

Sabrina Firme Rosalém

***Estudo de Identificação e Quantificação de
Trihalometanos em Água de Abastecimento***

Vitória - ES, Brasil

29 de agosto de 2007

Sabrina Firme Rosalém

***Estudo de Identificação e Quantificação de
Trihalometanos em Água de Abastecimento***

Dissertação apresentada para obtenção do título
de mestre em Engenharia Ambiental pela Uni-
versidade Federal do Espírito Santo.

Orientador:

Edumar Ramos Cabral Coelho

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

Vitória - ES, Brasil

29 de agosto de 2007

Dissertação de mestrado sob o título “*Estudo de Identificação e Quantificação de Trihalometanos em Água de Abastecimento*”, defendida por Sabrina Firme Rosalém e aprovada em 29 de agosto de 2007, em Vitória, Estado do Espírito Santo, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Prof. Msc. Dr. Edumar Ramos Cabral Coelho
Orientador

Prof. Msc. Dr. Edmilson Costa Teixeira
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Giovana Katie Wiecheteck
Universidade Estadual de Ponta Grossa

Prof. Dr. Junko Tsukamo
Universidade Federal do Espírito Santo

Resumo

O cloro tem sido muito utilizado como oxidante principal de matéria orgânica e também, para inativação de organismos patogênicos que vivem em águas naturais. A matéria orgânica encontrada em mananciais superficiais é também chamada de substâncias húmicas. Essas substâncias, quando entram em contato com o cloro ou um de seus derivados (na etapa de pré-oxidação ou desinfecção), reagem, e geram compostos orgânicos halogenados potencialmente cancerígenos, entre eles, encontra-se os trialometanos (TAMs). As estruturas dos trialometanos que se formam em maior quantidade são o clorofórmio, o diclorobromometano, o dibromoclorometano e o bromofórmio, e, a soma dos quatro compostos são chamados de trialometanos totais. Geralmente, esses compostos não são formados instantaneamente em condições naturais, podendo levar dias para que apareçam nas redes de abastecimento. Nas estações de tratamento de água para abastecimento público (ETAs), a etapa de pré-oxidação com o cloro, fornece uma contribuição maior para a formação desses compostos do que qualquer outra fase do tratamento de água. Esse trabalho teve como objetivo a determinação de trialometanos totais e o potencial de formação de TAMs após o tratamento de água em ETA utilizando a técnica de cromatografia gasosa com headspace-trap (CG/HS-trap), que elimina a necessidade de realizar uma extração líquido-líquido ou qualquer outro tipo de extração das amostras. Para a realização dessa pesquisa, foram usadas águas naturais, utilizando amostras de dois mananciais com cor aparente e absorvância 254 nm diferentes. Foi feito o estudo para a determinação da dosagem do oxidante em relação ao tempo de contato, utilizando o hipoclorito de cálcio e o permanganato de potássio. Foi realizada uma avaliação sobre a influência do tratamento convencional na formação de trialometanos totais e no potencial de formação de TAMs, quando a pré-oxidação é realizada com os oxidantes estudados. Os resultados obtidos mostraram que a formação de trialometanos foi menor quando as águas de estudo foram tratadas com permanganato de potássio na etapa de pré-oxidação quando comparadas com as águas tratadas com cloro. Esse resultado se repetiu na avaliação do potencial de formação de trialometanos.

Abstract

Chlorine has been often used as the main oxidant for organic material, as well as for deactivating pathogenic organisms that live under natural waters. The organic material found in superficial manancials is also known as humic substance. These substances, when reacting with chlorine or one of its derived products (in the preoxidation or disinfection phase), produce halogenated organic compounds, which are potentially cancerigenous, such as the trihalomethanes (THMs). Quantitatively, most of the resulted trihalomethanes structure are cloroform, bromodichloromethane, dibromochloromethane and bromoform. The sum of these four compounds are called total trihalomethanes. Usually, the reaction doesn't produce these compounds in natural conditions, and it could take several days until they arrive in the water supply system. In the water treatment public supplying, the chlorine pre-oxidation phase is the one that mostly contribute to these compounds formation. This research propose the use of gas chromatography with headspace-trap (CG/HS-trap) for determining the total THM and their formation potential after the water treatment public supplying. This technique eliminates the need of sample extraction. Natural waters were used, with samples from two river with differents apparent color and absorbance 254nm. For determining the oxidant dosagem with respect to the contact time, we used a technique based on calcium hypochlorite and potassium permanganate. We also evaluated of the influence of the conventional water treatment, when the pre-oxidation phase uses the studied oxidants. Experimentally, we reduced the THM formation in 98% in one sample and 50% in the other one when the water was treated with potassium permanganate instead of chorine in the pre-oxidation phase. The same occurred for the THM formation potential.

Agradecimentos

Agradeço a meus pais, Gilson e Ednéa, e a meu irmão, pela paciência e apoio.

Ao meu namorado Rodrigo, pelo carinho e atenção, pelas dicas e apoio prestado.

A professora Edumar, pela amizade, orientação e viabilização desse projeto.

A FUNASA, Fundação Nacional de saúde, em especial ao laboratório de análises de compostos voláteis que gentilmente cederam o cromatógrafo para a realização de todas as análises de trialometas.

Aos colegas do grupo do laboratório de águas: Márcia, Marcus, Cristal e Deivyson, pela disponibilidade e ajuda na parte técnica do trabalho.

E a todas as pessoas, que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento e conclusão desse trabalho.

*“Faz-se ciência com fatos, como se faz uma casa com pedras;
mas uma acumulação de fatos não é ciência,
assim como um montão de pedras não é uma casa”*

Henri Poincaré

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Lista de abreviaturas e siglas

Lista de símbolos

1	Introdução	p. 17
2	Objetivos	p. 19
2.1	Objetivo Geral	p. 19
2.2	Objetivos Específicos	p. 19
3	Revisão Bibliográfica	p. 20
3.1	Características dos Mananciais de Superfície	p. 20
3.1.1	Matéria Orgânica	p. 24
3.1.2	Conformação das Substâncias Húmicas	p. 26
3.2	Sistema de Abastecimento de Água	p. 28
3.2.1	Pré-Oxidação	p. 29
3.2.2	Desinfecção	p. 33
3.3	Trihalometanos	p. 34
3.3.1	Formação de Trihalometanos	p. 35
3.3.2	Metodologias Utilizadas para Determinação de Trihalometanos	p. 37

4	Materiais e Métodos	p. 39
4.1	Metodologia	p. 39
4.2	Análises Físico-Químicas	p. 40
4.2.1	Cor	p. 40
4.3	Diagrama de Coagulação	p. 42
4.4	Ensaio de Demanda dos Oxidantes	p. 43
4.4.1	Demanda de Permanganato de Potássio	p. 43
4.4.2	Demanda de Cloro Livre	p. 46
4.5	Trihalometanos	p. 47
4.5.1	Escolha da coluna capilar	p. 47
4.5.2	Análises de Trihalometanos	p. 48
4.5.3	Trihalometanos Totais	p. 52
4.5.4	Potencial de Formação de Trihalometanos	p. 52
5	Resultados e Discussão	p. 53
5.1	Caracterização Físico-Química da Água Bruta	p. 53
5.2	Estudo do Diagrama de Coagulação	p. 53
5.3	Pré-Oxidação	p. 56
5.3.1	Estudo da Demanda de Permanganato de Potássio	p. 56
5.3.2	Estudo da Demanda de Cloro Ativo	p. 60
5.4	Trihalometanos	p. 62
5.4.1	Escolha da Coluna Capilar	p. 67
5.4.2	Análises de Trihalometanos Totais	p. 71
5.4.3	Potencial de Formação de Trihalometanos	p. 77
6	Conclusões e Recomendações	p. 83
6.1	Conclusões	p. 83

6.2	Recomendações para Trabalhos Futuros	p. 85
	Referências Bibliográficas	p. 86
	Apêndice A – Cromatogramas Utilizados na Curva de Calibração	p. 89
	Apêndice B – Cromatogramas de Trialometanos para as águas Brutas dos Rios de Estudo	p. 91
	Apêndice C – Cromatogramas das Análises de Trialometanos Totais	p. 93
	Apêndice D – Cromatogramas das Análises de Potencial de Formação de Trialometanos	p. 95

Lista de Figuras

- 3.1 Fracionamento do material orgânico e das substâncias húmicas p. 25
- 3.2 Duas estruturas diferentes de ácidos húmicos aquáticos. A estrutura (a) foi proposta por Gamble e Schnitzer e a estrutura (b) foi proposta por Steinberg e Muenster. p. 27
- 3.3 A estrutura de um ácido húmico apresentada por Schulten. p. 28
- 3.4 Reação da Matéria Orgânica e cloro livre. Fonte: Van Bremem. p. 35
- 3.5 Estruturas possíveis de trialometanos. p. 36
- 4.1 Fluxograma geral das etapas realizadas no estudo, considerando as condições operacionais dos ensaios p. 41
- 4.2 Curva de calibração externa de cor realizada no espectrofotômetro HACH (Modelo DR-2000) no comprimento de onda 465 nm p. 42
- 4.3 Etapas do estudo de demanda de pré-oxidantes p. 44
- 4.4 Curva de calibração do permanganato de potássio feita em um espectrofotômetro DR-2000 em um comprimento de onda 525 nm p. 45
- 4.5 Curva de calibração do cloro feita em um espectrofotômetro DR-2000 da HACH p. 46
- 4.6 Etapas realizadas para a determinação de trialometanos em tratamento de água convencional p. 49
- 4.7 Curva de calibração do **Clorofórmio** em que a equação da reta é $y = 6566,86 + 267319,67.x$ e o R^2 é igual a 0,978814. p. 50
- 4.8 Curva de calibração do **Diclorobromometano** em que a equação da reta é $y = -156811,23 + 832537,13.x$ e o R^2 é igual a 0,979804. p. 50
- 4.9 Curva de calibração do **Diclorobromometano** em que a equação da reta é $y = -29602,70 + 481385,21.x$ e o R^2 é igual a 0,990943. p. 51

4.10	Curva de calibração do Diclorobromometano em que a equação da reta é $y = 11480,23 + 148926,62.x$ e o R^2 é igual a 0,989425.	p. 51
5.1	Diagrama de cor aparente do rio Santa Maria da Vitória. Os parâmetros dos ensaios foram: Mistura Rápida: $G = 700 \text{ s}^{-1}$ e $T = 20 \text{ s}$; Flocculação: $G = 15 \text{ s}^{-1}$ e $T = 25 \text{ min}$; Sedimentação: $V_s = 1,0 \text{ cm min}^{-1}$	p. 54
5.2	Diagrama de cor aparente do rio Preto. Os parâmetros dos ensaios foram: Mistura Rápida: $G = 700 \text{ s}^{-1}$ e $T = 20 \text{ s}$; Flocculação: $G = 15 \text{ s}^{-1}$ e $T = 25 \text{ min}$; Sedimentação: $V_s = 1,0 \text{ cm min}^{-1}$	p. 55
5.3	Residual de permanganato de potássio em diferentes tempos de contato do rio Santa Maria da Vitória a diferentes concentrações iniciais do oxidante.	p. 57
5.4	Varição da cor real devido a diferentes dosagens de permanganato de potássio em relação ao tempo de contato do rio Santa Maria da Vitória . As curvas representam diferentes concentrações iniciais do oxidante.	p. 57
5.5	Relação entre o residual de permanganato de potássio e o tempo de contato para diferentes concentrações iniciais de permanganato de potássio na água bruta do rio Preto	p. 59
5.6	Varição da cor devido a diferentes dosagens iniciais de permanganato de potássio em relação ao tempo de contato na água bruta do rio Preto	p. 59
5.7	Varição da cor devido a diferentes dosagens de cloro ativo em relação ao tempo de contato Santa Maria da Vitória	p. 61
5.8	Varição da cor devido a diferentes dosagens de cloro ativo em relação ao tempo de contato nas amostras do rio Santa Maria da Vitória	p. 61
5.9	Cromatograma da mistura de padrões diluído em água milli-Q fervida para a determinação dos picos dos trihalometanos.	p. 63
5.10	Comparação da cor real da água bruta do rio Preto e das amostras de água tratada.	p. 65
5.11	Comparação da absorvância de comprimento de onda igual a 254 nm da água bruta do rio Preto e das amostras de água tratada.	p. 65
5.12	Comparação da cor real da água bruta do rio Santa Maria da Vitória e das amostras de água tratada.	p. 66

- 5.13 Comparação da absorbância 254 nm da água bruta do rio Santa Maria da Vitória e das amostras de água tratada. p. 66
- 5.14 Sobreposição dos cromatogramas da água milli-Q e do padrão de misturas de trialometanos com coluna capilar Elite-5 (30m x 0,45mm ID x 1,0 μ mDf), e o fluxo do gás de arraste é igual a **15 mL min⁻¹**. Onde, 1 é o pico do clorofórmio, 2 é o pico referente ao diclorobromometano, o pico 3 é o dibromometano e o pico 4 é o pico do bromofórmio. p. 67
- 5.15 Sobreposição dos cromatogramas da água milli-Q e do padrão de misturas de trialometanos com coluna capilar Elite-5 (30m x 0,32mm ID x 1,0 μ mDf), e o fluxo do gás de arraste é igual a **15 mL min⁻¹**. Onde, 1 é o pico do clorofórmio, 3 é o pico referente ao diclorobromometano, o pico 4 é o dibromometano e o pico 5 é o pico do bromofórmio. p. 68
- 5.16 Sobreposição dos cromatogramas da água milli-Q e do padrão de misturas de trialometanos com coluna capilar Elite-5 (30m x 0,32mm ID x 1,0 μ mDf) e o fluxo do gás de arraste é igual a **10 mL min⁻¹**. Onde, 1 é o pico do clorofórmio, 3 é o pico referente ao diclorobromometano, o pico 4 é o dibromometano e o pico 5 é o pico do bromofórmio. p. 69
- 5.17 Sobreposição dos cromatogramas da água milli-Q e do padrão de misturas de trialometanos com coluna capilar Elite-5 (30m x 0,32mm ID x 1,0 μ mDf) e o fluxo do gás de arraste é igual a **7 mL min⁻¹**. Onde, 1 é o pico do clorofórmio, 2 é o pico referente ao diclorobromometano, o pico 3 é o dibromometano e o pico 4 é o bromofórmio. p. 69
- 5.18 Comparação entre as concentrações de TAMs nas amostras de trialometanos totais obtidas nas diferentes rotas do tratamento da água bruta do Rio Preto. p. 72
- 5.19 Comparação entre as concentrações de TAMs nas amostras de trialometanos totais obtidas nas diferentes rotas do tratamento da água bruta do Rio Santa Maria da Vitória. p. 73
- 5.20 Comparação da formação de trialometanos totais com as diferentes rotas analíticas no tratamento de água nas amostras dos rios Preto e Santa Maria da Vitória. p. 73
- 5.21 Comparação da formação de trialometanos totais nas águas de estudo após tratamento completo, com e sem pré-oxidação utilizando o permanganato de potássio. p. 74

5.22	Comparação da formação de trialometanos totais nas águas de estudo após tratamento completo, com e sem pré-oxidação utilizando o hipoclorito de cálcio.	p. 75
5.23	Comparação entre as concentrações de TTAMs obtidas quando a etapa de pré-oxidação não foi realizada nas águas de estudo.	p. 75
5.24	Comparação entre as concentrações de TTAMs obtidas ao utilizar o permanganato de potássio na etapa de pré-oxidação nas águas de estudo.	p. 76
5.25	Comparação entre as concentrações de TTAMs obtidas ao utilizar o hipoclorito de cálcio na etapa de pré-oxidação nas águas de estudo.	p. 76
5.26	Comparação entre as concentrações de TAMs nas amostras de potencial de formação de trialometanos obtidas nas diferentes rotas do tratamento da água bruta do Rio Preto.	p. 78
5.27	Comparação entre as concentrações de TAMs nas amostras de potencial de formação de trialometanos obtidas nas diferentes rotas do tratamento da água bruta do Rio Santa Maria da Vitória.	p. 78
5.28	Comparação do potencial de formação de trialometanos nas águas de estudo após tratamento convencional, com e sem pré-oxidação utilizando o permanganato de potássio.	p. 79
5.29	Comparação do potencial de formação de trialometanos nas águas de estudo após tratamento completo, com e sem pré-oxidação utilizando o hipoclorito de cálcio.	p. 80
5.30	Comparação do potencial de formação de trialometanos com as diferentes rotas analíticas no tratamento de água nas amostras dos rios Preto e Santa Maria da Vitória.	p. 80
5.31	Comparação entre as concentrações de potencial de formação de trialometanos obtidas quando a etapa de pré-oxidação não foi realizada nas águas de estudo.	p. 81
5.32	Comparação entre as concentrações de potencial de formação de trialometanos obtidas ao utilizar o permanganato de potássio na etapa de pré-oxidação nas águas de estudo.	p. 82

5.33	Comparação entre as concentrações de potencial de formação de trialometanos obtidas ao utilizar o hipoclorito de cálcio na etapa de pré-oxidação nas águas de estudo.	p. 82
A.1	Cromatograma da mistura de padrões de concentração igual a $1,0 \mu g L^{-1}$ utilizado para a construção da curva de calibração dos trialometanos.	p. 89
A.2	Cromatograma da mistura de padrões de concentração igual a $2,0 \mu g L^{-1}$ utilizado para a construção da curva de calibração dos trialometanos.	p. 90
B.1	Cromatograma da análise de trialometanos totais realizada na água bruta do rio Preto, no momento da coleta.	p. 91
B.2	Cromatograma da análise de trialometanos totais realizada na água bruta do rio Santa Maria da Vitória, no momento da coleta.	p. 92
C.1	Segundo cromatograma da análise de trialometanos totais na água do rio Preto em que foi realizado o tratamento completo com a etapa de pré-oxidação utilizando o Cl_2	p. 93
C.2	Cromatograma da análise de trialometanos totais na água do rio Preto. A amostra foi retirada logo após a etapa de pré-oxidação utilizando o Cl_2	p. 94
D.1	Cromatograma da análise de potencial de formação de trialometanos totais na água do rio Preto em que foi realizado o tratamento completo com a etapa de pré-oxidação utilizando o Cl_2	p. 95
D.2	Segundo cromatograma da análise de potencial de formação de trialometanos totais na água do rio Santa Maria da Vitória. A amostra foi retirada logo após a etapa de pré-oxidação utilizando o Cl_2	p. 96

