE, formadas em função do tempo de contato de 24 h, para o estudo da variação da concentração de cloro livre - reatores 1 a 6.......**97**

Figura 5.14 Curvas de variação das concentrações das espécies clorofórmio (CHCl₃), diclorobromometano (CHCl₂Br), clorodibromometano (CHClBr₂) e bromofórmio (CHBr₃), determinadas por ELL-CG-DCE, em função da relação de concentrações Br⁻/cloro livre, sob o tempo de contato de 12 horas - reatores 7, 10, 11 e 12......**107**

Figura 5.15 Curvas de variação das concentrações das espécies clorofórmio (CHCl₃), diclorobromometano (CHCl₂Br), clorodibromometano (CHClBr₂) e bromofórmio (CHBr₃), determinadas por ELL-CG-DCE, em função da relação de concentrações Br⁻/cloro livre, sob o tempo de contato de 24 horas - reatores 7, 10, 11 e 12......**108**

Figura 5.17 Fotografias de procedimentos realizados na adsorção em CAP......116

Figura 5.19 Curvas de concentrações remanescentes, determinadas por ELL-CG-DCE, de TTHM e das espécies clorofórmio (CHCl₃), diclorobromometano (CHCl₂Br), clorodibromometano (CHClBr₂) e bromofórmio (CHBr₃), originadas sob o tempo de detenção de 120 min.......**124**

LISTA DE TABELAS

página

Tabela 3.1	Definições operacionais utilizadas na química do húmus8
Tabela 3.2	Subprodutos da desinfecção e resíduos de desinfetantes13
Tabela 3.3	Influência da temperatura e dosagem de cloro na formação de THM18
Tabela 3.4 potenciais à	Limites máximos de alguns subprodutos da desinfecção e efeitos saúde 20
Tabela 3.5	Valores de Potencial de Oxidação de Agentes Oxidantes25
Tabela 3.6	Classificação de poros dos adsorventes32
Tabela 4.1	Equipamentos utilizados em preparações de soluções38
Tabela 4.2 amostras de	Equipamentos utilizados nas determinações de caracterização das água bruta
Tabela 4.3	Instrumentos utilizados nas determinações de SPD
Tabela 4.4 água	Equipamentos utilizados em ensaios do tratamento convencional da
Tabela 4.5 monitoramer	Produtos químicos utilizados nas determinações de caracterização e nto das amostras de água bruta41
Tabela 4.6 bruta	Produtos químicos utilizados nas oxidações das amostras de água
Tabela 4.7 SPD	Reagentes químicos utilizados nas determinações analíticas de

Tabela 4.8	Reagentes químicos utilizados em ensaios de tratamento convencional da
água e de ac	Isorção em CAP43
Tabela 4.9 faixa branca.	Especificações técnicas do papel de filtro da marca Schleicher & Schuell,
Tabela 4.10 (CAP)	Especificações técnicas e características do carvão ativado em pó
Tabela 4.11	Características do poço do Ginásio Multidisciplinar46
Tabela 4.12	Parâmetros e métodos empregados no monitoramento da água bruta47
Tabela 4.13 brometo e cle	Número de reatores e concentrações adotadas de ácidos húmicos, íons oro livre para os ensaios de oxidações 51
Tabela 4.14 determinaçõe	Condições analíticas empregadas nos cromatógrafos para as es dos SPD 53
Tabela 4.15 determinaçõe	Compostos orgânicos e técnicas analíticas empregadas nas es dos SPD 54
Tabela 4.16	Parâmetros utilizados para os ensaios de "Jar Test" nas fases (2) e (3)60
Tabela 4.17 (2) dos ensa	Dosagens de produtos químicos e valores de pH iniciais avaliados na fase ios 1 a 27
Tabela 5.1 poço do Gin cor aparente	Resultados das análises de monitoramento da qualidade da água bruta do ásio Multidisciplinar da Unicamp – Parâmetros analisados: condutividade, , turbidez, pH e temperatura
Tabela 5.2 poço do Gir dureza, man	Resultados das análises de monitoramento da qualidade da água bruta do násio Multidisciplinar da Unicamp – Parâmetros analisados: alcalinidade, ganês total, ferro total, cloro residual e brometos
Tabela 5.3 Etapa	Resultados de Determinações cromatográficas das Oxidações da 2ª

Tabela 5.6 Concentrações das espécies formaldeído (CH₂O), acetaldeído (C₂H₄O), glioxal (C₂H₂O₂) e metilglioxal (C₃H₄O₂), determinadas por ELL-CG-DCE para o estudo da variação da concentração de cloro livre – reatores de 1 a 6......**84**

Tabela 5.8 Concentrações das espécies formaldeído (CH₂O), acetaldeído (C₂H₄O), glioxal (C₂H₂O₂) e metilglioxal (C₃H₄O₂), determinadas por ELL-CG-DCE, para o estudo da variação da concentração de ácido húmico – reatores 4, 7, 8 e 9.......**87**

Tabela 5.9 Concentrações Médias das espécies formaldeído (CH_2O), acetaldeído (C_2H_4O), glioxal ($C_2H_2O_2$) e metilglioxal ($C_3H_4O_2$), determinadas por ELL-CG-DCE, para o estudo da variação da concentração de cloro livre......**88**

Tabela 5.10 Concentrações das espécies formaldeído (CH₂O), acetaldeído (C₂H₄O), glioxal (C₂H₂O₂) e metilglioxal (C₃H₄O₂), determinadas por ELL-CG-DCE, para o estudo da variação da concentração de íons brometo (Br⁻), com concentrações de ácidos húmicos (HHU) e cloro livre constantes......**90**

Tabela 5.11 Concentrações Médias das espécies formaldeído (CH_2O), acetaldeído (C_2H_4O), glioxal ($C_2H_2O_2$) e metilglioxal ($C_3H_4O_2$), determinadas por ELL-CG-DCE, para o estudo da variação da concentração de íons brometo (Br^-)......**91**

Tabela 5.15 Concentrações Médias das espécies clorofórmio (CHCl₃), diclorobromometano (CHCl₂Br), clorodibromometano (CHClBr₂) e bromofórmio (CHBr₃), determinadas por ELL-CG-DCE, para o estudo da variação da concentração de ácido húmico (HHU), sem adição de íons brometo (Br⁻) – reatores 4, 7, 8 e 9......**103**

Tabela 5.16 Concentrações das espécies de THM, determinadas por ELL-CG-DCE, para o estudo da variação da concentração do íon brometo (Br⁻), com concentrações de ácidos húmicos (HHU) e cloro livre constantes......**105**

Tabela 5.17ConcentraçõesMédiasdasespéciesclorofórmio(CHCl₃),diclorobromometano(CHCl₂Br), clorodibromometano(CHClBr₂) e bromofórmio(CHBr₃),determinadas por ELL-CG-DCE, para o estudo da variação da concentração do íonbrometo(Br⁻), com concentrações de ácidos húmicos(HHU) e cloro livre constantes –reatores 11, 12 e 13.109

Tabela 5.23 Resultados das remoções percentuais das espécies CH_2O , C_2H_4O , $C_2H_2O_2$ e $C_3H_4O_2$, nas determinações de ALD, por ELL-CG-DCE, em amostras dos ensaios sob tempos de detenção de 60 e 120 min, após a adsorção em CAP......**120**

Tabela 5.25 Resultados das remoções percentuais das espécies CHCl₃, CHCl₂Br, CHClBr₂ e CHBr₃, nas determinações de THM, por ELL-CG-DCE, em amostras dos ensaios sob tempos de detenção de 60 e 120 min, após a adsorção em CAP......**125**

Tabela 5.27 Resultados das concentrações iniciais e finais e remoções percentuais decloro livre dos ensaios nº 28 e nº 29, após a adsorção de CAP......**128**

Tabela 5.28 Estimativa do custo do CAP no tratamento por remoção/adsorção......129

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

AB	Água bruta;		
ALD	Aldeídos;		
CAG	Carvão Ativado Granular;		
CAP	Carvão Ativado em Pó;		
CEE	Comunidade Econômica Européia;		
CG	Cromatografia Gasosa;		
CG-DCE	Cromatografia Gasosa com Detector de Captura de Elétrons;		
CG-DIC	Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização de Chama;		
CG-MS	Cromatografia Gasosa acoplada a Massas;		
CLAE-UV	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detecção no Ultra-violeta;		
CON	Compostos Orgânicos Naturais;		
COT	Carbono Orgânico Total;		
CVP	Coeficiente de Variação de Pearson;		
DQO	Demanda Química de Oxigênio;		
DSA	Departamento de Saneamento e Ambiente;		
EESC/USP	Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo;		
ELL-CG-DCE	Extração Líquido-Líquido e determinação por Cromatografia Gasosa		
	com Detector de Captura de Elétrons;		
ELL-CG-DIC	Extração Líquido-Líquido e determinação por Cromatografia Gasosa		
	com Detector de Ionização de Chama;		
ELL-CG-MS	Extração Líquido-Líquido e determinação por Cromatografia Gasosa		
	acoplada a Massas;		
EMS	Espectrometria de Massas;		
ETA	Estação de Tratamento de Água;		
FEC	Faculdade de Engenharia Civil Arquitetura e Urbanismo;		

G	Gradiente de Velocidade;		
GMCU	Ginásio Multidisciplinar no Campus da Unicamp		
HAA	Ácidos Haloacéticos;		
HAN	Haloacetonitrilas;		
HHF	Ácido Fúlvico;		
HHFA	Ácido Fúlvico Aquático;		
HHU	Ácidos Húmicos;		
HHUA	Ácido Húmico Aquático;		
HU	Humina;		
LABSAN	Laboratório de Saneamento;		
LABPRO	Laboratório de Protótipos Aplicados ao Tratamento de Água e		
	Efluentes;		
LD	Limite de Detecção;		
LPB	Laboratório de Processos Biológicos;		
MIMS	Espectrometria de Massas por Introdução via Membranas;		
PFTHM	Potencial de Formação dos Trialometanos;		
рН	Potencial Hidrogeniônico;		
SE-HHU1	Solução estoque de ácido húmico na concentração de 4.000 mg L^{-1} ;		
SE-HHU2	Solução estoque de ácido húmico na concentração de 50 mg L^{-1} ;		
SE-BR1	Solução estoque de íons brometo na concentração de 5.000 mg L^{-1} ;		
SE-BR2	Solução estoque de íons brometo na concentração de 25 mg L^{-1} ;		
SE-HS1	Solução estoque de hipoclorito de sódio na concentração média		
	estimada de 1.650 mg L^{-1} ;		
SH	Substâncias Húmicas;		
SHA	Substâncias Húmicas Aquáticas;		
SHHU	Solução de ácidos húmicos;		
SPD	Subprodutos da Desinfecção;		
MEFS	Microextração em fase sólida;		
TALD	Aldeídos Totais;		
THM	Trialometanos;		
TQD	Teste Q de Dixon		

ТТНМ	Trialometanos Totais;
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas;
USEPA	United States Environmental Protection Agency;
UV-VIS	Ultravioleta-Visível;
OMS	Organização Mundial de Saúde.

SUMÁRIO

página

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 Subprodutos da Desinfecção	5
3.1.1 Precursores de Subprodutos da Desinfecção	5
3.1.2 Formação dos Subprodutos da Desinfecção	11
3.1.3 Fatores que Influenciam a Formação dos SPD	14
3.1.3.1 Concentração de Ácidos Húmicos e Fúlvicos	15
3.1.3.2 Dosagem e Tipo de Oxidante	16
3.1.3.3 Variação de pH	16
3.1.3.4 Tempo de Contato	17
3.1.3.5 Temperatura	18
3.1.3.6 Concentração do Íon Brometo e lodeto	18
3.1.4 Riscos à Saúde	19
3.1.5 Controle da Formação dos SPD	21
3.1.5.1 Redução/Remoção da Concentração dos Precursores	22
3.1.5.2 Métodos Alternativos de Desinfecção	23

3.1.5.3 Remoção dos Subprodutos da Desinfecção	.24
3.2 Processos Oxidativos	.25
3.2.1 Considerações	.25
3.2.2 Cloro livre	.26
3.3 Tratamento Convencional de Água	.27
3.4 Adsorção em Carvão Ativado	.31
3.5 Determinações dos Subprodutos da Desinfecção	.34
4 MATERIAL E MÉTODOS	.37
4.1 Considerações Iniciais	.37
4.2 Material	.38
4.2.1 Equipamentos	.36
4.2.2 Reagentes e Matérias de Laboratório	.41
4.3 Metodologia	.45
4.3.1 Considerações Gerais	.45
4.3.2 Caracterização da Água Bruta	.45
4.3.2.1 Escolha do Manancial	.45
4.3.2.2 Análises Físico-Químicas de Monitoramento	.47
4.3.3 Ensaios de Oxidação	.48
4.3.3.1 Considerações Gerais	.48
4.3.3.2 Fase (1) Preparação de Soluções	.48
4.3.3.2.1 Solução de Ácido Húmico – 50,00 mg L^{-1}	.49
4.3.3.2.2 Solução de Brometo de Potássio – 25,00 mg L ^{-1}	.49
4.3.3.2.3 Solução de Hipoclorito de Sódio	.49
4.3.3.3 Fase (2): Ensaios de Oxidações com Cloro Livre	.50

4.3.3.3.1 Procedimento das Oxidações com Cloro Livre	.52
4.3.3.4 Fase (3): Determinações dos SPD	52
4.3.3.4.1 Procedimento de Determinação de Ácidos Carboxílicos	.54
4.3.3.4.2 Procedimento de Determinação de Aldeídos	.55
4.3.3.4.3 Procedimento de Determinação de THM	.57
4.3.4 Ensaios de Adsorção/Remoção em Carvão Ativado em Pó (CAP), seguido Tratamento Convencional	de . 59
4.3.4.1 Considerações Gerais	.59
4.3.4.2 Fase (1) Preparação de Soluções e Suspensão	61
4.3.4.2.1 Solução de Sulfato de Alumínio	.61
4.3.4.2.2 Suspensão de Carvão em Pó (CAP)	61
4.3.4.3 Fase (2): Ensaios Iniciais de "Jar Test" para otimização dos parâmetros tratamento	de . 62
4.3.4.3.1 Procedimento dos Ensaios Iniciais de "Jar Test"	.64
4.3.4.4 Fase (3): Ensaios de Adsorção em CAP seguido de Tratame Convencional	ento 65
4.3.4.4.1 Procedimento utilizado na Fase (3)	65
4.3.4.5 Fase (4) Determinações das Concentrações de SPD Remanescentes na Ág Tratada	gua . 66
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	.67
5.1 Considerações Gerais	67
5.2 Análises Físico-Químicas de Monitoramento da Água Bruta	.67
5.3 Ensaios de Oxidação	.70
5.3.1 Determinações de SPD por CG	.70
5.3.1.1 Formação de Ácidos Carboxílicos em Oxidação com Cloro Livre	.72

5.3.1.2 Formação de Aldeídos em Oxidação com Cloro Livre72
5.3.1.3 Formação de THM em Oxidação com Cloro Livre79
5.3.1.4 Especiação dos SPD Originados em Oxidação com Cloro Livre83
5.3.1.4.1 Especiação de Aldeídos em ensaios de Oxidação com Cloro Livre83
5.3.1.4.2 Especiação de THM em ensaios de Oxidação com Cloro Livre95
5.4 Ensaios de Adsorção/Remoção em Carvão Ativado em Pó (CAP) seguido de
Tratamento Convencional112
5.4.1 Ensaios Iniciais de "Jar Test" para otimização dos parâmetro112
5.4.2 Ensaios de Adsorção em CAP seguido de Tratamento Convencional115
5.4.3 Determinações das Concentrações de SPD Remanescentes na Água Tratada e Eficiências das Remoções
5.4.3.1 Concentrações Remanescentes de Aldeídos118
5.4.3.2 Concentrações Remanescentes de THM121
5.4.3.3 Concentrações Remanescentes de Cloro Livre127
5.4.4 Estimativa de Custo do CAP utilizado no Tratamento de Remoção/Adsorção129
6 CONCLUSÕES
7 SUGESTÕES
REFERÊNCIAS135
ANEXOS143
ANEXO I – Características de Soluções utilizadas nas determinações de SPD145
ANEXO II – Cópias de Cromatogramas de SPD147
ANEXO III – Tabelas dos Estudos Iniciais de "Jar Test"153

1 INTRODUÇÃO

A água foi essencial ao surgimento e à manutenção da vida em nosso planeta, é indispensável ao desenvolvimento das diversas atividades humanas, e por esta razão, apresenta valor econômico, social e cultural (MORAN, MORGAN & WIERSMA, 1985; BEECKMAN, 1998).

O tratamento de água realizado em estações teve início por volta da segunda metade do século XIX, consistindo das etapas de coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção. Durante o processo de tratamento, o cloro foi, e ainda o é, largamente utilizado como oxidante da matéria orgânica e desinfetante na inativação de microrganismos patogênicos presentes na água.

A água desinfetada pelo cloro e segura, sob o aspecto microbiológico, ao consumo humano, elevou surpreendentemente a expectativa de vida da população. Tal fato, tornou possível a revista *Life Millennium* (LIFE MAGAZINE, 1998) reportar: *"a filtração da água somada ao uso do cloro é provavelmente o maior avanço significativo do milênio"*. Entretanto, em função da implementação de padrões cada vez mais restritivos em relação aos subprodutos halogenados após o uso do cloro e, devido à baixa eficiência do mesmo na inativação de microrganismos patogênicos de difícil inativação, como *Cryptosphoridium*, *Giardia* e outros emergentes, sua utilização nos últimos trinta e cinco anos tem sido questionada.

Em 1974, foi demonstrado que as reações de oxidação e desinfecção promovidas pelo cloro, resultavam aspectos negativos, em especial, a produção de compostos e subprodutos indesejáveis tais como o clorofórmio (BELLAR *et al.*, 1974; ROOK, 1974 *apud* MACEDO, 2001). Em 1976, o Instituto Nacional do Câncer dos Estados Unidos (USNCI) publicou um relatório em que foi relacionado o consumo de

clorofórmio ao desenvolvimento de câncer em ratos, com base em experimentos realizados em laboratório (GARCIA-VILLANOVA *et al.*,1997). Desde então, estudos epidemiológicos têm sido realizados para correlacionar os riscos à saúde no que se refere ao câncer da bexiga, colo e reto, com o consumo de água clorada (AWWA, 1999).

Estudos posteriores (SÉRODES *et al.*, 2003; YOON *et al.*, 2003; WHITE *et al.*, 2003; KIM *et al.*, 2002) proporcionaram demonstrar que o uso do cloro como oxidante provoca também a formação, de outros subprodutos, tais como ácidos haloacéticos (HAA), haloacetonitrilas (HAN), entre outros.

No Brasil, a Portaria nº 518, de 25 de março de 2004, do Ministério da Saúde, estabelece a concentração de trialometanos totais (TTHM) em 0,1 mg L⁻¹ como valor máximo permissível em águas tratadas para o abastecimento público, ao passo que nos Estados Unidos, o valor é mais restritivo ainda, fixado em 80 μ g L⁻¹. A legislação brasileira ainda se posiciona quanto aos limites para dois outros subprodutos da desinfecção (SPD), as cloroaminas e os cloritos. Entretanto, não há recomendações quanto ao uso de outros oxidantes e desinfetantes alternativos.

Deste modo, e de acordo com a literatura cientifica a respeito dos subprodutos da oxidação/desinfecção, torna-se extremamente importante que se desenvolvam estudos objetivando identificar e quantificar as diversas espécies químicas resultantes da oxidação de substâncias húmicas, particularmente quando se utiliza o cloro. A sua utilização na pré, inter e pós cloração é preocupante e questionável, pois indica que, sob determinadas condições, o potencial para formação de subprodutos é constantemente superior aos limites estabelecidos pelas normas internacionais.

Finalmente, torna-se indispensável ampliar os estudos com o propósito de remover os subprodutos gerados pelo cloro, se, por razões econômicas ou operacionais, ele não puder ser substituído por outros oxidantes e desinfetantes alternativos durante o processo de potabilização das águas, complementando, desta forma, o tratamento de água.

2 **OBJETIVOS**

O presente trabalho teve como objetivos estudar em escala de laboratório:

1º a formação de subprodutos da desinfecção (SPD), ácidos carboxílicos, aldeídos e trialometanos originados mediante a ação do cloro livre, em águas contendo ácidos húmicos sob diferentes concentrações e tempos de contato da ação de cloro livre, na presença ou não de íons brometo.

2º a remoção dos SPD formados, mediante a adsorção em diferentes dosagens de carvão ativado em pó (CAP), seguido de processos de coagulação com sulfato de alumínio, floculação, decantação e filtração.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 SUBPRODUTOS DA DESINFECÇÃO

3.1.1 Precursores de Subprodutos da Desinfecção

As substâncias húmicas aquáticas (SHA) são constituídas principalmente pelos ácidos húmico (HHU), fúlvico (HHF) e da humina (HU) e, têm sido, por muito tempo, reconhecidas como a fração da matéria orgânica natural (MON) responsável pela produção de subprodutos da desinfecção (SPD), durante o processo de tratamento de água (ROOK, 1977; NORWOOD *et al.*, 1987).

As investigações químicas sobre as substâncias húmicas (SH) no solo datam de aproximadamente 200 anos atrás e o interesse pelo estudo das SHA foi intensificado nos últimos trinta e cinco anos, principalmente em razão da conscientização sobre a importância da qualidade química da água para o consumo humano (ROCHA & ROSA, 2003).

Cheng (1977) destaca que, embora exista alguma similaridade entre as SH presentes no solo e na água, a diversidade no ambiente de formação e nos compostos de origem faz com que elas apresentem diferenças peculiares. As SH originam-se da degradação química e biológica de vegetais e animais e dependem das atividades metabólicas de microrganismos (BARROS *et al.*, 1994).

As SHA podem ser de origem alóctone (levadas por lixiviação e/ou erosão dos solos e transportadas aos lagos, rios e oceanos pelas águas das chuvas, pequenos

cursos de água e águas subterrâneas) ou autóctones (derivadas dos constituintes celulares e da degradação de organismos aquáticos nativos) (ROCHA & ROSA, 2003).

Moraes (2004) e Rocha & Rosa (2003) apontam que, por se tratar de uma matriz complexa, que varia em composição, dependendo da sua origem (animal, vegetal e microbiológica) é que as estruturas das SH e a do HHU não estão totalmente elucidadas, apesar de vários estudos na área. A determinação da estrutura das SH, bem como a bioquímica de sua formação, constitui, ainda hoje, apesar de vários estudos na área, um dos aspectos pouco compreendidos da química do húmus.

A massa molar do ácido fúlvico aquático (HHFA) situa-se no intervalo de 800 – 1.000 Da (Dalton), ao passo que, a do ácido húmico aquático (HHUA), geralmente está entre 2.000 – 3.000 Da e a massa molar do HHU, extraído de solos, pode atingir centenas de milhares de Daltons (SWIFT, 1985 e WERSHAW & AIKEN, 1985 *apud* ROCHA & ROSA, 2003).

Há pelo menos quatro vias principais de formação das SH durante a decomposição de resíduos no solo como mostra o esquema presente na figura 3.1. A principal delas é o processo da oxidação de substratos hidrolisados monoméricos, conduzindo a polímeros macromoleculares de cor mais ou menos escura e de elevada massa molecular. As quatro vias podem ocorrer simultaneamente no solo, porém não com a mesma extensão e importância. O mecanismo 1 propõe a formação do húmus a partir da polimerização não enzimática por condensação entre aminoácidos e açúcares formados como subprodutos da atividade microbiana. Os mecanismos 2 e 3 envolvem a participação de quinonas e, representando a teoria clássica, no mecanismo 4 as SH seriam derivadas de ligninas modificadas (ROCHA & ROSA, 2003).



Figura 3.1 – Principais vias propostas para a formação das substâncias húmicas pela decomposição de resíduos animais e vegetais no solo. Fonte: Adaptado de ROCHA & ROSA (2003)

As definições de SH e SHA são operacionais e estão baseadas em métodos cromatográficos de extração. A "International Humic Substances Society" recomenda um método próprio para a extração, que consiste na solubilização da matéria orgânica em solução de hidróxido de sódio (NaOH) e fracionamento desta baseado nas características de solubilidade das substâncias húmicas (ROCHA & ROSA, 2003), apesar de não ser frequentemente seguido por diversos autores.

Thurman e Malcolm (1981) definiram SHA como a porção não específica, amorfa, constituída de carbono orgânico dissolvido em solução de valor de pH 2 e adsorvente em coluna de resina XAD 9 com altos valores de coeficiente de distribuição.

A matéria orgânica do solo é constituída de 60 a 90% de SH e de 10 a 40% de substâncias inertes, denominadas huminas (CLASEN, 1998).

As definições freqüentemente utilizadas na química do húmus e referentes às classificações dos mesmos é apresentada na tabela 3.1.

TERMOS	DEFINIÇÕES
Substâncias húmicas / Material húmico / Húmus	Substâncias de coloração escura, elevada massa molecular, estrutura complexa e indefinida. Resultantes da decomposição de vegetais e animais.
Substâncias não húmicas	Substâncias presentes no solo de composição e estrutura definida, como aminoácidos, carboidratos, ceras, lipídeos, resinas, ácidos graxos, etc.
Humina	Parte do material orgânico presente no solo de coloração escura, insolúvel em álcalis e ácidos.
Ácidos Húmicos	Material orgânico de coloração escura. Pode ser extraído do solo por vários reagentes e é insolúvel em meio ácido (pH < 2).
Ácidos Fúlvicos	Material orgânico remanescente após separação dos ácidos húmicos por precipitação em meio ácido.
Ácido Himatomelânico	Fração dos ácidos húmicos solúvel em álcoois.

Tabela 3.1 – Definições o	operacionais	utilizadas na	química c	do húmus.
---------------------------	--------------	---------------	-----------	-----------

Fonte: ROCHA & ROSA (2003)

Na literatura encontram-se várias propostas estruturais para as SH. Entretanto, nenhuma parece ser inteiramente satisfatória (STEVENSON, 1985) e provavelmente, isso ocorre não apenas em razão da complexidade e da heterogeneidade estrutural das SH, mas principalmente pela falta de uma identidade estrutural genérica, a qual é fortemente influenciada pelo grau e pelo mecanismo de decomposição de resíduos de animais e vegetais no solo (ROCHA & ROSA, 2003).

Um modelo estrutural para os ácidos húmicos, proposto em 1995 a partir de estudos espectroscópicos, pirólise, degradação oxidativa e microscopia eletrônica é mostrado esquematicamente na Figura 3.2.



Figura 3.2 – Estrutura proposta para os ácidos húmicos. Fonte: ROCHA & ROSA (2003)

Uma proposta de estrutura tridimensional, baseada na molécula da figura 3.2, obtida por modelagem molecular, pode ser visualizada na figura 3.3, em que os átomos estão representados em cores diferentes, C – azul; O – vermelho; N – azul escuro e H – branco; as letras A, B e C indicam os espaços vazios provavelmente presentes na estrutura das substâncias húmicas. Um modelo de uma partícula do solo otimizado geometricamente, é apresentado na figura 3.4, em que se observam os átomos, C – azul; O – vermelho; N – azul escuro; H – branco; Si – lilás; Al – amarelo e Fe³⁺ – verde.



Figura 3.3 – Modelo tridimensional proposto para os ácidos húmicos. Fonte: SCHULTEN e SCHNITZER (1997) *apud* NOVOTNY (2002)



Figura 3.4 – Modelo tridimensional de uma partícula de solo otimizado geometricamente por SCHULTEN e SCHNITZER (1997).

Fonte: SCHULTEN e SCHNITZER (1997) apud NOVOTNY (2002)

As SHA possuem composição variada dependendo de sua origem e do método de extração. Entretanto, as similaridades entre diferentes SHA são mais significativas que suas diferenças (MALCOLM, 1985). Geralmente, 90% delas, dissolvidas em águas, são constituídas de HHFA e os restantes 10% correspondem aos HHUA. O HHUA difere do HHFA em composição elementar, teor de grupos funcionais, intervalo de massa molecular e outras características. Os grupos funcionais predominantes nas SH presentes no solo e na água são carboxilas e hidroxilas fenólicas e alcoólicas. Os

dados da composição elementar das SH são importantes na predição da influência destas no ambiente.

3.1.2 Formação dos Subprodutos da Desinfecção

Em 1974, foi demonstrado que as reações de oxidação e desinfecção apresentadas pelo cloro livre em água resultaram em aspectos negativos, em especial, à produção de compostos e subprodutos indesejáveis tais como os trialometanos (THM) (BELLAR *et al.*, 1974; ROOK, 1974 *apud* MACEDO, 2001).

O equilíbrio na cloração entre as reações de substituição envolvendo, inicialmente, a formação de ligações carbono-cloro, ou nitrogênio-cloro, e reações gerais de oxidação é importante na formação dos THM e reações adicionais não têm muita importância, porque são, em geral, bem mais lentas. A reação do halofórmio envolve uma série de reações básicas catalíticas de substituição de um grupo α-carbonil, seguida, eventualmente, pela hidrólise para produzir o trialometano. Para os compostos simples que contêm acetil, o patamar de determinação de baixa velocidade é a desagregação do próton, que é independente da concentração de halogênios, mas altamente dependente do pH (PERRY, 1983).

A água bruta contém ácidos fúlvicos e húmicos que, em sua maior parte, contêm radicais cetona, que podem causar a formação de halofórmios, após a reação com o cloro (VAN BREMEM, 1984 *apud* MEYER, 1994) como é mostrado esquematicamente na figura 3.5.
$$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ R - C - CH_3 + 3 \text{ HOCI} & \longrightarrow & R - C - CCI_3 + 3 \text{ H}_2O \\ O \\ \parallel \\ R - C - CCI_3 + 3 \text{ OH} & \longrightarrow & R - C - O - & + CHCI_3 \\ \hline & & & \text{clorofórmio} \end{array}$$

Figura 3.5 – Formação de THM a partir de ácidos húmicos (cetona) e cloro. Fonte: Adaptado de VAN BREMEM (1984).

As cetonas de estrutura geral RCOCH₃, quando tratadas com soluções contendo cloro em meio básico, sofrem a conhecida reação halofórmica por meio do mecanismo de adição-eliminação à carbonila originando ânion carboxilato e clorofórmio (GUTSCHE, 1969).

A Agência Americana de Proteção Ambiental (USEPA, 1999b) assinala que os subprodutos halogenados são formados quando a matéria orgânica natural (MON) reage com o cloro livre, ou com o bromo livre, e destaca também que, podem ocorrer a formação de subprodutos não halogenados, quando poderosos oxidantes reagem com compostos orgânicos da água.