Lista de Tabelas

- 4.1 Parâmetros e reagentes utilizados para construção do diagrama de coagulação p. 42
- 4.2 Parâmetros utilizados para as análises de determinação de trialometanos . . . p. 47
- 4.3 Concentrações dos analitos fornecidas pela Supelco p. 49
- 5.1 Características físico-química da água bruta dos rios estudados p. 53
- 5.2 Estudo da variação da cor real na pré-oxidação da água bruta do **rio Santa Maria da Vitória**, utilizando diferentes dosagens de permanganato de potássio em relação ao tempo de contato p. 56
- 5.3 Variação da cor real na pré-oxidação da água bruta do **rio Preto** utilizando diferentes dosagens de permanganato de potássio em relação ao tempo de contato p. 58
- 5.4 Estudo da variação do residual de cloro na pré-oxidação da água bruta do **rio Santa Maria da Vitória**, utilizando diferentes dosagens de cloro livre em relação ao tempo de contato p. 60
- 5.5 Resultados obtidos após o tratamento completo (coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção das amostras de água do rio preto e do rio Santa Maria da Vitória com e sem pré-oxidação, na temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. **NR = Não Realizado**. p. 63
- 5.6 Valores de tempo de retenção obtidos utilizando colunas capilares com diâmetro interno diferentes e variando-se o fluxo do gás de arraste (nitrogênio). . p. 68
- 5.7 Valores da concentração dos analitos detectados pelo CG, após a realização da curva de calibração. p. 70
- 5.8 Resultados obtidos de trialometanos totais das amostras da água do rio preto e do rio Santa Maria da Vitória. **ND = Não Detectado**. p. 71
- 5.9 Resultados obtidos do potencial de formação de trialometanos das amostras da água do rio preto e do rio Santa Maria da Vitória. **ND = Não Detectado**. . p. 77

Lista de abreviaturas e siglas

CG	Cromatógrafo a gás
DCE	Detector de Captura de Elétrons
DBCM	Dibromoclorometano
DCBM	Diclorobromometano
DPD	N,N - Dietil - 1,4 - Sulfato de Fenilenedramino
ETA's	Estações de Tratamento de Água
HS	Headspace
MEFS	Microextração de Fase Sólida
MON	Matéria Orgânica Natural
MOND	Matéria Orgânica Natural Dissolvida
RP	Rio Preto
SHs	Substâncias Húmicas
SMV	Rio Santa Maria da Vitória
TBM	Bromofórmio
TCM	Clorofórmio
THMs	Trihalometanos
TTHM	Trihalometanos Totais
Cl_2	Cloro ativo
$Ca(OCl)_2$	Cloro ativo
$KMnO_4$	Permanganato de potássio

Lista de símbolos

G Gradiente de velocidade

V_s Velocidade de sedimentação

1 *Introdução*

O ser humano necessita de água de qualidade e em quantidade suficiente para atender suas necessidades físicas, sociais e econômicas (1) e (2). Para o consumo humano, todos os componentes da água, desde sólidos suspensos até os microrganismos que vivem no meio aquático, devem estar no valor máximo permitido pela legislação brasileira de padrão de potabilidade, Portaria 518/2004. O cloro ativo é muito utilizado na etapa de desinfecção em estações de tratamento de água com o objetivo de destruir ou inativar microrganismos responsáveis por doenças como a cólera, febre tifóide, diarreia entre outras. A escolha do cloro como oxidante é devido ao baixo custo, fácil manuseio e possui alta eficiência à temperatura ambiente e em tempo relativamente curto. A determinação de sua concentração na água é fácil, e é capaz de fornecer quantidade remanescente nos sistemas de abastecimento, o que protege a água de posteriores contaminações. No entanto, o cloro pode reagir com a matéria orgânica da água bruta, gerando subprodutos de reação chamados de compostos orgânicos halogenados, como por exemplo, os trialometanos (TAMs), que são comprovadamente cancerígenos.

Os principais subprodutos de formação que podem ser gerados são (3):

- **Trialometanos (TAMs):** clorofórmio, bromodiclorometano, clorodibromometano, bromofórmio;
- **Ácidos Haloacéticos (AHAs):** ácido monocloraacético, ácido dicloroacético, ácido tricloroacético, ácido monobromoacético, ácido dibromocloroacético, ácido tribromoacético, ácido bromocloroacético, ácido dibromocloroacético;
- **Haloacetoneitrilas (HANs):** dicloroacetoneitrila, tricloroacetoneitrila, dibromoacetoneitrila, tribromoacetoneitrila, bromocloroacetoneitrila;
- **Haletos Cianogênicos (HCs):** cloreto cianogênico, brometo, cianogênico.
- **Halopicrinas (HPs):** cloropicrina, bromopicrina;

- **Haloacetonas (HKs):** 1,1 - dicloropropanona, 1,1,1 - tricloropropanona, 1,1 - dicloro - 2 - butanona, 3,3 - dicloro - 2 - butanona, 1,1,1 - tricloro - 2 - butanona;
- **Haloaldeídos (HADs):** dicloroacetaldeído. tricloroacetaldeído;
- **Halofenóis (HFes):** 2 - clorofenol, 2,4 - diclorofenol, 2,4,6 - triclorofenol.

Por esta razão, outros oxidantes tem sido avaliados com o objetivo de diminuir ou eliminar os subprodutos de formação que aparecem através da reação entre o cloro com as substâncias húmicas. Dentre os compostos estudados encontram-se o permanganato de potássio, o peróxido de hidrogênio, o ozônio e o dióxido de cloro.

Nas Estações de Tratamento de Água, a dificuldade de monitoramento dos trialometanos é em função do grau de dificuldade da metodologia analítica, o custo elevado das análises e a necessidade de técnicos preparados para realização dessas análises. A Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde determina que o valor máximo permitido de TAMs em água potável, é de $100\mu\text{g L}^{-1}$. Todas as técnicas de identificação de trialometanos em águas de abastecimento utilizam a cromatografia a gás para identificação de trialometanos, variando-se as técnicas de extração desses compostos e o tipo de detector, o qual, o mais utilizado é o DCE (detector de captura de elétrons). Paschoalato(3) utilizou a técnica líquido-líquido para extrair os trialometanos das amostras e em seguida, os analitos foram injetados no cromatógrafo a gás (CG). Os valores de trialometanos obtidos foram da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$, esse valor encontra-se na faixa limitada pela Portaria 518/2004. A microextração de fase sólida (MEFS) é uma técnica mais recente de extração de trialometanos, e tem fornecido bons resultados (4). É uma técnica de extração sem solventes e de transferência direta dos analitos ao cromatógrafo gasoso. Os estudos feitos para detecção de trialometanos utilizando essa técnica foi da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ (4), (5), (6), porém, há relatos de limite de detecção da ordem de 15 ppt (parte por trilhão) (5). No trabalho de Budziak e Carasek(7), a técnica de extração utilizada foi purge and trap. A faixa de concentração de TAMs analisada foi de 0,1 a $8,0\mu\text{g L}^{-1}$.

A técnica utilizada para determinação de trialometanos nesse trabalho foi HS-trap / CG (Headspace-trap / Cromatógrafo a gás) com detector de captura de elétrons (DCE).

2 *Objetivos*

2.1 Objetivo Geral

Identificar e Quantificar Trihalometanos em Água de Abastecimento e implementar a técnica de identificação de Trialometanos no Espírito Santo utilizando a técnica Headspace-trap / GC com detector de captura de elétrons.

2.2 Objetivos Específicos

1. Caracterizar a água bruta através de parâmetros físico-químicos;
2. Construir o diagrama de coagulação;
3. Determinar a dosagem e o tempo de contato na etapa de pré-oxidação utilizando os oxidantes: permanganato de potássio e hipoclorito de cálcio;
4. Testar a configuração "Headspace-trap/GC" na identificação e quantificação de TAMs;
5. Verificar o potencial de formação de trialometanos na linha de tratamento utilizando a pré-oxidação e a cloração para desinfecção;

3 *Revisão Bibliográfica*

3.1 Características dos Mananciais de Superfície

Na natureza a água quimicamente pura só é encontrada na forma de vapor. No instante em que as moléculas de água condensam, impurezas passam a acumular na superfície dessas moléculas. Porém, para o consumo, a água quimicamente pura é indesejável, pois os sais minerais dissolvidos nela contribui para o equilíbrio osmótico das células dos seres vivos(8). No entanto, o excesso de impurezas pode causar sérios problemas à saúde humana. Por isso é necessário fazer a caracterização biológica, física e química do manancial, para realizar um tratamento de água eficiente. De acordo com Di Bernardo (9) grande parte das doenças que se alastram pelos países em desenvolvimento é devido à qualidade da água insatisfatória. As doenças mais comuns transmitidas à população através da água são: disenteria, cólera, febre tifóide, hepatite, giardíase e criptosporidíase.

As características biológicas das águas referem-se aos diferentes microrganismos que habitam o meio aquático e que podem possibilitar a transmissão de doenças e na transformação de matéria orgânica do ciclo biogeoquímico. Para um estudo de caracterização do manancial, ensaios microbiológicos são feitos através de exames bacteriológicos e hidrobiológicos. Uma forma de realizar o controle da qualidade da água de consumo é utilizar indicadores biológicos nas amostras retiradas dos mananciais. As bactérias coliformes são utilizadas como indicadores de contaminação por fezes. Os protozoários são resistentes à ação dos desinfetantes, o que pode acarretar ineficiência do tratamento de água, por isso passaram a ser utilizados como indicadores microbiológicos para o controle da qualidade da água; as algas e cianobactérias geram maior consumo de produtos químicos, redução de sedimentabilidade dos flocos e aumento no consumo de cloro na etapa da desinfecção na estação de tratamento de água, o que possibilita a formação de subprodutos tóxicos chamados de trihalometanos. De acordo com Libânio(1) os compostos orgânicos excretados por alguns tipos de algas possuem a mesma importância na formação de trihalometanos que os ácidos húmicos e fúlvicos. Além de serem precursores de trihalometanos, as algas e cianobactérias podem gerar odor e sabor à água, e quando encontram-se

em maiores concentrações também podem conferir toxicidade.

Em relação às características físicas, abaixo são citadas as mais importantes:

- A **temperatura** indica a magnitude da energia cinética do movimento aleatório das moléculas. A temperatura possui relação direta com a velocidade das reações químicas que ocorrem no leito, com a solubilidade das substâncias e com o metabolismo dos organismos presentes na água (1).
- A **cor** é outra importante característica a ser considerada, pois trata-se de minúsculas partículas chamadas de colóides, finamente dispersas, de origem predominantemente orgânica (10), também pode indicar a presença de ferro e manganês ou lançamento de diversos resíduos industriais. A importância da cor como parâmetro de qualidade da água adquiriu maior evidência após confirmação de sua participação na formação de produtos cancerígenos chamados de trihalometanos (THMs) (1). A Portaria 518 determina que a cor aparente da água após o tratamento de água deve ser menor do que 15 uH (11).
- A **turbidez** é a presença de matéria particulada em suspensão na massa líquida. A turbidez tende a ser maior em cursos d'água devido sua constante agitação e menor em lagos e represas em que a velocidade de escoamento é mais baixa o que facilita a sedimentação das partículas (1) (10). O uso do parâmetro turbidez também é usado como indicador da eficiência no tratamento, associando a remoção dessa característica física à cistos, oocistos e protozoários. Por isso, o Padrão de Potabilidade da Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde, estabelece que o limite máximo da turbidez de águas para consumo humano deve ser de 1,0 Unidade de Turbidez (UT), recomendando enfaticamente valores menores que 0,5 UT para 95% das amostras quando o tratamento é feito com filtração rápida (11).
- Os parâmetros **odor e sabor** são difíceis de ser quantificados, pois, são resultados de várias substâncias dissolvidas como: fenóis, clorofenóis, matéria excretadas por algumas espécies de algas e em alguns casos, devido a despejos de indústrias (9). Esses parâmetros são importantes devido à possibilidade de rejeição da água pela população abastecida. O padrão de potabilidade mais recente cita o controle desses parâmetros, porém não os quantifica.
- A **condutividade elétrica** indica a capacidade da água natural de transmitir a corrente elétrica em função da presença de sais dissolvidos. Relaciona-se ao teor de salinidade, parâmetro importante para águas subterrâneas ou próximas ao litoral que podem sofrer intrusão de água salgada. A condutividade elétrica em águas naturais normalmente são

inferior a $100\mu S\ cm^{-1}$, podendo atingir $1000\mu S\ cm^{-1}$ em corpos d'água receptores de elevadas cargas de efluentes domésticos e industriais.

Em relação às características químicas da água, pode-se classificar:

- O potencial de hidrogênio (**pH**) indica a concentração de íons H^+ na água. É determinado a partir da fórmula $pH = -\log_{10}[H^+]$ em uma escala que varia de 0 a 14 e expressa a intensidade de condições ácidas ($pH < 7,0$) e condições básicas ($pH > 7,0$) do meio (1) (10). O pH do meio influencia no grau de solubilidade e na toxicidade de muitas substâncias, além disso o pH é um parâmetro importante na etapa de coagulação nas estações de tratamento de água (8). Águas naturais de superfície apresentam pH próximo à neutralidade, devido a seu efeito tamponante (8). De acordo com Libânio(1) o pH em águas naturais variam de 6,0 a 8,5 o que favorece à vida aquática. A Portaria 518 do Ministério da Saúde recomenda que o pH da água no sistema de distribuição seja matido na faixa de 6,0 a 9,5 (11).
- A **alcalinidade e acidez** é a capacidade de neutralizar ácidos (íons H^+) ou minimizar variações significativas de pH (efeito de tamponamento) (1). A alcalinidade é devida à concentração de carbonatos (CO_3^{2-}), bicarbonatos (HCO_3^{1-}) e hidróxidos (OH^-) (8), as formas de alcalinidade citadas manifesta-se através do pH. Quando a alcalinidade é influenciada pela espécie bicarbonado a água apresentará pH entre 4,4 e 8,3; quando o pH da água for entre 8,3 e 9,4 a influência será das espécies carbonato e bicarbonatos; e quando houver a presença de íons hidróxido e carbonatos na água o pH será maior do que 9,4 (1) (9). Para o tratamento de água, esse parâmetro é importante minimizando a redução brusca de pH devido à dispersão do coagulante.

A acidez, ao contrário da alcalinidade, é a capacidade de neutralizar bases e também de evitar alterações bruscas do pH. A acidez é devido à presença do dióxido de carbono dissolvido na água (CO_2), que fornece o pH entre 4,4 a 8,3. PH menores do que 4,4 só ocorrem na presença de ácidos fortes, o que não é comum em águas naturais (9) (1).
- A definição de **dureza** é a soma de cátions polivalentes presentes na água, principalmente os íons de Cálcio (Ca^{2+}) e Magnésio (Mg^{2+}) e em concentrações menores dos íons de Alumínio (Al^{3+}), Manganês (Mn^{2+}), Ferro (Fe^{2+}) e Estrôncio (Sr^{2+}). De acordo com Libânio(1) a dureza pode ser classificada como dureza carbonato e dureza não-carbonato, em que, a primeira precipita o carbonato com o aumento da temperatura, enquanto que a segunda, corresponde à alcalinidade. O padrão de potabilidade do Brasil determina que a dureza da água deve ser no máximo de $500\ mg\ L^{-1}$ (11).

- O teor de **cloreto** caracterizam os sólidos totais dissolvidos. A presença dos íons cloreto pode indicar a presença de algum tipo de poluição, porém, em mananciais superficiais próximos ao litoral pode haver presença de cloretos sem que haja contaminação humana. O teor máximo permitido de cloreto em águas para abastecimento público é de 250 mg/L.
- O **oxigênio dissolvido (OD)** é importante para toda a forma de vida aquática (8), porém devido à sua baixa solubilidade do oxigênio a quantidade de OD que a água pode conter é pequena, apenas $9,1 \text{ mg L}^{-1}$ à 20°C . A concentração de oxigênio dissolvido é diretamente proporcional à pressão atmosférica e inversamente proporcional à temperatura do meio. Outro fator limitante de OD é a salinidade do meio. Quando dois mananciais nas mesmas condições de temperatura e pressão são comparados, o meio que possuir maior salinidade apresentará menor quantidade de oxigênio dissolvido (1).
- As **Demanda química (DQO) e bioquímica de oxigênio (DBO)** expressam a presença de matéria orgânica, pois indicam a magnitude do consumo de oxigênio pelas bactérias na estabilização da matéria orgânica. A DBO é um indicador do metabolismo dos organismos vivos, ou seja, refere-se à matéria orgânica passível de ser estabilizada bioquimicamente. A DQO é a matéria orgânica estabilizada quimicamente.
- O parâmetro que indica a quantidade de matéria orgânica nas águas naturais é chamado de **carbono orgânico total (COT)**. Esse parâmetro pode ser dividido em frações referentes às parcelas dissolvidas ou particuladas. O COT na forma dissolvida é importante para o desenvolvimento da comunidade algal no ecossistema aquático. Os constituintes orgânicos na água podem ser de origem natural e atividades antrópicas. O COT de origem antrópica resulta do lançamento de águas residuárias sanitárias ou industriais, tratadas ou não, do escoamento superficial urbano ou rural e do escoamento subsuperficial em solos contaminados. No caso do COT natural têm-se as substâncias húmicas, microrganismos e seus metabólitos e hidrocarbonetos aromáticos. De acordo com Bernardo, Bernardo e Centurione(9), apesar dessas substâncias não serem tóxicas aos seres humanos, algumas delas podem agir como precursores de substâncias cancerígenas chamadas de trialometas e outros compostos organo-halogenados, quando cloradas em estações de tratamento de água na etapa de desinfecção (9) (1) (8). A Portaria 518/2004 não estabelece limite de carbono orgânico total devido ao alto custo das análises, porém determina a concentração máxima de alguns subprodutos da desinfecção na água tratada, entre eles os trialometas totais que não podem ultrapassar a concentração de $0,1 \text{ mg/L}$ ou $100 \mu\text{g L}^{-1}$ (11).

3.1.1 Matéria Orgânica

A matéria orgânica encontrada em rios é uma complexa mistura de compostos orgânicos, denominadas de substâncias húmicas e não húmicas. O termo "HUMUS" originado em Roma era comumente utilizado e significava "dentro do solo". Mais tarde o termo foi usado para determinar a matéria orgânica do solo. A principal definição do termo humus, como matéria orgânica decomposta, apareceu em 1762 (12). Portanto, são compostos naturais que surgem da degradação química e biológica, de resíduos de plantas e animais e de atividade microbiana. De acordo com Rosa(13) a identificação das substâncias húmicas é feita a partir da definição da estrutura das substâncias não húmicas, que podem ser: aminoácidos, carboidratos, proteínas e ácidos orgânicos.

As diferenças na constituição das substâncias húmicas podem ser classificadas de acordo com a solubilidade em meio aquoso: o ácido húmico é insolúvel em meio ácido e solúvel em meio alcalino; ácido fúlvico é solúvel em meio alcalino e em meio ácido, e humina, insolúvel em ambos os meios conforme mostra a figura 3.1. Dentre essas frações, o ácido húmico (HA) está presente em maior quantidade (14).

De acordo com Stevenson et al.(15) as substâncias húmicas são encontradas não apenas em rios, mas também em solos, pântanos, turfas, sedimentos aquáticos e marinhos. Nos rios essas substâncias podem alterar as características físicas e químicas do ecossistema. As substâncias húmicas (SHs) possuem propriedades ambiental, bioquímica e terapêuticas extraordinárias. Algumas dessas propriedades estão relacionadas abaixo:

- Possuem um importante papel na atenuação de pH alto e no transporte de espécies solúveis e insolúveis em água (16);
- Reduzem a toxicidade de alguns metais (p.e. Cu^{2+} e Al^{3+}) para organismos aquáticos incluindo peixes (13);
- No tratamento de água podem reagir com o cloro na etapa de pré-oxidação e desinfecção e formar subprodutos altamente tóxicos chamados trihalometanos.