Entre os nove compostos halogenados que formam o grupo dos THM, apenas quatro possuem concentração mais significativa em água potável: triclorometano (clorofórmio), bromodiclorometano, dibromoclorometano e tribromometano (bromofórmio). Portanto, quando se faz referência aos THM, na realidade estão sendo mencionados os quatro compostos citados. A reação de formação dos THM se inicia quando há o contato entre os reagentes (cloro e precursores) e pode continuar ocorrendo por muito tempo, enquanto houver reagente disponível, principalmente o cloro livre (SANTOS, 1987; USEPA, 1999b).

Estudos recentes ressaltaram que o uso do cloro livre, como oxidante, provoca também a formação, de outros subprodutos da desinfecção (SPD), tais como ácidos

haloacéticos (HAA), haloacetonitrilas (HAN), entre outros (KIM *et al.*, 2002, SÉRODES *et al.*, 2003; YOON *et al.*, 2003; WHITE *et al.*, 2003).

Os diversos SPD e resíduos de desinfetantes possíveis de serem gerados na desinfecção da água são apresentados na tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Subprodutos da d	sinfecção e resíduos	de desinfetantes.
-------------------------------	----------------------	-------------------

Residuais de Desinfetantes	Subprodutos Orgânicos Halogenados
Cloro Livre Ácido Hipocloroso Íon Hipoclorito Cloroaminas Monocloroamina	Trialometanos Clorofórmio Bromodiclorometano Dibromoclorometano Bromofórmio
Dióxido de Cloro	Ácidos Haloacéticos Ácido Monocloroacético
Subprodutos Inorgânicos Íon Clorato	Ácido Dicloroacético Ácido Tricloroacético Ácido Monobromoacético Ácido Dibromoacético
Íon Bromato Íon Iodato Peróxido de Hidrogênio Amônia	Haloacetonitrilas Dicloroacetonitrila Bromocloroacetonitrila Dibromoacetonitrila Tricloroacetonitrila
Subprodutos Orgânicos Aldeídos	Haloacetonas 1,1-Dicloropropanona 1,1,1-Tricloroacetonitrila
Acetaldeído Glioxal Hexanal Heptanal	Clorofenóis 2-Clorofenol 2,4-Diclorofenol 2,4,6-Triclorofenol
Ácidos Carboxílicos	Cloropicrina
Ácido Heptanóico	Cloroidrato Cloreto de Cianogênio
Acido Uxálico Carbono Orgânico Assimilávol	N-Organocloroaminas
	3-Cloro-4(diclorometil)-5-Hidroxi-2(5H)-Furanona

Fonte: USEPA (1999b)

Segundo Carswell *et al.* (1977), a formação de THM durante o processo de cloração ocorre em razão das reações do cloro livre com as SHA, precursoras, que naturalmente estão presentes nos mananciais. A formação é representada esquematicamente pela equação 3.1.

CLORO RESIDUAL LIVRE + PRECURSORES
$$\longrightarrow$$
 THM + OUTROS SPD (3.1)

Freuze *et al.* (2005) investigaram a possível origem dos odores em águas de abastecimento quando tratadas com cloro. A possível reação de cloração de algumas amostras de aminoácidos (vanilina, leucina e fenilalanina) é sugerida no esquema mostrado na figura 3.6.



Figura 3.6 – Esquema simplificado da rota de cloração de aminoácidos. Fonte: FREUZE *et al.* (2005).

3.1.3 Fatores que Influenciam a Formação dos SPD

Durante os processos da desinfecção, compostos orgânicos e inorgânicos presentes em águas naturais podem se combinar com o agente oxidante para formar os SPD. A especiação dos compostos halogenados formados depende de vários fatores, tais como a quantidade e características da MON, tipo e dosagem de oxidante, bem como o seu ponto de aplicação, tempo de contato, concentração de íon brometo, pH e temperatura (WHO, 1995; SINGER, 1999; USEPA, 1999b).

3.1.3.1 Concentração de Ácidos Húmicos e Fúlvicos

A maior concentração de ácidos húmicos (HHU) e fúlvicos (HHF) em águas aumenta a formação de THM. As características químicas da água e destes precursores presentes também influenciam a formação de THM. Existe uma dependência de primeira ordem entre a concentração de ácidos húmicos e a formação de THM (STEVENS *et al.*, 1976).

O efeito da variação de concentração de HHU de 0,1, 0,5 e 1,0 mg L⁻¹, na produção de trialometanos totais (TTHM) sob diferentes tempos de reação de oxidação, em pH 6,7, a 25° C e 10 mg L⁻¹ de cloro livre, é apresentado nas curvas da figura 3.7.



Figura 3.7 – Efeito da concentração de ácidos húmicos na formação de THM. Fonte: Adaptado de MACEDO (2001).

3.1.3.2 Dosagem e Tipo de Oxidante

SYMONS *et al.* (1981) verificaram em seus estudos que o cloro residual combinado, constituído pelas cloroaminas, tem menor poder de ataque às SH do que o cloro residual livre e, consequentemente, conduzia a uma menor formação de THM. Desta forma, quanto maior a dosagem de cloro, maior será a probabilidade de formação de THM. A forma sob a qual o cloro se apresenta também é importante; o cloro livre tem maior poder de formação de THM do que o cloro combinado.

Singer (1999) discutiu o impacto da MON na formação de SPD na cloração em que utilizou SHA extraído de águas naturais. Em seus estudos, o mesmo autor verificou que a formação de THM e HAA foi diretamente proporcional à concentração de carbono orgânico total (COT), na solução sintética preparada com diferentes extratos hidrofóbicos.

3.1.3.3 Variação de pH

Rook (1974) *apud* Macedo (2001), demonstrou que a formação de THM é maior para valores de pH mais altos, especialmente na faixa de 8,0 a 10,0. Segundo Symons *et al.* (1981), corroborado por Freuze *et al.* (2005), a formação dos THM aumenta com a elevação do pH devido à sua ação catalítica sobre o halofórmio efetuada por uma base.

Uma correlação entre a produção de triclorometano, $CHCl_3$, em diferentes tempo de reação e valores de pH (6,5 e 11,5), a 25°C, mantido a concentração de cloro residual total em 10 mg L⁻¹, é apresentada na figura 3.8.



Figura 3.8 – Efeito da variação de valores de pH na produção de clorofórmio, CHCl₃, em água tratada.

Fonte: Adaptado de MACEDO (2001).

3.1.3.4 Tempo de Contato

As formações de THM e outros SPD em condições naturais não são instantâneas e podem variar entre um período de tempo de alguns minutos até dias (MEYER, 1994). Em princípio, quanto maior o tempo de contato entre o oxidante e os precursores de SPD, maior será a probabilidade de formação de THM.

Kim *et al.* (2002) verificaram incrementos de duas a quatro vezes na formação de THM, com o aumento do tempo de contato do cloro, de 6 para 48 horas, realizado em diversas águas naturais. Os maiores incrementos ocorreram para valores de pH mais elevados.

Grande parte dos THM com possibilidade de chegar ao consumidor é produzida no sistema de distribuição de água, onde o tempo de contato do cloro livre com os precursores é mais longo (ZARPELON & RODRIGUES, 2002).

3.1.3.5 Temperatura

O aumento da temperatura significa um aumento na probabilidade de formação dos THM. BORGES (2003) verificou a maior formação de THM quando havia um aumento da temperatura, de 20 para 25ºC, em valores maiores de pH e de maior dosagem de oxidante, conforme dados presentes na tabela 3.3.

DOSAGEM DE CLORO	CONCENTRAÇ	ÃO DE THM (μg L ^{−1})
(mg L ⁻¹)	20ºC	25ºC
2,5	28	42
5,0	64	76
10,0	75	104
20,0	99	116

Tabela 3.3 – Influência da temperatura e dosagem de cloro na formação de THM.

Fonte: Adaptado de BORGES (2003)

3.1.3.6 Concentração do Íon Brometo e lodeto

Os íons brometo e iodeto, na presença de cloro aquoso, são oxidados a espécies capazes de participar da reação de substituição orgânica, resultando na formação de THM puro ou misturado (um ou mais de um dos compostos). O bromo apresenta vantagens sobre o cloro nas reações de substituição com os compostos orgânicos, mesmo que o cloro esteja presente em excesso quando comparado com a quantidade de bromo inicial (MEYER, 1994).

Borges (2003) avaliou o efeito da concentração do íon brometo, mantendo-se a concentração de cloro. Os estudos do autor permitiram concluir que houve maior formação dos THM bromados e uma redução na concentração de clorofórmio.

Zarpelon & Rodrigues (2002) confirmaram que a reação de formação de THM é mais rápida quando se eleva a temperatura e o pH, e em presença de íons brometo.

Segundo Westerhoff *et al.* (2004), a presença de íons brometo, Br⁻, durante o processo de oxidação/desinfecção pode causar uma reação com o ácido hipocloroso, HOCI, provocando a formação do ácido hipobromoso, HOBr, de acordo com a equação 3.2.

 $Br^{-}_{(aq)} + HOCI_{(aq)} \longrightarrow CI^{-}_{(aq)} + HOBr_{(aq)}$ (3.2)

Segundo o mesmo autor, as reações do cloro possuem um menor valor do potencial de ionização (pKa = 7,5) quando comparadas com o potencial de ionização do bromo (pKa = 8,8), ou seja, os íons Br⁻ favorecem a formação do HOBr e, além disso, promovem reações com a MON, principalmente com as SH, cerca de 10 vezes mais rápidas do que as proporcionadas pelo cloro.

3.1.4 Riscos à Saúde

A oxidação por cloro, em águas, resulta na formação de uma grande variedade de compostos, chamados de subprodutos da desinfecção (SPD), os quais incluem, principalmente, os trialometanos (THM), ácidos haloacéticos (HAA), haloacetonitrilas (HAN) e cloropicrinas. Esses compostos têm efeitos adversos para a saúde humana. Muitos deles têm sido classificados como prováveis ou possíveis substâncias carcinogênicas para os seres humanos e têm sido regulados pela pela Organização Mundial de Saúde (OMS) desde 1995, pela Agência Americana de Proteção Ambiental (USEPA) desde 1996 e pela Comunidade Econômica Européia (CEE) desde 1998.

Os Padrões de SPD regulados pela Agência Americana de Proteção Ambiental (USEPA), seus efeitos à saúde, bem como, seus limites permitidos, são apresentados na tabela 3.4.

SUBPRODUTO DA DESINFECÇÃO	LIMITE MÁXIMO (μg .L ⁻¹)	EFEITOS POTENCIAIS À SAÚDE	
Bromato	10	Câncer.	
Clorito	1000	Desenvolvimento de efeitos no aparelho reprodutor.	
Clorofórmio	80	Câncer, efeitos no fígado, rim e aparelho reprodutor.	
Dibromoclorometano	80	Sistema Nervoso, efeitos no fígado, rim e aparelho reprodutor.	
Bromodiclorometano	80	Câncer, efeitos no de fígado, rim e aparelho reprodutor.	
Bromofórmio	80	Câncer, Sistema nervoso, efeitos no fígado e rim.	
THM (Total)	80	Câncer e outros efeitos.	
Ácidos Haloacéticos (Totais)	60	Câncer e outros efeitos.	
Ácido Dicloroacético	60	Câncer e desenvolvimento de efeitos no aparelho reprodutor.	
Ácido Tricloroacético	60	Fígado, rim e desenvolvimento de câncer.	

Tabela 3.4 – Limites máximos de alguns subprodutos da desinfecção e efeitos potenciais à saúde.

Fonte: Adaptado de USEPA (1999b e 2004).

Nikolaou et. al. (2004) alertaram para o fato de que o limite máximo para o contaminante THM Total (TTHM) era de 100 μ g L⁻¹ em águas potáveis, em 1979, e foi limitado em 2004 para 80 μ g L⁻¹. A concentração Total de HAA (monocloro-, dicloro-, tricloro-, monobromo- e ácido dibromoacético) tem sido regulado pela USEPA (1998) em 60 μ g L⁻¹. O guia da CEE (1998) regula para o TTHM o limite máximo aceitável de 150 μ g L⁻¹ até 2008. A partir de 2009, deveria ser limitado em 100 μ g L⁻¹, mas que

ainda não o foi. Para o guia da OMS (WHO, 1995), os limites são de 200 μ g L⁻¹ para o clorofórmio, 60 μ g L⁻¹ para o diclorobromometano, 100 μ g L⁻¹ para o dibromoclorometano, 90 μ g L⁻¹ para a dicloroacetonitrila e 100 μ g L⁻¹ para a dibromoacetonitrila. Esta redução indica uma preocupação com a ingestão destes SPD.

No Brasil, a legislação em vigência sobre potabilidade da água, a Portaria MS nº 518/2004 (BRASIL, 2004) restringe-se a limitar a concentração de TTHM em 0,1 mg L⁻¹ como valor máximo permissível em águas tratadas para o abastecimento público.

A OMS afirma que o formaldeído em água potável resulta da oxidação da MON durante o processo da ozonização ou da cloração. É encontrado em concentrações de até 30 μ g L⁻¹ durante a ozonização e esta concentração é bem abaixo daquelas em que os efeitos tóxicos possam comprometer a saúde humana. O valor limite para o formaldeído estabelecido nas duas últimas edições do Guia da OMS é de 0,9 mg L⁻¹ em água potável para abastecimento público (WHO, 1995).

3.1.5 Controle da Formação dos SPD

Segundo Singer (1994), corroborado por Ferreira Filho (2006), com o propósito de reduzir a formação de THM, HAA e outros SPD em águas de abastecimento, podem ser apontadas três diferentes linhas de atuação: remoção dos compostos orgânicos precursores de SPD; alteração do ponto de aplicação do agente desinfetante ou uma combinação de ambos; e, remoção dos SPD totais, que possam ser formados durante o processo de desinfecção.

Oxenford (1996) considera a melhor opção para o controle dos SPD a remoção ou redução dos precursores contidos na MON, possibilitando três diferentes alternativas: o controle dos precursores na fonte, que requer manejo do manancial de captação; a remoção físico-química dos precursores, que inclui os processos de

coagulação, adsorção e separação em membranas; e o uso de processos alternativos para a desinfecção.

3.1.5.1 Redução/Remoção da Concentração dos Precursores

A diminuição da concentração dos precursores pode ser conseguida mediante a aplicação de diversas técnicas (PERRY, 1983; SANTOS, 1987), destacando-se:

- a Clarificação da água, mediante a coagulação, em que há a remoção de turbidez e de compostos orgânicos adsorvidos juntamente com as partículas em suspensão;
- a Oxidação, promovida por agentes oxidantes capazes de oxidar os precursores de SPD;
- a Adsorção em Carvão Ativado em Pó (CAP) ou
- a Adsorção em Carvão Ativado Granular (CAG).

A aplicação de CAP tem sido, também, uma alternativa para a remoção dos compostos orgânicos naturais (CON) presentes em águas e causadores de gosto e sabor. Entretanto, uma vez que o processo de adsorção não é seletivo, o CAP pode remover também os CON reduzindo assim sua capacidade de adsorção e, consequentemente, tendo-se de aumentar a dosagem de CAP a fim de que seja possível atingir uma determinada eficiência de remoção de SPD (FERREIRA FILHO & MARCHETTO, 2006).

Em estações de tratamento de água (ETA) convencionais, fluxograma exposto na Figura 3.9, os pontos mais indicados para adição de CAP são na captação, na entrada da ETA, que pode ser a montante ou a jusante da mistura rápida ou juntamente com o coagulante (MARCHETTO; FERREIRA FILHO, 2005).



Figura 3.9 – Fluxograma de possíveis pontos de aplicação de CAP em ETA Convencionais. Fonte: Adaptado de MARCHETTO & FERREIRA FILHO, (2005).

3.1.5.2 Métodos Alternativos de Desinfecção

Os processos alternativos de desinfecção da água, que evitam a formação de THM, são aqueles que não utilizam cloro livre, e sim outros compostos, tais como: cloroaminas (cloro combinado), dióxido de cloro, ozônio, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio, íon ferrato, alto pH e radiação utravioleta. Destes, os mais utilizados são as cloroaminas, o dióxido de cloro e o ozônio (MEYER, 1994).

O uso de oxidantes alternativos embora possa oferecer a vantagem de não contribuir para a formação dos THM, outros SPD podem ser produzidos, conforme o teor de matéria orgânica presente na água e apresentam o mesmo grau de dificuldade

de remoção dos THM e seus efeitos sobre a saúde ainda não foram completamente avaliados. Além disso, eles podem apresentar outras desvantagens, tais como, o ozônio, de não produzir residual para o sistema de distribuição; as cloroaminas, de ser um desinfetante mais fraco que o cloro livre; e o dióxido de cloro, de produzir cloritos e cloratos e outras espécies aniônicas como SPD, cujo efeito à saúde é desconhecido. Em virtude de alteração do pré-oxidante podem ser observadas três reduções importantes: nas concentrações de THM formados; nos custos do tratamento, ocorrido devido à diminuição de coagulantes e alcalinizante; e na formação de lodo (SANTOS, 1987).

A estratégia para a escolha de um desinfetante/oxidante ou da combinação de alguns deles depende essencialmente da qualidade da água bruta, especialmente, da concentração de carbono orgânico dissolvido e de íons brometo (DI BERNARDO & DANTAS, 2005).

3.1.5.3 Remoção dos Subprodutos da Desinfecção

A remoção dos THM e outros SPD já formados, significaria a construção de mais uma unidade em uma ETA, existindo, entretanto, a possibilidade de aproveitamento das unidades já existentes (MEYER, 1994).

O carvão ativado granular (CAG) é considerado o método mais eficiente na redução da concentração de THM, sendo recomendado seu uso pela Agência Americana de Proteção Ambiental para também remover outros contaminantes (PERRY, 1983). Entretanto, a necessidade de regenerar o meio filtrante com frequência, de modo a garantir a eficiência da remoção de material orgânico, é uma desvantagem do mesmo.

3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS

3.2.1 Considerações

Os desinfetantes têm elevado poder de oxidação e além de promover a inativação de microrganismos podem ser usados com outros propósitos no tratamento de água, destacando-se: minimização da formação de SPD; oxidação de ferro e manganês; prevenção do crescimento e da manutenção da estabilidade biológica nos sistemas de reservação e distribuição; remoção de sabor e odor pela oxidação química; melhoria da eficiência de coagulação e filtração; prevenção do crescimento de algas em decantadores e filtros; e remoção da cor (USEPA, 1999b e DI BERNARDO & DANTAS, 2005). Os valores de potenciais de oxidação de alguns produtos utilizados no tratamento de águas de abastecimento podem ser observados na tabela 3.5.

ESPÉCIE OXIDANTE	POTENCIAL DE OXIDAÇÃO (V)
Flúor (F ₂)	3,03
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio elementar	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,77
Radical Peridróxido	1,70
Íon Permanganato	1,67
Ácido Hipobromoso (HOBr)	1,59
Dióxido de cloro	1,57
Ácido Hipocloroso (HOCl)	1,49
Cloro (Cl ₂)	1,36
Oxigênio Molecular	1,23
Bromo (Br ₂)	1,09
lodo (l ₂)	0,54

	Tabela 3.5 –	Valores de	Potencial de	Oxidação de	Agentes Oxidantes.
--	--------------	------------	--------------	-------------	--------------------

Fonte: Adaptado de USEPA (1999b e 2004).

3.2.2 Cloro Livre

A desinfecção é um processo que usa um agente químico ou físico e que tem por objetivo primário promover a inativação de microrganismos patogênicos que possam estar presentes na água de abastecimento para consumo humano (USEPA, 1999b; DANIEL, 2001, DI BERNARDO & DANTAS, 2005).

Conforme Daniel (2001) e Di Bernanrdo & Dantas (2005), dentre os principais desinfetantes químicos empregados, o cloro líquido ou gasoso é o mais comumente usado para a produção de água potável. Ele tem sido empregado como desinfetante primário na maioria das ETA, tanto como pré-desinfetante como também pósdesinfetante (manutenção residual na rede). Pode ser usado sob a forma de seus compostos, tais como: hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio e dióxido de cloro. Reynolds & Richards (1995) destacam que o cloro é o desinfetante mais usado, pois é economicamente mais viável, dependendo das características da água.

O cloro gasoso, Cl₂, hidrolisa rapidamente em água isenta de impurezas, para formar o ácido hipocloroso, HOCl, de acordo com a equação 3.3 e que, dependendo do pH da água, o ácido hipocloroso, se ioniza fracamente gerando íons hipoclorito, OCl⁻, conforme a equação 3.4 (DI BERNARDO & DANTAS, 2005).

$$Cl_2 + H_2O \longrightarrow H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + HOCl_{(aq)}$$
 (3.3)
 $K = 3,94 \times 10^4 \text{ a } 25^{\circ}C$

HOCI (aq)
$$\longrightarrow$$
 H⁺ (aq) + OCI⁻ (aq) (3.4)
K = 3,7 x 10⁻⁸ a 25°C

Quando é usado o hipoclorito de sódio, NaOCI, ou o hipoclorito de cálcio, Ca(OCI)₂, as reações de hidrólise representadas nas equações 3.5 e 3.6, respectivamente, podem ocorrer em água:

NaOCI (s) + H₂O \longrightarrow Na⁺ (aq) + OH⁻ (aq) + HOCI (aq) (3.5)

 $Ca(OCI)_{2 (s)} + 2 H_2O$ $Ca^{2+}_{(aq)} + 2 OH^{-}_{(aq)} + 2 HOCI_{(aq)}$ (3.6)

Há uma dependência entre as espécies químicas formadas com o cloro em água e o valor de pH da mesma. Di Bernardo & Dantas (2005) citam que, para valores de pH superiores a 6, há diminuição da concentração de HOCI e um correspondente aumento da concentração de OCI⁻. Os valores de pH das águas naturais e da água filtrada em uma ETA, encontram-se normalmente na faixa em que podem ser encontrados tanto o ácido HOCI quanto o íon OCI⁻ e, ambos apresentam ação desinfetante e oxidante. Todavia, o HOCI é mais eficiente que o íon OCI⁻ na inativação dos microrganismos em geral. Segundo a Agência Americana de Proteção Ambiental (USEPA, 1999b), em valores acima de 8,5 a eficiência na inativação de microrganismos, devida aos íons OCI⁻, é 100 vezes menor que a do HOCI. A medida do poder de oxidação de um composto de cloro, expresso em termos de cloro elementar, é denominada *cloro disponível.* O cloro presente na água na forma de ácido hipocloroso e de seu íon hipoclorito é denominado de *cloro residual livre*.

As dosagens de cloro gasoso na água variam na faixa entre 1,0 e 16 mg L^{-1} (USEPA, 1999b).

3.3 TRATAMENTO CONVENCIONAL DE ÁGUA

Segundo Di Bernardo (2003), as tecnologias de tratamento de águas para abastecimento são classificadas como convencionais, que incluem todas as etapas tradicionais do processo (coagulação, floculação, decantação e filtração), e nãoconvencionais, incluindo a filtração direta ascendente e descendente, a dupla filtração e a filtração lenta. A simples desinfecção, segundo o autor, não é mais considerada tecnologia de tratamento para águas superficiais, sendo aplicada apenas em águas brutas subterrâneas, que possam apresentar condições naturais organolepticamente agradáveis e sanitariamente seguras.

A distribuição dos tipos de tratamento de água de abastecimento utilizados nos vários distritos das cinco macrorregiões do País, segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) de 2002 (DI BERNARDO, 2003) pode ser visualizada na figura 3.10.





A água pode conter uma grande variedade de impurezas, destacando-se as partículas coloidais, as SH e organismos em geral. A distribuição de tamanho das partículas e moléculas, geralmente presentes nas águas, é esquematicamente mostrada na figura 3.11.





As partículas de impurezas de caráter coloidal apresentam, na maioria, carga nuclear negativa, o que as impedem de se aproximarem uma das outras, permanecendo no meio líquido se suas características não forem modificadas. Alterando-se algumas características da água e, consequentemente das impurezas, por meio da coagulação, floculação, sedimentação (ou flotação) e filtração, as mesmas podem ser removidas. O tipo de coagulação e seu mecanismo dependem fundamentalmente das características da água e das impurezas presentes, conhecidas por meio dos parâmetros como: pH, alcalinidade, cor verdadeira, turbidez, temperatura, potencial zeta, condutividade elétrica, tamanho e distribuição de tamanhos das partículas em estado coloidal e em suspensão, etc. (DI BERNARDO & DANTAS, 2005).

Edzwald (1993) comenta que as partículas suspensas possuem tamanhos variando de 10^{-3} a 10^{-1} mm, e as coloidais situam-se entre 10^{-3} a 10^{-6} mm. Devido ao seu reduzido tamanho, as partículas coloidais levariam um tempo muito grande (próximo ao infinito) para se sedimentar, caso não fossem desestabilizadas com o auxílio de um coagulante, produzindo partículas maiores, as floculentas.

Os principais coagulantes utilizados em ETA são os sais metálicos (sulfato de alumínio, sulfato férrico, cloreto férrico), os sais metálicos polimerizados (cloreto de polialumínio) e polímeros orgânicos, catiônicos, aniônicos e não iônicos (DE SALVO, 2002).

A coagulação é considerada como o resultado individual ou combinado da ação de quatro mecanismos distintos: compressão da dupla camada elétrica; adsorção e neutralização; varredura; adsorção e formação de pontes. O mecanismo de varredura é intensivamente utilizado nas ETA em que se tem a floculação e a sedimentação ou flotação, antecedendo a filtração rápida. Nesse caso, dependendo da quantidade adicionada de coagulante, do pH da mistura e da concentração de alguns tipos de íons na água, poderá ocorrer a formação de precipitados do tipo Al(OH)₃ ou Fe(OH)₃ e, em geral, os flocos obtidos são maiores e sedimentam ou flotam mais facilmente que os obtidos com a coagulação realizada no mecanismo de adsorção e neutralização (DI BERNARDO & DANTAS, 2005).

Nas ETA, a aplicação do coagulante ocorre na unidade de mistura rápida e o tempo de contato deve ser menor ou igual a 60 s e o gradiente de velocidade (G) deve estar entre 500 e 1200 s^{-1} (DI BERNARDO, 1993).

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

3.4 ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é um elemento oriundo de material carbônico, com uma estrutura porosa e desenvolvida, o que lhe confere grande área específica e habilidade de adsorver substâncias de origens orgânica e inorgânica, tanto na fase gasosa quanto na líquida (JANKOWSKA; SWIATKOWSKI; CHOMA, 1991).

A alta área superficial de um carvão ativado, segundo Otawa *et al.* (1997), é obtida por meio da mistura do material carbonáceo e um excesso de hidróxido de potássio em que o processo de ativação do carvão é feito por um tratamento de aquecimento em dois estágios. No primeiro estágio ocorre a desidratação em temperaturas em torno de 400°C. No segundo estágio, o material desidratado sofre novo aquecimento a uma temperatura entre 500 e 900°C, que permitirá uma expansão de seus poros, aumentando assim, sua área superficial. Em seguida, o material é lavado com água e com ácidos para remover o residual de hidróxido de potássio.

As imagens de uma microscopia eletrônica comparando a superfície de uma amostra de material carbonáceo sem ativação e do carvão ativado com seus poros que permitem a adsorção de moléculas são apresentadas na figura 3.12.



Carvão sem ativação

Carvão ativado

Figura 3.12 – Comparação entre material carbonáceo sem ativação e carvão ativado em pó. Fonte: VIRGINIA TECH (2007).

As imagens de uma microscopia eletrônica da superfície de uma amostra de carvão ativado e as ampliações de seus poros são apresentadas na figura 3.13.



Figura 3.13 – Imagens da superfície do carvão ativado e ampliação de seus poros, da esquerda para a direita.

Fonte: VIRGINIA TECH (2007).

Dubinin (1960) propôs uma classificação de poros para adsorventes, apresentada na tabela 3.6, a qual anos mais tarde foi adotada pela International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC, 1972).

CLASSIFICAÇÃO	DIÂMETRO
Microporos	< 20 Å (< 2 nm)
Mesoporos	20 a 500 Å (2 a 50 nm)
Macroporos	> 500 Å (> 50 nm)

 Tabela 3.6 – Classificação de poros de adsorventes.

Fonte: IUPAC (1972).

O carvão ativado pode ser adquirido em pó ou granulado. Com o uso do carvão ativado em pó (CAP) é necessário preparar adequadamente uma suspensão, a qual é adicionada geralmente na água bruta ou pré-oxidada, ao passo que, no segundo caso, empregam-se colunas (filtros) de carvão ativado granular (CAG), geralmente após a etapa da filtração em ETA, que tratam água superficial. O CAG é caracterizado por pequenos poros e grande superfície interna, ao passo que o CAP está associado a grandes poros e menor superfície de contato. Uma comparação entre as superfícies e porosidades de duas amostras de carvões, CAP e CAG, é apresentada na figura 3.14.



Figura 3.14 – Comparação entre as superfícies e porosidades do CAP e do CAG. Fonte: VIRGINIA TECH (2007).

Em geral, quando comparadas às colunas de CAG, as instalações para o uso do CAP são menos onerosas, a aplicação pode ser sazonal e não há custos com regeneração do carvão (DI BERNARDO & DANTAS, 2005). Porém, o CAP utilizado não pode ser recuperado e é convertido em lodo.

Segundo Jankowska; Swiatkowki; Choma (1991), a capacidade do carvão ativado de adsorver substâncias é estimada pelas isotermas de adsorção da fase líquida, por meio da comparação dos resultados obtidos com diferentes adsorbatos como o azul de metileno, o fenol e o iodo. Esses autores afirmam que o teste de adsorção de azul de metileno é um indicador da capacidade do carvão em adsorver moléculas com dimensões lineares superiores a 1,5 nm. Quanto aos testes de adsorção de fenol, segundo Salame *et al.* (2003), eles qualificam o carvão quanto às suas propriedades químicas e porosidade, ao passo que o índice de adsorção de iodo, segundo Abe *et al.* (2001), procura mensurar a área superficial específica do carvão, e é definido como o número de miligramas de iodo adsorvido por grama de carvão ativado, em suspensão aquosa.

3.5 DETERMINAÇÕES DOS SUBPRODUTOS DA DESINFECÇÃO

A literatura científica abrange diversas técnicas e metodologias para a identificação, quantificação e monitoramento dos SPD em águas. Como exemplo, AWWA (1998) explicita o emprego da cromatografia gasosa (CG) com detector de captura de elétrons (CG-DCE), após a extração com n-pentano, para a determinação da concentração de THM, os primeiros SPD descobertos.

A companhia americana AccuStandard Inc. (ACCUSTANDARD, 2008), produtora de padrões químicos de referência, reporta que a Agência Americana de Proteção Ambiental tem recomendado os métodos da série 500 à identificação e quantificação de compostos orgânicos em águas tratadas convencionalmente, ao passo que, os da série 8000, ao monitoramento de compostos orgânicos poluentes em mananciais terrestres, com a finalidade de recuperação e conservação do recurso hídrico. Os métodos da série 500 utilizam-se de técnicas mais sensíveis, como a Espectrometria de Massas (EMS), a cromatografia gasosa acoplada a Massas (CG-MS), ou ainda, a Cromatografia Gasosa com detector de captura de elétrons (CG-DCE), enquanto que, na série 8000, empregam-se a Espectrometria UV-VIS, cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-DIC) ou ainda, a cromatografia líquida de alta eficiência com detecção no ultravioleta (CLAE-UV) (PATNAIK, P., 1997).