No solo, essas substâncias possuem grande capacidade de retenção de calor, influenciando na germinação de raízes, ajudam na transferência dos nutrientes do solo para as plantas, estimula o desenvolvimento da população da microflora no solo, além de possuírem papel importante no transporte de compostos orgânicos no ambiente (14). As SHs fornecem a coloração escura; o auxílio na retenção da umidade, ajudando na germinação de sementes; a retenção de água no

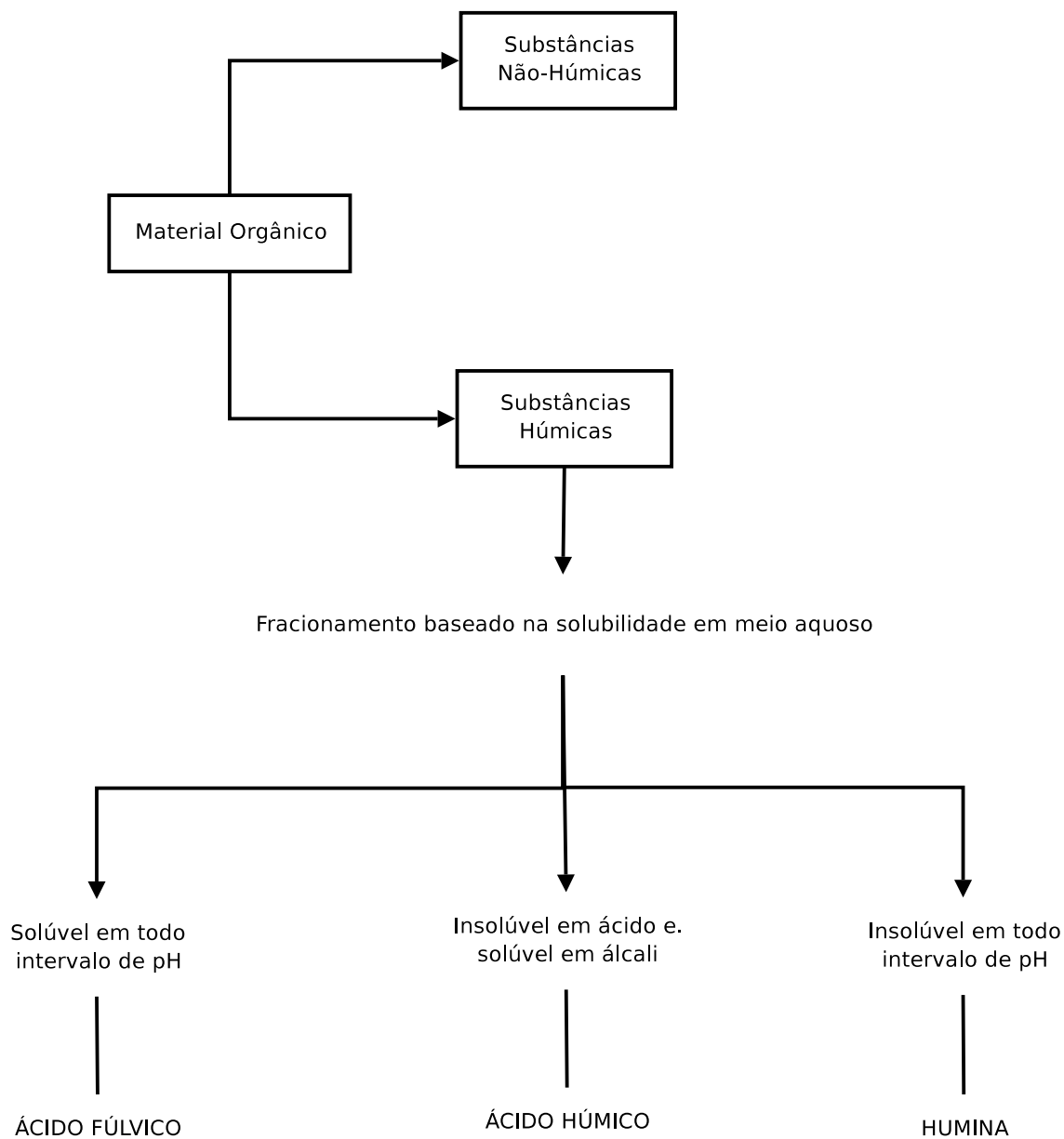


Figura 3.1: Fracionamento do material orgânico e das substâncias húmicas

solo, o que impede a erosão entre muitas outras características (13). Na água, essas substâncias podem ser definidas como compostos coloridos e polieletrólitos (THURMAN, 1985).

Cor

Como já foi dito anteriormente, a matéria orgânica é a principal responsável pela coloração da água, solo, pântanos entre outros meios em que esteja presente. Hautala, Peuravuori e k.Pihlaja(17) pesquisaram a caracterização de ácidos húmicos e fúlvicos através de medições de cor aparente, absorvância, fluorescência e por cromatografia de alta performance por exclusão, em mananciais superficiais na Finlândia. Os autores estudaram as faixas de comprimento de onda mais adequadas, em nm, para a medição da cor aparente em amostras de água naturais contendo substâncias húmicas. As amostras foram analisadas em vários comprimentos de onda (350, 400, 410, 456, 465 e 490 nm) em pH 4,4 e 7,0. Os índices mais satisfatórios foram nos comprimentos de onda de 400 nm (pH 4,4) e 465 nm (pH 7,0) com as amostras fracionadas com resina DAX-8. Medidas com as amostras não fracionadas geraram resultados mais próximos entre as técnicas a 465 nm (pH original) e a 400 e 465 nm (pH 7,0), validando o uso de comprimentos de onda de 465 e 400 nm para a medição de cor em amostras de água (17).

Absorvância 254 nm

Uma maneira de determinar a quantidade de matéria orgânica na água é através da análise espectrofotométrica com comprimento de onda na faixa do UV-Vis 254 nm. Marmo(18) reafirma esse conceito ao dizer que o carbono orgânico total (COT) é um indicativo da concentração de substâncias húmicas nas águas, porém ele não define a natureza das ligações do carbono no meio. A presença de duplas ligações na molécula de ácido húmico propicia a absorção de energia na faixa do ultravioleta - UV a 254 nm. O fator SUVA (specific ultraviolet absorbance) é um parâmetro operacional que indica a natureza da composição da matéria orgânica de origem natural. Este é definido como a absorvância da amostra submetida a uma fonte de comprimento de onda igual a 254 nm dividida pela concentração de carbono orgânico dissolvido (COD). Este fator é um indicador que sinaliza sobre a origem da matéria orgânica, bem como correlaciona a concentração de carbono aromático na molécula de ácido húmico.

3.1.2 Conformação das Substâncias Húmicas

As substâncias húmicas são criadas pela associação de vários componentes presentes no processo de humificação, como os aminoácidos, carboidratos, moléculas aromáticas e alifáticas

com grupos carboxílicos, fenólicos, carbonílicos, hidroxilas alcóolicos e grupos funcionais metoxilicos e através das forças intermoleculares (iônicas, hidrofílicas e hidrofóbicas) (19) (20). A estrutura desses compostos são estudadas exaustivamente pela comunidade científica mundial, porém, a estrutura detalhada desse complexo natural não foi completamente compreendida até hoje (20). Os mecanismos de formação das substâncias húmicas são diferentes e dependem da geografia, clima e das atividades físicas, biológicas e humanas que existem em cada localidade (12) (21). Por isso, há uma incrível diversidade de estruturas desses compostos (14).

Marmo(18) mostra através da figura 3.2, as diferenças estruturais dos ácidos húmicos aquáticos em dois trabalhos de pesquisas diferentes.

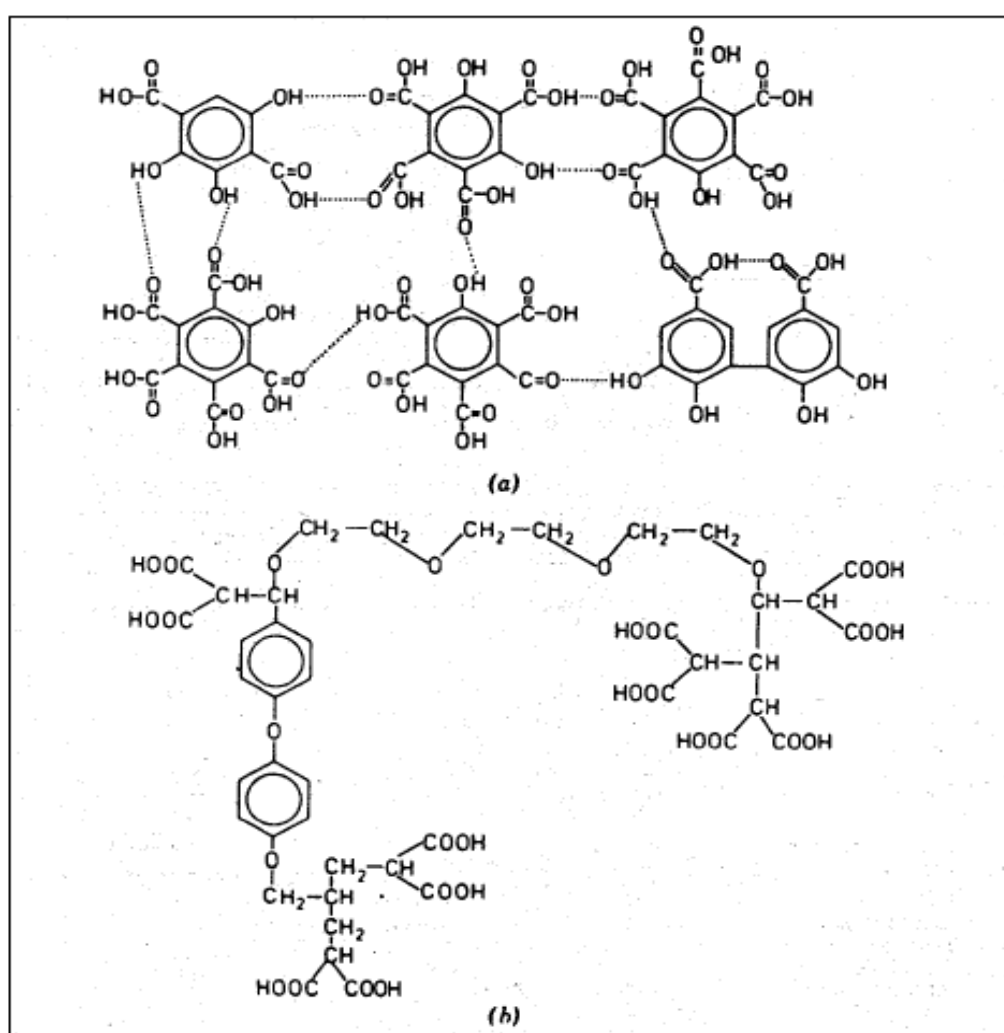


Figura 3.2: Duas estruturas diferentes de ácidos húmicos aquáticos. A estrutura (a) foi proposta por Gamble e Schnitzer e a estrutura (b) foi proposta por Steinberg e Muenster.

De acordo com Rosa(13), a estrutura mais recente estudada de ácidos húmicos é a figura 3.3, porém esta estrutura ainda não é um resultado satisfatório:

As estruturas apresentadas demonstram a dificuldade em prever a formação de subprodutos

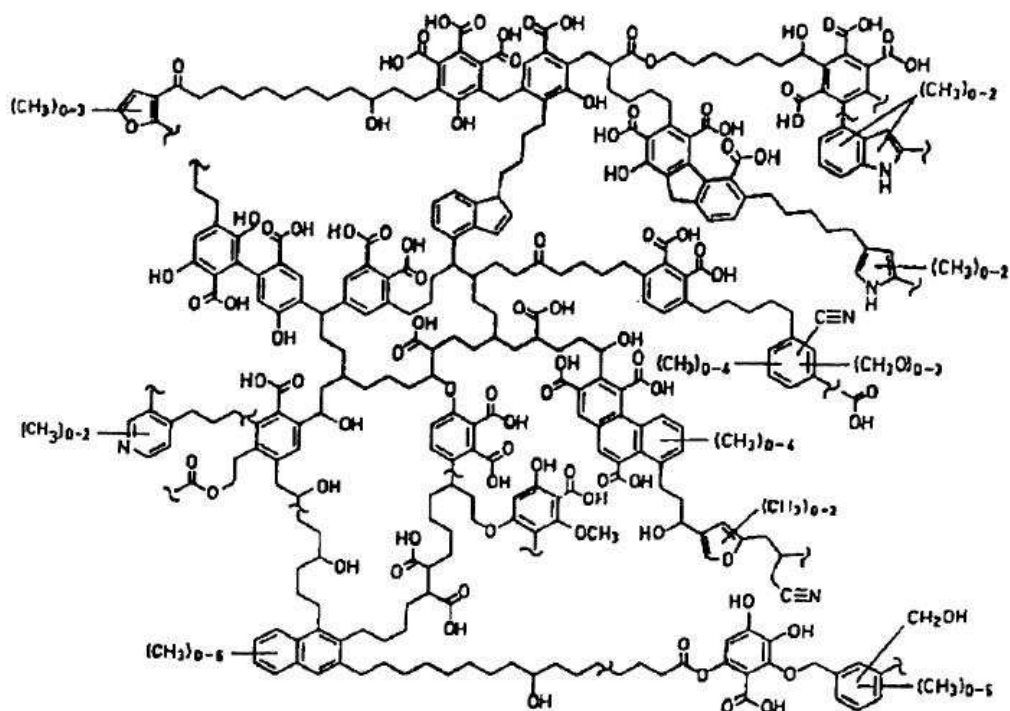


Figura 3.3: A estrutura de um ácido húmico apresentada por Schulten.

nas estações de tratamento de água, pois não é possível determinar a estrutura dos ácidos húmicos encontrados nos ambientes aquáticos sem realizar um estudo detalhado da matriz orgânica do leito utilizado.

3.2 Sistema de Abastecimento de Água

Segundo a OPAS/OMS(22) a água e a saúde das populações são duas coisas inseparáveis. A disponibilidade de água de qualidade é uma condição indispensável para a própria vida e mais que qualquer outro fator, a qualidade da água condiciona a qualidade de vida, sendo assim todas as pessoas, em quaisquer estágios de desenvolvimento e condições sócio-econômicas, têm o direito de ter acesso a um suprimento adequado e seguro de água potável (OPAS/OMS, 2001).

Por isso, o tratamento da água se faz necessário, pois tem como objetivo a adequação da água de abastecimento às exigências do padrão de potabilidade. O objetivo é fornecer uma água à população que esteja livre de microrganismos patogênicos, sólidos suspensos e coloidais, matéria orgânica ou outra substância que possa ser prejudicial à saúde, especialmente humana.

3.2.1 Pré-Oxidação

A oxidação química é utilizada para a remoção de matéria orgânica em estações de tratamento de água (ETA's) e nos tratamentos de águas residuárias industriais. Muitas ETA's utilizam o cloro gasoso ou seus derivados (hipoclorito de sódio ou hipoclorito de cálcio) como oxidante nessa etapa devido seu baixo custo, alto poder oxidante e eficiência na remoção de cor e odor. Essa prática têm sofrido questionamento quando o cloro é utilizado em águas com presença de substâncias húmicas e algas, devido à possibilidade de formação de subprodutos (compostos halogenados) formados durante a cloração (3).

O controle da concentração de trialometanos totais em águas para abastecimento passou a ser exigido pela legislação brasileira, a partir de 2004. Por isso, outros tipos de oxidantes passaram a ser estudados com o objetivo de substituir o cloro na etapa de pré-oxidação.

A remoção da matéria orgânica natural dissolvida (MOND) tem sido definida como uma estratégia para reduzir os riscos da formação de trialometanos após a etapa de desinfecção da água natural (20).

Paschoalato(3) estudou a contribuição de oxidantes alternativos (dióxido de cloro, permanganato de potássio, ozônio, peróxido de hidrogênio e peroxônio) na formação de compostos orgânicos halogenados na etapa de pré-oxidação. As amostras de água foram analisadas a partir de água de poço e ácido húmico extraído de turfa. De acordo com os resultados obtidos, a menor concentração de trialometanos totais formados em um período de 24 horas ocorreu quando o íon hipoclorito foi usado como pré-oxidante, quando os ensaios foram realizados com a etapa de coagulação. Porém, quando a água de estudo foi tratada sem a etapa de coagulação, a menor concentração de trialometanos formada ocorreu quando o peróxido de hidrogênio utilizado na etapa de pré-oxidação.

Cloro

O cloro é um poderoso oxidante e tem fornecido vários benefícios adicionais na etapa de pré-oxidação no tratamento de água como a remoção de cor, ferro e manganês, assim como têm sido efetivo na redução de sabor e odor da água. No Brasil, muitas estações de tratamento de água utilizam o cloro como pré-oxidante. Essa prática pode levar à formação de subprodutos que podem afetar à saúde da população, pois, o cloro reage com os ácidos húmicos contidos na matéria orgânica natural formando subprodutos de formação altamente tóxicos, chamados de trialometanos (TAMs). De acordo com o manual da USEPA (23) existe uma forte relação entre o câncer de bexiga, cólon e reto e a ingestão de água potável contendo trialometanos (TAMs).

Essa ambiguidade em relação ao uso do cloro como oxidante, têm provado uma aparente contradição no meio científico. Enquanto o uso reduzido do desinfetante é encorajado para um limite de formação de subprodutos, a preocupação em torno de doenças mais resistentes da água desencorajam a redução da concentração do cloro (24). Para essa questão, deve-se encontrar uma condição ótima para que haja pequena formação de subprodutos de desinfecção e, ao mesmo tempo seja possível controlar doenças infecciosas de veiculação hídrica.

A formação dos subprodutos é altamente dependente da concentração de matéria orgânica natural, porém, existem muitos outros fatores que podem contribuir para a formação dos subprodutos, como: a composição da MON, o método utilizado para o tratamento de água, temperatura e pH do meio. De acordo com Meyer(25) a reatividade do cloro diminui com o aumento do pH, e sua velocidade de reação aumenta com o aumento da temperatura. As reações do cloro com compostos inorgânicos redutores como sulfito, sulfetos, íon ferroso e nitrito, são geralmente muito rápidas. Alguns compostos orgânicos reagem rapidamente com o cloro, porém, para a maioria dos compostos orgânicos a reação com o cloro é lenta, podendo levar horas até que seja completada.

Em água pura, o cloro na forma gasosa (Cl_2) forma o ácido hipocloroso, na temperatura ambiente conforme a reação abaixo:



A reação desloca-se para a direita, quando o pH do meio encontra-se acima de 4,0; formando residual de Cl_2 . Porém, quando o pH do meio é menor do que 4, a reação desloca somente para a esquerda, formando o ácido hipocloroso.

A ação desinfetante e oxidante do cloro pelo ácido hipocloroso é controlada pelo ácido hipocloroso. É um ácido fraco que se dissocia formando o íon hipoclorito:



A dissociação do ácido hipocloroso é fraca, quando o pH do meio é inferior a 6. Em soluções em pH menor que 2, a espécie predominante é o Cl_2 , para valores próximos à 5, a concentração maior é do $HClO$, Em pH igual a 10, a predomina-se o composto ClO^{1-} .

As águas de abastecimento apresentam valores de pH entre 5 e 10. Nesse intervalo de pH, as espécies que se encontram em maior quantidade no meio são o ácido hipocloroso ($HOCl$) e o íon hipoclorito (ClO^{1-}). Esses compostos são definidos de cloro residual (25).

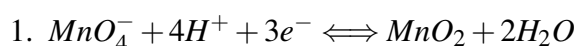
A aplicação do cloro também pode ser feita utilizando o hipoclorito de cálcio ou o hipoclorito de sódio, conforme as reações abaixo:



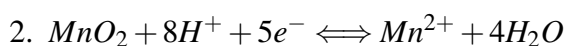
Permanganato de potássio

No manual da EPA(26) diz que o permanganato de potássio é utilizado para o controle de gosto e odor, remoção de cor, controle do crescimento biológico nas estações de tratamento de água, e na remoção de ferro e manganês. Uma segunda utilidade do permanganato de potássio é o controle de formação de trihalometanos (THMs) e outros subprodutos que podem ser formados na etapa de oxidação e na etapa de desinfecção do tratamento de água (24). Apesar do permanganato de potássio ser uma alternativa de oxidante em substituição ao cloro, ele ainda têm sido pouco utilizado.

O permanganato de potássio pode reagir com uma enorme variedade de substâncias orgânicas e inorgânicas na água. O cátion Mn^{7+} é reduzido a dióxido de manganês MnO_2 (Mn^{4+}) em meio ácido e ocorrem as seguintes reações parciais (27):

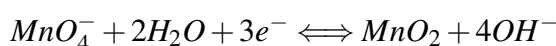


$$E^o = 1.68V$$



$$E^o = 1.51V$$

Para o meio alcalino, as reações parciais de permanganato de potássio são (27):



$$E^o = 0.60V$$

Observa-se que o oxidante possui maior poder de oxidação no meio alcalino, já que o potencial de redução do permanganato de potássio é maior para o meio ácido. De acordo com EPA(26), as condições alcalinas potencializam a capacidade de oxidação da matéria orgânica pelo permanganato de potássio, porém, o maior poder de desinfecção ocorre quando o permanganato de potássio encontra-se em meio ácido. Nos trabalhos de Cleasby, Baumann e Black(28) definiram que a melhor ação biocida do permanganato de potássio acontece em meio ácido. Os resultados são coerentes em relação a trabalhos mais recentes.

O pré-tratamento com Permanganato de Potássio combinado com a cloração (desinfecção) mostra concentrações menores de subprodutos de formação do que ocorre quando a pré-oxidação é feita com cloro. Esses resultados mostram que o permanganato de potássio pode

substituir o cloro na etapa de pré-oxidação e assim, reduzir as concentrações de matéria orgânica natural.

Abaixo estão relacionadas as vantagens e desvantagens no uso do permanganato de potássio na etapa de pré-oxidação.

De acordo com o manual da USEPA (1999) as vantagens são:

- Oxidação do ferro e manganês que fornecem cor e gosto à água;
- Oxidação de compostos que fornecem cor e odor;
- Controle de organismos indesejados
- Controle de formação de subprodutos.

De acordo com o manual da USEPA (1999) as desvantagens são:

- É necessário um longo tempo de contato;
- O residual pode gerar uma coloração rósea na solução;
- O permanganato de potássio é irritante à pele e mucosas
- Pode ser fatal se for ingerida.

No trabalho de Paschoalato(3), foi estudada a influência do cloro na formação de vários compostos orgânicos halogenados, e também, a contribuição na formação desses compostos quando o cloro é substituído pelo permanganato de potássio. As análises foram realizadas em reatores estáticos (jarteste) para simular uma estação de tratamento de água (ETA). O primeiro ensaio foi feito utilizando o permanganato de potássio, que foi adicionado como pré-oxidante, seguido de coagulação, filtração, pós-cloração e, o segundo ensaio experimental, foi realizado com as mesmas condições, porém sem a etapa da coagulação. Neste estudo, foi realizado o monitoramento da formação de subprodutos por um tempo de 24h a uma temperatura de 25°C. Paschoalato(3) concluiu que a coagulação contribuiu para reduzir a formação de subprodutos e que o permanganato de potássio pode ser uma boa opção em substituição ao cloro na etapa da pré-oxidação

3.2.2 Desinfecção

As doenças de origem hídricas como: cólera e febre tifóide passaram a ser mais efetivamente controladas devido a utilização de desinfetante, mais especificamente, o cloro, na etapa de desinfecção no tratamento de água. A utilização do cloro como desinfetante foi aprovado pela American Public Health Association (APHA), em 1986 e passou a ter uso contínuo a partir de 1902, na Bélgica, na forma de cloro combinado ou livre e a cloração baseada no controle bacteriológico(29) (30). No Brasil, a utilização do cloro na etapa de desinfecção foi mais recente, somente a partir de 1926 que passou a ser utilizado. O uso do cloro continua produzindo excelentes resultados no que se diz respeito a matar ou inativar microrganismos patogênicos, com a vantagem que esta ação se dá à temperatura ambiente e em tempo relativamente curto (24). Outras características que fazem do cloro um excelente desinfetante são (31) (25):

1. Capacidade de destruir, em um tempo razoável, os organismos patogênicos a serem eliminados, na quantidade em que se apresentam e nas condições encontradas na água;
2. O desinfetante não deve ser tóxico para o homem e para os animais domésticos e, nas dosagens usuais, não deve causar à água cheiro e gosto que prejudiquem o seu consumo;
3. Seu custo de utilização deve ser razoável, além de apresentar facilidade e segurança no transporte, armazenamento, manuseio e aplicação;
4. A concentração na água tratada deve ser fácil e rapidamente determinável;
5. Deve produzir concentrações residuais resistentes na água, de maneira a constituir uma barreira sanitária contra eventual recontaminação antes do uso.

Porém, outros reagentes químicos ou não químicos na etapa de desinfecção em Estações de Tratamento de água são frequentemente utilizados com a finalidade de exterminar (esterilizar) ou inativar microrganismos que possam gerar problemas de saúde (25) (24). Dentre os processos químicos que são utilizados para desativar esses organismos têm-se os que utilizam reagentes químicos como: dióxido de cloro, ozônio, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio, hipoclorito de sódio e hipoclorito de cálcio. Também podem ser usados processos físicos como a sedimentação, o calor e a radiação ultravioleta. Dentre os reagentes citados, o cloro é o agente mais usado, pois, qualquer um dos seus diversos compostos, destrói ou inativa os organismos causadores de enfermidades, sendo que esta ação ocorre à temperatura ambiente e em tempo relativamente curto (32).

Dentre todos os oxidantes citados acima, o cloro é o reagente que mais satisfaz às exigências para um bom desinfetante. Nenhum outro reagente consegue reunir tantos atributos simultaneamente como cloro.

O cloro é um agente fortemente oxidante, e por esta característica ele pode ser consumido em reações de redução de compostos orgânicos, o que pode diminuir seu poder desinfetante e propiciar a formação de trialometanos.

3.3 Trialometanos

Os subprodutos de formação originados da reação entre as substâncias húmicas e o cloro são chamados de trialometanos, devido à substituição de três átomos de hidrogênio por três átomos de halogênio em uma molécula de metano. Como já foi dito em capítulo anterior, o cloro utilizado nas etapas de pré-oxidação e desinfecção reage com os ácidos fúlvicos e húmicos (precursores) dissolvidos na água e forma compostos halogenados, entre eles os TAMs. A reação geral pode ser observada através da equação abaixo:

Espécies previamente halogenadas + Cloro livre + Matéria orgânica \longrightarrow TAMs + Subprodutos.

De todos os trialometanos possíveis de serem formados, quatro aparecem com concentração mais elevada (29), são eles: clorofórmio ($CHCl_3$), diclorobromometano ($CHBrCl_2$), dibromoclorometano ($CHClBr_2$) e bromofórmio ($CHBr_3$).

Dos trialometanos formados, o clorofórmio é o composto que se apresenta em maior concentração. Mas, existem exceções, pois quando o manancial possui um teor considerável de brometo, ocorre a oxidação do íon pelo hipoclorito formando hipobromito, o qual reage com os precursores formando os trialometanos bromados ISAAC (citado por COMINOT, 2004).

Estudos de CANTOR et al (citado por PASCHOALATO,2005) associaram a mortalidade por câncer com halometanos em água potável e determinaram a correlação com vários tipos de câncer, incluindo o de bexiga e de cérebro.

Em 1979, a USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) adotou o limite máximo de trialometanos totais (TTHM) igual a $100 \mu g L^{-1}$ como medida de segurança à saúde.

Outros países também adotaram um limite máximo de TTHM em águas de abastecimento público: no Canadá, $350 \mu g L^{-1}$; na Holanda, $75 \mu g L^{-1}$; na Alemanha, $25 \mu g L^{-1}$ e, na França, $10 \mu g L^{-1}$ (30)

No Brasil, a Portaria 36 de 1990, do Ministério da Saúde, determinou que o limite máximo de trialometanos permitido para as águas de abastecimento público deveria ser de $100 \mu\text{g L}^{-1}$. O limite máximo permanece o mesmo na legislação atual, Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde.

3.3.1 Formação de Trialometanos

De acordo com Meyer(25), apesar das estruturas dos ácidos húmicos ainda não serem completamente conhecidas, a maioria desses ácidos contém radicais cetona, que podem causar a formação de halofórmios após a reação com o cloro. A reação entre a matéria orgânica e o cloro pode ser observada na figura 3.4. A presença do cloro e bromo na água gera uma competição na substituição do hidrogênio do carbono ativo da matéria orgânica, gerando os compostos halogenados (33).

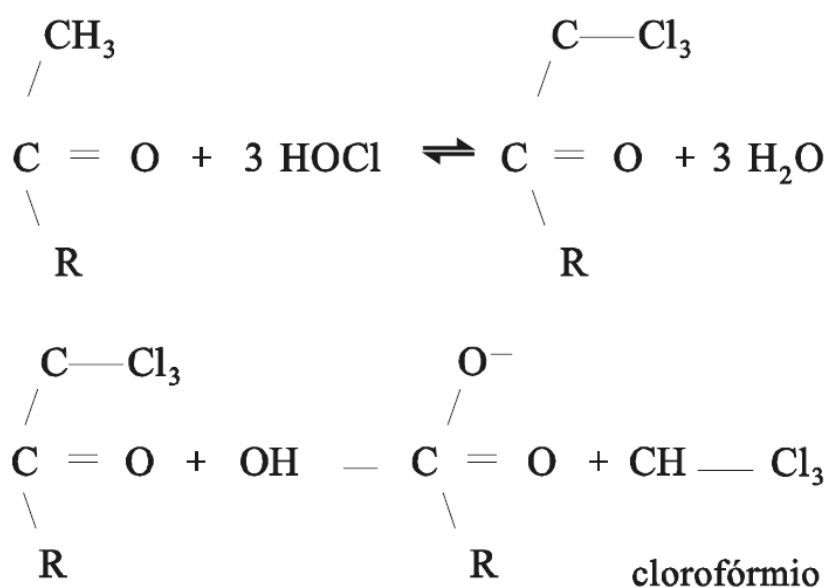


Figura 3.4: Reação da Matéria Orgânica e cloro livre. Fonte: Van Bremem.

Além da formação do clorofórmio, como mostrado na figura, existe a possibilidade de formação de outros compostos que também se encaixam na denominação "trialometanos". A figura 3.5 mostra as possíveis estruturas de serem formadas, sendo que as quatro primeiras são as estruturas mais importantes para o estudo de trialometanos, devido à frequência desses compostos ser maior do que a das outras estruturas formadas.

Os fatores que influenciam a reação de formação de trialometanos, são: o tempo de contato, pH, temperatura, concentração do brometo e iodeto, concentração do cloro, a concentração e as características estruturais dos precursores (25).

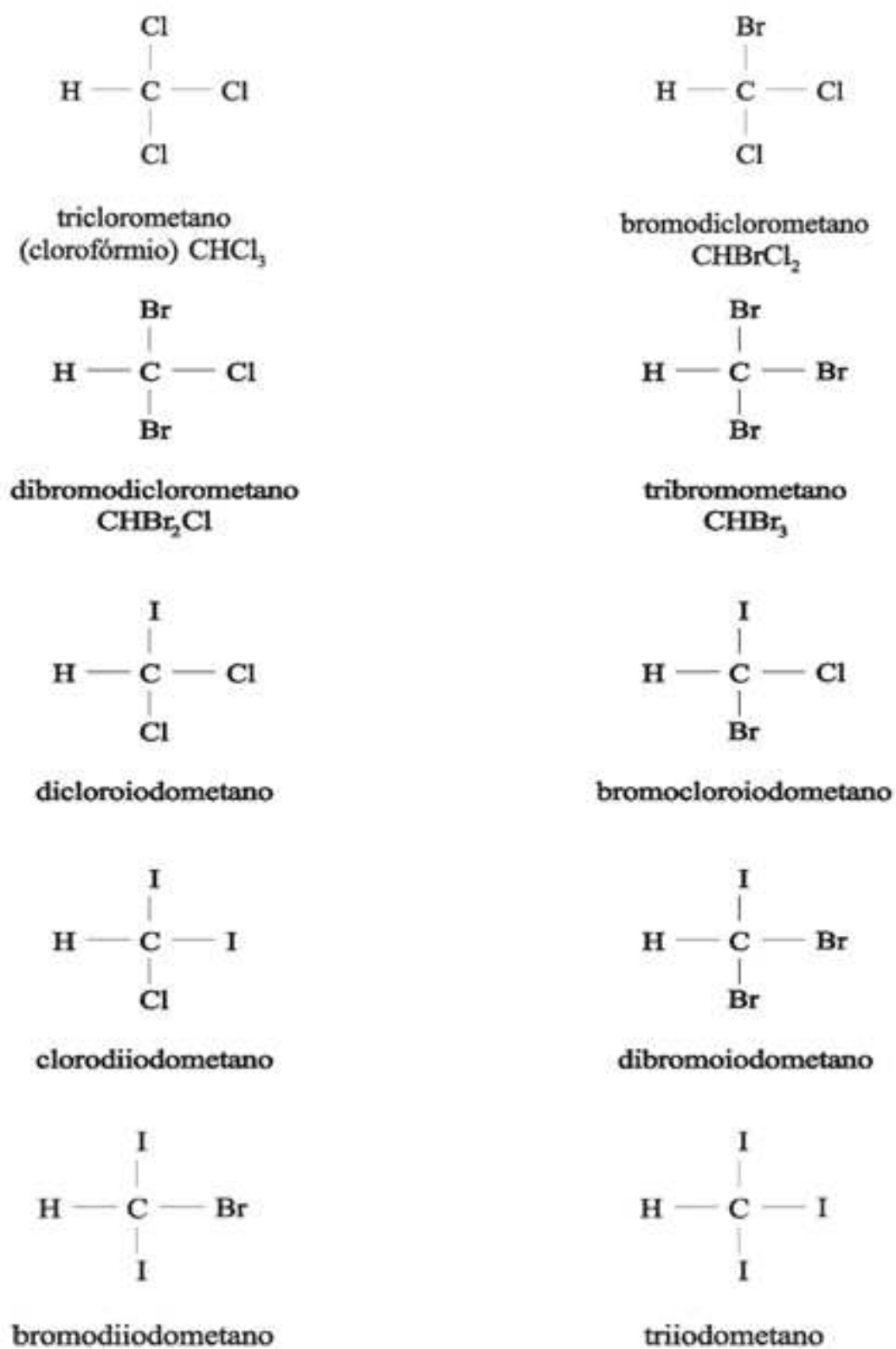


Figura 3.5: Estruturas possíveis de trialometanos.

Em relação ao **tempo de contato**, a reação de formação de trialometanos, nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP), não ocorrem instantaneamente. Quanto maior o tempo de contato entre o cloro e o material precursor maior será a probabilidade de formação de THM.

O aumento da **temperatura e do pH** do meio favorece o aumento da formação de trialometanos. O aumento do pH no meio, aumenta a formação de trialometanos devido à ação catalítica sobre o halofórmio.

Os **brometos e iodetos** presentes na água tratada podem participar da reação de formação de trialometanos, porque, o cloro oxida os íons transformando-os em espécies capazes de participar da reação. O bromo reage primeiro que o cloro com os compostos orgânicos, mesmo que este esteja em excesso no meio.

Outra característica importante para a formação dos trialometanos é a **concentração das substâncias húmicas** no meio, quanto maior, maior será a formação de TAMs. A matriz da matéria orgânica também influencia na formação de TAMs. Quanto maior a **concentração de cloro** no meio, maior será a chance de formar trialometanos. A forma que o cloro se apresenta também interfere, o cloro livre possui maior poder de oxidação.

3.3.2 Metodologias Utilizadas para Determinação de Trialometanos

A lei que estabelece o limite máximo permitido de trialometanos no Brasil, sugere que as análises de determinação de TAMs sejam feitas de acordo com as metodologias descritas no "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" de publicação mais recente até que sejam publicadas normas nacionais (11). Muitos métodos estão disponíveis para medir as concentrações de trialometanos e de solventes orgânicos clorados e alguns desses métodos são específicos para esses compostos.

As metodologias de determinação de trialometanos propostas no APHA(34), são: extração líquido-líquido, detecção por CG/DCE (cromatografia gasosa/detector com captura de elétrons); extração "purge and trap", detecção por CG/EM (cromatografia gasosa/Espectrometria de massa); extração "purge and trap", detecção por CG/DCEL (cromatografia gasosa/detector de condutividade eletrolítica). De acordo com APHA(34) todos esses métodos tem aproximadamente a mesma sensibilidade para trialometanos; e o método a ser escolhido depende da capacidade do equipamento, escolha do operador, e a lista de compostos desejados.

Paschoalato(3) utilizou a técnica de extração líquido-líquido para que os compostos halogenados fossem separados pelo cromatógrafo a gás acoplado com o detector de captura de elétrons

(ECD). Essa técnica baseia-se na extração da amostra através de um solvente, a qual é injetada no equipamento cromatógrafo a gás com detector ECD para separação, o tempo de extração e de análises é de 10 a 30 minutos por amostra. Os valores de trialometanos obtidos foram da ordem de $\mu g L^{-1}$, que encontra-se dentro do valor limite definido pela Portaria 518/2004. Esse estudo foi realizado com água sintética, em que o ácido húmico, extraído de turfa, foi adicionado à água de poço, até que a água atingisse cor aparente igual a 200 uH. Os resultados apresentaram ótima sensibilidade.

Budziak e Carasek(7) utilizaram a técnica purge and trap para a extração de trialometanos. As amostras foram feitas em água naturais de três mananciais. Os resultados obtidos nas águas do manancial que tinham maior contato com a vegetação, apresentou a maior quantidade de formação de trialometanos e a média de trialometanos formados foi de $152,3 \mu g L^{-1}$. Nas amostras provenientes de poços artesianos, a média de trialometanos totais foi de $19,4 \mu g L^{-1}$. O limite de detecção desses ensaios foi de $0,01 - 0,03 \mu g L^{-1}$ para os trialometanos (clorofórmio, diclorobromometano, dibromoclorometano e bromofórmio).