Valente *et al.* (1998) demonstraram que a técnica de microextração em fase sólida (SPME, do inglês "Solid Phase Micro-Extraction") pode ser utilizada em análise de THM em água potável, com rapidez e que a SPME é uma alternativa simples, versátil e de baixo custo para a preparação de amostras para análise por CG.

Nikolaou *et. al.* (2002) aplicaram quatro métodos analíticos na determinação de SPD em água potável e verificaram que a técnica mais sensível para todos os SPD estudados, foi a da extração líquido-líquido com determinação por CG-DCE (ELL-CG-DCE), seguido da extração líquido-líquido e determinação por CG-MS (ELL-CG-MS). Os autores afirmaram ainda que, a técnica de *Purge and Trap* (*Purge and Trap*-CG-MS)

mostrou-se boa na quantificação de THM, mas que apresentou altos limites de detecção para outros SPD, e que, a técnica de *Headspace* (*Headspace*-CG-MS) mostrou-se um método com precisão aceitável para THM, mas que apresentou maiores limites de detecção que as demais técnicas.

Alternativamente, a técnica de Espectrometria de Massas por Introdução via Membranas (MIMS), do inglês "Membrane Introduction Mass Spectrometry", possui simplicidade, rapidez, e ainda, alta repetibilidade e sensibilidade, na monitorização ambiental de THM (BORGES, 2003).

Em 2005, Nikolaou *et. al.* utilizaram e otimizaram o método 551.1 da USEPA utilizando a técnica de ELL-CG-DCE, com vantagens de diminuir quantidades de reagentes, tempo de análise e custos, na quantificação de SPD em águas potáveis da Grécia e da Itália.

Um exemplo de cromatograma de uma amostra de soluções-padrão de THM, obtido por CG-DCE, utilizando-se o extrato de uma solução de concentração 5 μ g L⁻¹, é apresentado na figura 3.15.





Fonte: NIKOLAOU et. al. (2002).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A pesquisa foi desenvolvida nas áreas do Laboratório de Saneamento (LABSAN) e do Laboratório de Protótipos Aplicados ao Tratamento de Águas e Efluentes (LABPRO), ambos pertencentes à Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo (FEC) da UNICAMP, e do Laboratório de Processos Biológicos (LPB) do Departamento de Hidráulica da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da USP.

No LABSAN foi realizado o preparo de soluções, ao passo que, no LABPRO foram realizadas as análises de caracterização/monitoramento da água bruta, os ensaios de oxidações e os preparos, as derivatizações e preservações das amostras para as posteriores análises cromatográficas e, os ensaios de adsorção/remoção dos SPD originados, seguido do tratamento convencional simulado em instalações de bancada.

No LPB foram realizadas as análises dos SPD originados: THM e aldeídos (ALD) por ELL-CG-DCE e os ácidos carboxílicos por ELL-CG-FID.

O material e a metodologia utilizada na pesquisa estão descritos neste capítulo.

4.2 MATERIAL

4.2.1 Equipamentos

Os equipamentos utilizados em preparações de soluções empregadas nas diversas etapas da pesquisa são apresentados na tabela 4.1.

EQUIPAMENTO	APLICAÇÃO
Agitador Vórtex IKA, modelo MS1	Preparo de amostras para CG
Balança analítica, Gehaka, modelo AG 200	Quantificação de reagentes
Balança semi-analítica, Tecnal, modeloB-TEC-500	Quantificação de reagentes
Bombona plástica, capacidade de 50 L	Preparo de solução de água sintética
Desionizador, Permution, modelo DE1800	Obtenção de água desionizada para preparo de soluções
Destilador, Fanem, modelo 724/2-A	Obtenção de água destilada para lavagem de vidrarias.
Estufa de secagem e esterilização, Fanem, modelo 306/4	Secagem de vidrarias e reagentes

Tabela 4.1 – Equipamentos utilizados em preparações de soluções.

Os equipamentos que foram utilizados nas determinações de caracterização das amostras de água bruta empregadas no desenvolvimento dessa pesquisa estão indicados na tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Equipamentos utilizados nas determinações de caracterização das amostras de água bruta.

EQUIPAMENTO	APLICAÇÃO ANALÍTICA
Agitador magnético Fisatom, modelo 752A	Alcalinidade
Colorímetro, Hach, Modelo DR 890	Cor aparente
Condutivímetro, Hach, modelo Sension 5	Condutividade
Espectrofotômetro, Hach, modelo DR 2500	Brometo total, cloro total, cloro livre, dureza, ferro e manganês total
Potenciômetro digital de bancada, BEL, modelo W3B, com sensor de temperatura acoplado em inox (faixa de temperatura 0 a 100ºC)	Temperatura, pH e alcalinidade
Turbidímetro, Hach, Modelo 2100 D	Turbidez

Os instrumentos utilizados nas determinações dos SPD originados nos ensaios de oxidações são indicados na tabela 4.3.

|--|

INSTRUMENTO	APLICAÇÃO ANALÍTICA
Cromatógrafo a gás VARIAN 3800 com detector de ionização de chama (FID)	Ácidos carboxílicos
Cromatógrafo a gás marca HP 5890 com detector de captura de elétrons ⁶³ Ni (DCE)	Aldeídos e THM

Os equipamentos utilizados em ensaios do tratamento convencional da água simulado em bancada são apresentados na tabela 4.4.

EQUIPAMENTO	APLICAÇÃO
Cronômetro manual digital	Controle do tempo nas reações de oxidação e nos ensaios de "jar test"
Equipamento de "Jar Test", Nova Ética Equipamentos, modelo 218/LDB	Ensaios de "Jar Test"
Potenciômetro digital de bancada, Thermo-Orion, modelo 410	Acerto de pH de coagulação

Tabela 4.4 – Equipamentos utilizados em ensaios do tratamento convencional da água.

O equipamento da Nova Ética Equipamentos Científicos S. A., modelo 218/LDB utilizado nos ensaios de "Jar Test" possui um sistema de agitação mecânica que permite a utilização de até 6 reatores, simultaneamente, com ajustes de rotação na faixa de 0 a 500 rpm e consequentemente, gradientes de velocidade (G) variando na faixa de 0 a 800 s⁻¹.

Os seis reatores que integram o equipamento são em acrílico e têm individualmente volume útil de 2 litros. Os mesmos possuem seção quadrada, em planta, medindo 11,5 cm de lado, altura total de 21 cm e parede com espessura de 5 mm. O agitador é constituído de um eixo vertical de 5 mm de diâmetro e rotor tipo turbina, confeccionado com paleta de aço inox, medindo 7,0 cm x 2,5 cm. Um acessório do aparelho, que possibilita a coleta simultânea de água decantada dos seis reatores, consiste de um suporte capaz de acomodar doze frascos, sendo seis para descarte de água das mangueiras e outros seis, para coleta de amostras (MARMO, 2005).

4.2.2 Reagentes e Materiais de Laboratório

Todos os reagentes químicos utilizados nos procedimentos descritos neste trabalho possuíram pureza de grau analítico (p.a.) ou superior.

Os produtos químicos e suas marcas, bem como, o emprego dos mesmos nas determinações analíticas de caracterização e monitoramento da água bruta estão indicados na tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Produtos químicos utilizados nas determinações de caracterização e monitoramento das amostras de água bruta.

PRODUTO QUÍMICO	MARCA	DETERMINAÇÃO
Ácido sulfúrico – 95-98% Carbonato de sódio Anidro Tiossulfato de sódio	Ecibra Ecibra Ecibra	Alcalinidade
Buffer Powder Citrate Type Sodium Periodate	Hach 21076-69 Hach 21077-69	Manganês Total
DPD Free Chorine Reagent Powder Pillows	Hach 21055-69	Cloro Livre
DPD Total Chorine Reagent Powder Pillows	Hach 21056-69	Cloro Residual Total
DPD Total Chorine Reagent Powder Pillows	Hach 21056-69	Brometo
Ferro Ver Iron Reagent Powder Pillows	Hach 21057-69	Ferro Total
Hardness Reagent set	Hach 23199-00	Dureza Total

Os produtos químicos e suas marcas, bem como, o emprego dos mesmos nas determinações analíticas de caracterização e monitoramento da água bruta estão indicados na tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Produtos químicos utilizados nas oxidações das amostras de água bruta.

PRODUTO QUÍMICO	MARCA	APLICAÇÃO
Ácido Húmico	Fluka	Preparo de solução de precursor de SPD
Brometo de Potássio	Synth	Preparo de solução de precursor de SPD
Hipoclorito de Sódio, 4-6%	Vetec	Preparo de soluções de hipoclorito

Os reagentes químicos utilizados nas determinações analíticas dos SPD originados nos ensaios são apresentados na tabela 4.7.

PRODUTO QUÍMICO	MARCA	APLICAÇÃO
Ácido Crotônico Ácido Sulfúrico 95-97% Cloreto de Sódio 99% Éter Etílico Hidróxido de Sódio 99%	Aldrich Ecibra Ecibra Ecibra Ecibra	Determinação de ácidos carboxílicos
Ácido Sulfúrico 95-97% Cloridrato de penta-flúor-benzil- hidroxil-amina (PFBOA.HCI) Decafluorbifenil Hexano Sulfato de Sódio Anidro Tiossulfato de Sódio Anidro	Ecibra Aldrich Aldrich Sial Synth Ecibra	Determinação de aldeídos
Brometo de Pentafluortolueno Fosfato de Potássio Monobásico Fosfato de Sódio Bibásico n-Pentano Sulfato de Sódio Anidro	Aldrich Sial Sial Aldrich Synth	Determinação de THM

Tabela 4.7 – Reagentes químicos utilizados nas determinações analíticas dos SPD.

Os reagentes químicos empregados nos ensaios de tratamento convencional da água e de adsorção em CAP simulado em bancada são apresentados na tabela 4.8.

PRODUTO QUÍMICO	MARCA	APLICAÇÃO
Carvão Ativado em Pó	Bahia Carbon	Preparo de suspensão para ensaios de adsorção
Ácido Nítrico Hidróxido de sódio	Synth Ecibra	Preparo de Soluções para correção de pH
Sulfato de Alumínio	Vetec	Preparo de Solução para ensaios de coagulante
Hipoclorito de Sódio	Vetec	Preparo de soluções de hipoclorito

Tabela 4.8 – Produtos químicos utilizados em ensaios de tratamento convencional da água e de adsorção em CAP.

Os ensaios de filtração, realizados após os procedimentos de coagulação, floculação e sedimentação, utilizaram filtros de papel da marca Schleicher & Schuell, com as características descritas pelo fabricante apresentadas na tabela 4.9.

Tabela	4.9 –	Especificações	técnicas	do	papel	de	filtro	da	marca	Schleicher	&	Schuell,	faixa
branca.													

CARACTERÍSTICA	VALOR
Diâmetro nominal	110 mm
Tipo	589-2
Tamanho dos Poros	4 -12 μm
Filtração	Média a Rápida
Tempo de Filtração (classificação Herzberg)	140 s
Classificação	DIN 53 135: 2 b
Espessura da folha	0,19 mm
Massa específica	85 g m ⁻²

O carvão ativado em pó da Bahia Carbon AgroIndustrial Ltda apresentava as especificações técnicas e características de identificação fornecidas pela empresa e indicadas na tabela 4.10.

CARACTERÍSTICA/DESCRIÇÃO	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA
Marca	BCarbon 125 FM
Produção	Processo de ativação física com vapor d'água e calor (960 ºC)
Matéria-Prima	100% de casca de coco
Aplicações	Purificação de efluentes municipais e industriais, orgânicos, tratamento de óleos essenciais, ciclamatos, glutamatos, álcoois, querosene, entre outros
Número de iodo	Mín. 750 mg/g
Número de melaço	Mín. 190
Adsorção de azul de metileno	Mín. 12 g/100 g
рН	7,0 a 9,0
Massa Específica	0,40 a 0,65 (± 0,05) g cm $^{-3}$
Granulometria: retido na malha 325 mesh	Máx. 8%
Ferro	Máx. 0,01%
Umidade ao embalar	Máx. 8%
Solubilidade	Insolúvel em água e solventes orgânicos

Tabela 4.10 – Especificações técnicas e Características do carvão ativado em pó (CAP).

4.3 METODOLOGIA

4.3.1 Considerações Gerais

A pesquisa foi desenvolvida em três etapas distintas, constituídas por:

1ª Etapa: Caracterização e Monitoramento da água bruta;

2ª Etapa: Ensaios de oxidação com cloro livre da água bruta contendo ácidos húmicos e íons brometo e determinações dos SPD originados por CG;

3ª Etapa: Ensaios de adsorção/remoção, em carvão ativado em pó (CAP), dos SPD originados, seguido de tratamento convencional simulado em instalações de bancada, nos ensaios de coagulação/floculação com sulfato de alumínio.

4.3.2 Caracterização da Água Bruta

A primeira etapa da pesquisa foi considerada a escolha de um manancial para fornecimento de água bruta e a realização de análises físico-químicas de monitoramento da mesma.

4.3.2.1 Escolha do Manancial

Na escolha de um manancial para o fornecimento de água bruta para a pesquisa foram consideradas as seguintes proposições:

- a inviabilidade da utilização de água desionizada ou destilada, por haver a necessidade de um grande volume de água;
- a necessidade de proximidade do LABPRO, por razões logísticas, ao ser considerado o período despendido entre a captação, transporte e, início e finalização dos ensaios, preparo de amostras e análises;
- a ausência de cloro na água bruta, para evitar a interferência do mesmo nos ensaios de oxidações; e
- a constância, na água bruta, das características físicas, químicas e biológicas durante o período de realização da pesquisa, consistindo em uma matriz analiticamente segura.

Desta forma, o manancial escolhido foi o poço freático localizado nas dependências do Ginásio Multidisciplinar no Campus da Unicamp (GMCU). Para a escolha deste poço como fonte procedente de água bruta foram considerados os ensaios e resultados de caracterização conduzidos por Marmo (2005), Santos (2005) e Cisternas (2006), que verificaram que este manancial contemplava as proposições anteriormente citadas.

As características do poço do GMCU são apresentadas na tabela 4.11.

Profundidade	200m
Vazão mínima	11,3 m ³ h ⁻¹
Diâmetro	6 polegadas
Revestimento	Tubo de aço preto
Nível estático	21 m
Nível dinâmico	120 m
Modelo da bomba	EBNARA BHS 412-14, 10 HP
Profundidade da bomba	150 m

Tabela 4.11 – Características do	poço do Ginásio Multidisciplinar.
----------------------------------	-----------------------------------

4.3.2.2 Análises Físico-Químicas de Monitoramento

As análises físico-químicas que monitoraram a água bruta foram realizadas continuamente durante a pesquisa. Os resultados obtidos a partir destas análises permitiram avaliar as variações na qualidade da água bruta durante o período em que foi realizada a pesquisa.

Os parâmetros e os respectivos métodos analíticos que serviram de referências e que foram utilizados no monitoramento da qualidade da mesma, de acordo com AWWA (1998) e HACH (2001), estão indicados na tabela 4.2.

PARÂMETRO	MÉTODO
Alcalinidade	SM 2320 B – Titration Method
Brometos	Hach Method 8016 – DPD Method
Condutividade Elétrica	SM 2510 B – Laboratory Method
Cor Aparente	SM 2120 H ⁺ B – Spectrophotometric Method
Cloro Residual	Hach Method 8167 – DPD Method
Dureza	Hach Method 8030 – Calcium and Magnesium; Calmagite Colorimetric Method
Ferro Total	Hach Method 8008 – Ferrover Method
Manganês Total	Hach Method 8034 – Periodate Oxidation method
рН	SM 4500 H ⁺ B – Electrometric Method
Temperatura	SM 2550 B – Laboratory and Field Method
Turbidez	SM 2130 B – Nephelometric Method

Tabela 4.12 – Parâmetros e métodos empregados no monitoramento da Água Bruta.

4.3.3 Ensaios de Oxidação

4.3.3.1 Considerações Gerais

Os ensaios de oxidação foram desenvolvidos na segunda etapa da pesquisa e tiveram por objetivo avaliar quantitativamente os SPD possivelmente originados e de interesse: ácidos carboxílicos, aldeídos e THM. Nesta etapa, foram admitidas três fases distintas, que foram enumeradas por fase (1), fase (2) e fase (3):

Fase (1) Preparação de soluções químicas necessárias;

Fase (2) Ensaios de oxidação da água bruta contendo ácidos húmicos sem ou com íons brometo com utilização do cloro livre como oxidante;

Fase (3) Determinações por ELL-CG-DCE dos SPD originados nas oxidações com a utilização do cloro livre.

4.3.3.2 Fase (1): Preparação de Soluções

Todas as soluções químicas utilizadas na pesquisa foram preparadas com água desionizada para evitar a presença de contaminantes e interferentes nos resultados. A vidraria utilizada na pesquisa foi lavada com detergente Extran, da marca Merck, enxaguada com água de abastecimento público e por último, enxaguada com água desionizada.
4.3.3.2.1 Solução de Ácido Húmico – 50,00 mg L^{-1}

Uma solução estoque de ácido húmico na concentração de 4.000 mg L⁻¹ (SE-HHU1) foi preparada a partir da dissolução de 0,4 g (\pm 0,001 mg) do ácido em água e o volume completado para 100 mL em um balão volumétrico. Em seguida, por diluição de 12,50 mL da SE-HHU1 para um balão volumétrico de 1000 mL, obteve-se uma solução estoque de concentração de 50,00 mg L⁻¹ (SE-HHU2). A partir da SE-HHU2 foram transferidos volumes, que garantiram concentrações de 1,00; 2,50; 5,00; 7,50 e 10,00 mg L⁻¹ nos reatores de oxidações.

4.3.3.2.2 Solução de Brometo de Potássio – 25,00 mg L⁻¹

Uma solução de brometo de potássio foi preparada a partir da dissolução de 1,862 g (\pm 0,001 mg) do sal em água e o volume completado para 250 mL em um balão volumétrico, garantindo assim, uma solução estoque na concentração de 5.000 mg L⁻¹ de íons brometo (SE-BR1). A seguir, por diluição de 5,00 mL da SE-BR1 para um balão volumétrico de 1.000 mL, obteve-se uma solução estoque na concentração 25,00 mg L⁻¹ de íons brometo (SE-BR2). A partir da SE-BR2 foram transferidos volumes que garantiram concentrações de 0,50; 1,00; e 2,00 mg L⁻¹ nos reatores de oxidações.

O sal brometo de potássio foi mantido em processo de secagem em estufa a 103ºC por 3 horas, anteriormente à pesagem.

4.3.3.2.3 Solução de Hipoclorito de Sódio

Uma solução de hipoclorito de sódio (NaOCI) foi preparada a partir de 30 mL da solução concentrada de NaOCI de concentração média estimada de 55.000 mg L^{-1} ,

dissolvidos em água, e o volume completado para 1.000 mL em um balão volumétrico, proporcionando uma solução estoque na concentração média estimada de 1.650 mg L⁻¹ de cloro residual livre (SE-HS1). A partir da SE-HS1 de concentração real conhecida, foram transferidos volumes, que garantiram concentrações de 2,50; 5,00; 7,50; 10,00; 20,00 e 30,00 /mg L⁻¹ de cloro residual livre nos reatores de oxidações.

A concentração real da SE-HS1 foi determinada empregando-se o método *DPD Method 8021* da Hach, com aplicação na faixa de 0,02 a 2,00 mg L⁻¹. Por diluição de 1,00 mL da SE-HS1 em um balão volumétrico de 1.000 mL, foi obtida uma soluçãoteste na concentração média estimada de 1,65 mg L⁻¹ de cloro residual livre, cuja concentração real, foi determinada pelo método *Method 8021*. A partir do valor encontrado da concentração real desta solução-teste foi recalculada a concentração real da SE-HS1.

4.3.3.3 Fase (2): Ensaios de Oxidação com Cloro Livre

A avaliação das oxidações foi realizada sob diferentes condições de dosagens de cloro livre, ácido húmico, sem e com a presença de íons brometo, e ainda, para diferentes tempos de contato, 1, 12 e 24 horas. Tal posicionamento levou em consideração uma semelhança de comportamento de tratabilidade em uma ETA, tendo-se um processo unitário na pré-oxidação. Assim, após uma hora do início do processo oxidativo, a água poderia estar na unidade de decantação. Com o tempo de 12 horas provavelmente poderia estar no sistema de reservação ou imediações da ETA. No último intervalo de tempo escolhido de 24 horas, a água já estaria na rede de distribuição.

As concentrações das substâncias precursoras de SPD e do oxidante empregadas nos ensaios tiveram como referência os dados das pesquisas realizadas por Marmo (2005) e Santos (2005).

As diferentes concentrações empregadas, dos precursores, ácidos húmicos (HHU) e íons brometo (Br⁻), bem como, do oxidante cloro residual livre, adotadas nesta fase (2) estão indicadas na tabela 4..13.

		DOS	SAGENS (mg	L ^{−1})	
OBJETIVO EM RELAÇAO A FORMAÇÃO DE SPD	REATOR	HHU	Br⁻	Cloro livre	
	1			2,50	
	LAÇÃO À E SPD REATOR HHU Br ⁻ O 1 $ -$ <	5,00			
Variação da concentração de	3	DOSAGENS (mg L ⁻¹ ATOR HHU Br ⁻ C 1	7,50		
OBJETIVO EM RELAÇÃO À FORMAÇÃO DE SPD Variação da concentração de cloro livre Variação da concentração de ácidos húmicos Variação da concentração de íons brometo	4			10,00	
	5			20,00	
	6			30,00	
Variação da concentração de	7	2,50			
ácidos húmicos	8	5,00	_	10,00	
	9	10,00			
Variação da concontração do íons	10		0,50		
hrometo	11	2,50	1,00	10,00	
biometo	12		2,00		

Tabela 4.13 – Número de reatores e concentrações adotadas de ácidos húmicos, íons brometo e cloro livre para os ensaios de oxidações.

Os ensaios de oxidação com cloro livre, foram realizados empregando-se balões volumétricos de 500 mL como reatores de oxidação, conduzidos sob os três tempos de contato explicitados e de maneira a compor um conjunto de baterias. Nos reatores de 1 a 6, foram fixados os valores das concentrações de ácidos húmicos na ausência de íons brometo e variadas as concentrações de cloro livre, ao passo que, nos reatores de 7 a 9, foi variada a concentração de ácidos húmicos na ausência de íons brometo e fixada a concentração de ácidos húmicos na ausência de íons brometo e variadas de cloro livre. Nos ensaios dos reatores 10 a 12, foram fixados os valores das concentração se de cloro livre e variada a concentração de ácidos húmicos e de cloro livre e variada a concentração do íon brometo.

As baterias de ensaios das oxidações realizadas sob diferentes condições de variações das dosagens e em diferentes tempos de contato, permitiram avaliar as influências destes parâmetros na formação dos SPD originados e de interesse na pesquisa: ácidos carboxílicos, aldeídos e THM.

4.3.3.3.1 Procedimento da Oxidação com Cloro Livre

Os reatores de 500 mL de capacidade foram preenchidos até a metade aproximada de seu volume com água bruta, em seguida, recebiam volumes correspondentes às dosagens de ácido húmico e, conforme o caso, de íons brometo. A seguir, recebiam volumes correspondentes às dosagens de cloro livre, de acordo com as concentrações estabelecidas na tabela 4.13. Os reatores recebiam agitação manual após a adição de cada dosagem. Finalmente, os reatores tinham seus volumes completados até o menisco com a água bruta e homogeneizados.

Durante os tempos de contato e de amostragens de 1, 12 e 24 horas, os reatores foram mantidos à temperatura ambiente, sem sofrer processo de agitação e protegidos da luz solar evitando-se a degradabilidade do cloro à ação da mesma.

4.3.3.4 Fase (3): Determinação dos SPD

As determinações dos SPD originados nas oxidações da fase (2) foram consideradas na última fase da 2ª Etapa da pesquisa. A CG foi a técnica analítica utilizada nestas determinações. Os resultados das determinações por CG dos SPD obtidos na fase (3) proporcionaram escolher uma amostra contendo concentrações de SPD que foi tomada como indicação para a realização da 3ª etapa da pesquisa e que foi composta de ensaios de adsorção em CAP, seguido de tratamento convencional simulado em instalações de bancada.

Os equipamentos empregados nesta fase estão explicitados na tabela 4.3, ao passo que, as condições analíticas utilizadas estão indicadas na tabela 4.14.

CONDIÇÕES ANALÍTICAS	ÁCIDOS CARBOXÍLICOS	ALDEÍDOS	тнм
Modelo de Coluna	Coluna capilar, modelo HP INNOWAX	Coluna capilar modelo HP	Coluna capilar modelo HP
Diâmetro da Coluna	30,0m x de 0,32mm (diâmetro interno) x 0,25µm de espessura de filme	30m x 0,32mm (diâmetro interno) x 0,25µm de espessura de filme	30m x 0,32mm (diâmetro interno) x 0,25µm de espessura de filme
Gás de arraste	H ₂	N_2	N_2
Razão de Split	20	20	20
Temperatura programável do forno (°C)	100 ℃ (3'), 150 ℃ (3'), 5 ℃/min	50°C até 220°C (2'), 5°C min ⁻¹	35°C (22'), 145°C (15'), 260°C (30'); de 35 °C para 145 °C a 10°C min ⁻¹ ; de 145 °C para 260 °C a 5°C min ⁻¹
Temperatura do injetor (°C)	250	280	280
Temperatura do detector (°C)	300	300	300
Pressão na cabeça da coluna (psi)	5	5	5

Tabela 4.14 – Condições analíticas empregadas nos cromatógrafos para as determinações dos SPD.

Os compostos orgânicos determinados em cada grupo de SPD e as técnicas analíticas empregadas de acordo com a referência utilizada estão indicados na tabela 4.15.

Tabela 4.15 – Compostos orgânicos e técnicas analíticas empregadas nas determinações dos SPD.

GRUPO DE SPD	COMPOSTOS DETERMINADOS	TÉCNICA ANALÍTICA	REFERÊNCIA
ÁCIDOS CARBOXÍLICOS	Acético Propiônico Butírico Isobutírico Valérico Isovalérico Capróico	ELL-CG-DIC	A ser publicada. Desenvolvida e otimizada por técnicos do LPB
ALDEÍDOS	Formaldeído Acetaldeído Propanaldeído Glioxal Metilglioxal	ELL-CG-DCE	GLAZE <i>et al.</i> (1989)
ТНМ	Clorofórmio Diclorobromometano Dibromoclorometano Bromofórmio	ELL-CG-DCE	PAIM <i>et al.</i> (2006)

Os procedimentos de preparação das soluções utilizadas nesta fase estão no anexo I, ao passo que, os procedimentos empregados nesta fase (3) estão descritos nos itens que se seguem.

4.3.3.4.1 Procedimento de Determinação de Ácidos Carboxílicos

Amostras de volumes iguais a 2,00 mL foram coletadas dos reatores de oxidações, transferidas para tubos de DQO (16x100mm) e aos mesmos, foram adicionados 1 g de cloreto de sódio (NaCl) anidro e 100 μ L de solução 1M de ácido sulfúrico (H₂SO₄). Então, foram adicionados 100 μ L de solução 700 mg L⁻¹ de ácido

crotônico (Padrão Interno), 0,60 mL de éter etílico e, a mistura sofreu agitação por 1 min em um vórtex e depois centrifugação por 1 min. A seguir, os tubos permaneceram em repouso no *freezer* por 5 min antes de se injetar 1,0µL e analisar as fases etéreas por CG-DIC.Também, a seringa usada nas injeções cromatográficas foi mantida no *freezer*.

Um fluxograma esquemático do procedimento descrito para a análise de aldeídos por ELL-CG-DIC das amostras oxidadas é apresentado na figura 4.1.



Figura 4.1 – Fluxograma esquemático do procedimento de análise de ácidos carboxílicos em amostras oxidadas.

4.3.3.4.2 Procedimento de Determinação de Aldeídos

Amostras de volumes iguais a 5,00 mL foram coletadas dos reatores de oxidações, transferidas para tubos de DQO (16x100mm); 0,10 mL de solução 0,10M de

tiossulfato de sódio (Na₂S₂O₃) e 0,50 mL de solução de cloridrato de penta-flúor-benzilhidroxil-amina (PFBOA.HCI) foram adicionados e os tubos foram então fechados.

Em seguida, as misturas contidas nos tubos foram homogeneizadas por meio de uma leve agitação manual, permanecendo a temperatura ambiente e protegidas da luz para ocorrer a reação de derivatização, por um período de 2 horas. Após este período, foram adicionados 0,05 mL de solução 18N de H_2SO_4 e os compostos derivatizados foram extraídos com 1,00 mL de solução 400 μ g L⁻¹ de decafluorbifenil (padrão interno) em n-hexano, sob agitação por 30s em um vórtex. A concentração de padrão interno foi dependente da linha de gás.

Os extratos de n-hexano foram transferidos para outros tubos de DQO utilizandose uma pipeta Pasteur, recebiam 5,00 mL de solução 0,1N de H₂SO₄ e novamente uma agitação por 30s em um vórtex.

Os novos extratos de n-hexano foram transferidos para outros tubos de DQO e recebiam 50 mg de sulfato de sódio (Na₂SO₄) anidro para a eliminação de traços de água. Os extratos contendo os compostos derivatizados foram mantidos no congelador antes de serem analisados por CG. O volume de amostra injetado no cromatógrafo durante as análises foi de 1,0 μ L. Os limites de detecção (LD) foram 2,50; 1,25; 1,25 e 1,23 μ g L⁻¹, para formaldeído, acetaldeído, glioxal e metilglioxal, respectivamente.

O fluxograma esquemático do procedimento descrito para a análise de aldeídos por ELL-CG-DCE das amostras oxidadas é apresentado na figura 4.2.



Figura 4.2 – Fluxograma esquemático do procedimento de análise de aldeídos em amostras oxidadas.

4.3.3.4.3 Procedimento de Determinação de THM

Amostras de volumes iguais a 60,00 mL foram coletadas dos reatores de oxidações, transferidas para frascos de 60,00 mL previamente calibrados, contendo 1 g de tampão fosfato 1:1, composto por 1% de fosfato de sódio bibásico (Na₂HPO₄) e 99% de fosfato de potássio monobásico (KH₂PO₄) para preservação das amostras. Em seguida, alíquotas de 10,00 mL das amostras foram retirados para deixar igual volume de "headspace" em cada frasco e, aos mesmos, foram adicionados 100 μ L de solução 10 mg L⁻¹ de brometo de pentafluortolueno (Padrão interno), 10 g de Na₂SO₄ anidro ("salting-out") e 5,00 mL de n-pentano. Os frascos foram então fechados com tampas

de butila recobertas com septos de teflon, lacrados com alumínio e agitados por 2 min em um vórtex. As análises por CG foram realizadas por injeção da fase orgânica. O volume de amostra injetado no cromatógrafo durante as análises foi de 1,0μL. Os limites de detecção (LD) foram 0,53; 0,38; 1,23 e 0,36 μg L⁻¹, para CHCl₃, CHCl₂Br, CHClBr₂ e CHBr₃, respectivamente. O fluxograma esquemático do procedimento descrito para a análise de THM por ELL-CG-DCE das amostras oxidadas é apresentado na figura 4.3.