Uma técnica de extração de trialometanos mais recente e que ainda não foi listada no Standard Methods e que tem fornecido bons resultados é a microextração de fase sólida (MEFS)(4). É uma técnica de extração sem solventes e de transferência direta dos analitos ao cromatógrafo gasoso. A redução do tempo de preparo da amostra, elimina os erros da extração líquido-líquido e os erros experimentais provenientes da injeção (5). Para a extração da amostra, é utilizado um sorvente com uma fibra que adsorve o analito. Uma das desvantagens do método é a necessidade da amostra estar livre de sólidos suspensos, o que pode contaminar ou danificar a fibra. Os estudos feitos para detecção de trialometanos utilizando essa técnica foi da ordem de $\mu g L^{-1}$ (4), (5), (6), porém, há relatos de limite de detecção da ordem de 15ppt (parte por trilhão) (5). Nesses trabalhos, as concentrações mais elevada de trialometanos totais foram detectadas quando a pré-cloração foi realizada, obtendo em média $117,52 \mu g L^{-1}$, enquanto que o tratamento sem a pré-oxidação obteve valores médios de $56,67 \mu g L^{-1}$ (5).

O princípio do método headspace-trap (HS-trap) baseia-se na pressurização das amostras dentro dos vials de forma que os compostos de estudo volatilizem. Os gases são levados ao trap para que a umidade seja removida dos analitos através dos gases de arraste. Por esse processo, os analitos são pré-concentrados antes de serem enviados para a separação no cromatógrafo a gás. A principal aplicação do headspace-trap, são as análises de poluentes atmosféricos e a determinação de compostos orgânicos voláteis (35).

Neste projeto foi realizado análises de trialometanos totais e potencial de formação de trialometanos por um cromatógrafo a gás equipado com headspace-trap (CG/HS-Trap).

4 Materiais e Métodos

4.1 Metodologia

Nesse trabalho foi utilizado águas coletadas em dois mananciais diferentes, uma amostra foi retirada do Rio Santa Maria da Vitória, localizado no município da Serra e tratada pela Companhia Espírito Santense de Saneamento (CESAN), a outra água de estudo foi retirada do rio Preto localizado no município de Aracruz. Este rio não é utilizado como manancial de abastecimento público, mas é utilizado como complementação de vazão do rio Maricu em período de estiagem. Ambos mananciais encontram-se na região norte do estado do Espírito Santo e possuem características bem diferentes devido, principalmente, à cor e à absorbância 254 nm, que são medidas indiretas de matéria orgânica. A escolha dos mananciais foi realizada devido a diferença na cor, alcalinidade e turbidez entre eles. O rio Preto possui cor alta, turbidez baixa e alcalinidade alta em relação ao rio Santa Maria da Vitória.

Os ensaios foram realizados em bancada, em teste de jarros, considerando a seqüência: pré-oxidação, coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção. Todas as análises foram aplicadas na água do rio Santa Maria da Vitória e na água do rio Preto. As variações de dosagem dos oxidantes ocorreram devido às diferentes características da água bruta dos dois mananciais.

O trabalho foi dividido em 06 (seis) etapas:

1. Coleta de água, na qual foi estocada reservatório fechado, com ausência de luz, com acondicionamento do ambiente com temperatura máxima de 22°C;
2. Caracterização da água: pH, turbidez, alcalinidade, cor aparente e cor real, absorbância 254nm, condutividade elétrica;
3. Elaboração do diagrama de coagulação das águas de estudo;
4. Estudo da demanda de oxidantes utilizando dois diferentes compostos químicos (perman-ganato de potássio e hipoclorito de cálcio) e determinação da dosagem do oxidante em relação ao tempo de contato para a pré-oxidação;

5. Realização das etapas do tratamento completo: com e sem pré-oxidação, coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção para as duas águas de estudo. Análise de trialometanos ao final do tratamento.
6. Determinação de trialometanos totais e do potencial de formação dos trialometanos.

Para o estudo de formação de trialometanos, as amostras foram preparadas com a etapa de pré-oxidação com permanganato de potássio e com hipoclorito de cálcio na pré-oxidação, e outro grupo de amostras foi preparado sem pré-oxidação. Todas as amostras passaram por tratamento completo finalizando na etapa de desinfecção com cloro obtendo uma concentração final de $6,0 \text{ mg Cl}_2 \text{ L}^{-1}$.

Foi separada uma amostra de cada água para análise de potencial de formação de trialometano. Em cada uma das amostras foi adicionado tampão fosfato e $1,0 \text{ mg Cl}_2 \text{ L}^{-1}$.

Na figura 4.1 está representado o fluxograma com os parâmetros de tratamento utilizado para cada etapa do estudo.

4.2 Análises Físico-Químicas

As análises físico-químicas realizadas para caracterização da água bruta foram as análises de cor aparente, cor real, turbidez, pH, Absorbância 254 nm, alcalinidade e condutividade elétrica.

4.2.1 Cor

Para as análises de cor, foi feita a curva de calibração externa, utilizando como padrão uma mistura de hexacloroplatinato de potássio e cloreto de cobalto, em meio ácido. A curva foi analisada no espectrofotômetro da marca HACH modelo DR-2000. A figura 4.2 mostra a curva de calibração externa de cor realizada em comprimento de onda 465 nm e caminho óptico de 1,0 cm.

Para a determinação de cor aparente, foi feita a leitura da absorbância de amostra de água bruta de acordo com o método 2120-B e C, obtido pelo APHA(34). Para avaliação da cor real utilizou-se uma membrana de fibra de vidro em um sistema de filtração à vácuo.

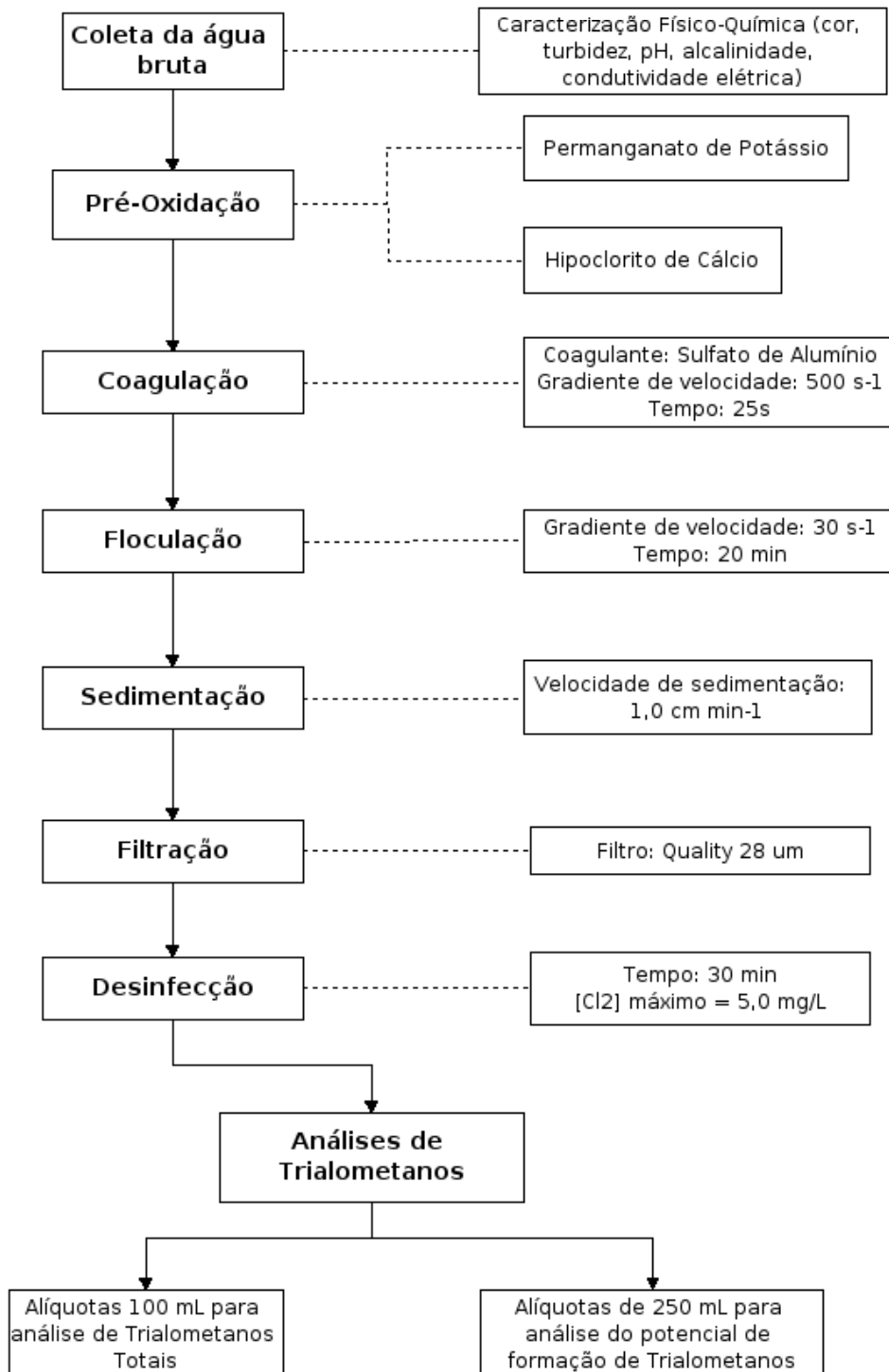


Figura 4.1: Fluxograma geral das etapas realizadas no estudo, considerando as condições operacionais dos ensaios

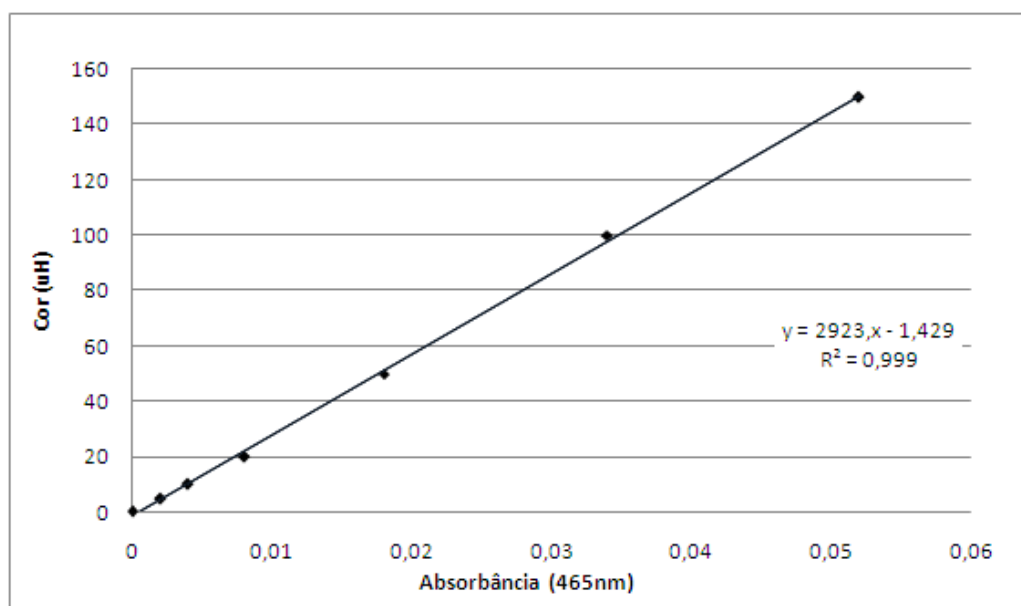


Figura 4.2: Curva de calibração externa de cor realizada no espectrofotômetro HACH (Modelo DR-2000) no comprimento de onda 465 nm

4.3 Diagrama de Coagulação

Para determinar a dosagem de coagulante e alcalinizante para as duas águas de estudo nos ensaios de jarteste, foi realizada a construção do diagrama de coagulação para cada água usada nesse trabalho. O equipamento jarteste utilizado é equipado com 06 reatores estáticos descontínuo, aos quais foram adicionados concentrações de coagulante variando-se de 2 em 2 mg L^{-1} , nas amostras do rio Santa Maria da Vitória, e de 5 em 5 mg L^{-1} , nas amostras do rio Preto, e fixada a concentração de alcalinizante. A construção do diagrama foi feita com as etapas de um tratamento de água, coagulação, floculação, decantação. Os parâmetros adotados para os ensaios estão descritos na tabela 4.1.

O diagrama foi construído com três variáveis: os valores de pH no eixo das abscissas, os valores da concentração do coagulante (mg L^{-1}) no eixo das coordenadas e os valores de cor aparente (uH) foram distribuídos nos pontos da área do gráfico.

Tabela 4.1: Parâmetros e reagentes utilizados para construção do diagrama de coagulação

Parâmetros e Reagentes	Condições
Dosagem do Coagulante	Sulfato de Alumínio 2%
Alcalinizante	Hidróxido de Sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$
Mistura Rápida	$G = 700 \text{ s}^{-1}$ e $T = 20 \text{ s}$
Floculação	$G = 15 \text{ s}^{-1}$ e $T = 25 \text{ min}$
Decantação	$V = 1,0 \text{ cm/min}$

4.4 Ensaio de Demanda dos Oxidantes

As concentrações dos oxidantes utilizadas para as análises de TAMs foram determinadas em ensaio de bancada com regime hidráulico descontínuo utilizando reatores estáticos (jarteste) da marca Nova Ética. O equipamento usado possui 06 (seis) jarros de capacidade igual a 02 (dois) litros e o gradiente de velocidade varia de 10 a $2000s^{-1}$.

Os oxidantes utilizados foram permanganato de potássio ($KMnO_4$), e hipoclorito de cálcio ($Ca(ClO)_2$). A metodologia usada para os ensaios de demanda de oxidantes foi de acordo com as recomendações de Di Bernardo (9):

1. A água foi agitada e colocada em porções simultâneas nos jarros para se obter a homogeneidade da água em cada um dos jarros;
2. Os agitadores mecânicos foram programados para uma velocidade de rotação constante 90 rpm ($100s^{-1}$);
3. A solução de oxidante foi colocada em frascos, de forma a obter a concentração desejada nos jarros. Os oxidantes foram colocados simultaneamente nos jarros.
4. As amostras foram coletadas em tempos de contato diferentes: 10, 20, 30, 60, 90 e 120 minutos, as quais foram filtradas em membrana de vidro SS GF-1 de diâmetro igual a 47 mm, em seguida, realizaram-se análises de residual do oxidante e de cor real no espectrofotômetro.

O fluxograma 4.3 representa as etapas do estudo da pré-oxidação.

A determinação da dosagem do oxidante e o tempo de contato foi definida quando a amostra apresentou cor real numa faixa de 15-30 uH, combinando baixa dosagem do oxidante e no menor tempo de contato necessário para atingir a cor desejada. Esse intervalo encontra-se acima do limite permitido pela legislação brasileira, que determina o valor máximo de 15 uH, porém a escolha dessa faixa foi para determinar a influência das etapas do tratamento de água (pré-oxidação, coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção) na formação de trihalometanos.

4.4.1 Demanda de Permanganato de Potássio

A solução de permanganato de potássio foi preparada diluindo-se 1,0g em 1000 mL de água destilada e deionizada. A concentração real dessa solução foi determinada através de

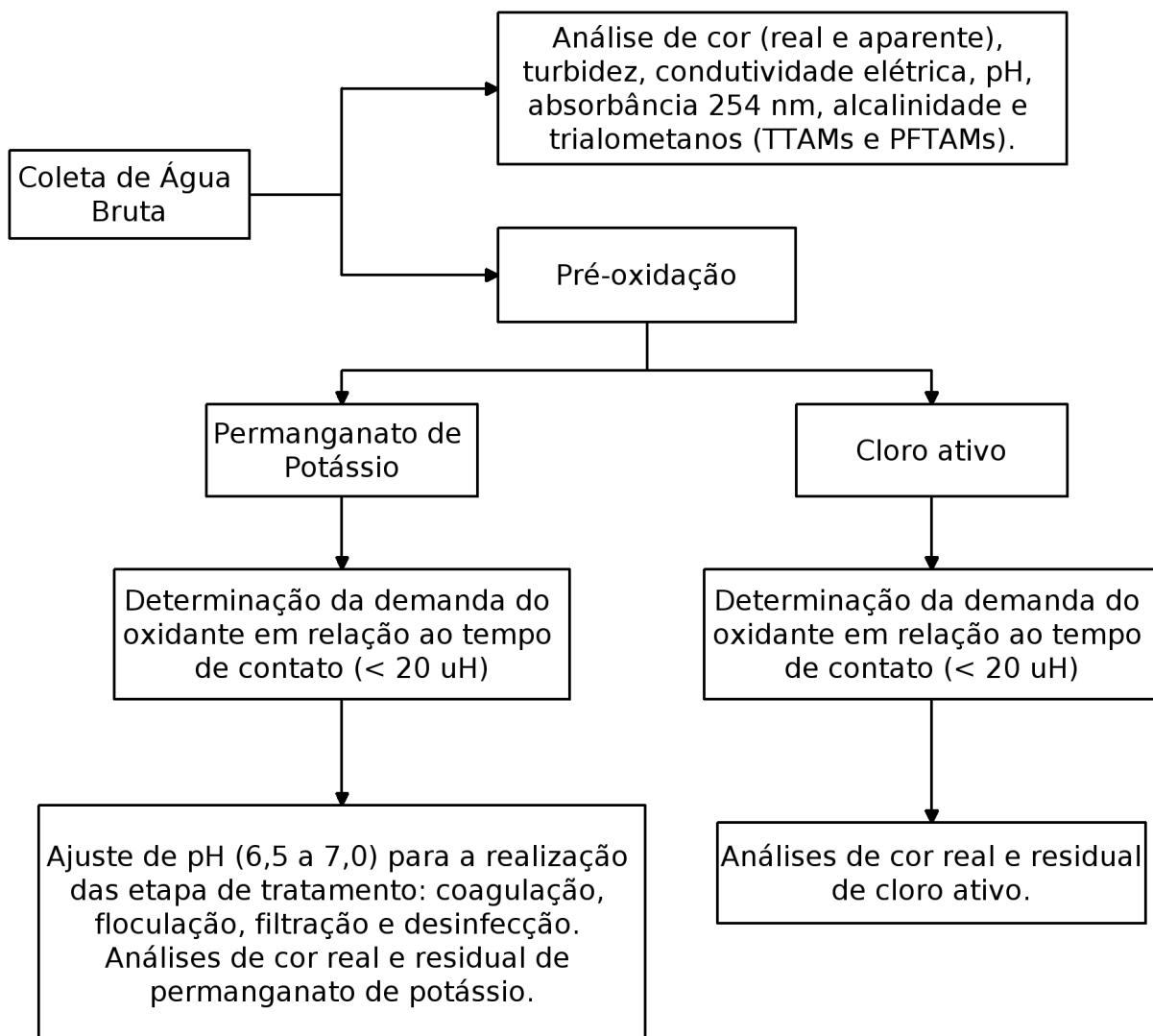


Figura 4.3: Etapas do estudo de demanda de pré-oxidantes

uma padronização utilizando a solução de oxalato de sódio como padrão primário, e ácido sulfúrico 20%. O ensaio de titulação foi realizado em triplicata para minimizar os possíveis erros operacionais. A concentração calculada da solução estoque de Permanganato de Potássio foi de $979,6 \text{ mg L}^{-1}$. A partir de uma diluição da solução estoque, preparou-se uma solução de 10 mg L^{-1} de permanganato de potássio.

A curva de calibração externa foi feita usando um espectrofotômetro em comprimento de onda de 525 nm. Para a preparação da curva analítica de calibração foram realizadas leituras de absorbância para sete concentrações de $KMnO_4$ diferentes que variaram de 0,5 a $3,5 \text{ mg L}^{-1}$ em meio ácido ($\text{pH} < 2,0$). Na figura 4.4 está representada a curva de calibração utilizada para a leitura de residual de permanganato de potássio.