Figura 4.3 – Fluxograma esquemático do procedimento de análise de THM em amostras oxidadas.

4.3.4 Ensaios de Adsorção/Remoção em Carvão Ativado em Pó (CAP), seguido de Tratamento Convencional

4.3.4.1 Considerações Gerais

Os ensaios de adsorção/remoção em CAP dos SPD originados, seguido do tratamento convencional simulado em instalações de bancada, foram considerados a terceira etapa da pesquisa e tiveram por objetivo avaliar a remoção dos SPD originados nas oxidações. Esta etapa foi desenvolvida em quatro fases distintas, que foram enumeradas por fase (1), fase (2) e fase (3) e fase (4):

Fase (1) Preparação de solução de coagulante e de suspensão de CAP;

Fase (2) Estudos iniciais utilizando ensaios de "Jar Test" para a definição dos parâmetros de coagulação/floculação e decantação do tratamento;

Fase (3) Ensaios de Adsorção em CAP, seguido de processos de coagulação, floculação, decantação e filtração;

Fase (4) Determinações das concentrações remanescentes de SPD na água tratada.

Para a continuidade do trabalho, foi escolhida as características do reator nº 8 obtidas na 2^{a} etapa, fase (2), apresentada na tabela 4.13, partindo-se de água bruta contendo ácidos húmicos e cloro livre nas concentrações de 5,00 mg L⁻¹ e 10,00 mg L⁻¹, respectivamente, com um tempo de oxidação de 24 horas.

Os parâmetros dos ensaios de "Jar Test" empregados nas fases (2) e (3) são apresentados na tabela 4.16.

ETAPAS DO TRATAMENTO DE ÁGUA	GRADIENTE DE VELOCIDADE (s ⁻¹)	TEMPO DE CONTATO
Mistura Rápida	585	15 s
	80	10 min
Floculação	50	10 min
	20	10 min
Sedimentação (v = 1cm/min)	_	7 min

Tabela 4.16 – Parâmetros utilizados para os ensaios de "Jar Test" nas fases (2) e (3).

As coletas de água bruta foram realizadas em bombonas plásticas de 50 L de capacidade, as quais, também foram utilizadas como reatores das oxidações. Estas bombonas foram previamente lavadas e acondicionadas com solução de ácido nítrico (HNO₃) a 0,5% (m/m) por 24 horas. Em seguida, foram lavadas com água de abastecimento público e acondicionadas com a água do poço, antes da coleta e das reações de oxidações. A fotografia da figura 4.4 ilustra a bombona plástica empregada para a coleta de água bruta e como reator das oxidações.



Figura 4.4 – Fotografia da bombona plástica de 50 L utilizada na coleta de água bruta e nas reações de oxidações.

4.3.4.2 Fase (1): Preparação de Soluções e Suspensão

Todas as soluções utilizadas nesta fase foram preparadas com água desionizada para evitar a presença de contaminantes e interferentes nos resultados. A vidraria utilizada foi lavada com detergente Extran, da marca Merck, enxaguada com água de abastecimento público e por último, enxaguada com água desionizada. Os jarros de "Jar Test" utilizados nos ensaios também foram lavados seguindo este procedimento.

Na preparação da suspensão aquosa de CAP, anteriormente à pesagem, o adsorvente foi seco em estufa a 103°C por 2 horas para sua melhor ativação, e deixado resfriar em dessecador, como citam BUDINOVA *et al.* (1998), ABE *et al.* (2001) e BEMBNOWSKA *et al.* (2003).

4.3.4.2.1 Solução de Sulfato de Alumínio

Uma solução estoque de sulfato de alumínio na concentração de 10.000 mg L⁻¹ foi preparada a partir da dissolução de 5,0 g (\pm 0,001 mg) do sal em água e o volume completado para 500 mL em um balão volumétrico. A partir desta solução, por meio de uma bureta de 25 mL, foram transferidos volumes que garantiram concentrações de 5,00; 15,00; 25,00; 35,00; 45,00 e 60,00 mg L⁻¹ nos jarros de 2 L do equipamento de "Jar Test".

4.3.4.2.2 Suspensão de Carvão em Pó (CAP)

Uma suspensão estoque de carvão ativado em pó na concentração de 10.000 mg L⁻¹ foi preparada a partir de 5,0 g (± 0,001 mg) do mesmo, suspendidos em água e o volume completado para 500 mL em um balão volumétrico. A partir desta suspensão

estoque, foram transferidos volumes que garantiram concentrações de 10,00; 20,00; 30,00; 50,00; 100,00 e 150,00 mg L⁻¹ nos jarros de 2 L do equipamento de "Jar Test".

4.3.4.3 Fase (2): Ensaios Iniciais de "Jar Test" para otimização dos parâmetros de tratamento

Nesta fase foram avaliados as dosagens de sulfato de alumínio e os respectivos valores de pH de coagulação, para que fornecessem os melhores resultados de remoções de cor aparente e turbidez da água bruta contendo soluções de ácidos húmicos, cloro livre e CAP. Durante este procedimento não foram efetuadas determinações de SPD, pois o objetivo foi verificar e definir os melhores parâmetros de coagulação, floculação e decantação da água bruta para cada dosagem de CAP.

A fotografia da figura 4.5 ilustra o ajuste de pH nos jarros do "Jar Test" para as subsequentes etapas do tratamento da água.



Figura 4.5 – Fotografia do ajuste de pH em jarros do "Jar Test".

As dosagens dos produtos químicos e os valores de pH iniciais avaliados, empregados nesta fase são apresentados na tabela 4.17.

Ensaios	Dosagens de CAP	Dosagens de Sulfato de Alumínio	Va	Valores de pH iniciais a serem avaliados (Jarros de 1 a 6)				os
	(mg L⁻¹)	(mg L ⁻¹)	1	2	3	4	5	6
1		15	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
2	10	25	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
3	10	35	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
4		45	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
5		15	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
6	20	25	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
7	20	35	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
8		45	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
9		15	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
10	30	25	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
11	00	35	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
12		45	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
13		15	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
14	50	25	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
15	00	35	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
16		45	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
17		15	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
18	100	25	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
19	100	45	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
20		60	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
21		15	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
22	150	25	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
23	100	45	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
24		60	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
	50	25	9,0	10,0	—	—	—	—
25	100	45	—	—	10,0	11,0	-	-
	150	45	_	_	_	_	10,0	11,0
	50	45	9,0	9,5	10,0	—	—	_
26	100	60	_	_	_	9,0	10,0	_
	150	60	_	_	_	_	_	9,0
27	10, 20, 30, 50, 100, 150 (J1 a J6)	_	-	_	-	-	_	_

Tabela 4.17 – Dosagens de produtos químicos e valores de pH iniciais avaliados na fase (2) dos ensaios 1 a 27.

O ensaio nº 27 foi realizado a fim de avaliar quais os valores de remoção de cor aparente e turbidez, para cada dosagem de CAP, sem efetuar os procedimentos de coagulação, floculação e decantação, e permitiu, assim, inferir sobre a função da filtração das amostras não coaguladas de CAP. Entretanto, este ensaio não têm aplicação em estações de tratamento de água.

Os parâmetros obtidos na fase (2), os quais forneceram os melhores resultados de remoções de cor aparente e turbidez da água bruta, foram utilizados subsequentemente na fase (3) para a remoção efetiva de SPD e assim, avaliar a eficiência da adsorção em CAP e do tratamento por ciclo completo utilizando o sulfato de alumínio como coagulante.

4.3.4.3.1 Procedimento dos Ensaios Iniciais de "Jar Test"

Como citado anteriormente, foi escolhida as características do reator nº 8, apresentada na tabela 4.13, com um tempo de oxidação de 24 horas. Para tanto, novas oxidações com cloro livre foram realizadas na fase (2), a qual foi efetuada em uma bombona plástica de 50 L e a mistura mantida protegida da luz solar e sem nenhum tipo de agitação.

Decorrido o tempo de reação de oxidação, a água da bombona foi distribuída nos jarros do "Jar Test", que foram preenchidos até o volume de 2 L. Foi mantida a agitação com gradiente de velocidade de 80 s⁻¹. As soluções dos jarros tiveram seus valores de pH ajustados utilizando-se soluções diluídas a 10% (m/m) de ácido nítrico (HNO₃) e de hidróxido de sódio (NaOH) a 5% (mm).

Em seguida, volumes da suspensão estoque a 1% de CAP foram adicionados aos jarros a fim de garantir aos mesmos as concentrações estabelecidas de 10, 20, 30, 50, 100 e 150 mg L⁻¹. Amostras da mistura, cerca de 10 mL, foram coletadas para a avaliação de cor aparente e turbidez ("Branco"). Na sequência, para iniciar os processos de coagulação, sob agitação, foram adicionadas as dosagens de sulfato de

alumínio, $AI_2(SO_4)_3$. Após a coagulação e durante a floculação foram efetuadas medidas de pH nas soluções de cada jarro. Decorrido o período de floculação, 30 min, foi iniciado o processo de sedimentação a uma velocidade de 1 cm/min e após o mesmo, o sobrenadante dos jarros, cerca de 50 mL, foi passado pelo processo de filtração em filtros de papel (porosidade: 4 a 12 µm) colocados sobre os frascos de coleta de amostras. Amostras do efluente filtrado, cerca de 10 mL, foram coletadas para a avaliação de cor aparente e de turbidez.

4.3.4.4 Fase (3): Ensaios de Adsorção em CAP seguido de Tratamento Convencional

O objetivo dessa fase foi a verificação da eficiência da adsorção em CAP, sob diferentes concentrações e tempos de detenção de 60 e 120 min, de moléculas de SPD.

A fase (3) é caracterizada por utilizar os parâmetros estabelecidos na fase (2) mediante os ensaios iniciais de "Jar Test" para verificar a remoção efetiva dos SPD e foi realizada em duas baterias de "Jar Test", ensaio nº 28 (tempo de detenção de 60 min) e ensaio nº 29 (tempo de detenção de 120 min).

4.3.4.4.1 Procedimento utilizado na Fase (3)

A amostra de água sintética submetida aos procedimentos dessa fase foi preparada de forma semelhante à fase (2), tendo como base a combinação de parâmetros de oxidação definidos na 2ª etapa.

Uma mistura constituída de água bruta, ácidos húmicos (5,00 mg L^{-1}) e cloro (10,00 mg L^{-1}), foi mantida oxidando na bombona plástica, por um tempo de contato de

24 horas. Decorrido o período de reação, cerca de 50 mL dessa mistura oxidada, foram coletados e submetidos às determinações de cor aparente, turbidez e cloro residual. Paralelamente, 70 mL da mistura foram coletados para as determinações cromatográficas de modo a quantificar os SPD. Em seguida, de acordo com os resultados obtidos na fase (2), o valor do pH inicial de cada jarro foi acertado e posteriormente, foram adicionadas soluções de CAP, de maneira que as concentrações nos jarros 1 a 6 foram iguais a 10, 20, 30, 50, 100 e 150 mg L⁻¹, respectivamente. Foram coletados 10 mL de amostra da mistura de cada jarro e efetuadas as medidas de cor aparente e turbidez.

O processo de adsorção em CAP foi iniciado, respeitando-se um período de 60 min para o ensaio nº 28 e um de 120 min para o nº 29. Decorrido o período de adsorção, foram realizados os procedimentos de coagulação, com dosagens de sulfato de alumínio definidas na fase (2), e posteriormente, floculação, decantação e filtração. O efluente filtrado nesta fase foi submetido às determinações de cor aparente, turbidez, cloro residual e SPD por cromatografias gasosas.

4.3.4.5 Fase (4): Determinação das Concentrações Remanescentes na Água Tratada

As determinações das concentrações de ácidos carboxílicos, aldeídos e THM iniciais e remanescentes, foram realizadas por CG, de acordo com os procedimentos descritos na 2ª Etapa da pesquisa.

Os valores obtidos das concentrações dos SPD remanescentes permitiram avaliar a eficiência da adsorção/remoção efetiva dos mesmos em CAP, em águas tratadas com cloro livre e sulfato de alumínio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Considerações Gerais

O presente capítulo apresenta os resultados obtidos nas diferentes etapas da pesquisa, conforme descrito no capítulo 4. A primeira etapa compreendeu o monitoramento da água bruta. A segunda foi composta de ensaios de oxidações com cloro livre da água bruta contendo ácidos húmicos sem e com íons brometo e de determinações por CG dos SPD originados nas oxidações. A terceira etapa foi composta de ensaios de adsorção em CAP seguido do tratamento de água compreendido pelas etapas de coagulação, floculação, sedimentação e filtração.

5.2 Análises Físico-Químicas de Monitoramento da Água Bruta

Com o objetivo de avaliar a qualidade da água bruta e de suas possíveis variações, foram realizadas análises físico-químicas de monitoramento continuamente durante as etapas da pesquisa. Os resultados obtidos, a partir dos parâmetros analisados, são apresentados nas tabelas 5.1 e 5.2. e, permitem concluir que não houve variações na qualidade da água bruta durante as etapas de realização da pesquisa.

Data da Coleta	Condutividade (μS/cm)	Cor Aparente (uC)	Turbidez (uT)	рН	Temperatura (°C)
27/03/2007	227	n.a.	0,21	7,98	29,0
09/04/2007	224	6	0,22	7,96	25,0
16/04/2007	220	6	0,21	7,98	26,0
23/04/2007	225	n.a.	0,25	8,00	26,0
02/05/2007	n.a.	4	0,32	7,97	24,0
07/05/2007	225	2	n.a.	7,41	23,0
10/03/2008	223	2	0,22	7,23	21,0
12/03/2008	227	2	0,24	7,79	22,0
Máximo	227	6	0,32	8,00	29,0
Média	224	3,67	0,24	7,79	24,5
Mínimo	220	2	0,21	7,23	21,0
Desvio Padrão	2,44	1,97	0,04	0,30	2,56
Coeficiente de Variação de Pearson	0,011	0,536	0,163	0,038	0,104

Tabela 5.1 – Resultados das análises de monitoramento da qualidade da água bruta do poço do Ginásio Multidisciplinar da Unicamp – Parâmetros analisados: condutividade, cor aparente, turbidez, pH e temperatura.

n.a.: não avaliado

Data da Coleta	Alcalinidade Total (mg L ⁻¹ CaCO ₃)	Dureza Total (mg L ⁻¹ CaCO ₃)	Manganês Total (mg L ⁻¹)	Ferro Total (mg L ^{−1})	Cloro Residual (mg L ⁻¹)	Brometo (mg L ⁻¹)
27/03/2007	n.a.	n.a.	0,40	0,08 ^{tqd}	0,02	n.a.
09/04/2007	88,99	n.a.	0,20	0,03	0,07 ^{tqd}	0,22 ^{tqd}
16/04/2007	89,86	78,20	n.a.	0,03	0,01	0,02
23/04/2007	86,69	56,60	0,20	n.a.	0,04	0,09
02/05/2007	99,61	63,80	0,10	0,01	0,01	0,03
07/05/2007	88,39	60,80	0,40	0,01	0,04	0,05
10/03/2008	91,37	64,10	0,20	0,01	0,01	0,02
12/03/2008	89,98	61,40	0,30	0,03	0,01	0,02
Máximo	99,16	78,20	0,40	0,03	0,04	0,09
Média	90,70	64,15	0,26	0,02	0,02	0,04
Mínimo	86,69	56,60	0,10	0,01	0,01	0,02
Desvio Padrão	4,19	7,39	0,11	0,01	0,01	0,03
Coeficiente de Variação de Pearson	0,046	0,115	0,441	0,548	0,707	0,727

Tabela 5.2 – Resultados das análises de monitoramento da qualidade da água bruta do poço do Ginásio Multidisciplinar da Unicamp – Parâmetros analisados: alcalinidade, dureza, manganês total, ferro total, cloro residual e íons brometo.

n.a.: não avaliado

TQD: Valor rejeitado por aplicação do Teste Q de Dixon, com nível de confiança de 95% (MILLER, 2000).

5.3 Ensaios de Oxidação

A avaliação das oxidações com cloro livre da água bruta se fez sob diferentes condições de dosagens do mesmo, ácido húmico, sem e com a presença de íons brometo, e ainda, para diferentes tempos de contato, 1, 12 e 24 horas. Como citado anteriormente, este posicionamento levou em consideração uma semelhança de comportamento de tratabilidade em uma ETA. Após uma hora do início do processo oxidativo, a água poderia estar na unidade de decantação. Com o tempo de 12 horas, provavelmente, poderia estar no sistema de reservação ou imediações da ETA e no último intervalo de tempo escolhido de 24 horas, a água já estaria na rede de distribuição.

As diferentes concentrações empregadas, de ácidos húmicos, íons brometo, e de cloro livre, bem como, o número de reatores de oxidações, foram indicadas na tabela 4.13.

As coletas de amostras dos 12 reatores de oxidações em três tempos de contato totalizaram 108 amostras para as determinações de SPD; 36 para cada grupo de compostos orgânicos: ácidos carboxílicos, aldeídos e THM. As amostras de águas oxidadas ao serem coletadas para as determinações, eram preservadas congeladas (aldeídos derivatizados) ou sob temperatura de 4°C (ácidos carboxílicos e THM).

5.3.1 Determinação de SPD por CG

Os resultados das determinações cromatográficas, em concentrações de ácidos carboxílicos totais (TAC), aldeídos totais (TALD) e trialometanos totais (TTHM) detectados nesta fase de acordo com os procedimentos descritos no item 4.3.3.4 estão indicados na tabela 5.3.

DEATOD	TEMPO DE	CONCENT	ſRAÇÃO (m	$\widetilde{AO} (mg L^{-1}) \qquad \qquad$						TOTAL
REATOR	CONTATO (h)	Ácido Húmico	Hipoclorito	Brometo	TTHM (μg L ΄)	TALD (µg L ')	TAC (mg L)	TOTAL		
	1				10,86	4,00	a.l.d	14,86		
1	12	1,00	2,50	-	32,76	3,60	a.l.d	36,36		
_	24				36,96	2,96	a.l.d	39,92		
	1				11,06	5,56	a.l.d	16,62		
2	12	1,00	5,00	-	40,09	6,10	a.l.d	46,19		
_	24				57,04	7,08	a.l.d	64,12		
	1				36,17	3,39	a.l.d	39,56		
3	12	1,00	7,50	-	48,95	6,61	a.l.d	55,56		
	24				49,51	4,33	a.l.d	53,84		
	1				51,33	a.l.d.	a.l.d	51,33		
4	12	1,00	10,00	-	68,61	a.l.d.	a.l.d	68,61		
	24				70,74	3,02	a.l.d	73,76		
	1				72,97	13,30	a.l.d	86,27		
5	12	1,00	20,00	-	72,01	23,04	a.l.d	95,05		
	24				74,73	22,95	a.l.d	97,68		
	1				52,43	3,60	a.l.d	56,03		
6	12	1,00	30,00	-	79,01	45,2	a.l.d	124,21		
	24				96,97	32,28	a.l.d	129,25		
	1				63,72	4,03	a.l.d	67,75		
7	12	2,50	10,00	-	84,2	15,49	a.l.d	99,69		
	24				117,11	7,14	a.l.d	124,25		
	1				102,14	4,79	a.l.d	106,93		
8	12	5,00	10,00	-	156,73	13,72	a.l.d	170,45		
	24				186,26	11,5	a.l.d	197,76		
	1				135,57	3,11	a.l.d	138,68		
9	12	10,00	10,00	-	300,61	21,75	a.l.d	322,36		
	24				367,65	10,88	a.l.d	378,53		
	1				155,11	5,58	a.l.d	160,69		
10	12	2,50	10,00	0,50	224,65	125,94	a.l.d	350,59		
	24				260,15	59,06	a.l.d	319,21		
	1				207,25	26,43	a.l.d	233,68		
11	12	2,50	10,00	1,00	284,16	69,96	a.l.d	354,12		
	24				350,91	29,66	a.l.d	380,57		
	1				257,83	a.l.d.	a.l.d	257,83		
12	12	2,50	10,00	2,00	332,07	14,43	a.l.d	346,50		
	24				446,36	14,22	a.l.d	460,58		

Tabela 5.3 – Resultados de Determinações cromatográficas de TTHM, TALD e TAC nos ensaios de Oxidações da 2ª Etapa, sob diferentes dosagens de Ácidos Húmicos, Hipoclorito e íons Brometo.

a.l.d.: abaixo do limite de detecção.

Os resultados para os SPD formados, com suas respectivas concentrações totais, estudados nesta pesquisa em diferentes baterias de ensaios, estão reunidos na tabela 5.3. Na primeira bateria, composta dos reatores 1 a 6, tem-se um estudo da influência do cloro livre como oxidante. A segunda bateria, composta dos reatores 7 a 9, tem-se um estudo da influência da matéria orgânica, representada pela variação da concentração de ácidos húmicos (HHU), enquanto que a última bateria, os reatores 10 a 12, compõem um estudo sobre a influência da presença de íons brometo (Br⁻).

5.3.1.1 Formação de Ácidos Carboxílicos em Oxidação com Cloro Livre

As determinações de ácidos carboxílicos, por ELL-CG-FID, utilizaram uma metodologia otimizada por técnicos do LPB com detecções em níveis de mg L⁻¹ e que não detectou os compostos ácidos de interesse. Desta forma, os procedimentos para a remoção em CAP destes compostos deixaram de ser investigados segundo a metodologia proposta.

5.3.1.2 Formação de Aldeídos em Oxidação com Cloro Livre

Os resultados das determinações de aldeídos totais (TALD) em μ g L⁻¹, para as oxidações sob diferentes condições de dosagens de ácido húmico (HHU) e cloro livre, sem e com a adição de íons brometo (Br⁻), e ainda, sob tempos de contato de 1h, 12h e 24 h, encontram-se dispostos na tabela 5.4.

Postor	Conce	entrações (m	lg L ^{−1})		ΓALD (μg L ⁻¹)
neator	HHU	Br⁻	Cloro livre	1 hora	12 horas	24 horas
1			2,50	4,00	3,60	2,96
2			5,00	5,56	6,10	7,08
3	1.00		7,50	3,31	5,42	3,29
4	1,00	s.a.	10,00	a.l.d.	a.l.d.	3,02
5			20,00	13,30	23,04	22,95
6			30,00	3,60	45,20	32,28
7	2,50			4,03	15,49	7,14
8	5,00	s.a.	10,00	4,79	13,72	11,50
9	10,00			3,11	21,75	10,88
10		0,54		5,58	125,94	59,06
11	2,50	1,04	10,00	26,43	69,96	29,66
12		2,04		a.l.d.	14,43	14,22

Tabela 5.4 – Resultados das determinações de Aldeídos Totais (TALD), por ELL-CG-DCE, em ensaios de oxidação, sob tempos de contato de 1 hora, 12 horas e 24 horas.

a.l.d.: abaixo do limite de detecção;

s.a.: sem adição.

Nos reatores de 1 a 6, tem-se os resultados da influência do oxidante cloro livre sobre a formação de TALD. Neste estudo, foi mantida a concentração de HHU sem a adição de íons Br⁻. Os resultados indicaram que houve uma tendência do aumento da concentração de TALD formados em decorrência do aumento da concentração de cloro livre, para qualquer tempo de contato. O estudo da variação de concentração de TALD formados em função da dosagem de cloro livre, e dos tempos de contato de 1, 12 e 24 horas é ilustrado pelas curvas da figura 5.1.



Figura 5.1 – Curvas de variação das concentrações de Aldeídos, determinados por ELL-CG-DCE, em função da dosagem de cloro livre, sob tempos de contato de 1, 12 e 24 h - reatores 1 a 6.

O estudo da influência da matéria orgânica, representada pela variação da concentração de HHU na formação de TALD mediante os resultados obtidos nos reatores 4, 7, 8 e 9 é ilustrado na figura 5.2.



Figura 5.2 – Curvas de variação das concentrações de Aldeídos, determinados por ELL-CG-DCE, em função da dosagem de ácidos húmicos, sob tempos de contato de 1, 12 e 24 h - reatores 4, 7, 8 e 9.

Os resultados obtidos mediante as oxidações nos reatores 4, 7, 8 e 9 indicam que para qualquer tempo de contato, e mais significativamente para o de 12 h, sem a adição de íons Br⁻, ocorreu um aumento da concentração de TALD originados conforme a água bruta continha maior concentração de HHU.

O estudo da influência de íons Br⁻ na formação de TALD pode ser verificado nos resultados obtidos nos reatores 7, 10, 11 e 12. Neste estudo, foram mantidas as concentrações de HHU e cloro livre em 2,50 e 10,00 mg L⁻¹, respectivamente.

Ressalta-se que, a água bruta continha uma concentração média de 0,04 mg L⁻¹ de íons Br⁻ (reator 7) e, cujo valor, foi acrescentado às dosagens pré-estabelecidas de 0,50; 1,00 e 2,00 mg L⁻¹ de íons Br⁻, para os reatores 10, 11 e 12, respectivamente. O estudo da variação das concentrações de TALD é ilustrado pelas curvas da figura 5.3.



Figura 5.3 – Curvas de variação das concentrações de Aldeídos, determinados por ELL-CG-DCE, em função da dosagem de íons brometo, sob tempos de contato de 1, 12 e 24 h - reatores 7, 10, 11 e 12.

Os resultados obtidos permitem inferir sobre o aumento na concentração de TALD para quando a matéria orgânica na água bruta, representada por HHU, se encontrava sem a adição de íons Br⁻ ou na presença adicional do mesmo íon. Comparando-se os resultados dos reatores 7 e 10, para os tempos de contato de 12 h, percebe-se que ocorreu um aumento de cerca de 8 vezes na concentração de TALD, formados quando houve um incremento na concentração de Br⁻ de 0,50 mg L⁻¹. Também, indicou um valor máximo acima de 125 μ g L⁻¹ em 12 h (reator 10) e que, entretanto, este valor de concentração foi reduzido à metade, quando o tempo de contato chegou a 24 h.

Os resultados de formação de TALD neste estudo particular, indicaram que ocorreu sua maior formação para o tempo de contato de 12 h do que para o de 24 h, sob qualquer dosagem de Br⁻. Entretanto, os resultados indicaram que houve uma disposição para a diminuição da concentração de TALD formados em virtude do aumento da concentração de Br⁻ para valores acima de 1,00 mg L⁻¹.

Os valores de concentrações de TALD encontrados nestes ensaios sob tempo de contato de 24 horas e reduzidos em relação à 12 horas, não podem ser interpretados como consequência de evaporações dos compostos formados, pois os reatores estavam fechados. Em contrapartida, a diminuição da concentração de TALD formados em virtude de maiores valores de concentração de Br⁻ presentes na água bruta, pode ser justificada por possíveis reações competitivas em que os ALD participariam na formação de outros compostos em um tempo maior de reação.

Paralelamente, Westerhoff *et al* (2004) afirmaram que a presença de Br⁻ provoca o deslocamento do átomo de cloro no oxidante cloro livre gerando a espécie bromo livre (HOBr + OBr⁻), que por sua vez, pode controlar as reações de oxidação com as SH, cerca de 10 vezes mais rápidas do que as proporcionadas pelo cloro. Também, de acordo com os valores de potenciais de oxidação apresentados na tabela 3.5 (USEPA, 1999b), o ácido HOBr possui um maior potencial de oxidação (1,59 V) que o ácido

HOCI (1,49 V), indicando que as oxidações com a espécie bromo livre são promovidas de maneira mais enérgicas que com a espécie cloro livre.

Desta forma, a presença da espécie bromo livre, certamente promoveu oxidações nas moléculas de HHU originando ALD e, provavelmente, continuou promovendo oxidações nas moléculas de ALD, sob um tempo longo da reação em 24 h, para formar outros compostos, possivelmente alguns ácidos carboxílicos e ainda, pode ter proporcionado decomposições de alguns ácidos em gás carbônico e água. A equação 5.1 propõe o decréscimo das concentrações de ALD ocorridas, em aproximadamente 50%, após a variação do período de reação de 12 para 24 h, da espécie bromo livre com os HHU.



A não detecção dos ácidos carboxílicos neste trabalho, em níveis de μ g L⁻¹, impossibilitou a comprovação da proposição da equação 5.1. Não há trabalhos na literatura especializada referente a essa reação e à determinação de ALD e suas espécies como subprodutos da desinfecção (SPD), originados em oxidações de ácidos húmicos (HHU) promovidas pelo cloro livre, na ausência ou presença de íons brometo (Br⁻). Portanto, é recomendável que a mesma seja investigada mediante a aplicação das técnicas de CG-DCE ou CG-MS, em níveis de μ g L⁻¹, bem como, a possibilidade da verificação de um balanço de massas existente entre as concentrações de TALD e TAC em oxidações dos HHU em que participam as espécies cloro livre e íons brometo.

O estudo de formação de ALD indicou que as concentrações de TALD formados, são dependentes das concentrações de HHU, cloro livre, Br^- e do tempo de contato, especificamente, para 12 horas, proporcionando um valor máximo de 125 µg L⁻¹.

5.3.1.3 Formação de THM em Oxidação com Cloro Livre

Os resultados das determinações de THM totais (TTHM), para as oxidações sob diferentes condições de dosagens de cloro livre e ácido húmico (HHU), sem e com a adição de íons brometo (Br⁻), e ainda, para diferentes tempos de contato, encontram-se na tabela 5.5.

Postor	Conce	entrações (m	ng L ^{−1})	-	ΓΤΗΜ (μg L ^{–1})
neator	HHU	Br⁻	cloro livre	1 hora	12 horas	24 horas
1			2,50	10,86	32,76	36,96
2			5,00	11,06	40,09	57,04
3	1.00		7,50	36,17	48,95	49,51
4	1,00	S.a.	10,00	51,33	68,61	70,74
5			20,00	72,97	72,01	74,73
6			30,00	52,43	79,01	96,97
7	2,50			63,72	84,20	117,11
8	5,00	s.a.	10,00	102,14	156,73	186,26
9	10,00			135,57	300,61	367,65
10		0,54		155,11	224,65	260,15
11	2,50	1,04	10,00	207,25	284,16	350,91
12		2,04		257,83	332,07	446,36

Tabela 5.5 – Resultados das determinações de Trialometanos Totais (TTHM), por ELL-CG-DCE, em ensaios de oxidações, sob tempos de contato de 1 hora, 12 horas e 24 horas.

s.a.: sem adição.