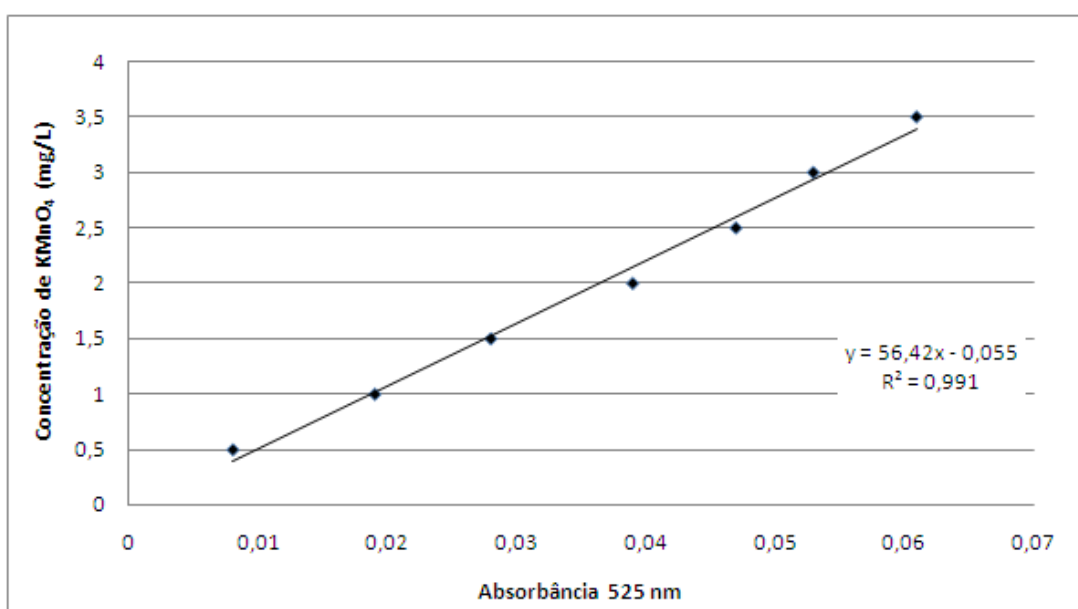


Figura 4.4: Curva de calibração do permanganato de potássio feita em um espectrofotômetro DR-2000 em um comprimento de onda 525 nm

Para o estudo de demanda de permanganato de potássio na etapa de pré-oxidação, foram utilizadas dosagens de concentrações variáveis de $KMnO_4$ em $\text{pH} < 2,0$ acidificado pelo ácido sulfúrico 6N e as alíquotas foram retiradas em tempos de contato de 10, 20, 30, 60, 90 e 120 min. Todas as amostras foram filtradas com membrana de fibra de vidro em um sistema de filtração à vácuo e em seguida foram realizadas as análises de residual de permanganato de potássio e de cor.

4.4.2 Demanda de Cloro Livre

Nas análises de demanda de cloro livre foi utilizada a solução de hipoclorito de cálcio. A determinação de cloro ativo em uma amostra, assim como a preparação da curva de calibração, foram feitas através do método espectrofotométrico com DPD de acordo com o método 4500 do Standard Methods (34).

A solução foi preparada pesando 1,0 g de hipoclorito de cálcio e diluído para 1000 mL de solução. A determinação da concentração de cloro ativo nas soluções de hipoclorito foi realizada pelo método indireto iodométrico. O titulante escolhido foi o tiosulfato de sódio 0,1N, o qual foi padronizado com o padrão primário iodato de potássio, iodeto de potássio e ácido sulfúrico 20%, de acordo com a metodologia do Vogel(36). A concentração foi confirmada em um espectrofotômetro no comprimento de onda de 515 nm com uma solução de tampão fosfato e DPD.

A curva de calibração externa foi utilizada para o cálculo da concentração de cloro residual nos ensaios com hipoclorito de cálcio. O ensaio para a construção da curva foi realizado com DPD, solução tampão de fosfato e oito concentrações de permanganato de potássio diferentes que variaram de 0,0 a 3,5 mg L⁻¹. A figura 4.5 mostra a curva de calibração do cloro feita no espectrofotômetro da HACH modelo DR-2000 em comprimento de onda 515 nm.

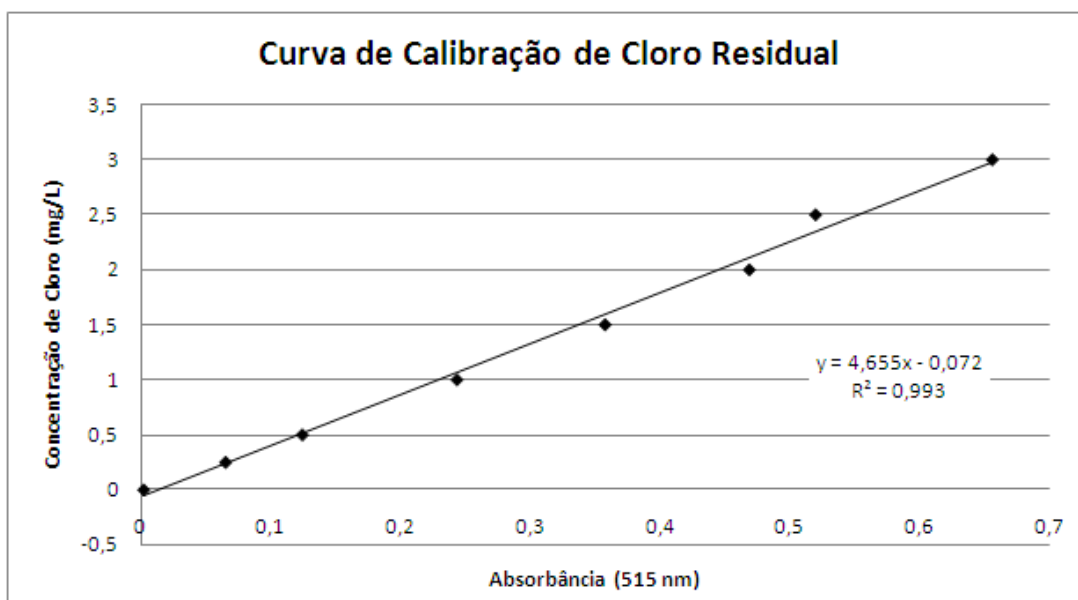


Figura 4.5: Curva de calibração do cloro feita em um espectrofotômetro DR-2000 da HACH

Após determinar a concentração de oxidante para cada água de estudo foram realizados os testes necessários para simular uma estação de tratamento de água com tratamento convencional. As amostras foram retiradas após os ensaios no jarteste e filtradas com papel de filtro

quantitativo da marca quanty 28 μm , foi adicionado hipoclorito de cálcio com o objetivo de obter uma concentração final de $6 \text{ mgCl}_2 \text{ L}^{-1}$. De acordo com o padrão de potabilidade, Portaria 518/2004 do Ministério da saúde, o teor máximo de cloro ativo na estação de tratamento de água deve ser de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ e na rede, o residual não pode ultrapassar $2,0 \text{ mg L}^{-1}$, por isso a escolha de baixas concentrações do cloro na etapa de desinfecção.

4.5 Trialometanos

As análises de determinação de trialometanos foram realizadas em um cromatógrafo a gás da Perkin Elmer modelo Clarus 500 acoplado a um sistema Headspace-trap e o detector utilizado foi DCE (Detector de Captura de Elétrons). Devido à configuração do equipamento não foi necessário realizar derivatização da amostra ou qualquer outro tipo de extração.

Na determinação das condições de análise para uma boa separação dos compostos na coluna capilar, o parâmetro que sofreu variação foi o fluxo do gás de arraste (nitrogênio). Todas as outras variáveis permaneceram constante. Os parâmetros adotados para as análises de trialometanos estão representadas na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Parâmetros utilizados para as análises de determinação de trialometanos

HEADSPACE-TRAP	
Gás de arraste	Nitrogênio; 15 mL min^{-1}
Temperatura do injetor	$120 \text{ }^\circ\text{C}$
Volume da amostra injetada	$20 \mu\text{L}$
Cromatógrafo a Gás	
Fluxo do gás de arraste	Variável
Temperatura do injetor	$280 \text{ }^\circ\text{C}$
Temperatura do forno	$50 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 min; aumento para $120 \text{ }^\circ\text{C}$ a uma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C}$ por minuto
Temperatura do detector	$300 \text{ }^\circ\text{C}$
Tempo de corrida	15 min

4.5.1 Escolha da coluna capilar

A escolha da coluna capilar e das condições ótimas de trabalho, foram observadas pelas análises de corridas das amostras de água milli-Q fervida e de uma mistura de padrões de TAMs

de $4 \mu\text{g mL}^{-1}$ diluído em água milli-Q. As colunas testadas e os parâmetros para cada corrida foram:

1. Coluna capilar Elite-5 (crossband 5% difenil - 95% dimetil polisiloxane) com as dimensões (30m x 0,32mm ID x $1,0 \mu\text{m Df}$). Os parâmetros de análises adotados foram conforme citado na tabela 4.2, o fluxo do gás de arraste foi de 15 mL min^{-1} ;
2. Coluna capilar Elite-5 (crossband 5% difenil - 95% dimetil polisiloxane) com as dimensões (30m x 0,32mm ID x $1,0 \mu\text{m Df}$), porém, a vazão do gás de arraste (nitrogênio) foi modificado para 10 mL min^{-1} os demais parâmetros mantiveram-se iguais aos da tabela 4.2;
3. Coluna capilar Elite-5 (crossband 5% difenil - 95% dimetil polisiloxane) com as dimensões (30m x 0,32mm ID x $1,0 \mu\text{m Df}$), porém, a vazão do gás de arraste (nitrogênio) foi modificado para $7,0 \text{ mL min}^{-1}$ os demais parâmetros mantiveram-se iguais aos da tabela 4.2;
4. Coluna capilar Elite-5 (crossband 5% difenil - 95% dimetil polisiloxane) com as dimensões (30m x 0,45mm ID x $1,0 \mu\text{m Df}$), e os parâmetros de análises adotados foram conforme já citado na tabela 4.2, o fluxo do gás de arraste foi de 15 mL L^{-1} .

4.5.2 Análises de Trialometanos

Foram realizadas duas rotas de tratamento de água para a realização das análises de trialometanos. Na primeira rota, realizou-se o tratamento convencional (coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção), na segunda rota, foram realizadas todas as etapas do tratamento convencional e também a pré-oxidação. Na figura 4.6 está representado o fluxograma das rotas realizadas para o estudo de trialometanos.

Para quantificar as concentrações de TAMs nas amostras, foi construída uma curva de calibração para cada um dos quatro principais compostos de trialometanos. A solução padrão de trialometanos foi preparada a partir de uma mistura de padrões de trialometanos que continha dibromoclorometano (DBCM), clorofórmio (TCM), diclorobromometano (DCBM) e bromofórmio (TBM) da marca Supelco (37). A concentração de cada analito na mistura era de aproximadamente $200 \mu\text{g mL}^{-1}$, conforme demonstrado na tabela 4.3. A solução estoque de padrões foi preparada, adicionando-se 1,0 mL da mistura da Supelco em um balão volumétrico de 50 mL e completado com metanol da marca Vetec de 99,8% de pureza, obtendo-se uma solução com concentração final de $4.000 \mu\text{g L}^{-1}$ para cada um dos analitos.

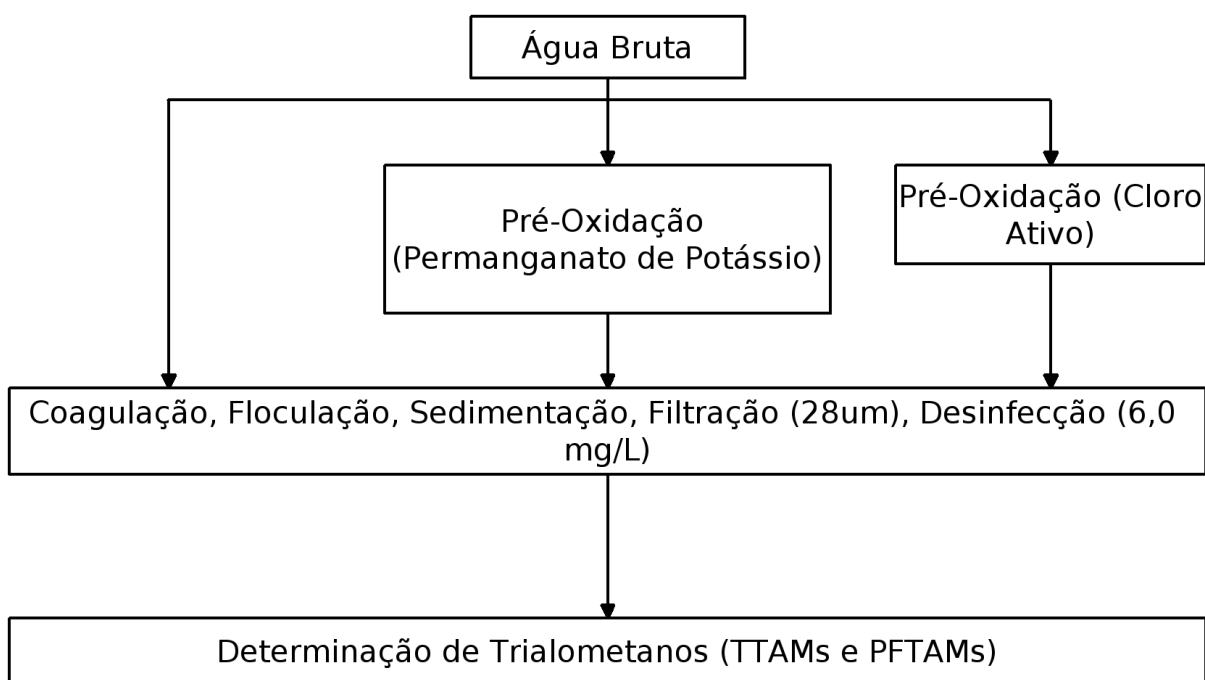


Figura 4.6: Etapas realizadas para a determinação de trialometanos em tratamento de água convencional

Tabela 4.3: Concentrações dos analitos fornecidas pela Supelco

Trialometanos	% Pureza	Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Desvio Padrão (\pm)
Diclorobromometano	98	200,4	16,8
Bromofórmio	99,9	199,6	21,2
Clorofórmio	97,5	200,3	13,1
Dibromoclorometano	99,9	99,9	18,8

A curva de calibração foi construída com quatro pontos, em que as concentrações dos quatro analitos foram de 0,8; 1,0; 2,0 e 4,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$. As curvas de calibração de cada analito podem ser observadas nas figuras 4.7; 4.8; 4.9 e 4.10.

Todos os testes para determinação de trialometanos totais e do potencial de formação de trialometanos foram realizados em duplicata, com o objetivo de testar a repetibilidade dos resultados das análises.

As águas brutas dos rios Preto e Santa Maria da Vitória foram utilizadas como branco nas análises de TTAMs e PFTAMs.

As amostras das águas utilizadas para determinação de TTAMs e PFTAMs, que passaram pelo tratamento descrito no fluxograma 4.3, foram diluídas 10 vezes com água destilada e deionizada fervida, para garantir a leitura completa da área dos picos referentes aos TAMs.

O cálculo de correção da concentração de TTAMs e PFTAMs realizado em todas as amos-

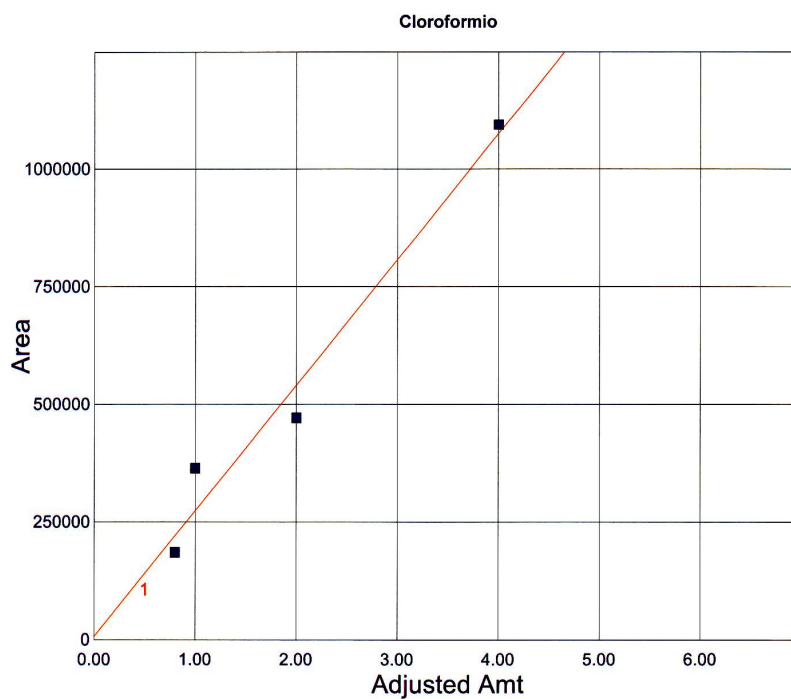


Figura 4.7: Curva de calibração do **Clorofórmio** em que a equação da reta é $y = 6566,86 + 267319,67.x$ e o R^2 é igual a 0,978814.

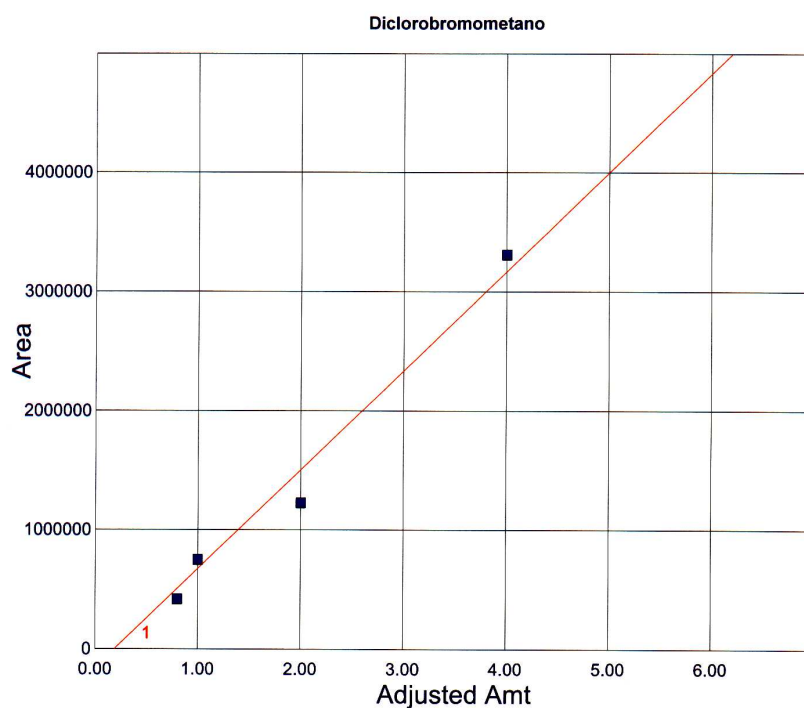


Figura 4.8: Curva de calibração do **Diclorobromometano** em que a equação da reta é $y = -156811,23 + 832537,13.x$ e o R^2 é igual a 0,979804.

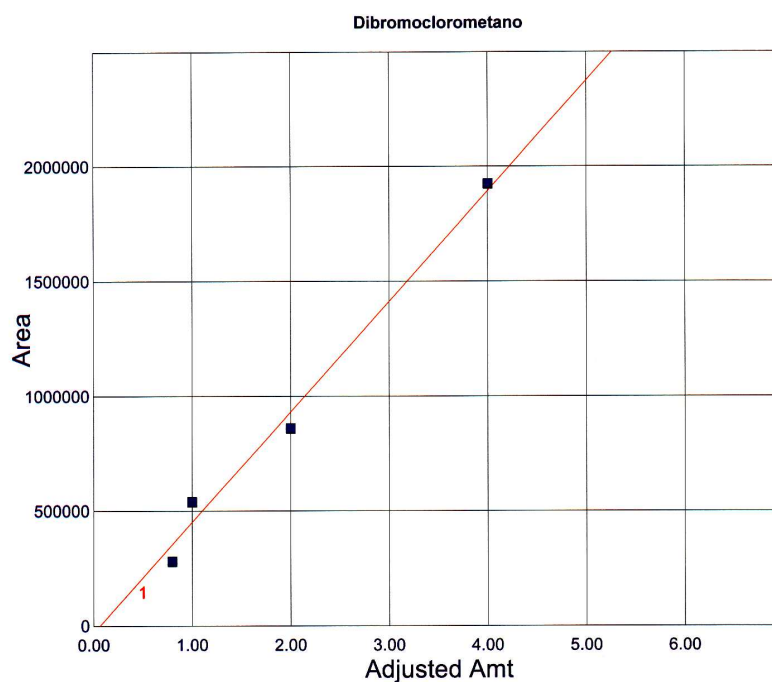


Figura 4.9: Curva de calibração do **Diclorobromometano** em que a equação da reta é $y = -29602,70 + 481385,21.x$ e o R^2 é igual a 0,990943.

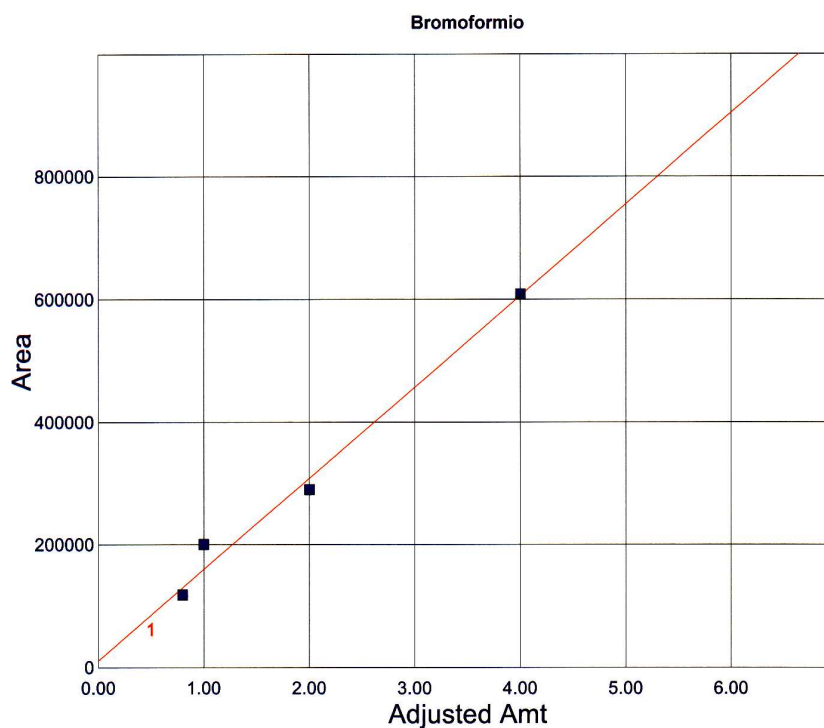


Figura 4.10: Curva de calibração do **Diclorobromometano** em que a equação da reta é $y = 11480,23 + 148926,62.x$ e o R^2 é igual a 0,989425.

tras foi:

$$[TAMS]_C = [TAMS]_A - [TAMS]_{Br} \times 10$$

Onde,

$[TAMS]_C$ é a concentração de trialometanos (TTAMs ou PFTAMs) da amostra corrigida;

$[TAMS]_A$ é a concentração de trialometanos (TTAMs ou PFTAMs) da amostra detectada no DCE;

$[TAMS]_{Br}$ é a concentração de trialometanos (TTAMs ou PFTAMs) detectada na amostra de água bruta (Branco).

4.5.3 Trialometanos Totais

O termo Trialometanos Totais significa a soma das concentrações dos quatro compostos principais (clorofórmio, bromofórmio, diclorobromometano e dibromoclorometano) produzidos a qualquer hora.

As análises de Trialometanos Totais foram feitas de acordo com o método 5710B do Standard Methods (20^a edição), no qual determina que as amostras coletadas devem ser analisadas nas primeiras 24 horas. O pH foi ajustado para $7,0 \pm 0,2$ e as amostras foram mantidas a uma temperatura de $25^{\circ}C$, e, no tempo estabelecido, as amostras foram analisadas no cromatógrafo a gás conectado ao sistema headspace-trap.

4.5.4 Potencial de Formação de Trialometanos

Para as análises de Formação de Trialometanos foram separadas as amostras em duplicatas e estocadas em um frasco de vidro âmbar. As amostras foram colocadas nos frascos e em seguida foi adicionado hipoclorito de cálcio para obter $6,0 \text{ mg } L^{-1}$ de cloro ativo em cada frasco. Os frascos foram totalmente preenchidos com amostra, fechados com batoque, lacrados com parafilm, e estocados em ambiente escuro e com temperatura de $25^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$ para evitar perdas de trialometanos, após esse período, as amostras foram acondicionadas a uma temperatura de $4^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$. Depois de 7 dias de reação, foi adicionado aproximadamente 1,0 g de ácido ascórbico como agente descolorante. 10 mL da amostra foi adicionada vagarosamente ao vial e levada ao sistema headspace-trap-cromatógrafo a gás.

5 *Resultados e Discussão*

As amostras de água para a realização desse trabalho foram retiradas dos rios Preto e Santa Maria da Vitória, nas quais foram feitas as seguintes análises: caracterização físico-química da água bruta, elaboração e construção do diagrama de coagulação, avaliação da demanda de oxidante (permanganato de potássio e hipoclorito de cálcio) e o tempo de contato ideal para cada amostra; avaliação de trialometanos após o tratamento completo das águas dos mananciais estudados; e, avaliação do potencial de formação de trialometanos.

5.1 **Caracterização Físico-Química da Água Bruta**

As análises físico-química das águas brutas dos rio Santa Maria da Vitória e do rio Preto foram realizadas no mesmo dia da coleta e foram estocadas em ambiente fechado protegidas da luz, a uma temperatura de $22 \pm 2^{\circ}C$. Os mananciais escolhidos possuem características distintas que podem ser comparadas na tabela 5.1.

Tabela 5.1: Características físico-química da água bruta dos rios estudados

Parâmetros	Rio Preto	Rio Santa Maria da Virória
Cor Real (uH)	137,4	35,1
Cor Aparente (uH)	219,3	49,7
pH	7,3	7,4
Turbidez (UT)	8,5	5,8
Alcalinidade ($mg CaCO_3 L^{-1}$)	25,9	10,8
Condutividade Elétrica ($\mu S cm^{-1}$)	28,9	5,3
Absorbância 254 (nm)	0,651	0,032
Temperatura ($^{\circ}C$)	25,0	25,0

5.2 **Estudo do Diagrama de Coagulação**

O diagrama de coagulação foi realizado para auxiliar na escolha da dosagem de coagulante e alcalinizante na simulação do tratamento de água para abastecimento público.

O diagrama obtido no estudo de coagulação do rio Santa Maria da Vitória pode ser observado na figura 5.1. Através dessa avaliação pode-se determinar a concentração de coagulante e de alcalinizante para o estudo de formação de trialometanos.

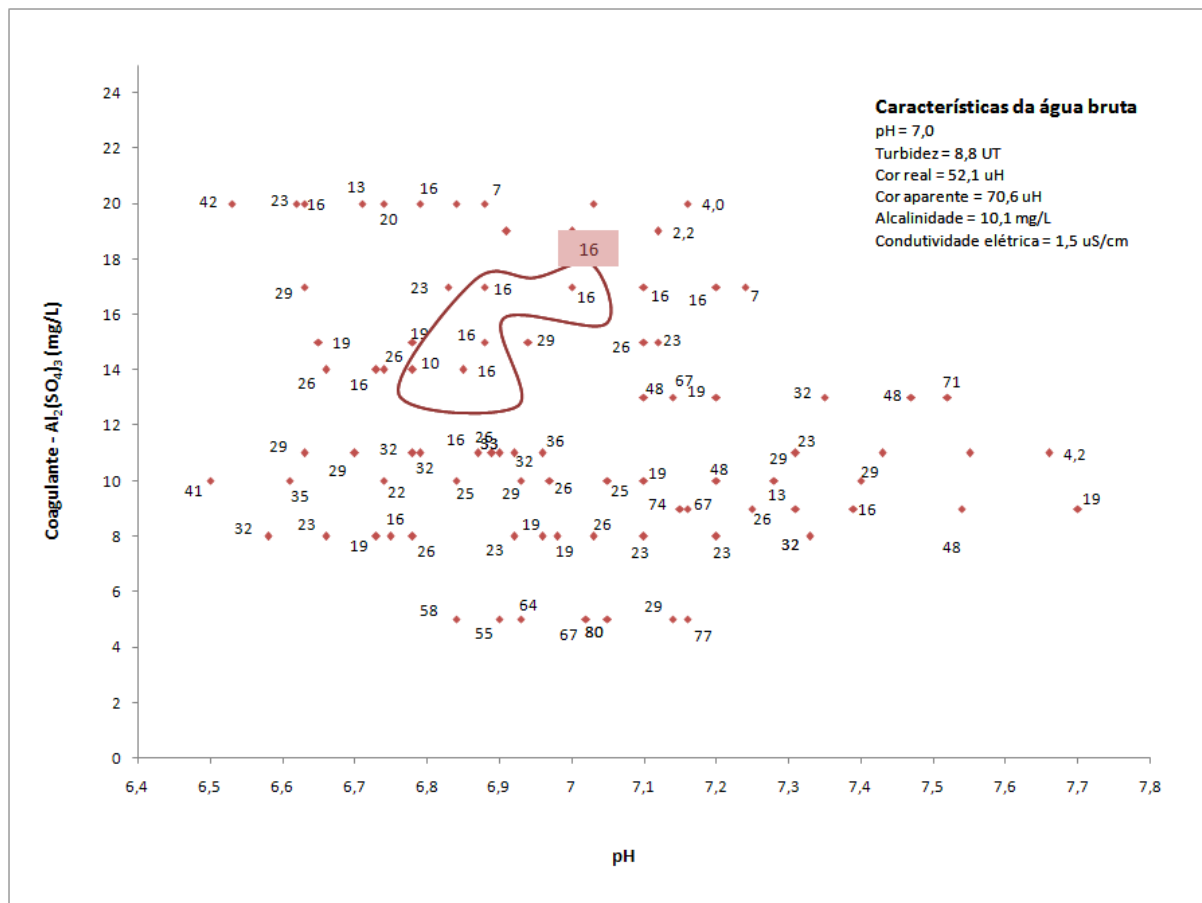


Figura 5.1: Diagrama de cor aparente do rio Santa Maria da Vitória. Os parâmetros dos ensaios foram: Mistura Rápida: $G = 700 \text{ s}^{-1}$ e $T = 20 \text{ s}$; Floculação: $G = 15 \text{ s}^{-1}$ e $T = 25 \text{ min}$; Sedimentação: $V_s = 1,0 \text{ cm min}^{-1}$

O ponto escolhido para a realização das análises de simulação de um tratamento de água completo foi utilizando 10 mg L^{-1} de Sulfato de Alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) em um $\text{pH} = 6,7$. Esse ponto fornece uma cor aparente igual a 26 uH. Com essa condição, há a necessidade da realização da etapa de pré-oxidação no tratamento de água.

O diagrama do estudo de coagulação realizado no rio Preto pode ser observado através do diagrama de cor representado através da figura 5.2.

A concentração do coagulante, sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), escolhido foi de 70 mg L^{-1} e o pH igual a 6,7. Esse ponto fornece uma cor igual a 73 uH.

Nos dois casos houve um abaixamento da cor aparente após o tratamento de água convencional (coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção), utilizando o sulfato de

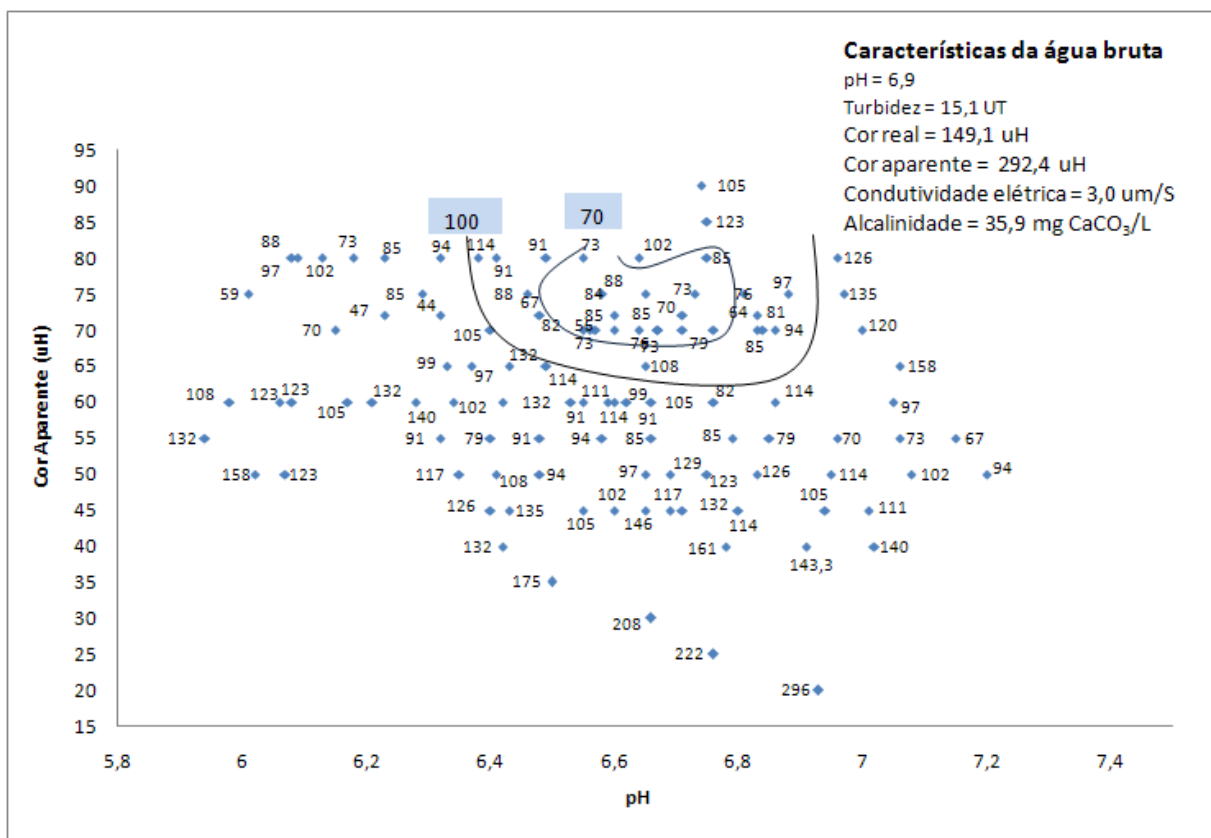


Figura 5.2: Diagrama de cor aparente do rio Preto. Os parâmetros dos ensaios foram: Mistura Rápida: $G = 700 \text{ s}^{-1}$ e $T = 20 \text{ s}$; Floculação: $G = 15 \text{ s}^{-1}$ e $T = 25 \text{ min}$; Sedimentação: $V_s = 1,0 \text{ cm min}^{-1}$

alumínio como coagulante, porém, observa-se que em todos os pontos estudados, não houve redução da cor aparente, para que atendesse a legislação, que limita a cor aparente ao final da estação de tratamento com um valor máximo de 15 uH. Isso deve-se ao fato que a matéria orgânica dissolvida nos dois mananciais não foi removida totalmente com esse tipo de coagulante, o que leva às estações de tratamento de água realizar a etapa de pré-oxidação.

5.3 Pré-Oxidação

O estudo de pré-oxidação foi realizado com dois oxidantes diferentes: permanganato de potássio e hipoclorito de cálcio.

5.3.1 Estudo da Demanda de Permanganato de Potássio

A coleta de água bruta do rio Santa Maria da Vitória foi feita em um período de estiagem (maio/2007) e portanto apresentava cor aparente baixa, igual 55,6 uH. Para que toda a matéria orgânica fosse consumida, foram necessárias pequenas concentrações do permanganato de potássio. As dosagens aplicadas variaram de 0,25 a 2,5 mg $KMnO_4 L^{-1}$ em pH < 2,0 e as amostras foram retiradas nos tempos de contato: 10, 20, 30, 60, 90 e 120 min. A tabela 5.2 representa o residual de permanganato de potássio e também a cor final das amostras em relação ao tempo de contato.

Tabela 5.2: Estudo da variação da cor real na pré-oxidação da água bruta do **rio Santa Maria da Vitória**, utilizando diferentes dosagens de permanganato de potássio em relação ao tempo de contato

Concentração inicial de oxidante (mg $KMnO_4/L$)	10 min		20 min		30 min		60 min		90 min		120 min	
	Demanda (mg/L)	Cor (uH)	Demanda (mg/L)	Cor (uH)	Demanda (mg/L)	Cor (uH)	Demanda (mg/L)	Cor (uH)	Demanda (mg/L)	Cor (uH)	Demanda (mg/L)	Cor (uH)
0,25	0,1	5,8	0,1	2,9	0,1	2,9	0,1	2,9	0,1	2,9	0,1	2,9
0,5	0,3	2,9	0,3	2,9	0,3	2,9	0,3	2,9	0,4	0,0	0,4	0,0
1	0,7	23,4	0,8	8,8	0,8	8,8	0,8	8,8	0,8	0,0	0,9	0,0
1,5	0,7	43,9	0,9	32,2	1,1	23,4	1,1	5,8	1,1	5,8	1,3	2,9
2	1,04	40,9	1,0	40,9	1,2	29,2	1,4	5,8	1,4	5,8	1,5	5,8
2,5	0,9	58,5	0,9	43,9	1,1	32,2	1,4	26,3	1,4	26,3	1,5	23,4

Nos gráficos 5.3 e 5.4 estão apresentados os testes realizados para a determinação da dosagem de permanganato de potássio necessária para a oxidação da matéria orgânica.