Nos reatores 1 a 6, têm-se os resultados do estudo da influência do oxidante cloro livre na formação dos TTHM. A variação das concentrações de TTHM formados em função da dosagem de cloro livre, para os tempos de contato de 1, 12 e 24 horas, é apresentada nas curvas da figura 5.4 para este estudo em particular.



Figura 5.4 – Curvas de variação das concentrações de Trialometanos, determinados por ELL-CG-DCE, em função da dosagem de cloro livre, sob tempos de contato de 1, 12 e 24 horas reatores 1 a 6.

Os resultados indicaram que houve uma tendência de aumento da concentração de TTHM formados ao ser aumentada a concentração de cloro livre, para qualquer tempo de contato, sem a adição de íons Br⁻.

O estudo da influência da matéria orgânica, representada pela variação da concentração de HHU, na formação de TTHM (reatores 4, 7, 8 e 9 da tabela 5.5), indicou que em decorrência do aumento da concentração de HHU na água bruta houve um aumento bastante considerável da concentração de TTHM formados, em qualquer tempo de contato e sem a adição de Br⁻. As curvas presentes na figura 5.5 ilustram este estudo de um modo visual mais rápido.



Figura 5.5 – Curvas de variação das concentrações de Trialometanos, determinados por ELL-CG-DCE, em função da dosagem de ácidos húmicos, sob tempos de contato de 1, 12 e 24 h reatores 4, 7, 8 e 9.

O estudo da influência da concentração de íons Br⁻ na formação de TTHM pode ser verificado nos resultados fornecidos pelos reatores 7, 10, 11 e 12 contidos na tabela 5.5, que indicou um aumento da concentração de TTHM formados em decorrência do incremento da concentração de Br⁻, para qualquer tempo de contato, e mais significativamente, para 24 h. As curvas apresentadas na figura 5.6 ilustram este estudo.

Ressalta-se, novamente, que a água bruta continha uma concentração média de $0,04 \text{ mg L}^{-1}$ de íons Br⁻ (reator 7) e, cujo valor, foi acrescentado às dosagens pré-



estabelecidas de 0,50; 1,00 e 2,00 mg L^{-1} de íons Br⁻, para os reatores 10, 11 e 12, respectivamente.

Figura 5.6 – Curvas de variação das concentrações de Trialometanos, determinados por ELL-CG-DCE, em função da dosagem de íons brometo, sob tempos de contato de 1, 12 e 24 h - reatores 7,10, 11 e 12.

Os resultados apresentados na tabela 5.5 denotam que a concentração de TTHM formados, sem ou com a adição de Br⁻, foi sempre maior quando houve maiores tempos de contato e, que ocorreu formação de TTHM em concentrações superiores a 0,1 mg L⁻¹, limite máximo permitido pela portaria 518/2004, do Ministério da Saúde (BRASIL, 2004), principalmente, quando a concentração de matéria orgânica (HHU)

estava em concentrações acima de 2,50 μ g L⁻¹ sob a ação do oxidante em concentrações acima de 10,00 μ g L⁻¹.

5.3.1.4 Especiação de Aldeídos e THM Originados em Oxidação com Cloro Livre

As determinações de ALD e THM por ELL-CG-DCE, permitiram a separação e identificação de quatro espécies químicas diferentes para cada grupo de compostos analisados.

5.3.1.4.1 Especiação de Aldeídos em Ensaios de Oxidação com Cloro Livre

As espécies de aldeídos separados e quantificados foram: formaldeído (CH₂O), acetaldeído (C₂H₄O), glioxal (C₂H₂O₂) e metilglioxal (C₃H₄O₂). Os resultados são apresentados nas tabelas 5.6, 5.8 e 5.10, para os estudos particulares das influências das concentrações, do oxidante cloro livre, dos ácidos húmicos (HHU) e de íons Br⁻, respectivamente.

Ressalva-se que a literatura científica não reporta trabalhos relacionados a aldeídos e suas espécies como subprodutos da desinfecção (SPD), originados em oxidação de ácidos húmicos (HHU) com cloro livre, na ausência ou presença de íons brometo (Br⁻).

Os resultados obtidos nos reatores de 1 a 6, em que foi mantida a concentração de ácidos húmicos (HHU) em 1,00 mg L^{-1} , sem adição de íon brometo (Br⁻), e variada a concentração de cloro livre de 2,50 a 30,00 mg L^{-1} são apresentados na tabela 5.6.

Destan	Concentração (mg L ⁻¹)			Tempo de	ipo de ntato	ncentraçõ	ies de Esp	oécies (μg	L ^{−1})
Reator	HHU	Br⁻	Sentração ng L ⁻¹) Cloro livre Tempo de contato (h) Br ⁻ Cloro livre (h) Br ⁻ 2,50	CH₂O	C ₂ H ₄ O	$C_2H_2O_2$	$C_3H_4O_2$	TALD	
1			2,50		a.l.d.	a.l.d.	4,00	a.l.d.	4,00
2			5,00		a.l.d.	a.l.d.	3,82	1,74	5,56
3	1 00	sa	7,50	1	a.l.d.	a.l.d.	3,01	a.l.d.	3,01
4	1,00	0.4.	10,00		a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
5			20,00		a.l.d.	13,30	a.l.d.	a.l.d.	13,30
6			30,00		a.l.d.	a.l.d.	3,60	a.l.d.	3,60
1			2,50		a.l.d.	a.l.d.	3,60	a.l.d.	3,60
2	1,00		5,00		a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
3		6.2	7,50	a.l.d.	a.l.d.	5,42	a.l.d.	5,42	
4	1,00	0.4.	10,00	12	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
5			20,00		a.l.d.	16,19	2,96	3,89	23,04
6			30,00		a.l.d.	35,48	3,02	6,70	45,20
1			2,50		a.l.d.	a.l.d.	2,96	a.l.d.	2,96
2			5,00		a.l.d.	3,88	3,20	a.l.d.	7,08
3	1 00	sa	7,50	24	a.l.d.	a.l.d.	3,29	a.l.d.	3,29
4	1,00	0.4.	10,00	LT	a.l.d.	3,02	a.l.d.	a.l.d.	3,02
5	1,00		20,00		a.l.d.	16,30	3,15	3,50	22,95
6			30,00		a.l.d.	29,47	2,81	a.l.d.	32,28

Tabela 5.6 – Concentrações das espécies formaldeído (CH₂O), acetaldeído (C₂H₄O), glioxal (C₂H₂O₂) e metilglioxal (C₃H₄O₂), determinadas por ELL-CG-DCE para o estudo da variação da concentração de cloro livre.

a.l.d.: abaixo do limite de detecção;

s.a: sem adição.

Os resultados indicaram que houve uma tendência de aumento da concentração de TALD formados em decorrência do aumento da concentração de cloro livre, para qualquer tempo de contato, mas, sobretudo, o aumento foi mais significativo para 12 h que para 24 h.
As concentrações médias das espécies de ALD, obtidas por meio de cálculos dos valores de concentrações contidos na tabela 5.6, são apresentadas na tabela 5.7. Os valores abaixo do limite de detecção (a.l.d.) foram considerados como os próprios LD (item 4.3.3.4.2). As espécies foram formadas sob tempos de contato de 1, 12 e 24 h para o estudo da variação da concentração de cloro livre, realizado nos reatores de 1 a 6 e em que foi mantida a concentração de HHU em 1,00 mg L⁻¹, e variada a concentração de cloro livre de 2,50 a 30,00 mg L⁻¹ sem adição de Br⁻.

Tabela 5.7 – Concentrações Médias das espécies formaldeído (CH_2O), acetaldeído (C_2H_4O), glioxal ($C_2H_2O_2$) e metilglioxal ($C_3H_4O_2$), determinadas por ELL-CG-DCE, para o estudo da variação da concentração de cloro livre – reatores de 1 a 6.

Tempo	Concentrações Médias de Espécies de ALD (µg L ⁻¹) – Reatores 1 a 6								
Contato (h)	CH₂O	C₂H₄O	$C_2H_2O_2$	C ₃ H ₄ O ₂	TALD				
1	i.d.	2,22	2,40	i.d.	4,62				
12	i.d.	8,61	2,50	1,77	12,88				
24	i.d.	8,78	2,57	i.d.	11,35				

i.d.: indeterminado.

As curvas de concentrações médias das espécies de ALD, obtidas a partir dos valores contidos na tabela 5.7 são apresentadas na figura 5.7.



Figura 5.7 – Curvas de Concentrações Médias das espécies formaldeído (CH_2O), acetaldeído (C_2H_4O), glioxal ($C_2H_2O_2$) e metilglioxal ($C_3H_4O_2$), determinados por ELL-CG-DCE, formadas em função dos tempos de contato de 1, 12 e 24 h, para o estudo da variação da concentração de cloro livre (reatores 1 a 6).

A análise da tabela 5.7, visualizada por meio das curvas da figura 5.7, indica que a espécie predominante de ALD, sem a adição de Br⁻, foi o acetaldeído (C_2H_4O), seguida do glioxal ($C_2H_2O_2$) e do metilglioxal ($C_3H_4O_2$) e que tiveram, para o tempo de contato de 12 horas, aproximadamente, 67%, 19% e 14% em média, respectivamente. A espécie formaldeído (CH_2O) não foi detectada nos ensaios realizados nos reatores de 1 a 6. Os resultados das análises das amostras submetidas à oxidação com cloro livre com variação da concentração de ácidos húmicos (HHU) na formação das espécies de ALD são apresentados na tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Concentrações das espécies formaldeído (CH₂O), acetaldeído (C₂H₄O), glioxal (C₂H₂O₂) e metilglioxal (C₃H₄O₂), determinadas por ELL-CG-DCE para o estudo da variação da concentração de ácido húmico (HHU).

Reator	Concentração (mg L ^{_1})			Tempo de Contato	Concentrações de Espécies (µg L ⁻¹)					
neator	HHU	Br⁻	Cloro livre	(h)	CH₂O	C ₂ H ₄ O	$C_2H_2O_2$	$C_3H_4O_2$	TALD	
4	1,00				a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	
7	2,50	6.2	10.00	1	a.l.d.	a.l.d.	3,14	a.l.d.	3,14	
8	5,00	5.a.	10,00	I	a.l.d.	1,13	3,66	a.l.d.	3,66	
9	10,00				a.l.d.	a.l.d.	3,11	a.l.d.	3,11	
4	1,00			10	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	
7	2,50	6.2	10.00		a.l.d.	12,03	3,46	a.l.d.	15,49	
8	5,00	5.a.	10,00	12	a.l.d.	n.d.	4,87	8,85	13,72	
9	10,00				4,19	13,49	4,07	a.l.d.	21,75	
4	1,00				a.l.d.	3,02	a.l.d.	a.l.d.	3,02	
7	2,50	6.2	10.00	24	a.l.d.	1,88	3,23	2,03	7,14	
8	5,00	5.a.	10,00	24	a.l.d.	5,03	4,03	2,44	11,50	
9	10,00				a.l.d.	6,83	3,18	a.l.d.	10,01	

a.l.d.: abaixo do limite de detecção;

n.d.: não disponível;

s.a.: sem adição.

Os resultados denotam a ocorrência de um aumento apreciável da concentração de ALD formados na água bruta, sem a adição de Br⁻, conforme a concentração de HHU variou de 1,00 a 10,00 mg L⁻¹, e principalmente, para o tempo de contato de 12 horas. Também, nestes ensaios, a espécie formaldeído (CH₂O) não foi detectada, mas somente, quando os HHU existiam em alta concentração (10,00 mg L⁻¹) e sob o tempo de contato de 12 h. Este resultado indica que a espécie de ALD formada na oxidação e sua concentração, devem depender fundamentalmente das características da água bruta, por meio das concentrações de HHU e de íons Br⁻.

As concentrações médias das espécies de ALD, obtidas por meio de cálculos dos valores de concentrações destas espécies contidos na tabela 5.8, são apresentadas na tabela 5.9. Os valores abaixo do limite de detecção (a.l.d.) foram considerados como os próprios LD (item 4.3.3.4.2). As espécies foram formadas sob tempos de contato de 1, 12 e 24 h para o estudo da variação da concentração de HHU, realizado nos reatores de 4, 7, 8 e 9 e em que foi mantida a concentração de cloro livre em 10,00 mg L⁻¹, e variada a concentração de HHU de 1,00 a 10,00 mg L⁻¹ sem adição de Br⁻.

Tabela 5.9 – Concentrações Médias das espécies formaldeído (CH₂O), acetaldeído (C₂H₄O), glioxal (C₂H₂O₂) e metilglioxal (C₃H₄O₂), determinadas por ELL-CG-DCE, para o estudo da variação da concentração de ácidos húmicos (HHU) – reatores 4, 7, 8 e 9.

Tempo	Concentrações Médias de Espécies de ALD (µg L ⁻¹) – Reatores 4, 7, 8 e 9								
Contato (h)	CH₂O	C₂H₄O	C ₂ H ₂ O ₂	C ₃ H ₄ O ₂	TALD				
1	a.l.d.	a.l.d.	2,48	a.l.d.	2,48				
12	a.l.d.	6,38	3,10	2,21	11,69				
24	a.l.d.	4,19	2,61	a.l.d.	7,80				

a.l.d.: abaixo do limite de detecção.

As curvas de concentrações médias das espécies de ALD obtidas a partir dos valores contidos na tabela 5.9 são apresentadas na figura 5.8.



Figura 5.8 – Curvas de Concentrações Médias das espécies formaldeído (CH_2O), acetaldeído (C_2H_4O), glioxal ($C_2H_2O_2$) e metilglioxal ($C_3H_4O_2$), determinados por ELL-CG-DCE, formadas em função dos tempos de contato de 1, 12 e 24 h, para o estudo da variação da concentração de HHU (reatores 4, 7, 8 e 9).

A análise da tabela 5.9, visualizada por meio das curvas da figura 5.8, indica que a espécie de ALD predominante foi o acetaldeído (C_2H_4O), seguida da espécie glioxal ($C_2H_2O_2$) e do metilglioxal ($C_3H_4O_2$) e que para tempo de contato de 12 horas, tiveram 55%, 26% e 19% de ocorrência, em média, respectivamente. A concentração média da espécie formaldeído (CH_2O) foi muito baixa, pois esta espécie somente foi detectada quando os HHU existiam em alta concentração (10,00 mg L⁻¹) e sob o tempo de contato de 12 h (reator 9, 12 h).

Os resultados das análises das amostras submetidas às oxidações sob a influência da variação de concentração de íons brometo (Br⁻) são apresentados na tabela 5.10..

Tabela 5.10 – Concentrações das espécies formaldeído (CH₂O), acetaldeído (C₂H₄O), glioxal (C₂H₂O₂) e metilglioxal (C₃H₄O₂), determinadas por ELL-CG-DCE, para o estudo da variação da concentração do íon brometo (Br⁻), com concentrações de ácidos húmicos (HHU) e cloro livre constantes.

Reator	Concentração (mg L ⁻¹)		Tempo de	Concentrações de Espécies (µg L ^{−1})					
	HHU	Br⁻	Cloro livre	Contato (II)	CH₂O	C ₂ H ₄ O	$C_2H_2O_2$	$C_3H_4O_2$	TALD
7		0,04			a.l.d.	a.l.d.	3,14	a.l.d.	3,14
10	0.50	0,54	10.00	4	a.l.d.	a.l.d.	5,16	a.l.d.	5,16
11	2,50	1,04	10,00	I	5,02	16,47	4,94	a.l.d.	26,43
12		2,04			a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
7		0,04			a.l.d.	12,03	3,46	a.l.d.	15,49
10	2.50	0,54	10.00	12	59,59	56,94	9,41	a.l.d.	125,94
11	_,00	1,04	. 0,00		27,21	30,39	12,36	a.l.d.	69,96
12		2,04			a.l.d.	7,46	4,56	2,41	14,43
7		0,04			a.l.d.	1,88	3,23	2,03	7,14
10	2 50	0,54	10.00	24	16,29	38,27	4,50	a.l.d.	59,06
11	2,00	1,04	10,00	<u> </u>	6,26	18,51	3,71	a.l.d.	28,48
12		2,04			a.l.d.	9,89	3,61	a.l.d.	13,50

a.l.d.: abaixo do limite de detecção.

Destaca-se que, a água bruta continha uma concentração média de 0,04 mg L^{-1} de íons Br⁻ (reator 7) e, cujo valor, foi somado às dosagens pré-estabelecidas de 0,50, 1,00 e 2,00, para os reatores 10, 11 e 12, respectivamente.

As concentrações médias das espécies de ALD, obtidas por meio de cálculos dos valores de concentrações contidos na tabela 5.10 são apresentadas na tabela 5.11. Os valores abaixo do limite de detecção (a.l.d.) foram considerados como os próprios LD (item 4.3.3.4.2). As espécies foram formadas sob tempos de contato de 1, 12 e 24 h,

para o estudo da variação da concentração de íons Br⁻, de 0,54 a 2,04 mg L⁻¹, realizado nos reatores de 10, 11 e 12, com concentrações de ácidos húmicos (HHU) e cloro livre constantes, de 2,50 e 10,00 mg L⁻¹, respectivamente.

Tabela 5.11 – Concentrações Médias das espécies formaldeído (CH₂O), acetaldeído (C₂H₄O), glioxal (C₂H₂O₂) e metilglioxal (C₃H₄O₂), determinadas por ELL-CG-DCE, para o estudo da variação da concentração de íons brometo (Br⁻) – reatores 10, 11 e 12.

Tempo de Contato (h)	Concentrações Médias de Espécies de ALD (µg L ⁻¹) – Reatores 10, 11 e 12									
	CH₂O	C₂H₄O	$C_2H_2O_2$	C ₃ H ₄ O ₂	TALD					
1	a.l.d.	5,49	3,37	a.l.d.	8,86					
12	28,93	31,60	8,78	a.l.d.	69,31					
24	7,52	22,22	3,94	a.l.d.	33,68					

a.l.d.: abaixo do limite de detecção.

Os gráficos obtidos a partir dos dados da tabela 5.10 são apresentados na figura 5.9 e relacionam as variações de concentrações das espécies de ALD originadas em função das concentrações de Br⁻ e em função dos tempos de contato de 1 hora (5.9-a), 12 horas (5.9-b) e 24 horas (5.9-c), bem como, o gráfico obtido a partir dos dados da tabela 5.11, relacionando as curvas de concentrações médias das espécies de ALD, formadas sob os tempos de contato estudados (5.9-d), nos reatores 10, 11 e 12.



Figura 5.9 – Gráficos de formação das espécies formaldeído (CH_2O), acetaldeído (C_2H_4O), glioxal ($C_2H_2O_2$) e metilglioxal ($C_3H_4O_2$), determinados por ELL-CG-DCE, em função das dosagens de íons brometo e dos tempos de contato de 1, 12 e 24 horas, e de Concentrações Médias das espécies de ALD originadas em função do tempo de contato.

Os resultados visualizados na figura 5.9 e nos dados da tabela 5.10 indicaram que o aumento da concentração do íon Br⁻ promoveu o aumento da concentração de TALD formados, e mais significativamente, para 12 h. Este aumento é bastante perceptível quando se compara os resultados dos reatores 7 e 10. Neste último, a água bruta passou a conter um incremento de apenas 0,50 mg L⁻¹ de íons Br⁻ e que foi suficiente para promover um aumento de aproximadamente oito vezes na concentração de TALD formados, sob o tempo de contato mais relevante, ou seja, de 12 horas.

A partir de um incremento na concentração de Br⁻ de 1,00 ou 2,00 mg L⁻¹ (reatores 11 e 12, respectivamente), as concentrações das espécies de ALD sofreram depreciações, em aproximadamente 50%, após a variação do período de reação de 12 para 24 h. Estas depreciações, provavelmente, foram promovidas por possíveis reações competitivas, em que as espécies de ALD sofreram oxidação mais enérgica em maiores concentrações de OBr⁻ e que deram origem à formação de outros compostos em um tempo maior de reação, de acordo com equação 5.1 anteriormente proposta.



Os resultados apresentados também indicaram que a presença de íons Br⁻ promoveu variações nas concentrações das espécies de ALD em relação às mesmas, quando o íon estava na concentração média de 0,04 mg L⁻¹ (reator 7). Consequentemente, as concentrações majoritárias das espécies de ALD formadas e presentes na água bruta do reator 7, sofreram alterações. A espécie C₂H₄O permaneceu predominante, mas não com a mesma abundância quando fora formada na oxidação nas condições do reator 7. Contudo, a espécie CH₂O, que não fora detectada nos reatores de 1 a 9, passou a superar as concentrações das espécies C₂H₂O₂ e C₃H₄O₂, as quais sofreram depreciações de suas concentrações para valores próximos ao limite de detecção, sob tempo de contato de 24 horas.

93

De acordo com a Agência Americana de Proteção Ambiental (USEPA, 1999b), o ácido HOBr possui um valor de potencial de oxidação (1,59 V) maior que o do ácido HOCI (1,49 V), indicando que as oxidações com a espécie bromo livre, são promovidas de maneira mais enérgica do que com a espécie cloro livre.

A presença do oxidante bromo livre mais enérgico, pode ter ocasionado rupturas de alguns trechos das moléculas de HHU ou a oxidação de outras moléculas, que anteriormente sofreram o processo pela ação do cloro livre promovendo um aumento da concentração de CH₂O. As espécies glioxal ($C_2H_2O_2$) e metilglioxal ($C_3H_4O_2$) encontradas em baixas concentrações ou abaixo do limite de detecção, dependendo do tempo de contato, podem ter sido decorrências das oxidações destes compostos sob a ação do oxidante bromo livre em meio levemente básico (OH⁻), por meio de um mecanismo de adição-eliminação às carbonilas, e que conceberiam ácidos carboxílicos e, provavelmente, ácidos haloacéticos (HAA), de acordo com as equações 5.2 e 5.3.

$$H = \begin{pmatrix} O & O \\ || & || \\ H = C = C - H \\ GLIOXAL \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{Bromo}} 2 H = C - OH \\ A C IDO FORMICO \end{pmatrix} (5.2)$$

$$H_{3}C = \begin{pmatrix} O & O \\ || & || \\ H_{3}C = C - C - H \\ METILGLIOXAL \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{Bromo}} H_{3}C = C - OH + H = C - OH + HAA (5.3)$$

A comprovação da veracidade de ocorrência destas reações poderá ser assunto de estudo relacionado à ciência dos ácidos húmicos aquáticos e da desinfecção em águas, pois a literatura científica não reporta, até o momento, trabalhos relacionados a aldeídos e suas espécies originadas em oxidações de HHU em que participam as espécies cloro livre na presença de íons Br⁻.

De certa forma, a ocorrência das espécies de ALD em maiores concentrações é influenciada por concentrações de matéria orgânica (HHU) e de cloro livre sob tempo de contato de 12 h e, a espécie CH₂O apenas é detectada na presença de Br⁻ em

concentrações acima de 0,50 mg L⁻¹ ou em altas concentrações de HHU (10,00 mg L⁻¹), ao passo que, a espécie C_2H_4O foi a predominante na água bruta, em ensaios realizados com a presença de Br⁻, em concentrações variando de 0,04 a 2,04 mg L⁻¹.

5.3.1.4.2 Especiação de THM em Ensaios de Oxidação com Cloro Livre

As espécies de THM separadas e quantificadas foram: clorofórmio (CHCl₃), diclorobromometano (CHCl₂Br), clorodibromometano (CHClBr₂) e bromofórmio (CHBr₃). Os resultados das análises das amostras submetidas à oxidação são apresentados nas tabelas 5.12, 5.14 e 5.16, para os estudos particulares das influências das concentrações, do oxidante cloro livre, dos ácidos húmicos (HHU) e de íons brometo (Br⁻), respectivamente.

Os resultados obtidos nos reatores de 1 a 6, em que foi mantida a concentração de HHU em 1,00 mg L^{-1} , sem a adição de íons Br⁻, e variada a concentração de cloro livre de 2,50 a 30,00 mg L^{-1} são apresentados na tabela 5.12.

Reator	Concentrações (mg L ⁻¹)			Tempo de contato	Concentrações de Espécies (µg L ⁻¹)					
	HHU	Br⁻	Cloro livre	(h)	CHCI ₃	CHCl₂Br	CHCIBr ₂	CHBr ₃	ттнм	
1	- 1,00 s.a.		2,50		4,52	5,99	0,35	a.l.d.	10,86	
2			5,00		8,49	2,57	a.l.d.	a.l.d.	11,06	
3		\$ 2	7,50	1	27,57	4,00	3,86	0,74	36,17	
4		5.a.	10,00	I	33,34	14,36	3,63	a.l.d.	51,33	
5			20,00		42,93	19,50	9,45	1,09	72,97	
6			30,00		46,15	5,04	1,24	a.l.d.	52,43	
1			2,50		20,92	10,61	1,22	a.l.d.	32,76	
2		6.0	5,00	12	26,04	12,72	1,33	a.l.d.	40,09	
3	1 00		7,50		34,87	7,29	5,45	1,34	48,95	
4	1,00	5.a.	10,00		59,79	6,00	2,82	a.l.d.	68,61	
5			20,00		61,92	7,10	2,99	a.l.d.	72,01	
6			30,00		69,47	7,31	2,23	a.l.d.	79,01	
1			2,50		24,62	10,98	1,36	a.l.d.	36,96	
2			5,00		39,85	15,01	2,18	a.l.d.	57,04	
3	1,00	6.0	7,50	24	41,99	5,58	1,94	a.l.d.	49,51	
4		5.a.	10,00	24	44,36	14,04	10,28	2,06	70,74	
5			20,00		52,05	12,54	8,43	1,71	74,73	
6			30,00		68,21	19,70	9,06	a.l.d.	96,97	

Tabela 5.12 – Concentrações das espécies de THM, determinadas por ELL-CG-DCE, para o estudo da variação da concentração de cloro livre, sem adição de íons Br⁻.

a.l.d.: abaixo do limite de detecção.

s.a.: sem adição.

Os dados mostrados na tabela 5.12 indicaram que ocorreu um aumento da concentração de TTHM formados em decorrência do incremento da concentração do oxidante cloro livre, de 2,50 a 30,00 mg L⁻¹, para qualquer que fosse o tempo de contato. Destaca-se que o aumento foi mais significativo para 24 horas. A variação de concentrações das espécies de THM e de TTHM originadas em função do incremento de concentração de cloro livre, nos reatores de 1 a 6, sem a adição de íons Br⁻, e sob o tempo de contato de 24 horas, é apresentada na figura 5.10.



Figura 5.10 – Variação das concentrações das espécies clorofórmio (CHCl₃), diclorobromometano (CHCl₂Br), clorodibromometano (CHClBr₂) e bromofórmio (CHBr₃), determinados por ELL-CG-DCE, formadas em função do tempo de contato de 24 h, para o estudo da variação da concentração de cloro livre - reatores 1 a 6.

Considerando-se a água bruta contendo uma concentração de 1,00 mg L⁻¹ de HHU e a aplicação de 30,00 mg L⁻¹ de cloro livre, observa-se que as concentrações de TTHM sofreram acréscimos da ordem de 50%, sob tempo de contato de 12 h em relação à 1 h e, de 90%, sob tempo de contato de 1 h para 24 h. É perceptível que a espécie predominante de THM é o CHCl₃, para qualquer concentração de cloro livre e tempo de contato.

As concentrações médias das espécies de THM, obtidas por meio de cálculos dos valores de concentrações contidos na tabela 5.12 são apresentadas na tabela 5.13.

Os valores abaixo do limite de detecção (a.l.d.) foram considerados como os próprios LD (item 4.3.3.4.3). As espécies foram formadas sob tempos de contato de 1, 12 e 24 h para o estudo da variação da concentração de cloro livre, realizado nos reatores de 1 a 6 e em que foi mantida a concentração HHU em 1,00 mg L⁻¹, e variada a concentração de cloro livre de 2,50 a 30,00 mg L⁻¹ sem adição de Br⁻.

Tabela 5.13 – Concentrações Médias das espécies clorofórmio (CHCl₃), diclorobromometano (CHCl₂Br), clorodibromometano (CHClBr₂) e bromofórmio (CHBr₃), determinadas por ELL-CG-DCE, para o estudo da variação da concentração de cloro livre – reatores 1 a 6.

Tempo de Contato (h)	Concentrações Médias de Espécies de THM (µg L ⁻¹) – Reatores 1 a 6								
	CHCl₃	CHCl₂Br	CHCIBr ₂	CHBr ₃	TTHM				
1	27,17	8,58	3,71	0,92	40,38				
12	45,50	8,50	2,67	1,34	58,01				
24	45,18	12,98	5,54	1,88	65,58				

As curvas obtidas a partir dos valores contidos na tabela 5.13 são apresentadas na figura 5.11.



Figura 5.11 – Curvas de Concentrações Médias das espécies clorofórmio $(CHCI_3)$, diclorobromometano $(CHCI_2Br)$, clorodibromometano $(CHCIBr_2)$ e bromofórmio $(CHBr_3)$, originadas nos reatores de 1 a 6, e determinadas por ELL-CG-DCE, em função dos tempos de contato de 1, 12 e 24 h, para o estudo da variação da concentração de cloro livre.

A espécie predominante de THM originada, sem a adição de íons Br^- , foi o CHCl₃, seguida de CHCl₂Br e CHClBr₂ e que tiveram, para o tempo de contato de 24 h, aproximadamente, 70%, 20% e 8%, em média, respectivamente.

Os valores de concentrações das espécies bromadas de THM, encontrados nos ensaios com os reatores de 1 a 6, devem ser interpretados com cautela. Estes, podem ser justificados, em virtude de que, a água bruta continha uma determinada concentração de íons Br⁻. Ressalta-se que a água bruta proveniente do poço do

GMCU, consiste de uma matriz ambiental e sazonal. As análises de monitoramento da água bruta (tabela 5.2), indicaram que a mesma, continha uma concentração média de 40 μ g L⁻¹ (0,50 μ M) de íons Br⁻, com um desvio padrão de 30 μ g L⁻¹ (0,38 μ M). A partir desta concentração média de íons Br⁻, de seu desvio padrão e de cálculos estequiométricos, poderiam se formar, nas faixas de 82,00 a 143,50 μ g L⁻¹ da espécie CHCl₂Br, ou, de 104,26 a 182, 45 μ g L⁻¹ da espécie CHClBr₂, respectivamente.

Pode ser observado que as concentrações das espécies bromadas detectadas, foram inferiores a da espécie clorada CHCl₃, mas, foram obtidas maiores concentrações das mesmas, quando o tempo de contato foi de 12 h ou de 24 h e quando a concentração de cloro livre estava acima de 7,50 mg L⁻¹. Estes resultados também podem ser justificados em virtude da presença de íons Br⁻ na água bruta.

Westerhoff *et al* (2004) sustentaram que devido ao menor valor do potencial de ionização do HOCI (pKa = 7,5) comparado ao do HOBr (pKa = 8,8), faz com que os íons Br⁻ presentes nas clorações de águas, sejam capazes de deslocar o átomo de cloro no HOCI e favorecerem a formação do próprio HOBr e de suas reações com a MON. Além disso, de acordo com os valores de potenciais de oxidação (USEPA, 1999b) apresentados na tabela 3.5, é observável que a espécie HOBr possui um potencial de oxidação (1,59 V) maior que o da espécie HOCI (1,49 V). Tais fundamentos teóricos reforçam os resultados das concentrações das espécies bromadas de THM apresentados na tabela 5.12 e visualizados na figura 5.11, em que a presença de íons Br⁻ na água bruta, na concentração média de 40 μ g L⁻¹, possivelmente, foi suficiente para deslocar o átomo de cloro no oxidante cloro livre, gerando a espécie bromo livre, competitiva, e que, por sua vez, foi capaz de oxidar os HHU dando origem às espécies bromadas.

Os resultados de formação das espécies de THM obtidos nos reatores 4, 7, 8 e 9, em que foi mantida a concentração de cloro livre em 10,00 mg L^{-1} , sem a adição de íons Br⁻, e variada a concentração de ácidos húmicos (HHU) são apresentados na tabela 5.14.

100

	Conce	ntrações (mg L ^{−1})	Tempo de		Т	ΉM (μg L	1)	
Reator	HHU	Br⁻	Cloro livre	contato (h)	CHCI ₃	CHCl₂Br	CHCIBr ₂	CHBr ₃	ттнм
4	1,00				33,34	14,36	3,63	a.l.d.	51,33
7	2,50	6.2	10.00	1	57,46	4,69	1,57	a.l.d.	63,72
8	5,00	5.a.	10,00	1	96,03	3,43	a.l.d.	2,41	102,14
9	10,00				132,20	3,37	a.l.d.	a.l.d.	135,57
4	1,00		10.00	12	59,79	6,00	2,82	a.l.d.	68,61
7	2,50	6.2			77,85	5,23	1,12	a.l.d.	84,20
8	5,00	5.a.	10,00	12	142,98	7,94	a.l.d.	5,81	156,73
9	10,00				295,02	5,59	a.l.d.	a.l.d.	300,61
4	1,00				44,36	14,04	10,28	2,06	70,74
7	2,50	6.0	10.00	24	106,65	6,76	2,11	1,59	117,11
8	5,00	s.a.	10,00	24	171,92	7,78	0,23	6,33	186,26
9	10,00				354,46	7,24	5,95	a.l.d.	367,65

Tabela 5.14 – Concentrações das espécies de THM, determinadas por ELL-CG-DCE para o estudo da variação da concentração de ácido húmico (HHU), sem adição de íons Br⁻.

a.l.d.: abaixo do limite de detecção.

s.a.: sem adição.

Primordialmente, os resultados da tabela 5.14 indicaram que ocorreu um acréscimo bastante considerável na concentração de TTHM formados em função da variação dos tempos de contato. As concentrações de TTHM formados na água bruta contendo 10,00 mg L⁻¹ de HHU, tiveram um acréscimo de 120% e de 170%, para 12 h e 24 h de contato, respectivamente, em comparação ao tempo de contato de 1 h. Ainda, segundo os dados dessa tabela, o aumento da quantidade de matéria orgânica a ser oxidada, representada pela variação da concentração de HHU, indicou que, conforme a mesma foi variada de 1,00 a 10,00 mg L⁻¹, ocasionou um acréscimo nas concentrações das diferentes espécies de THM formados na água bruta, e principalmente, para a espécie CHCl₃ que sempre foi predominante.

As maiores concentrações de TTHM e de $CHCI_3$ originados, ocorreram sob o tempo de contato de 24 h, e apenas as amostras contidas nos reatores 4 e 7 apresentaram concentração de TTHM abaixo do valor de 0,1 mg L⁻¹, limite máximo

permitido pela portaria 518/2004, do Ministério da Saúde (BRASIL, 2004). Resultados semelhantes foram obtidos e reportado por MARMO, 2005.

A variação de concentração das espécies de THM originadas em função da relação HHU/cloro livre, sob o tempo de contato de 24 horas, é apresentada na figura 5.12, e em que se percebe o aumento considerável da concentração de TTHM e da espécie predominante, CHCl₃, em função do aumento da concentração de matéria orgânica oxidada, ou seja, de HHU. Os pontos estão unidos por linhas tracejadas, pois não significa que o mesmo comportamento possa ser observado para valores intermediários da relação HHU/cloro livre.



Figura 5.12 – Variação da concentração das espécies clorofórmio (CHCl₃), diclorobromometano (CHCl₂Br), clorodibromometano (CHClBr₂) e bromofórmio (CHBr₃), determinadas por ELL-CG-DCE, em função da relação HHU/cloro livre, sob tempo de contato de 24 horas - reatores 4, 7, 8 e 9.

Ressalta-se, novamente, que as espécies bromadas foram originadas em virtude da presença de 40 μ g L⁻¹, em média, de íons Br⁻ na água bruta.

As concentrações médias das espécies de THM, obtidas por meio de cálculos dos valores de concentrações contidos na tabela 5.14, são apresentadas na tabela 5.15. Os valores abaixo do limite de detecção (a.l.d.) foram considerados como os próprios LD (item 4.3.3.4.3). As espécies foram formadas sob os tempos de contato de 1, 12 e 24 h para o estudo da variação da concentração de HHU e sem adição de íons Br⁻, realizado nos reatores 4, 7, 8 e 9.

Tabela 5.15 – Concentrações Médias das espécies clorofórmio (CHCl₃), diclorobromometano (CHCl₂Br), clorodibromometano (CHClBr₂) e bromofórmio (CHBr₃), determinadas por ELL-CG-DCE, para o estudo da variação da concentração de ácido húmico (HHU) – reatores 4, 7, 8 e 9.

Tempo de Contato (h)	Concentrações Médias de Espécies de THM (µg L ⁻¹) – Reatores 4, 7, 8 e 9								
	CHCl₃	CHCl₂Br	CHCIBr ₂	CHBr ₃	ТТНМ				
1	79,76	6,46	1,30	0,60	88,12				
12	143,91	6,19	1,01	1,45	152,54				
24	169,35	8,96	4,64	2,50	185,44				

As curvas de concentrações médias das espécies de THM obtidas a partir dos valores contidos na tabela 5.15 são apresentadas na figura 5.13.



Figura 5.13 – Curvas de Concentrações Médias das espécies clorofórmio $(CHCI_3)$, diclorobromometano $(CHCI_2Br)$, clorodibromometano $(CHCIBr_2)$ e bromofórmio $(CHBr_3)$, originadas nos reatores 4, 7, 8 e 9, e determinadas por ELL-CG-DCE, em função dos tempos de contato de 1, 12 e 24 h, para o estudo da variação da concentração de HHU.

As espécies de THM predominantes, em média, nas condições dos reatores 4, 7, 8 e 9, sem adição de íons Br⁻, foram o CHCl₃ (92%) e o CHCl₂Br (5%). A detecção da espécie CHBr₃ foi maior sob o tempo de contato de 24 horas e concentração de HHU acima de 5,00 mg L⁻¹.

O maior tempo de reação oxidativa de 24 horas e a concentração de HHU acima de 5,00 mg L^{-1} foram fatores importantes na formação de TTHM e de suas espécies e a presença da espécie CHCl₃ é marcadamente predominante.

Os resultados obtidos na formação das espécies de THM mediante as oxidações de ácidos húmicos (HHU) com cloro livre sob a influência da variação da concentração de íons brometo (Br⁻) são apresentados na tabela 5.16.

Tabela 5.16 – Concentrações das espécies de THM, determinadas por ELL-CG-DCE para o estudo da variação da concentração do íon brometo (Br⁻), com concentrações de ácidos húmicos (HHU) e cloro livre constantes.

	Conce	Concentrações (mg L ^{−1})				Т	ΉM (μg L [−]	¹)	
Reator	HHU	Br⁻	Cloro livre	contato (h)	CHCl ₃	CHCl₂Br	CHCIBr ₂	CHBr ₃	ттнм
7		0,04			57,46	4,69	1,57	a.l.d.	63,72
10	2 50	0,54	10.00	1	4,85	32,98	63,28	54,00	155,11
11	2,50	1,04	10,00	1	1,11	19,94	69,98	116,22	207,25
12		2,04			26,62	6,52	39,04	185,65	257,83
7		0,04		10	77,85	5,23	1,12	a.l.d.	84,20
10	2 50	0,54	10.00		1,94	42,23	97,24	83,24	224,65
11	2,30	1,04	10,00	12	a.l.d.	26,34	96,08	161,74	284,16
12		2,04			a.l.d.	29,72	113,22	189,13	332,07
7		0,04			106,65	6,76	2,11	1,59	117,11
10	2 50 0	0,54	10.00	24	13,51	52,21	103,70	90,23	259,65
11	2,50	2,50 1,04	10,00	24	a.l.d.	8,22	58,81	283,88	350,91
12		2,04			a.l.d.	12,26	83,48	350,62	446,36

a.l.d.: abaixo do limite de detecção.

Destaca-se que, a água bruta continha uma concentração média de 0,04 mg L^{-1} de íons Br⁻ (reator 7) e, cujo valor, foi somado às dosagens pré-estabelecidas de 0,50, 1,00 e 2,00, para os reatores 10, 11 e 12, respectivamente.

Considerando os resultados da tabela 5.16, é notório, especialmente quando se compara os resultados do reator 7 com os demais reatores, que o incremento na concentração de Br⁻ promoveu o aumento da concentração de TTHM formados, em qualquer tempo de contato, e mais significativamente, para 24 h. O incremento de 2,00 mg L⁻¹ de Br⁻ (reator 12), sob tempo de contato de 24 h, promoveu um aumento na concentração de TTHM originados, que superou em, aproximadamente, quatro vezes a concentração de TTHM originados sem a adição de íons Br⁻ (reator 7).

Os resultados apresentados também indicaram que o incremento na concentração de íons Br⁻, de 0,50 para 2,00 mg L⁻¹, promoveu uma alteração de predominância das espécies de THM.

A espécie CHBr₃, que não fora detectada na amostra do reator 7, teve sua concentração aumentada para 54,00 e 83,24 mg L⁻¹, sob os tempos de contato de 1 h e 12 h, respectivamente, com apenas um incremento de 0,50 mg L⁻¹ de íons Br⁻. A partir do incremento de 1,00 mg L⁻¹ de íons Br⁻, a concentração da espécie CHBr₃ passa a superar as concentrações das demais espécies bromadas.

Marmo (2005) obteve resultados semelhantes sobre a influência do íon Br⁻, em concentrações variáveis de 0,5; 1,0 e 3,0 mg L⁻¹, nas oxidações de HHU com cloro livre, ao verificar a formação da espécie CHBr₃, detectada por cromatografia gasosa acoplada a massas (CG-MS).

De acordo com os resultados presentes da tabela 5.16, é perceptível que, as maiores formações de TTHM e de CHBr₃ originados na oxidação com cloro livre sobre a influência do íon Br⁻, em qualquer concentração existente nos reatores 10, 11 e 12, ocorreram sob o tempo de contato de 24 h, e denotam que apresentam concentrações bem acima do limite máximo de 0,1 mg L⁻¹ permitido pela portaria 518/2004, do Ministério da Saúde (BRASIL, 2004).

As curvas de variações de concentrações das espécies bromadas e cloradas de THM originadas, em função da relação Br⁻/cloro livre, sob os tempos de contato de 12 e 24 horas, com base nos resultados indicados na tabela 5.16 são apresentadas nas figuras 5.14 e 5.15, respectivamente. Os pontos dessas curvas estão unidos por linhas tracejadas, pois não significa que o mesmo comportamento possa ser observado para valores intermediários da relação Br⁻/cloro livre.

106



Figura 5.14 – Curvas de variação das concentrações das espécies clorofórmio (CHCl₃), diclorobromometano (CHCl₂Br), clorodibromometano (CHClBr₂) e bromofórmio (CHBr₃), determinadas por ELL-CG-DCE, em função da relação de concentrações Br⁻/Cloro Livre, sob tempo de contato de 12 horas - reatores 7, 10, 11 e 12.



Figura 5.15 – Curvas de variação das concentrações das espécies clorofórmio (CHCl₃), diclorobromometano (CHCl₂Br), clorodibromometano (CHClBr₂) e bromofórmio (CHBr₃), determinadas por ELL-CG-DCE, em função da relação de concentrações Br⁻/Cloro Livre, sob tempo de contato de 24 horas (reatores 7, 10, 11 e 12).

As curvas das figuras 5.14 e 5.15 revelam que as maiores formações de TTHM e das espécies bromadas, e em especial, do bromofórmio (CHBr₃), foram dependentes das concentrações dos íons Br⁻, e que tiveram maiores concentrações, sob o tempo de contato de 24 h. A relação Br⁻/Cloro Livre é um importante parâmetro que denota os incrementos das concentrações de Br⁻ no estudo de formação e das proporções das espécies de THM, mantendo-se a concentração de cloro livre constante.

As concentrações médias das espécies de THM, obtidas por meio de cálculos dos valores de concentrações contidos na tabela 5.16, são apresentadas na tabela 5.17. Os valores abaixo do limite de detecção (a.l.d.) foram considerados como os próprios LD (item 4.3.3.4.3). As espécies de THM foram formadas sob tempos de contato de 1, 12 e 24 h para o estudo da variação da concentração de íons Br⁻, realizado nos reatores de 10, 11 e 12 e em que foram mantidas as concentrações de HHU e cloro livre, em 2,50 mg L⁻¹ e 10,00 mg L⁻¹, respectivamente, e variada a concentração de íons Br⁻ de 0,04 a 2,04 mg L⁻¹.

Tabela 5.17 – Concentrações Médias das espécies clorofórmio (CHCl₃), diclorobromometano (CHCl₂Br), clorodibromometano (CHClBr₂) e bromofórmio (CHBr₃), determinadas por ELL-CG-DCE, para o estudo da variação da concentração de íons brometo (Br⁻) – reatores 10, 11 e 12.

Tempo de Contato (h)	Concentrações Médias de Espécies de THM (µg L ⁻¹) – Reatores 10, 11 e 12								
	CHCl₃	CHCl₂Br	CHCIBr ₂	CHBr ₃	TTHM				
1	10,86	19,81	57,43	118,62	206,73				
12	0,75	32,76	102,18	144,70	280,39				
24	4,60	24,23	82,00	241,58	352,41				

As curvas de concentrações médias das espécies de THM obtidas a partir dos valores contidos na tabela 5.9 são apresentadas na figura 5.16.



Figura 5.16 – Curvas de Concentrações Médias das espécies clorofórmio (CHCl₃), diclorobromometano (CHCl₂Br), clorodibromometano (CHClBr₂) e bromofórmio (CHBr₃), originadas nos reatores 10, 11 e 12, e determinadas por ELL-CG-DCE, sob os tempos de contato de 1, 12 e 24 horas, para o estudo da variação da concentração de Br⁻.

Os resultados apresentados na tabela 5.17 e na figura 5.16 indicaram que a presença de íons Br⁻ promoveu variações nas concentrações das diferentes espécies de THM em relação às mesmas quando não foi adicionado o íon à água bruta. Considerando o tempo de contato de 24 h, as espécies de THM predominantes para as condições do reator 7, foram o CHCl₃ (91%), seguido do CHCl₂Br (6%), enquanto que, nas condições dos reatores 10, 11 e 12, as espécies predominantes passaram a ser o CHBr₃ (69%), seguido do CHClBr₂ (23%).

As espécies $CHCl_3$ e $CHCl_2Br$ atingiram, menos de 10% dos TTHM originados para o tempo de contato de 24h e suas concentrações tiveram valores para abaixo do limite de detecção da determinação analítica, para os incrementos de concentrações de 1,00 e 2,00 mg L⁻¹ de Br⁻ e sob tempos de contato de 12 h e 24 h.

Segundo Van Bremem (1984), as moléculas de ácidos húmicos contêm, em sua maior parte, radicais cetona, que após a reação com o cloro, torna possível a formação de halofórmios, como apresentado na figura 3.5.

As cetonas de estrutura geral RCOCH₃, quando tratadas com soluções contendo cloro em meio básico, proporcionam a conhecida reação halofórmica por meio do mecanismo de adição-eliminação à carbonila originando ânion carboxilato e clorofórmio (GUTSCHE, 1969). Contudo, a presença de íons Br⁻, capaz de gerar a espécie bromo livre, e devido ao seu maior potencial de oxidação em comparação ao da espécie cloro livre, possivelmente, prioriza a reação no sentido de formação de bromofórmio, de acordo com a equação 5.4.



As concentrações das espécies de THM originadas e, consequentemente, suas predominâncias na presença de íons Br⁻, reforçam a idéia de que estes íons deslocam o átomo de cloro na espécie cloro livre, gerando a espécie bromo livre, com maior potencial de oxidação (tabela 3.5), e assim, controlam as reações de oxidação e promovem a formação de maiores concentrações de THM bromados.

Os resultados apresentados nas determinações por ELL-CG-DCE, revelam que com uma concentração de íons Br^- de 0,54 mg L^{-1} , as concentrações de TTHM ocorrem bem acima do limite máximo de 0,1 mg L^{-1} permitido pela portaria 518/2004, do Ministério da Saúde (BRASIL, 2004).

5.4 Ensaios de Adsorção/Remoção em Carvão Ativado em Pó (CAP) seguido de Tratamento Convencional

Os ensaios de adsorção/remoção em CAP dos SPD originados, seguido do tratamento convencional simulado em instalações de bancada, foram considerados a terceira etapa da pesquisa e tiveram por objetivo avaliar a remoção dos SPD originados nas oxidações.

5.4.1 Ensaios Iniciais de "Jar Test" para otimização dos parâmetros de tratamento

Nesta fase foram avaliados as dosagens de sulfato de alumínio e os respectivos valores de pH de coagulação, para que fornecessem os melhores resultados de remoção de cor aparente e turbidez, simultaneamente, e que atendessem a Portaria 518/2004, da água bruta contendo soluções de ácidos húmicos e cloro livre. Durante este procedimento não foram efetuadas determinações de SPD, pois o objetivo foi

verificar e definir os melhores parâmetros de coagulação, floculação e decantação da água bruta para cada dosagem aplicada de CAP. A Portaria 518/2004 estabelece valores de cor aparente e turbidez, inferiores a 15 uC e 1 uT, respectivamente.

As dosagens dos produtos químicos e os valores de pH iniciais avaliados, empregados nesta fase, estão apresentados na tabela 4.17 no item 4.3.4.3. As dosagens de CAP e de sulfato de alumínio avaliadas foram baseadas nos trabalhos de Marmo (2005) e Santos (2005), que se apoiaram em estudos de purificação de água por adsorção em CAP para a remoção de THM realizado por Budinova *et al.* (1998) e de remoção de ferro e manganês Stahl (1996).

Como citado anteriormente, foi escolhida as características do reator nº 8, apresentada na tabela 4.13, com um tempo de oxidação de 24 horas. A escolha foi baseada em estudos de formação e remoção de THM efetuados por Marmo (2005) e pelo fato de que as concentrações de aldeídos originados sob o tempo de contato de 24 horas, serem inferiores às concentrações deste SPD, sob o tempo de contato de 12 horas e, portanto, teriam menor grau de danos à saúde humana. Desta forma, a água bruta contida em uma bombona de 50 L e contendo 5,00 mg L⁻¹ de ácido húmico (HHU) foi oxidada com cloro livre na concentração de 10,00 mg L⁻¹ e após 24 horas, distribuída aos jarros do aparelho de "Jar Test" e, submetida aos ensaios iniciais visando obter os melhores resultados de remoções de cor aparente e turbidez. Foram utilizadas quatro dosagens diferentes de sulfato de alumínio como coagulante para cada dosagem de CAP adotada e variações do pH em seis diferentes valores.

As análises das amostras que mostram os resultados destes ensaios iniciais estão indicados nas tabelas AIII-1 a AIII-7 do anexo III. Estes resultados, permitiram a elaboração da tabela AIII-8, a qual apresenta as melhores dosagens de coagulante e seu pH de coagulação em diferentes dosagens de CAP, e que forneceram os melhores resultados de remoção de cor e turbidez, simultaneamente, para que atendessem a Portaria 518 (BRASIL, 2004). Um resumo dos resultados dos ensaios iniciais de "Jar Test", obtidos a partir dos valores da tabela AIII-8, e que fornecem os melhores

113

resultados, é apresentado na tabela 5.18, e foram utilizados na fase de remoção/adsorção em CAP dos SPD.

Dosagem de CAP (mg L ⁻¹)	pH Inicial	pH Coagulação	Dosagem de Al ₂ (SO ₄) ₃ (mg L ⁻¹)	Remoção de Cor Aparente (%)	Remoção de Turbidez (%)
10	6,52	6,46	35	100,00	96,07
20	6,02	6,19	35	100,00	99,29
30	7,52	7,02	35	100,00	99,09
50	7,01	6,43	45	100,00	98,20
100	6,50	6,26	45	100,00	99,71
150	7,03	6,36	60	99,92	99,41

Tabela 5.18 – Resumo dos resultados de melhores dosagens de sulfato de alumínio, pH de coagulação, dosagens de CAP em função das remoções de Cor Aparente e Turbidez.

As remoções de cor aparente e turbidez, ocorridas no ensaio nº 27, denominado branco, tiveram aumentos gradativos em decorrência do aumento da dosagem de CAP de 10 para 150 mg L⁻¹. Estas remoções atingiram, em porcentagem, valores máximos de 90,36% e 89,92%, respectivamente, para a dosagem de 100 mg L⁻¹ de CAP, ao passo que, as remoções de cor aparente e turbidez ocorridas para o ensaio nº 19, que utilizou a mesma dosagem de CAP e 45 mg L⁻¹ de sulfato de alumínio, foram de 100,00% e 92,17%, demonstrando a eficiência de adsorção na ausência de coagulante e que a mesma é acentuada com a presença do mesmo.

Os resultados conclusivos dos ensaios iniciais de "Jar Test" mediante os valores obtidos e apresentados nas tabelas AIII-1 a AIII-7 são apresentados na tabela 5.19. Tais resultados demonstraram ser as concentrações de coagulante e os valores de pH que abrangeram as condições de otimização para que os mesmos pudessem ser adotados na fase de tratamento para a remoção dos SPD.

Tabela 5.19 - Do	sagens de sulf	fato de alumínio	o e valores	de pH	iniciais e	de	coagulação,	em	
função das dosagens de CAP adotados para a remoção de SPD.									
						-		-	
_					Cor				

Dosagem de CAP (mg L ^{−1})	pH inicial	pH Coagulação	Dosagem de Al ₂ (SO ₄) ₃ (mg L ⁻¹)	Cor Aparente Final (uC)	Turbidez Final (uT)
10	6,52	6,46	35	a.l.d.	0,13
20	6,02	6,19	35	a.l.d.	0,35
30	7,52	7,02	35	a.l.d.	0,35
50	7,01	6,43	45	a.l.d.	0,35
100	6,50	6,26	45	a.l.d.	0,35
150	7,03	6,36	60	1	0,54

a.l.d.: abaixo do limite de detecção.

5.4.2 Ensaios de Adsorção em CAP seguido de Tratamento Convencional

Os ensaios de adsorção em CAP, em dois diferentes tempos de detenção (60 e 120 min), seguido do tratamento físico-químico de coagulação, floculação, sedimentação e filtração, nas condições otimizadas e obtidas anteriormente nos ensaios iniciais de "Jar Test", foram realizados de acordo com os procedimentos contidos no item 4.3.4.4 da metodologia para a água tratada com cloro livre, de acordo com as características do reator nº 8, estabelecidas na segunda fase da segunda etapa da pesquisa, intencionalmente e para confinar resultados com Marmo (2005).

Os ensaios de adsorção foram realizados com água bruta contendo 5,00 mg L⁻¹ de ácidos húmicos (HHU) e oxidada com cloro livre na concentração de 10,00 mg L⁻¹, sob um tempo de reação de 24 horas. Decorrido o período de oxidação de 24 h, foram determinadas as medidas de cor aparente, turbidez e pH, denominadas "iniciais – após a oxidação", cujos valores estão indicados na tabela 5.20.

Fabela 5.20 – Resultados de cor apare	ente, turbidez e pH da	amostra após 24 h de oxidação.
---------------------------------------	------------------------	--------------------------------

Amostra	Cor Aparente (uC)	Turbidez (uT)	рН
Água bruta oxidada	68	2,43	8,33

As fotografias de alguns procedimentos da etapa de adsorção em CAP seguido do tratamento convencional são apresentadas na figura 5.17, e que são observadas as sedimentações ocorridas em dois ensaios de "Jar Test" (figura 5.17-a) e as coletas de amostras dos seis jarros do "Jar Test" para as verificações de remoções de cor aparente e turbidez (figura 5.17-b).



Figura 5.17 – Fotografias de procedimentos realizados na etapa de adsorção em CAP.

Os valores de dosagens de CAP, pH inicialmente ajustados, bem como, as concentrações de sulfato de alumínio adotados e citados anteriormente na tabela 5.19, foram empregados na adsorção em CAP dos SPD originados. Os resultados das remoções obtidas a partir das medidas de cor aparente e turbidez, efetuadas nas amostras após a adsorção em CAP, nos tempos de detenção de 60 min e de 120 min, para os ensaios em que foram variadas as concentrações de CAP, dosagens de sulfato de alumínio e pH, são apresentados na tabela 5.21.

	Tempo de Detenção	ipo e Jarro ição	Dosagem	рН		Cor Aparente (uC)		Remoção	Turbidez (uT)		Remoção
Ensaio			de CAP (mg L ^{−1})	Ajustado	Coagulação	Inicial	Final	(%)	Inicial	Final	(%)
28		1	10	6,50	6,42	152	a.l.d.	100,00	9,20	0,23	97,50
		2	20	6,03	6,13	278	2	99,28	13,70	0,20	98,54
	60 min	3	30	7,51	6,92	468	4	99,15	40,70	0,67	98,35
		4	50	6,98	6,52	820	5	99,39	28,70	0,16	99,44
		5	100	6,51	6,29	1240	2	99,84	73,40	0,25	99,66
		6	150	7,03	6,41	2150	8	99,63	139,00	0,31	99,78
	100 min	1	10	6,49	6,37	215	a.l.d.	100,00	11,70	0,20	98,29
		2	20	6,00	6,18	237	1	99,58	14,60	0,20	98,63
20		3	30	7,48	6,86	402	5	98,76	26,40	0,19	99,28
29	120 11111	4	50	7,02	6,42	860	8	99,07	40,70	0,48	98,82
		5	100	6,49	6,20	1670	4	99,76	98,91	0,26	99,74
	-	6	150	7,02	6,38	1980	a.l.d.	100,00	110,13	0,23	99,79

Tabela 5.21 - Resultados das remoções de cor aparente e turbidez ocorridas com a adsorção de CAP

a.l.d.: abaixo do limite de detecção;

Inicial: ocorrida após a adição de CAP;

Final: ocorrida após a filtração.

A análise dos dados da tabela 5.21 indica que todas as amostras filtradas apresentaram como resultados de cor aparente e turbidez, valores inferiores a 15 uC e 1 uT, respectivamente, valores estes, exigidos pela Portaria 518/2004.

Destaca-se que, para a obtenção das medidas de cor e turbidez iniciais, as amostras coletadas dos jarros de "Jar Test", após a adição das dosagens de 50 mg L^{-1} , 100 mg L^{-1} e 150 mg L^{-1} de CAP, foram diluídas, com água desionizada, para que apresentassem valores destes parâmetros dentro dos limites de detecção dos instrumentos.

5.4.3 Determinações das Concentrações de SPD Remanescentes na Água Tratada e Eficiências das Remoções

5.4.3.1 Concentrações Remanescentes de Aldeídos

Os resultados das concentrações remanescentes, determinadas por ELL-CG-DCE, das espécies de ALD (CH₂O, C₂H₄O, C₂H₂O₂ e C₃H₄O₂), originadas em amostras de água contendo 5,00 mg L⁻¹ de HHU e 10,00 mg L⁻¹ de cloro livre e oxidadas sob tempo de contato de 24 h para os tempos de detenção de 60 e 120 min (ensaios n^o 28 e n^o 29, respectivamente), após a adsorção com dosagens variáveis de CAP, bem como, da água bruta após a oxidação em 24 h utilizada nesses ensaios (BRANCO) são apresentados na tabela 5.22.

Tabela 5.22 – Resultados das concentrações remanescentes das espécies CH_2O , C_2H_4O , $C_2H_2O_2$ e $C_3H_4O_2$, nas determinações de ALD, por ELL-CG-DCE, em amostras dos ensaios sob tempos de detenção de 60 e 120 min, com dosagens variáveis de CAP.

Ensaio	Jarro	Dosagem de CAP	Concentrações Remanescentes de Espécies de ALD (μg L ⁻¹)						
		(mg L ⁻¹)	CH ₂ O	C_2H_4O	$C_2H_2O_2$	$C_3H_4O_2$	TALD		
BRANCO	_	-	a.l.d.	8,40	6,73	3,21	18,34		
	1	10	a.l.d.	3,57	2,62	1,95	8,14		
	2	20	a.l.d.	2,80	1,86	a.l.d.	4,66		
28 (60 min)	3	30	a.l.d.	1,95	a.l.d.	a.l.d. a.l.d.			
	4	50	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.		
	5	100	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.		
	6	150	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.		
	1	10	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.		
	2	20	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.		
29	3	30	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d. a.l.d.		a.l.d.		
(120 min)	4	50	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.		
	5	100	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d. a.l.d. a.l.		a.l.d.		
	6	150	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.		

a.l.d.: abaixo do limite de detecção.

A água bruta e a solução de HHU utilizadas nestes ensaios apresentaram concentrações das espécies de ALD abaixo do limite de detecção.

Os valores de concentrações remanescentes contidos na tabela 5.22, permitiram obter as concentrações removidas das espécies de ALD, em μ g L⁻¹, em função das dosagens de CAP aplicadas, nos jarros de 1 a 6. A partir das concentrações removidas, foram realizados cálculos para a obtenção de resultados de remoções percentuais das espécies de ALD, os quais são apresentados na tabela 5.23.

Tabela 5.23 – Resultados das remoções percentuais das espécies CH_2O , C_2H_4O , $C_2H_2O_2$ e $C_3H_4O_2$, nas determinações de ALD, por ELL-CG-DCE, sob tempos de detenção de 60 e 120 min, com dosagens variáveis de CAP.

		Dosagem	Remoções de Espécies de TALD (%)							
Amostra	Jarro	de CAP (mg L ⁻¹)	CH₂O	C ₂ H ₄ O	$C_2H_2O_2$	$C_3H_4O_2$	TALD			
	1	10	i.d.	57,50	61,07	39,25	55,62			
	2	20	i.d.	. 66,67 72,36 i.		i.d.	74,59			
Ensaio	3	30	i.d.	76,79 i.d. i		i.d.	76,79			
28 (60 min)	4	50	i.d.	i.d.	i.d. i.d.		i.d.			
	5	100	i.d.	i.d.	i.d.	i.d. i.d.				
	6	150	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.			
	1	10	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.			
Ensaio 29 (120 min)	2	20	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.			
	3	30	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.			
	4	50	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.			
	5	100	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.			
	6	150	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.			

i.d.: indeterminado.

Os valores indicados como "indeterminados" são decorrentes de concentrações abaixo do limite de detecção (a.l.d.), mediante a técnica analítica empregada (item 4.3.3.4.2), das espécies de ALD originados na oxidação ou após a adsorção em CAP e que, impossibilitam a realização do cálculo de remoção.

Os resultados das remoções de ALD indicados na tabela 5.23 denotam que, se comparados os tempos de detenção, as remoções das espécies de ALD originados na oxidação com cloro livre, são mais eficientes em 120 min que em 60 min. As concentrações de ALD não detectadas podem ser decorrentes do LD para estes compostos (item 4.3.3.4.2). De acordo com os resultados, a partir de dosagens de 30 mg L⁻¹ de CAP, há a adsorção de praticamente todos os ALD originados.

Finalmente, é reconhecido que apenas a OMS (WHO, 1995) estabelece um limite de 0,9 mg L^{-1} para o formaldeído em água potável, indicando uma preocupação
com a ingestão deste composto. Em decorrência das variações da qualidade da água bruta destinada ao tratamento físico-químico de potabilização e, provavelmente, do aumento da concentração de TALD em águas desinfetadas pela ação do cloro livre e que atinjam níveis em que os efeitos tóxicos possam comprometer a saúde humana, é aceitável emergir legislações, que limitem este SPD na água potável.

5.4.3.2 Concentrações Remanescentes de THM

Os resultados das concentrações remanescentes, determinadas por ELL-CG-DCE, das espécies de THM (CHCl₃, CHCl₂Br, CHClBr₂ e CHBr₃), originadas em amostras sob tempos de detenção de 60 e 120 min (ensaios n^o 28 e n^o 29, respectivamente), após a adsorção com dosagens variáveis de CAP, bem como, da água bruta após a oxidação em 24 h utilizada nesses ensaios (BRANCO) são apresentados na tabela 5.24.

Amostra	Jarro	Dosagem de CAP	(Concentraç de Espéc	ções Rema ies de THI	anescente VI (μg L ⁻¹)	S
		(mg L ⁻¹)	CHCI ₃	CHCl ₂ Br	CHCIBr ₂	CHBr ₃	ттнм
BRANCO	_	_	197,20	9,03	a.l.d.	7,09	213,32
	1	10	044,64	3,47	a.l.d.	3,87	051,98
	2	20	046,70	3,82	a.l.d.	3,72	054,24
28	3	30	036,72	2,72	a.l.d.	1,86	041,30
(60 min)	4	50	029,79	1,92	a.l.d.	0,31	032,02
	5	100	021,72	1,58	a.l.d.	a.l.d.	023,30
	6	150	017,42	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	017,42
	1	10	021,30	1,52	a.l.d.	0,56	023,38
	2	20	023,62	1,63	a.l.d.	0,47	025,72
29	3	30	025,17	0,98	a.l.d.	a.l.d.	026,15
(120 min)	4	50	019,41	0,85	a.l.d.	a.l.d.	020,26
(-)	5	100	014,78	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	014,78
	6	150	004,84	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	004,84

Tabela 5.24 – Resultados das concentrações remanescentes das espécies $CHCl_3$, $CHCl_2Br$, $CHClBr_2$ e $CHBr_3$, nas determinações de THM, por ELL-CG-DCE, em amostras dos ensaios sob tempos de detenção de 60 e 120 min, com dosagens variáveis de CAP.

A água bruta e a solução de HHU utilizadas nestes ensaios apresentaram concentrações das espécies de ALD abaixo do limite de detecção.

A análise sobre os resultados das remoções de THM indicados na tabela 5.24 permitiu avaliar sobre o comportamento das espécies remanescentes após os tempos de detenção de 60 min e 120 min. As remoções em CAP das espécies de THM originados na oxidação com cloro livre, foram mais eficientes em 120 min que em 60 min. Consequentemente, as remoções de TTHM originados também foram mais eficientes, após esses tempos de contato.

As curvas apresentadas nas figuras 5.18 e 5.19 relacionam as concentrações remanescentes das espécies de THM em função das dosagens de CAP aplicadas sob os tempos de detenção de 60 e 120 min, respectivamente, de acordo com os valores apresentados na tabela 5.24.



Figura 5.18 – Curvas de concentrações remanescentes, determinadas por ELL-CG-DCE, de TTHM e das espécies clorofórmio (CHCl₃), diclorobromometano (CHCl₂Br), clorodibromometano (CHClBr₂) e bromofórmio (CHBr₃), originadas sob os tempos de detenção de 60 min.



Figura 5.19 – Curvas de concentrações remanescentes, determinadas por ELL-CG-DCE, de TTHM e das espécies clorofórmio (CHCl₃), diclorobromometano (CHCl₂Br), clorodibromometano (CHClBr₂) e bromofórmio (CHBr₃), originadas sob os tempos de detenção de 120 min.

As curvas dos gráficos das figuras 5.18 e 5.19 indicam o decaimento da concentração das espécies de THM em decorrência do aumento das dosagens de CAP e demonstram a necessidade de maior dosagem do adsorvente para a remoção de maiores concentrações de adsorvato. As mesmas curvas, denotam que, as remoções das espécies de THM formadas na água bruta oxidada com cloro livre, e notoriamente, para a espécie CHCl₃ predominante, ocorreram de forma análoga à de TTHM.

Os valores de concentrações remanescentes contidos na tabela 5.24, permitiram obter as concentrações removidas das espécies de THM, em μ g L⁻¹, em função das

dosagens de CAP aplicadas, nos jarros de 1 a 6. A partir das concentrações removidas, foram realizados cálculos para a obtenção de resultados de remoções percentuais das espécies CHCl₃, CHCl₂Br, CHClBr₂ e CHBr₃ e de TTHM, os quais são apresentados na tabela 5.25.

A	lama	Dosagem	Re	emoções d	e Espécies	s de THM (%)
Amostra	Jarro	de CAP (mg L ⁻¹)	CHCI ₃	CHCl ₂ Br	CHCIBr ₂	CHBr ₃	ттнм
	1	10	77,36	61,57	i.d.	45,42	75,63
	2	20	76,32	57,70	i.d.	47,53	74,57
Ensaio	3	30	81,38	69,88	i.d	73,77	80,64
28	4	50	84,89	78,74	i.d.	95,63	84,99
(60 min)	4	100	88,99	82,50	i.d.	i.d.	85,75
	6	150	91,17	i.d.	i.d.	i.d.	84,28
	1	10	89,20	83,17	i.d.	92,10	89,04
	2	20	88,02	81,95	i.d.	93,37	87,94
Ensaio	3	30	87,24	89,15	i.d.	i.d.	84,42
29	4	50	90,16	90,59	i.d.	i.d.	87,18
(120 min)	5	100	92,51	i.d.	i.d.	i.d.	85,51
	6	150	97,55	i.d.	i.d.	i.d.	90,17

Tabela 5.25 – Resultados das remoções percentuais das espécies CHCl₃, CHCl₂Br, CHClBr₂ e CHBr₃, nas determinações de THM, por ELL-CG-DCE, dos ensaios sob tempos de detenção de 60 e 120 min, após a adsorção de CAP.

i.d.: indeterminado.

Os valores indicados como "indeterminados" são decorrentes de concentrações abaixo do limite de detecção (a.l.d.), mediante a técnica analítica empregada (item 4.3.3.4.3), das espécies de THM originados na oxidação ou após a adsorção em CAP e que, impossibilitam a realização do cálculo de remoção.

Os resultados contidos na tabela 5.25 indicam altas remoções percentuais de THM e maiores eficiências, sob o tempo de contato de 120 min que o de 60 min.

Os resultados das análises das amostras da água oxidada, determinadas por ELL-CG-DCE, indicaram concentrações iniciais de 213,32 μ g L⁻¹ de TTHM (BRANCO), sendo que a mesma foi reduzida em 85,75%, por adsorção em CAP na dosagem de 100 mg L⁻¹, após o tempo de contato de 60 min. Comparativamente, após o tempo de contato de 120 min, a concentração de TTHM foi reduzida em 90,17%, por adsorção em CAP aplicado na concentração de 150 mg L⁻¹. Estes resultados indicam que o incremento na dosagem de CAP, de 100 mg L⁻¹ para 150 mg L⁻¹, pode não ser tão vantajoso na relação custo-benefício.

A espécie clorofórmio (CHCl₃), com aproximadamente 92% dos TTHM iniciais (BRANCO), permaneceu com sua predominância após as remoções. Esta espécie de THM teve redução de sua concentração em aproximadamente 20% e 10%, em média, nos tempos de detenção de 60 min e 120 min (ensaios n^o 28 e n^o 29), respectivamente, para as dosagens de CAP variando de 10 a 150 mg L⁻¹. As maiores remoções de CHCl₃ ocorreu de forma análoga à de TTHM.

De maneira comparativa, Marmo (2005) obteve resultados semelhantes, quando verificou as remoções percentuais de TTHM, em amostras de água bruta do poço do GMCU oxidada com cloro livre, após a adsorção utilizando o CAP de mesma procedência dessa pesquisa. A comparação entre os resultados de remoções dessa pesquisa com o emprego da técnica CG-DCE, e dos obtidos por MARMO (2005), mediante a utilização da técnica CG-MS, é apresentada na tabela 5.26.

126

Tabela 5.26 – Comparação entre os resultados de remoções percentuais de TTHM, empregando-se CG-MS e CG-DCE, em amostras dos ensaios sob tempos de detenção de 60 e 120 min, após a adsorção em CAP.

Tempo de	Dosagem de	Remoções (de TTHM (%)		
contato (mm)	CAP (IIIg L)	CG-MS (MARMO, 2005)	CG-DCE		
	10	70,30	75,63		
	20	67,20	74,57		
60	30	75,00	80,64		
00	50	80,70	84,99		
	100	87,50	85,75		
	150	89,10	84,28		
	10	66,40	89,04		
	20	94,30	87,94		
120	30	99,50	84,42		
120	50	99,50	87,18		
	100	99,70	85,51		
	150	99,70	90,17		

Os níveis de THM originados pela ação do cloro livre e detectados antes da remoção em CAP estão, nas condições da realização dos ensaios, acima do limite de 0,1 mg L⁻¹ estabelecido pela Portaria 518/2004 e, abaixo do mesmo, após a remoção, indicando que a utilização do CAP promoveu a adequação da água, em relação ao parâmetro químico THM estabelecido pela legislação.

5.4.3.3 Concentrações Remanescentes de Cloro Livre

Os resultados das concentrações de cloro livre obtidos após a oxidação com o hipoclorito de sódio, sob tempo de contato de 24 horas e, após a filtração, denominado de cloro residual, são apresentados na tabela 5.27.

Tabela 5.27 – Resultados das	concentrações i	iniciais e finais e	e remoções	percentuais	de cloro
livre dos ensaios nº 28 e nº 29	após a adsorção	o de CAP.			

Ensaio	Tempo de Detenção	Jarro	Dosagem de CAP (mg L ⁻¹)	Conc de c (n	centração Ioro livre ng L ⁻¹)	Remoção (%)			
			(ing L)	Inicial	Final				
		1	10	4,10	0,12	97,07			
		2	20	4,10	0,15	96,34			
28	60 min	3	30	4,10	0,05	98,78			
28	00 11111	4	50	4,10	0,24	94,15			
		5	100	4,10	0,06	98,54			
		6	150	4,10	0,07	98,29			
		1	10	3,80	0,10	97,37			
	-		-	-	2	20	3,80	0,12	96,84
29	120 min	3	30	3,80 0,07		98,16			
	120 min -	120 min –	4	50	3,80	0,16	95,79		
		5		100	3,80	0,04	98,95		
		6	150	3,80	0,03	99,21			

É perceptível que ocorreu uma redução das concentrações de cloro durante a oxidação. Inicialmente, a dosagem de cloro aplicada para a oxidação foi 10,00 mg L⁻¹ e os valores das concentrações de cloro livre existente na água bruta contendo ácidos húmicos dos ensaios nº 28 e nº 29, após 24 h, foram 4,10 mg L⁻¹ e 3,80 mg L⁻¹, respectivamente, proporcionando uma redução, em média, de aproximadamente 60%. Esta redução indica que o cloro foi consumido durante o período de oxidação, reagindo com os ácidos húmicos e originando SPD.

Os dados apresentados na tabela 5.27 indicam que as remoções de cloro livre mediante o uso do CAP, proporcionaram taxas, em média, de aproximadamente 97% e, consequentemente, ocorreu um processo de adsorção em CAP bastante eficiente para esta espécie química.

5.4.4 Estimativa de Custo do CAP utilizado no Tratamento de Remoção/Adsorção

A estimativa de custo do CAP utilizado no tratamento de remoção/adsorção, por m^3 de água tratada, quando é empregada uma dosagem de 0,1 mg L⁻¹ deste insumo, a qual proporciona uma remoção de 80-90% de TTHM, após o tempo de contato de 60 min, de acordo com os estudos anteriormente realizados, é apresentado na tabela 5.28.

Tabela 5.28 – Estimativa de custo do CAP utilizado no tratamento por remoção/adsorção.

Insumo	R¢/ka	Con	isumo/m³ de á	gua
insuno	Πφ/Kg	kg	R\$	US\$
Carvão em Pó (granel)	5,00	0,10	0,50	0,22

Na primeira coluna da tabela 5.28, está relacionado o insumo. Na segunda e terceira colunas, respectivamente, estão relacionados o preço em R\$/kg do CAP e a quantidade do mesmo, em kg, necessária para a obtenção de 1,00 m³ de água tratada, enquanto que a penúltima coluna é obtida por multiplicação das duas anteriores, representando o custo total em R\$ e, a última coluna representa o custo em US\$.

O preço do CAP a granel foi coletado em uma grande empresa de saneamento do Estado de São Paulo, de acordo com a compra efetuada na data de 27/11/2008. O valor do cambio, para a conversão da moeda na referida data, foi obtido no BANCO CENTRAL DO BRASIL (2009).

De acordo com o custo do CAP apresentado na tabela 5.28 de R0,50/m³ e ao considerar uma ETA que opere com uma vazão nominal de 3 m³/s e com a aplicação de 100 mg L⁻¹ de CAP, verifica-se que haveria um custo de R129.600,00/dia (US57.092,50/dia), para a remoção de 80-90% de TTHM e adequação da água de acordo com a Portaria 518/2004.

6 CONCLUSÕES

Os procedimentos executados e os resultados obtidos nesta pesquisa proporcionaram as seguintes conclusões:

 a) A formação de espécies de aldeídos e trialometanos demonstraram ser dependentes das concentrações de matéria orgânica, representada pelas moléculas de ácidos húmicos, da dosagem de cloro livre aplicada, da concentração de íons brometos presentes e do tempo de contato da reação de oxidação;

b) As espécies de aldeídos que predominaram, em média, sem adição de íons brometo, foram o acetaldeído (50-65%), glioxal (18-25%) e metilglioxal (17%) sob o tempo de contato de 12 h e, a espécie formaldeído apenas foi detectada (19%) em valor de concentração de ácidos húmicos de 10,00 mg L⁻¹; sob concentração de 10,00 mg L⁻¹ de cloro livre e tempo de contato de 12 h.

c) A adição de íons brometo em concentrações acima de 0,50 mg L⁻¹ promoveu uma alteração de predominância das espécies de aldeídos, permanecendo em média, acetaldeído (47%) seguido de formaldeído (38%) sob o tempo de contato de 12 horas;

d) As maiores concentrações de trialometanos totais originados na cloração ocorreram em tempos de contato de 12 para 24 horas, especialmente, sob aplicação de 10,00 mg L⁻¹ de cloro livre em água bruta contendo 2,50 mg L⁻¹ de ácidos húmicos e 2,00 mg L⁻¹ de íons brometo;

131

e) As espécies de trialometanos que predominaram, em média, sem adição de íons brometo, foram o clorofórmio (70-94%) e bromodiclorometano (5-20%), sob o tempo de contato de 24 horas, sob a aplicação de dosagens de cloro livre variando de 2,50 a 30,00 mg L^{-1} ;

 f) A adição de íons brometo também promoveu alterações na predominância das espécies de trialometanos, revelando uma predominância das espécies bromadas, e em média, bromofórmio (54-62%) seguido de dibromoclorometano (20-30%) e clorofórmio (10%), sob o tempo de contato de 24 horas;

g) As remoções percentuais efetuadas pelo carvão ativado em pó, dos subprodutos da desinfecção estudados, foram mais viáveis economicamente sob tempo de detenção mínimo de 60 min, utilizando dosagem mínima de 30 mg L⁻¹ para a remoção de aldeídos e mínima de 50 mg L⁻¹ para a remoção dos trialometanos;

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

7 SUGESTÕES

(a) estudos de formação de trialometanos e outros subprodutos da desinfecção
(SPD) em águas contendo compostos orgânicos provenientes de descartes industriais,
na presença e ausência de ácidos húmicos juntamente com ausência e presença de íons brometo;

(b) estudos comparativos de formação e remoção de THM, aldeídos, ácidos carboxílicos e ácidos haloacéticos e outros SPD, utilizando o cloreto férrico e o cloreto de polialumínio ou outros compostos na coagulação;

(c) estudos comparativos de remoção de THM e outros SPD utilizando-se carvão ativado em pó proveniente de matérias-primas diferentes;

(d) otimização do método de determinação, por extração líquido-líquido e cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons, para detecção dos ácidos carboxílicos em μ g L⁻¹;

(e) estudos de formação e remoção de aldeídos, ácidos carboxílicos e ácidos haloacéticos, com averiguação de oxidação de aldeídos para ácidos por meio de balanço de massa utilizando-se de extração líquido-líquido e determinação por CG-MS (ELL-CG-MS).

133

REFERÊNCIAS

ABE, I.; FUKUHARA, T.; MARUYAMA, J.; TATSUMOTO, H.; IWASAKI, S. Preparation of carbonaceous adsorbents for removal of chloroform from drinking water. **Carbon**, v.39, p. 1069-1073, 2001.

ACCUSTANDARD Inc. – Analytical Chemical Reference Standards. Disponível online em <http://www.accustandard.com/asi/epa_downloads.php3>. Acesso em: 12 out. 2008.

ADORNO, M. A. T.; MORAES, E. M.; DUARTE, I. C. S.; ZAIAT, M.; FORESTI, E.; VARESCHE, M. B. A... Desenvolvimento e validação de método para análise de ácidos orgânicos de cadeia curta por CG/FID. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CROMATOGRAFIA E TÉCNICAS AFINS, 10, 2004, Campos do Jordão. Livro de Resumos... p. 153.

AWWA (American Water Works Association); APHA; WEF. **Standard methods for the** examination of water and waste water. 20^ª ed. Baltimore, Maryland, 1998.

AWWA (American Water Works Association). **Water Quality and Treatment**. A Handbook of Community Water Supplies. Fifth Edition. McGRAW-HILL Inc. New Yoork, 1999.

BANCO CENTRAL DO BRASIL. Ministério da Fazenda. Conversão de Moedas. Disponível online em < http://www4.bcb.gov.br/?TXCONVERSAO>. Acesso em: 14 mai. 2009.

BARROS, M. C. P., Paula, J. R., Rezende, M. O. O. Caracterização Físico-Química do Ácido Húmico de solo da Ilha de Cananéia e de sua interação com Fe(III), Cu(II) e Cd(II). **Química Nova**, v.17, n. 5, p. 376-380, 1994.

BATES, A.J. Water as consumed and Its impact on the consumer – Do we understand the variables? **Food Chemical Toxicology**, Great Britain, v.38, p. S29-S36, 2000.

BELLAR, T. A., LICHTENBERG, J. J., KRONER, R. C. The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters. **Journal of the American Water Works Association**, v.66, p. 703-706, 1974.

BEMBNOWSKA, A.; PELECH, R.; MILCHERT, E. Adsorption from aqueous solutions of chlorinated organic compounds onto activated carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.265, p. 276-282, 2003.

BORGES, J. T. A utilização da técnica MIMS na determinação de trialometanos em águas de abastecimento e a influência do íon brometo, da amônia e de algas na formação desses compostos. 2003. 171 f. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Civil, Área de Concentração de Saneamento e Ambiente). Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 518, de 25 de Março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. *Diário Oficial da União* n.º 59, de 26 de março de 2004, DF, Brasília. Disponível online em <<u>http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/portaria 518 2004.pdf</u>>. Acesso em: 18 ago. 2006.

BUDINOVA, T.; PETROV, N.; MINKOVA, V.; RAZVIGOROVA, M. Purification of water by activated carbons from apricot stones, lignites and anthracite. **Water Research**, v. 32, n. 7, p. 2135-2139, 1998.

CHENG, K. L. Separation of humic acid with XAD resins. **Mikrochim. Acta**, v. 2, 386-96, 1977.

CLASEN, H. A. C. *et al.* Ácidos Húmicos e Fúlvicos do carvão da jazida de Candiota. **Rev. Bras. de AGROCIÊNCIA**, v. 4, nº 1, 35-40, Jan.-Abr., 1998.

DE SALVO, M. T. Redução de Precursores de Trialometanos por Coagulação Otimizada. 2002. 276 f. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Civil, Área de Concentração de Saneamento e Ambiente). Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

DANIEL, L. A. (Coord.). Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável. São Carlos: RiMa: 2001, 155 p.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO, P.L. **Ensaios de Tratabilidade de Água e dos Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de Água**. São Carlos: RiMa. 2002, 237 p.

DI BERNARDO, L. (Coord.); **Tratamento de Água para Abastecimento por Filtração Direta**. São Carlos: RiMa. 2003, 480 p.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. B., **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. São Carlos: Rima. 2^a Ed., V. 1 e 2, 2005. DINIZ, S. Controle da formação de sub-produtos da desinfecção (THMs) em águas de abastecimento. 2005. 194 p. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Civil, Área de Hidráulica). Escola Politécnica. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

DUBININ, M. M., "The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces". *Chem. Rev.*, **60**, 235-241, 1960.

FERREIRA FILHO, S. S.; MARCHETTO M. Otimização multi-objetivo de Estações de Tratamento de Águas de abastecimento: Remoção de turbidez, carbono orgânico total e gosto e sabor. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, Nº 1 – jan/mar, p. 7-15, 2006.

FREUZE I. *et al.* Effect of chorination on the formation of odorous disinfection byproducts. **Water Research**, v. 39, n.12, p. 2636-2642, 2005.

GARCIA-VILLANOVA, R. J. *et al.*, Formation, evolution and modeling of trihalomethanes in the drinking water of a town: I. at the municipal treatment utilizes. **Water Research**, v. 31, n. 6, p. 1299-1308, 1997.

GLAZE, W. H.; KOGA, M.; CANCILLA, D. Ozonization Byproducts. 2. Improvement of an Aqueous-Phase Derivation Method for the Detection of Formaldehyde and Other Carbonyl Compounds formed by the Ozonization of Drinking Water. **Environ. Sci. Technol.**, v. 23, 838-847, 1989.

GUTSCHE, C. D.; **Química de Compostos Carbonílicos**. São Paulo. Ed. Edgard Blücher Ltda, 1969.

HACH Odyssey DR 2500 Spectrophotometer procedure manual. Loveland, Colorado: Hach Company Word Headquarters, 2001.

IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry. **Pure Appl. Chem.**, 31:578, 1972. Disponível online em < http://old.iupac.org/reports/2001/colloid_2001/manual_of_s_and_t.pdf>. Acesso em: 09 jul. 2007.

JANKOWSKA, H.; SWIATKOWSKI, A.; CHOMA, J. **Active carbon**. 1 ed. Warsau: Simon & Schuster International Group, 1991. 279 p.

KIM, J. *et al.*, Chlorination by-products in surface water treatment process. **Desalination**, v. 15, p. 1-9, 2002.

LIFE MILLENNIUM: The 100 Most Important Events and People of the Past 1,000 Years. *Life Magazine*. Little Brown and Company. 198 p. 1998.

MACÊDO, J. A. B. Subprodutos do Processo de Desinfecção de água pelo uso de derivados clorados. Juiz de Fora, MG. 2001. 67 p.

MARCHETTO M.; FERREIRA FILHO, S. S. Interferência do Processo de Coagulação na remoção de Compostos Orgânicos causadores de Gosto e Odor em Águas de Abastecimento mediante a aplicação de carvão ativado em pó. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, V. 10, N° 3 – jul-set, p. 243-252, 2005.

MARMO, C. R. Formação e Remoção de trialometanos em águas de abastecimento tratadas, na pré-oxidação, com cloro livre. 2005. 253 f. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Civil, Área de Concentração de Saneamento e Ambiente). Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

MENDES, C. G. N. Estudo da coagulação e floculação de águas sintéticas e naturais com turbidez e cor variáveis. 1990. **Dissertação** (Doutorado em Engenharia Civil, Área de Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 1990.

MEYER, S. O uso do cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. **Cad. Saúde Públ.**, Rio de Janeiro, 10 (1): 99-110, jan/mar, 1994.

MILLER, J. N. and MILLER, J. C. Statistcs and Chemometrics for Analytical Chemistry. Fourth Edition. Pearson Prentice Hall. 2000, 271 p.

MORAES, S.L., LANDGRAF, M.D., REZENDE, M. O. O. Caracterização de ácidos húmicos de diferentes origens por eletroforese capilar de zona. **Ecl. Quím.**, São Paulo, v.29, p. 47-52, 2004.

MORAN, J. M.; MORGAN, D. M.; WIERSMA, J. H. Introduction to Environmental Science. 2. ed. New York: W. H. Freeman and Company, 1985.

NIKOLAOU, A. D.; GOLFINOPOULOS, S. K.; RIZZO, L.; LOFRANO, G.; LEKKAS, T.; BELGIORNO, V. Optimization of Analytical methods for the determination of DBPs: Application to drinking waters from Greece and Italy. **Desalination**, 176, p. 25-36, 2005.

NIKOLAOU, A. D.; GOLFINOPOULOS, S. K.; ARHONDITSIS, G. B.; KOLOVOYIANNIS, V.; LEKKAS, T. D. Modeling the formation of chlorination by-products in river waters with different quality. **Chemosphere**, v.55 (3), p. 409-420, 2004.

NIKOLAOU, A. D.; LEKKAS, T. D.; GOLFINOPOULOS, S. K.; KOSTOPOULOU, M. N. Application of analytical methods for determination of volatile chlorination by-products in drinking water. **Talanta**, 56, p. 717-726, 2002.

NORWOOD, D. L., CHRISTIAN, R. F.; HATTCHER, P. G. Structural characterization of aquatic humic material. 2. Phenolic content and its relationship to chlorination mechanism in an isolated aquatic fulvic acid. **Enviromental Science Technology**, v. 21 (8), 791-798, 1987.

NOVOTNY, E. H. Estudos espectroscópicos e cromatográficos de substâncias húmicas de solos sob diferentes sistemas de preparo. 2002. **Dissertação** (Doutorado em Ciências – Físico-Química). Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, SP, 2002.

PAIM, A.P.S., *et al.* Monitoring the trihalomethanes present in water after treatment with chlorine under laboratory condition. **Environmental Monitoring and Assessment**. (2006).

PATNAIK, P.. **Handbook of Environmental Analysis** - *Chemical Pollutants, in Air, Water, Soil, and Solid Wastes.* CRC Press LLC, 1997. REYNOLDS, T. D.; RICHARDS, P. A. **Unit Operations and Process in Environmental Engineering**. 2nd ed. Boston: PWS Publishing Company, 1995, 798 p.

RIBEIRO, J. T. Estudo de Remoção de Precursores de THMs para Águas de Abastecimento. 1998. 232 f. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Civil, Área de Concentração de Saneamento e Ambiente). Faculdade de Engenharia Civil. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

RICHTER, C. A.; AZEVEDO METTO, J. M. **Tratamento de Água: tecnologia atualizada**. São Paulo, SP. Editora Edgard Blücher Ltda. 1991, 332 p.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.. Substâncias Húmicas aquáticas: interações com espécies metálicas. São Paulo, SP. Editora UNESP, 2003, 126 p.

ROOK, J. J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters. **Water Treatment Technology**, v.23, p. 234-243, 1974.

ROOK, J. J. Chlorination reactions of fulvic acids in natural waters. **Enviromental Science Technology**, v.11, p. 478-482, 1977.

SANTOS, C. L. Trialometanos Resumo Atual. **Engenharia Sanitária**. V. 26, p. 190-194, 1987.

SANTOS, B. V. A. P. Formação e Remoção de THM em ETA utilizando Permanganato de Potássio na Pré-Oxidação. 2005. 202 f. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Civil, Área de Concentração de Saneamento e Ambiente). Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

SÉRODES, J. B., *et al.* Occurrence of THMs and HAAs in experimental chlorinated waters of the Quebec City area (Canada), v 51, p. 253-263, 2003.

SINGER, P. C. Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection byproducts. **Water Science & Technology**, v. 40, n. 9, p. 25-30, 1999.

SOUZA, J. B., Avaliação de Métodos para a Desinfecção de Água, empregando cloro, ácido peracético, ozônio e o processo de desinfecção combinado ozônio/cloro. 2006. 190 f. **Dissertação** (Doutorado em Engenharia Civil, Área de Hidráulica e Saneamento).

Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2006.

STAHL, N. S. P. Influência do uso do Carvão Ativado em Pó no Pré-Tratamento de Águas de Abastecimento. 1996. 236 f. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Civil, Área de Concentração de Saneamento e Ambiente). Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

SWIFT, R. S. Fractionation of soil humic substances. In: AIKEN, G. R. *et al.* (Ed.) *Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry, isolation and characterization.* New York: Wiley & Sons, 1985. p. 387-408.

THURMAN, E.M., MALCOLM, R.L. Preparative isolation of aquatic substances. **Environ. Sci. Technol.**, v.15, p.463-466, 1981.

USEPA - U.S. ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY. **2004 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories**. Washington, DC. 2004, 20 p.

USEPA - U.S. ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY. **Enhanced Coagulation and Enhanced PrecipitativeSoftening Guidance Manual**. Washington, DC. 1999a, 237 p.

USEPA - U.S. ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY. Guidance manual alternative disinfection and oxidants. Washington, DC. 1999b, 346 p.

USEPA - U.S. ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 556.1** - **Determination of Carbonyl Compounds in Drinking Water by Fast Gas Chromatography**. [S.I.]: United States Environmental Protection Agency, 1999c.

USEPA - U.S. ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 515.1 - Determination of Chlorinated Acids in Water by Gas Chromatography with an Electron Capture Detector. [S.I.]: United States Environmental Protection Agency, 1995a.

USEPA - U.S. ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 524.2 - Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry. [S.I.]: United States Environmental Protection Agency, 1995b.

USEPA - U.S. ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 551.1 – Determination of Chorination Disinfection Byproducts, Chlorinated Solvents, and Halogenated Pesticides/Herbicides in Drinking Water by Liquid-Liquid Extraction and Gas Chromatography with Electron-Capture Detection. Revision 1.0. [S.I.]: United States Environmental Protection Agency, 1995c.

VIRGINIA TECH. Activated Carbon. Disponível online em <hr/><http://www.cee.vt.edu/ewr/environmental/teach/wtprimer/carbon/sketcarb.html>. Acesso em: 09 jul. 2007.

VALENTE, A. L. P. et al. Aplicação de SPME (Solid Phase Micro-Extraction) na análise de águas potáveis de três localidades do estado de São Paulo. **Quím. Nova**, vol.21, no.6, p.804-806, Nov. 1998.

VAN BREMEM, J.; Water Quality. International Course in Sanitary Engineering. Delft: IHE/International Institute for Infrastructural, Hydraulic and Environmental Engineering. (Mimeo). 1984.

WERSHAW, R. L., AIKEN, G. R. Molecular size and weight measurements of humic substances. AIKEN, G. R. *et al.* (Ed.) *Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry, isolation and characterization.* New York: Wiley & Sons, 1985. p. 477-92. WESTERHOFF, P.; CHAO, P.; MASH, H. Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromine. **Water Research**, v. 38, n. 6, p. 1502-1513, 2004.

WHITE D.M. *et al.*, Natural organic matter and DBP formation potencial in Alaskan water supplies. **Water Research**, v. 37, n. 4, p. 939-947, 2003.

WHO - World Health Organization. *Guidelines for Drinking-water Quality* [electronic resource]: incorporating first addendum. Vol. 1, Recommendations – 3rs ed. 1995. Disponível online em

<<u>http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/guidelines/en/</u>>. Acesso em: 18 ago. 2006.

YOON J., *et al.* Low trihalomethane formation in Korean drinking water. **The Science of Total Environment**, n. 302, p. 157-166, 2003.

ZARPELON, A.; RODRIGUES, E. M. Os trihalometanos na água de consumo humano. Sanare. Revista Técnica da Sanepar, v.17, n.17, p. 20-30, 2002.

ANEXOS

ANEXO I – CARACTERÍSTICAS DAS SOLUÇÕES UTILIZADAS NAS DETERMINAÇÕES DE SUBPRODUTOS DA DESINFECÇÃO

Solução de Cloridrato de penta-flúor-benzil-hidroxil-amina (PFBOA.HCI) – 1,00 mg mL⁻¹

Uma solução estoque de PFBOA.HCI (SE-PFBOA) na concentração de 1,00 mg mL^{-1} foi preparada por dissolução de 0,5 g (± 0,001 mg) do sal em água e o volume completado para 500 mL em um balão volumétrico.

2. Solução de Decafluorbifenil em n-Hexano – 400 μ g L⁻¹

Uma solução de padrão interno Decafluorbifenil (DFBP) foi preparada a partir da dissolução de 0,1 g (\pm 0,001 mg) do composto em n-hexano e o volume completado para 100 mL em um balão volumétrico, garantindo assim, uma solução estoque na concentração de 1.000 mg L⁻¹ de DFBP (SE-DFBP1). A seguir, por diluição de 0,40 mL da SE-DFBP1, em n-hexano, para um balão volumétrico de 1.000 mL, foi obtida uma solução estoque na concentração de 400 µg L⁻¹ de DFBP (SE-DFBP2). A SE-DFBP2 foi diluída para a obtenção de outras soluções de concentrações menores.

3. Solução de Brometo de Penta-flúor-Tolueno – 10 mg L⁻¹

Uma solução de padrão interno do padrão interno brometo de penta-flúor-tolueno (BPFT) foi preparada a partir da dissolução de 0,1 g (± 0,001 mg) do composto em metanol e o volume completado para 100 mL em um balão volumétrico, garantindo assim, uma solução estoque na concentração de 1.000 mg L⁻¹. de BPFT (SE-BPFT1). A seguir, por diluição de 0,50 mL da SE-BPFT1, em metanol, para um balão volumétrico de 50 mL, foi obtida uma solução estoque na concentração de 10 mg L⁻¹ de BPFT (SE-BPFT2).

4. Solução de Ácido Crotônico – 700 mg L^{-1}

Uma solução do padrão interno Ácido Crotônico foi preparada a partir da dissolução de 0,7 g (± 0,001 mg) do ácido em água e o volume completado para 1000 mL em um balão volumétrico.

ANEXO II – CÓPIAS DE CROMATOGRAMAS DE SUBPRODUTOS DA DESINFECÇÃO

CROMATOGRAMAS DE ALDEÍDOS



Figura AII-1 – Cromatograma de amostra do reator nº 11, tempo de contato de 12 horas.



Figura AII-2 – Cromatograma de amostra do reator n° 11, tempo de contato de 24 horas.

CROMATOGRAMAS DE THM



Figura AII-3 – Cromatograma de amostra do reator nº 10, tempo de contato de 12 horas.



Figura AII-4 – Cromatograma de amostra do reator n° 10, tempo de contato de 24 horas.

ANEXO III – TABELAS DOS ESTUDOS INICIAIS DE "JAR TEST": 3ª Etapa – Fase (2)

_ .		Dosagem	Dosagem de	ľ	рН	Cor A	parente	(uC)	Remoçã (°	io de Cor %)	Tu	rbidez (u	IT)	Remoo Turbid	ção de lez (%)
Ensaio	Jarro	de CAP (mg L ⁻¹)	Coagulante (mg L ⁻¹)	Ajustado	Coagulação	Amostra Oxidada	Amostra Oxidada + CAP	Filtrado	Em relação a Amostra Oxidada	Em relação a Amostra + CAP	Amostra Oxidada	Amostra Oxidada + CAP	Filtrado	Em relação a Amostra Oxidada	Em relação a Amostra + CAP
	1			5,50	5,70	30	142	35	-16,67	75,35	1,23	8,92	2,82	-129,27	68,39
	2			5,99	6,18	30	154	a.l.d.	100,00	100,00	1,23	8,27	1,17	4,88	85,85
1	3		15	6,50	6,67	30	141	a.I.d.	100,00	100,00	1,23	8,57	0,81	34,15	90,55
·	4			7,02	7,00	30	123	6	80,00	95,12	1,23	8,99	0,66	46,34	92,66
	5			7,52	7,26	30	142	29	3,33	79,58	1,23	8,14	1,78	-44,72	78,13
	6			8,03	7,48	30	116	66	-120,00	43,10	1,23	8,13	5,50	-347,15	32,35
	1			5,50	5,59	30	114	48	-60,00	57,89	1,23	9,27	2,82	-129,27	69,58
	2			6,02	6,30	30	131	9	70,00	93,13	1,23	7,92	1,17	4,88	85,23
2	3		25	6,51	7,14	30	118	5	83,33	95,76	1,23	8,98	0,81	34,15	90,98
-	4		20	7,06	6,70	30	135	12	60,00	91,11	1,23	7,77	0,66	46,34	91,51
	5			7,52	7,24	30	137	a.l.d.	100,00	100,00	1,23	8,19	1,78	-44,72	78,27
	6	10		8,03	7,35	30	129	6	80,00	95,35	1,23	7,85	5,50	-347,15	29,94
	1			5,50	5,16	30	137	54	-80,00	60,58	1,23	8,68	4,16	-238,21	52,07
	2			5,99	5,81	30	100	a.l.d.	100,00	100,00	1,23	8,27	0,68	44,72	91,78
3	3		35	6,52	6,46	30	116	a.l.d.	100,00	100,00	1,23	8,65	0,34	72,36	96,07
Ū.	4			7,03	7,21	30	131	4	86,67	96,95	1,23	7,94	1,04	15,45	86,90
	5			7,52	6,98	30	118	a.l.d.	100,00	100,00	1,23	7,48	0,47	61,79	93,72
	6			8,01	7,11	30	133	a.l.d.	100,00	100,00	1,23	8,05	0,48	60,98	94,04
	1			5,50	4,85	30	146	43	-43,33	70,55	1,23	9,75	4,60	-273,98	52,82
	2			6,02	5,77	30	133	a.l.d.	100,00	100,00	1,23	9,04	0,36	70,73	96,02
4	3		45	6,49	6,28	30	110	2	93,33	98,18	1,23	9,33	0,31	74,80	96,68
•	4			7,01	6,58	30	117	a.l.d.	100,00	100,00	1,23	8,3	0,28	77,24	96,63
	5			7,51	7,09	30	121	a.l.d.	100,00	100,00	1,23	7,77	0,38	69,11	95,11
	6			8,00	7,00	30	148	a.l.d.	100,00	100,00	1,23	9,51	0,33	73,17	96,53

Tabela AIII-1 – Valores dos parâmetros obtidos nos ensaios de "Jar Test" – Jarros 1 a 4.

		Dosagem	Dosagem de	I	рН	Cor A	parente	(uC)	Remoçã (S	io de Cor %)	Tu	rbidez (u	T)	Remoo Turbid	ção de ez (%)
Ensaio	Jarro	de CAP (mg L ⁻¹)	Coagulante (mg L ⁻¹)	Ajustado	Coagulação	Amostra Oxidada	Amostra Oxidada + CAP	Filtrado	Em relação a Amostra Oxidada	Em relação a Amostra + CAP	Amostra Oxidada	Amostra Oxidada + CAP	Filtrado	Em relação a Amostra Oxidada	Em relação a Amostra + CAP
	1			5,49	5,63	30	215	47	-56,67	78,14	1,23	19,15	0,60	51,22	96,87
	2			6,00	6,20	30	180	23	23,33	87,22	1,23	16,60	0,18	85,37	98,92
5	3		15	6,51	6,62	30	840	11	63,33	98,69	1,23	43,35	0,30	75,61	99,31
Ū	4			7,04	7,11	30	510	4	86,67	99,22	1,23	40,50	0,22	82,11	99,46
	5			7,52	7,19	30	170	3	90,00	98,24	1,23	15,65	0,72	41,46	95,40
	6			8,03	7,40	30	180	80	-166,67	55,56	1,23	15,80	2,75	-123,58	82,59
	1			5,52	5,38	30	120	47	-56,67	60,83	1,23	14,40	2,10	-70,73	85,42
	2			6,00	6,02	30	160	a.l.d.	100,00	100,00	1,23	14,65	0,24	80,49	98,36
6	3		25	6,5	6,45	30	265	a.l.d.	100,00	100,00	1,23	20,75	0,19	84,55	99,08
0	4		20	7,04	6,62	30	210	a.l.d.	100,00	100,00	1,23	19,05	0,27	78,05	98,58
	5			7,49	7,13	30	670	a.l.d.	100,00	100,00	1,23	46,50	0,26	78,86	99,44
	6	20		8,01	7,09	30	525	a.l.d.	100,00	100,00	1,23	37,55	0,22	82,11	99,41
	1	•		5,49	5,13	30	130	67	-123,33	48,46	1,23	15,80	4,63	-276,42	70,70
	2			6,02	6,19	30	130	a.I.d.	100,00	100,00	1,23	18,2	0,13	89,43	99,29
7	3		35	6,47	6,59	30	520	4	86,67	99,23	1,23	41,15	0,23	81,30	99,44
	4			7,04	6,70	30	495	6	80,00	98,79	1,23	36,85	0,20	83,74	99,46
	5			7,55	7,00	30	130	a.l.d.	100,00	100,00	1,23	15,55	0,15	87,80	99,04
	6			8,01	7,05	30	145	6	80,00	95,86	1,23	16,80	0,52	57,72	96,90
	1			5,49	4,65	30	125	47	-56,67	62,40	1,23	12,95	3,11	-152,85	75,98
	2			6,00	5,37	30	145	9	70,00	93,79	1,23	14,00	0,77	37,40	94,50
8	3		45	6,50	6,17	30	225	6	80,00	97,33	1,23	17,45	0,13	89,43	99,26
C	4	45		7,01	6,46	30	265	3	90,00	98,87	1,23	19,80	0,13	89,43	99,34
	5			7,52	7,15	30	175	7	76,67	96,00	1,23	13,65	0,15	87,80	98,90
	6			8,03	7,00	30	150	6	80,00	96,00	1,23	15,40	0,35	71,54	97,73

Tabela AIII-2 – Valores dos parâmetros obtidos nos ensaios de "Jar Test" – Jarros 5 a 8.

		Dosagem	Dosagem de	F	рΗ	Cor A	parente	(uC)	Remoçã (°	o de Cor %)	Tu	rbidez (u	Т)	Remoo Turbid	ção de lez (%)
Ensaio	Jarro	de CAP (mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	Ajustado	Coagulação	Amostra Oxidada	Amostra Oxidada + CAP	Filtrado	Em relação a Amostra Oxidada	Em relação a Amostra + CAP	Amostra Oxidada	Amostra Oxidada + CAP	Filtrado	Em relação a Amostra Oxidada	Em relação a Amostra + CAP
	1			5,51	5,67	30	180	26	13,33	85,56	2,17	19,3	2,59	-19,35	86,58
	2			6,00	6,22	30	240	a.l.d.	100,00	100,00	2,17	22,8	1,13	47,93	95,04
9	3		15	6,49	6,55	30	220	a.l.d.	100,00	100,00	2,17	18,35	0,60	72,35	96,73
Ũ	4		10	7,02	7,11	30	650	a.l.d.	100,00	100,00	2,17	49,5	0,85	60,83	98,28
	5			7,50	7,21	30	205	48	-60,00	76,59	2,17	22,2	0,85	60,83	96,17
	6			7,99	7,33	30	240	57	-90,00	76,25	2,17	21,8	4,95	-128,11	77,29
	1			5,52	5,35	30	255	109	-263,33	57,25	2,17	20,75	5,51	-153,92	73,45
	2			6,02	6,05	30	225	a.l.d.	100,00	100,00	2,17	19,8	0,43	80,18	97,83
10	3		25	6,51	6,49	30	225	a.l.d.	100,00	100,00	2,17	18	0,37	82,95	97,94
10	4		20	7,02	6,65	30	300	a.l.d.	100,00	100,00	2,17	29,6	0,65	70,05	97,80
	5			7,50	7,06	30	335	a.l.d.	100,00	100,00	2,17	26,9	0,32	85,25	98,81
	6	30		8,01	7,26	30	195	a.l.d.	100,00	100,00	2,17	22,5	0,42	80,65	98,13
	1			5,5	5,12	30	260	111	-270,00	57,31	2,17	19,95	5,99	-176,04	69,97
	2			6,01	6,01	30	245	a.l.d.	100,00	100,00	2,17	16,45	0,28	87,10	98,30
11	3		35	6,50	6,5	30	425	a.l.d.	100,00	100,00	2,17	30,25	0,37	82,95	98,78
	4		00	7,02	6,65	30	245	a.l.d.	100,00	100,00	2,17	20,65	0,34	84,33	98,35
	5			7,52	7,02	30	500	a.l.d.	100,00	100,00	2,17	38,4	0,35	83,87	99,09
	6			8,03	7,02	30	955	7	76,67	99,27	2,17	74	0,43	80,18	99,42
	1			5,50	4,85	30	260	127	-323,33	51,15	2,17	24,85	7,33	-237,79	70,50
	2			6,00	5,45	30	340	38	-26,67	88,82	2,17	27,85	3,38	-55,76	87,86
12	3		45	6,50	6,27	30	360	a.l.d.	100,00	100,00	2,17	29,8	0,46	78,80	98,46
12	4			6,99	6,57	30	225	2	93,33	99,11	2,17	18,05	0,57	73,73	96,84
	5			7,52	7,07	30	200	a.l.d.	100,00	100,00	2,17	16,25	0,51	76,50	96,86
	6			8,02	6,99	30	195	5	83,33	97,44	2,17	18,65	1,07	50,69	94,26

Tabela AIII-3 – Valores dos parâmetros obtidos nos ensaios de "Jar Test" – Jarros 9 a 12.

		Dosagem	Dosagem de	Ŕ	эΗ	Cor A	parente	(uC)	Remoçã (S	o de Cor %)	Tu	rbidez (u	Т)	Remoo Turbid	ção de lez (%)
Ensaio	Jarro	de CAP (mg L ⁻¹)	Coagulante (mg L ⁻¹)	Ajustado	Coagulação	Amostra Oxidada	Amostra Oxidada + CAP	Filtrado	Em relação a Amostra Oxidada	Em relação a Amostra + CAP	Amostra Oxidada	Amostra Oxidada + CAP	Filtrado	Em relação a Amostra Oxidada	Em relação a Amostra + CAP
	1			5,50	5,41	30	360	97	-223,33	73,06	2,17	28,45	6,37	-193,55	77,61
	2			6,00	6,10	30	385	58	-93,33	84,94	2,17	32,20	4,00	-84,33	87,58
13	3		15	6,51	7,06	30	395	9	70,00	97,72	2,17	33,70	1,80	17,05	94,66
10	4		10	7,00	7,15	30	450	34	-13,33	92,44	2,17	35,80	0,94	56,68	97,37
	5			7,50	7,29	30	475	21	30,00	95,58	2,17	36,60	1,92	11,52	94,75
	6			8,00	7,33	30	510	90	-200,00	82,35	2,17	37,80	6,39	-194,47	83,10
	1			5,49	5,18	30	365	123	-310,00	66,30	2,17	31,75	9,76	-349,77	69,26
	2			6,00	5,96	30	520	29	3,33	94,42	2,17	38,10	1,03	52,53	97,30
14	3		25	6,51	6,52	30	410	2	93,33	99,51	2,17	33,95	0,74	65,90	97,82
14	4		20	6,99	7,08	30	285	a.l.d.	100,00	100,00	2,17	25,35	0,73	66,36	97,12
	5			7,50	7,14	30	350	2	93,33	99,43	2,17	28,80	0,44	79,72	98,47
	6	50		8,02	7,28	30	370	a.l.d.	100,00	100,00	2,17	29,25	0,64	70,51	97,81
	1	00		5,50	4,92	30	520	19	36,67	96,35	2,17	39,20	53,40	-146,08	86,38
	2			6,00	5,75	30	340	9	70,00	97,35	2,17	29,80	1,93	11,06	93,52
15	3		35	6,49	6,38	30	410	30	0,00	92,68	2,17	29,95	0,63	70,97	97,90
10	4		00	7,02	6,57	30	555	1	96,67	99,82	2,17	40,05	0,90	58,53	97,75
	5			7,51	7,05	30	590	12	60,00	97,97	2,17	44,20	0,48	77,88	98,91
	6			8,01	7,02	30	585	3	90,00	99,49	2,17	44,55	0,78	64,06	98,25
	1			5,49	4,98	30	380	117	-290,00	69,21	2,17	29,95	8,08	-272,35	73,02
	2			6,01	5,64	30	450	0	100,00	100,00	2,17	32,35	1,20	44,70	96,29
16	3		45	6,50	6,19	30	960	15	50,00	98,44	2,17	67,10	0,33	84,79	99,51
10	4		10	7,01	6,43	30	495	a.l.d.	100,00	100,00	2,17	40,50	0,73	66,36	98,20
	5			7,52	7,17	30	430	a.l.d.	100,00	100,00	2,17	35,10	0,70	67,74	98,01
	6			8,02	7,08	30	455	a.l.d.	100,00	100,00	2,17	33,60	0,65	70,05	98,07

Tabela AIII-4 – Valores dos parâmetros obtidos nos ensaios de "Jar Test" – Jarros 13 a 16.

		Dosagem	Dosagem de	F	рΗ	Cor A	parente	(uC)	Remoçã (?	o de Cor %)	Tu	rbidez (u	IT)	Remoo Turbid	ção de ez (%)
Ensaio	Jarro	de CAP (mg L ⁻¹)	Coagulante (mg L ⁻¹)	Ajustado	Coagulação	Amostra Oxidada	Amostra Oxidada + CAP	Filtrado	Em relação a Amostra Oxidada	Em relação a Amostra + CAP	Amostra Oxidada	Amostra Oxidada + CAP	Filtrado	Em relação a Amostra Oxidada	Em relação a Amostra + CAP
	1			6,00	6,36	30	818	12	60,00	98,53	2,17	35,72	0,84	61,29	97,65
	2			6,51	7,00	30	918	12	60,00	98,69	2,17	36,56	0,51	76,50	98,61
17	3		15	7,02	7,07	30	822	a.l.d.	100,00	100,00	2,17	28,56	0,57	73,73	98,00
	4			7,55	7,25	30	622	6	80,00	99,04	2,17	22,52	0,53	75,58	97,65
	5			7,99	7,43	30	528	14	53,33	97,35	2,17	13,60	0,53	75,58	96,10
	6			8,49	7,58	30	534	22	26,67	95,88	2,17	19,44	1,15	47,00	94,08
	1			6,02	5,70	30	740	a.l.d.	100,00	100,00	2,17	50,32	0,22	89,86	99,56
	2			6,51	6,54	30	900	3	90,00	99,67	2,17	66,08	0,37	82,95	99,44
18	3		25	7,04	7,22	30	1032	9	70,00	99,13	2,17	65,20	0,55	74,65	99,16
10	4		20	7,51	7,03	30	816	1	96,67	99,88	2,17	60,96	0,31	85,71	99,49
	5			8,01	7,23	30	764	2	93,33	99,74	2,17	52,32	0,36	83,41	99,31
	6	100		8,53	7,40	30	688	4	86,67	99,42	2,17	49,40	0,35	83,87	99,29
	1			6,02	5,75	30	776	1	96,67	99,87	2,17	57,76	0,22	89,86	99,62
	2			6,50	6,26	30	752	a.I.d.	100,00	100,00	2,17	58,64	0,17	92,17	99,71
19	3		45	7,04	6,42	30	760	a.l.d.	100,00	100,00	2,17	56,96	0,42	80,65	99,26
	4			7,50	7,18	30	728	7	76,67	99,04	2,17	51,12	0,36	83,41	99,30
	5			7,99	7,02	30	800	1	96,67	99,88	2,17	58,00	0,27	87,56	99,53
	6			8,51	7,00	30	824	8	73,33	99,03	2,17	54,00	0,36	83,41	99,33
	1			6,02	5,36	30	744	2	93,33	99,73	2,17	55,60	0,24	88,94	99,57
	2			6,51	5,97	30	808	4	86,67	99,50	2,17	68,24	0,23	89,40	99,66
20	3		60	6,99	6,37	30	856	3	90,00	99,65	2,17	63,52	0,31	85,71	99,51
20	4			7,49	6,54	30	776	11	63,33	98,58	2,17	58,56	0,29	86,64	99,50
	5			8,02	6,71	30	808	2	93,33	99,75	2,17	60,16	0,29	86,64	99,52
	6			8,51	7,13	30	840	5	83,33	99,40	2,17	65,12	0,42	80,65	99,36

Tabela AIII-5 – Valores dos parâmetros obtidos nos ensaios de "Jar Test" – Jarros 17 a 20.

Encoio	lowno	Dosagem	Dosagem de	-	σΗ	Cor A	parente	(uC)	Remoçã (°	o de Cor %)	Tu	rbidez (u	IT)	Remo Turbid	ção de ez (%)
Ensaio	Jarro	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	Ajustado	Coagulação	Amostra Oxidada	Amostra Oxidada + CAP	Filtrado	Em relação a Amostra Oxidada	Em relação a Amostra + CAP	Amostra Oxidada	Amostra Oxidada + CAP	Filtrado	Em relação a Amostra Oxidada	Em relação a Amostra + CAP
	1			6,00	6,72	25	1120	66	-164,00	94,11	2,34	75,1	4,34	-85,47	94,22
	2			6,50	7,18	25	1180	84	-236,00	92,88	2,34	79,7	4,49	-91,88	94,37
21	3		15	6,99	7,08	25	930	37	-48,00	96,02	2,34	60,7	3,00	-28,21	95,06
	4			7,52	7,17	25	1340	45	-80,00	96,64	2,34	80,2	4,68	-100,00	94,16
	5			8,01	7,32	25	1230	50	-100,00	95,93	2,34	82,3	4,34	-85,47	94,73
	6			8,48	7,49	25	1040	36	-44,00	96,54	2,34	71,9	2,53	-8,12	96,48
	1			6,02	6,20	25	870	32	-28,00	96,32	2,34	62	1,79	23,50	97,11
	2			6,53	6,53	25	830	7	72,00	99,16	2,34	57,1	1,22	47,86	97,86
22	3		25	7,02	7,13	25	820	21	16,00	97,44	2,34	59,1	1,44	38,46	97,56
	4		20	7,50	7,04	25	800	30	-20,00	96,25	2,34	58,4	2,05	12,39	96,49
	5			8,02	7,22	25	990	18	28,00	98,18	2,34	58,4	1,09	53,42	98,13
	6	150		8,49	7,36	25	970	38	-52,00	96,08	2,34	65,7	1,12	52,14	98,30
	1	100		6,02	5,25	25	1610	15	40,00	99,07	2,34	119	1,50	35,90	98,74
	2			6,52	6,22	25	1220	3	88,00	99,75	2,34	84,3	0,40	82,91	99,53
23	3		45	7,00	6,52	25	1350	14	44,00	98,96	2,34	87,4	0,65	72,22	99,26
20	4		10	7,52	6,71	25	1050	15	40,00	98,57	2,34	73,1	0,81	65,38	98,89
	5			8,02	7,02	25	1300	41	-64,00	96,85	2,34	93,7	0,62	73,50	99,34
	6			8,49	6,99	25	1300	3	88,00	99,77	2,34	93	1,01	56,84	98,91
	1			6,00	5,18	25	1690	54	-116,00	96,80	2,34	121	1,41	39,74	98,83
	2			6,51	5,99	25	1330	7	72,00	99,47	2,34	88,1	0,43	81,62	99,51
24	3		60	7,03	6,36	25	1250	1	96,00	99,92	2,34	91,3	0,54	76,92	99,41
4 7	4		00	7,51	6,55	25	1230	13	48,00	98,94	2,34	87,7	0,49	79,06	99,44
	5			8,01	6,70	25	1320	12	52,00	99,09	2,34	91,6	0,40	82,91	99,56
	6			8,49	7,19	25	1390	10	60,00	99,28	2,34	85,7	0,56	76,07	99,35

Tabela AIII-6 – Valores dos parâmetros obtidos nos ensaios de "Jar Test" – Jarros 21 a 24.

Ensaio	Jarro	Dosage m de CAP (mg L ⁻¹)	Dosagem de Coagulante (mg L ⁻¹)	рН		Cor Aparente (uC)			Remoção de Cor (%)		Turbidez (uT)			Remoção de Turbidez (%)	
				Ajustado	Coagulação	Amostra Oxidada	Amostra Oxidada + CAP	Filtrado	Em relação a Amostra Oxidada	Em relação a Amostra + CAP	Amostra Oxidada	Amostra Oxidada + CAP	Filtrado	Em relação a Amostra Oxidada	Em relação a Amostra + CAP
25	1	50	25	9,01	8,04	29	465	23	20,69	95,05	2,18	31,00	2,31	-5,96	92,55
	2			10,01	9,77	29	560	25	13,79	95,54	2,18	37,90	2,45	-12,39	93,54
	3	100	45	10,00	9,46	29	840	29	0,00	96,55	2,18	62,90	1,71	21,56	97,28
	4			11,01	10,68	29	760	9	68,97	98,82	2,18	64,40	1,04	52,29	98,39
	5	150	45	10,01	9,43	29	1150	13	55,17	98,87	2,18	87,00	1,94	11,01	97,77
	6			11,00	10,64	29	1310	11	62,07	99,16	2,18	86,80	1,19	45,41	98,63
26	1	50	45	9,01	7,55	29	280	a.l.d.	100,00	100,00	2,18	34,30	0,67	69,27	98,05
	2			9,50	8,15	29	390	7	75,86	98,21	2,18	46,20	1,67	23,39	96,39
	3	100	60	10,00	9,12	29	1260	52	-79,31	95,87	2,18	87,60	2,00	8,26	97,72
	4			9,00	7,24	29	780	a.l.d.	100,00	100,00	2,18	61,60	0,65	70,18	98,94
	5	150	60	10,01	9,08	29	1280	20	31,03	98,44	2,18	95,00	3,53	-61,93	96,28
	6			9,01	7,18	29	1210	a.l.d.	100,00	100,00	2,18	87,30	0,84	61,47	99,04
27	1	10	-	-	8,74	29	161	65	-124,14	59,63	2,18	10,96	5,52	-153,21	49,64
	2	20	-	-	8,72	29	210	80	-175,86	61,90	2,18	15,60	5,32	-144,04	65,90
	3	30	-	-	8,73	29	230	95	-227,59	58,70	2,18	23,00	7,28	-233,94	68,35
	4	50	-	-	8,64	29	460	152	-424,14	66,96	2,18	46,60	10,46	-379,82	77,55
	5	100	-	-	8,46	29	1680	162	-458,62	90,36	2,18	121,00	12,20	-459,63	89,92
	6	150	-	-	8,41	29	1460	251	-765,52	82,81	2,18	113,00	18,16	-733,03	83,93

Tabela AIII-7 – Valores dos parâmetros obtidos nos ensaios de "Jar Test" – Jarros 25 a 27.
Tabela AIII-8 – Resultados de melhores dosagens de coagulante e seu pH de coagulação em diferentes dosagens de CAP na remoção de cor e turbidez.

Ensaio	Jarro	Dosagem de CAP (mg L ⁻¹)	Dosagem de Coagulante (mg L ⁻¹)	рН		Cor Aparente (uC)			Remoção de Cor (%)		Turbidez (uT)			Remoção de Turbidez (%)	
				Ajustado	Coagulação	Amostra Oxidada	Amostra Oxidada + CAP	Filtrado	Em relação a Amostra Oxidada	Em relação a Amostra + CAP	Amostra Oxidada	Amostra Oxidada + CAP	Filtrado	Em relação a Amostra Oxidada	Em relação a Amostra + CAP
3	3	10	35	6,52	6,46	30	116	a.l.d.	100,00	100,00	1,23	8,65	0,34	72,36	96,07
7	2	20	35	6,02	6,19	30	130	a.l.d.	100,00	100,00	1,23	18,20	0,13	89,43	99,29
11	5	30	35	7,52	7,02	30	500	a.l.d.	100,00	100,00	2,17	38,40	0,35	83,87	99,09
16	4	50	45	7,01	6,43	30	495	a.l.d.	100,00	100,00	2,17	40,50	0,73	66,36	98,20
19	2	100	45	6,50	6,26	30	752	a.l.d.	100,00	100,00	2,17	58,64	0,17	92,17	99,71
24	5	150	60	7,03	6,36	25	1250	1	96,00	99,92	2,34	91,30	0,54	76,92	99,41

a.l.d.: abaixo do limite de detecção.