No gráfico 5.4 de variação da cor real em relação ao tempo de contato, observou-se que as dosagens de 0,25 e 0,5 mg L^{-1} apresentaram valores de cor real abaixo de 6,0 uH no tempo

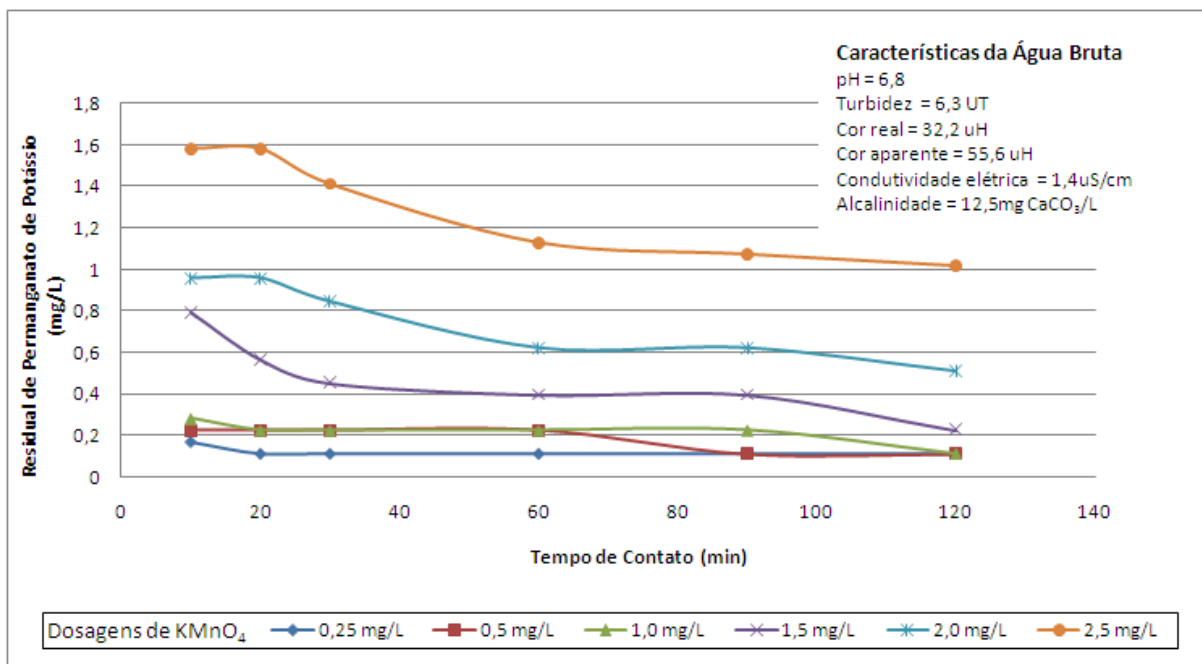


Figura 5.3: Residual de permanganato de potássio em diferentes tempos de contato do **rio Santa Maria da Vitória** a diferentes concentrações iniciais do oxidante.

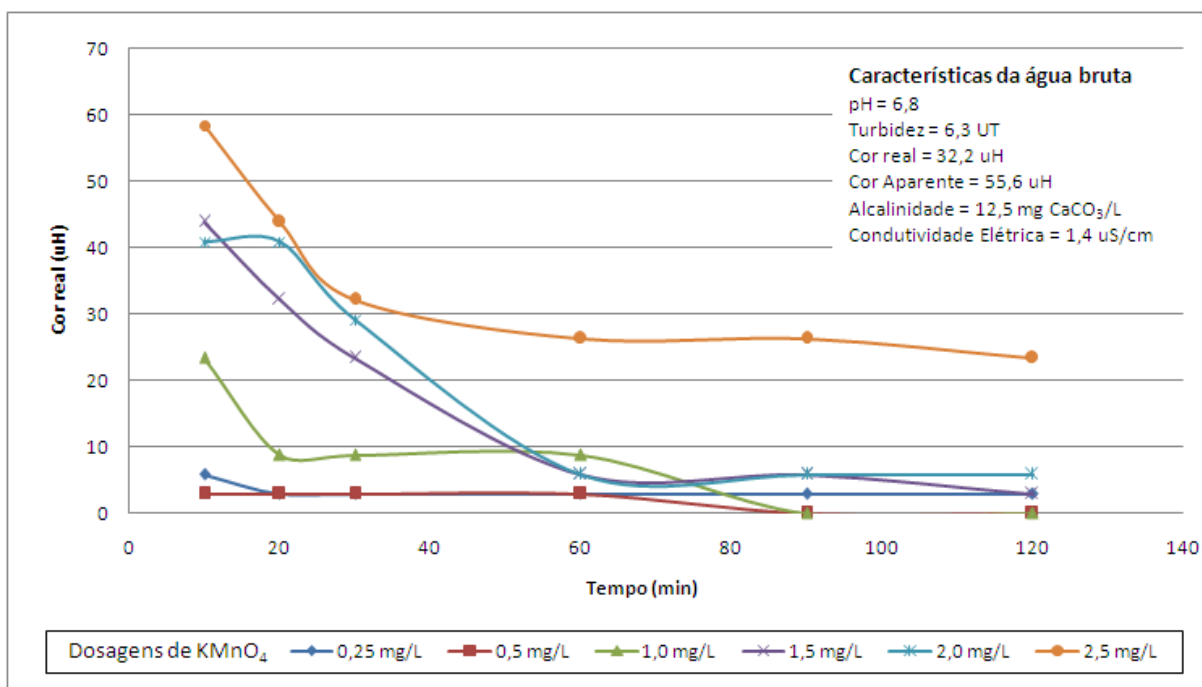


Figura 5.4: Variação da cor real devido a diferentes dosagens de permanganato de potássio em relação ao tempo de contato do **rio Santa Maria da Vitória**. As curvas representam diferentes concentrações iniciais do oxidante.

de contato igual a 10 minutos, enquanto para dosagens acima de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, o tempo de contato necessário para que a cor ficasse abaixo do limite definido pela Portaria 518/2004 foi maior. Esse comportamento ocorreu devido a presença da cor rósea persistente, característica do permanganato de potássio, o que interferiu na leitura de cor no espectrofotômetro.

A dosagem escolhida de permanganato de potássio foi de $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ para a pré-oxidação em um tempo de contato igual a 10 min. A escolha foi baseada na pequena quantidade de reagente necessária para fornecer um bom resultado. Essa dosagem fornece um residual igual a $0,15 \text{ mg L}^{-1}$ de permanganato de potássio e a cor da água no final do processo de oxidação nessa dosagem é 5,8 uH.

Devido à cor elevada nas amostras coletadas do rio Preto, as dosagens utilizadas de permanganato de potássio variaram de $5,0$ a 30 mg L^{-1} , em $\text{pH} < 2,0$ e os tempos de contato em que foram coletadas as amostras, foram: 10, 20, 30, 60, 90 e 120 min. As comparações entre a demanda do oxidante e a cor resultante ao final do processo em relação ao tempo de contato estão representados na tabela 5.3

Tabela 5.3: Variação da cor real na pré-oxidação da água bruta do **rio Preto** utilizando diferentes dosagens de permanganato de potássio em relação ao tempo de contato

Concentração inicial de oxidante (mg KMnO_4/L)	10 min		20 min		30 min		60 min		90 min		120 min	
	Demanda (mg/L)	Cor (uH)	Demanda (mg/L)	Cor (uH)	Demanda (mg/L)	Cor (uH)	Demanda (mg/L)	Cor (uH)	Demanda (mg/L)	Cor (uH)	Demanda (mg/L)	Cor (uH)
5	4,3	55,6	4,5	46,8	4,6	35,1	4,7	39,5	4,9	43,9	4,9	23,4
10	9,8	29,2	9,8	29,2	9,7	26,3	9,7	30,7	10,0	35,1	10,0	8,8
15	14,8	23,4	14,8	11,7	14,8	2,9	15,0	15,4	15,0	11,7	15,0	11,7
20	19,7	11,7	19,3	11,7	19,8	11,7	19,8	8,8	20,0	0,0	20,0	2,9
25	24,7	2,9	24,7	2,9	24,8	5,8	24,9	7,3	24,9	8,8	25,0	0,0
30	26,9	146,2	29,4	17,5	29,7	11,7	29,8	40,9	30,0	26,3	30,0	0,0

Os gráficos 5.5 e 5.6 demonstram os resultados do estudo de demanda de oxidante necessária para consumir a matéria orgânica da água do rio Preto.

No tempo de contanto de 10 minutos, todas as curvas obtiveram baixos valores de residual de permanganato de potássio que variaram na faixa de $0,2 - 0,7 \text{ mg L}^{-1}$, com exceção da curva que representa a concentração inicial de 30 mg L^{-1} , em que o valor do residual do oxidante foi de $3,1 \text{ mg L}^{-1}$. Essa concentração de permanganato de potássio gera uma coloração rósea, característica do composto. Ao comparar o gráfico de residual de permanganato de potássio e o gráfico de cor real remanescente, observou-se que as dosagens do oxidante abaixo de 10 mg L^{-1} forneceram cor maior que 15 uH até o tempo de contato igual a 90 min, demonstrando que as concentrações do reagente de $5,0$ e $10,0 \text{ mg L}^{-1}$, nesse tempo, não foram suficientes para oxidar toda a matéria orgânica do meio.

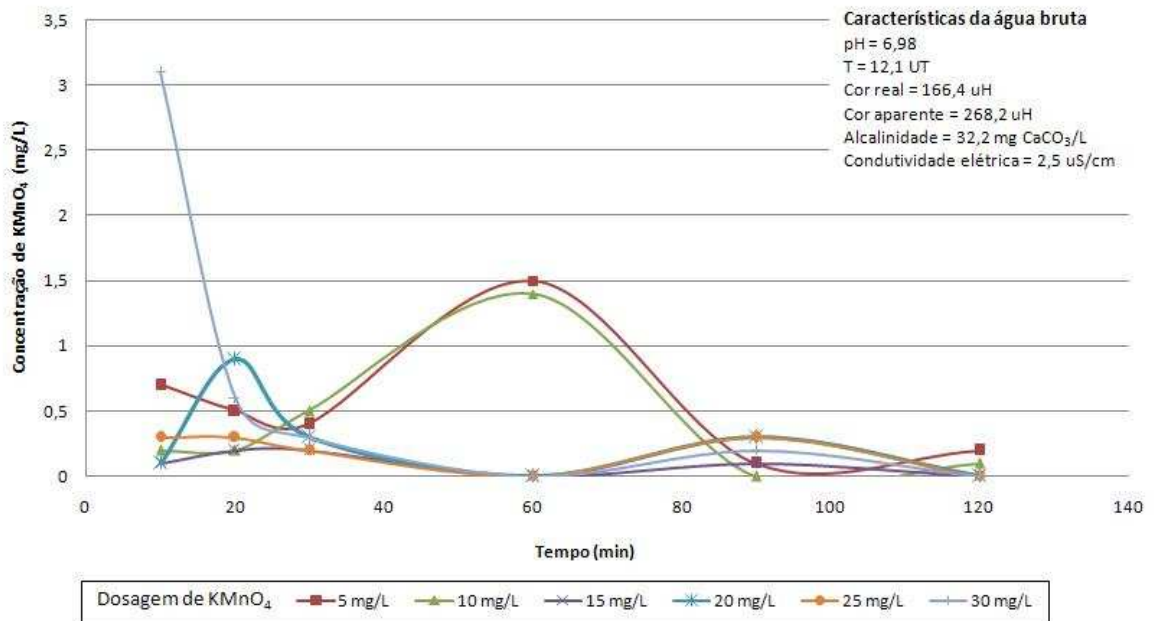


Figura 5.5: Relação entre o residual de permanganato de potássio e o tempo de contato para diferentes concentrações iniciais de permanganato de potássio na água bruta do **rio Preto**

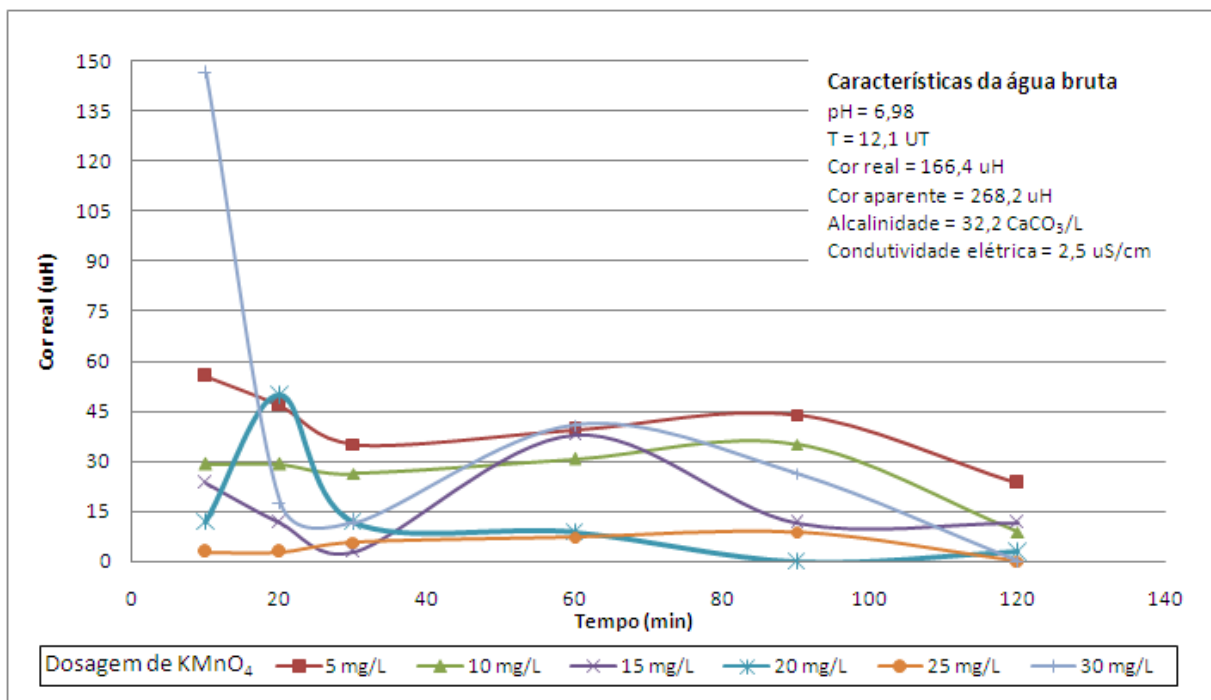


Figura 5.6: Variação da cor devido a diferentes dosagens iniciais de permanganato de potássio em relação ao tempo de contato na água bruta do **rio Preto**

A partir desses resultados, foi definido a concentração de permanganato de potássio igual a 10 mg L^{-1} em 20 minutos de tempo de contato, sendo que $9,8 \text{ mg L}^{-1}$ do oxidante foi consumido e a cor obtida nessas condições foi igual a 29,2 uH.

Após a definição da concentração de permanganato de potássio e o tempo de contato, foram realizados os ensaios de simulação em uma estação de tratamento de água, conforme descrito no item 4.6.

5.3.2 Estudo da Demanda de Cloro Ativo

No estudo da pré-oxidação da água utilizando o hipoclorito de cálcio, foram adicionadas concentrações iniciais de 0,25 a $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ de cloro nos jarros contendo água bruta do rio Santa Maria da Vitória. Os resultados de demanda do oxidante e a cor correspondente em relação ao tempo de contato das amostras estão representados na tabela 5.4. E, nos gráficos 5.7 e 5.8 de residual de cloro e cor, mostram os testes realizados para determinação da dosagem de cloro ativo necessária para a oxidação da matéria orgânica do rio Santa Maria da Vitória.

Tabela 5.4: Estudo da variação do residual de cloro na pré-oxidação da água bruta do **rio Santa Maria da Vitória**, utilizando diferentes dosagens de cloro livre em relação ao tempo de contato

Concentração inicial de oxidante (mg Cl ₂ /L)	10 min		20 min		30 min		60 min		90 min		120 min	
	Demanda (mg/L)	Cor (uH)	Demanda (mg/L)	Cor (uH)	Demanda (mg/L)	Cor (uH)	Demanda (mg/L)	Cor (uH)	Demanda (mg/L)	Cor (uH)	Demanda (mg/L)	Cor (uH)
0,25	0,17	20,5	0,20	20,5	0,22	20,5	0,23	20,5	0,24	20,5	0,25	20,5
0,5	0,27	23,4	0,37	23,4	0,43	23,4	0,45	23,4	0,46	23,4	0,47	23,4
1	0,25	17,5	0,38	17,5	0,47	17,5	0,58	17,5	0,88	17,5	0,91	17,5
1,5	0,38	26,3	0,46	17,5	0,57	17,5	1,10	11,7	1,15	11,7	1,16	11,7
2	0,40	29,2	0,45	20,5	0,58	17,5	1,27	14,6	1,29	14,6	1,33	14,6
2,5	0,47	29,2	0,70	17,5	0,79	14,6	0,85	8,8	1,47	8,8	1,59	8,8

Os residuais de cloro ativo para as concentrações de 0,25 e $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ foram 0,08 e $0,23 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente, no tempo de contato igual a 10 min. As outras curvas demonstram que dosagens acima de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ geraram residual maior.

Em relação à cor da água após a pré-oxidação, apenas as curvas referentes às concentrações iniciais do oxidante iguais a 1,5; 2,0 e $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ alcançaram o limite determinado pela legislação brasileira na Portaria 518 do Ministério da Saúde que é igual a 15 uH. As concentrações de 0,25 a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de cloro ativo não foram suficientes para oxidar a matéria orgânica para que a cor atingisse o valor limite exigido, em um tempo de contato igual a 120 min.

Após o estudo de oxidação com o cloro para a água do rio Santa Maria da Vitória, a dosagem escolhida para a etapa de pré-oxidação foi de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ em um tempo de contato de 10 min,

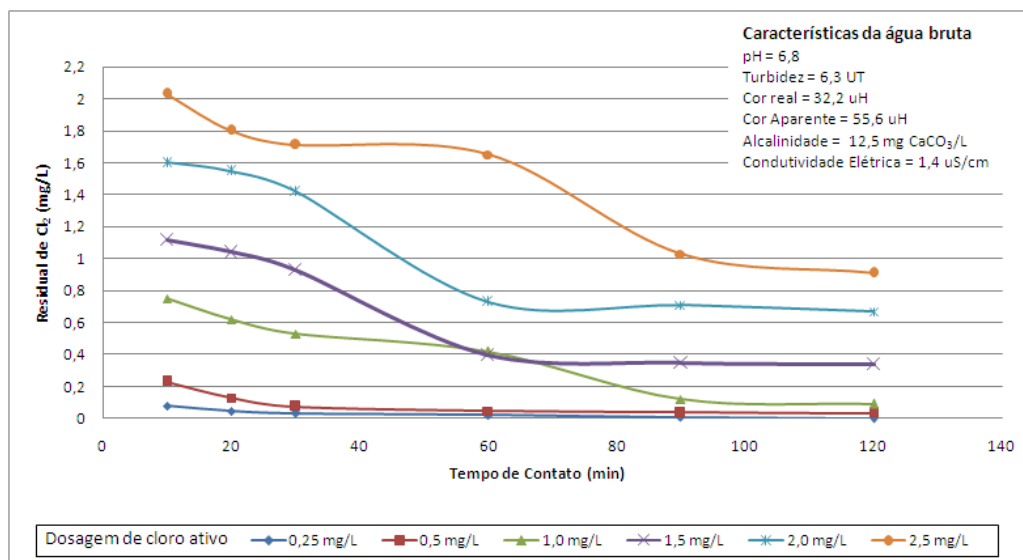


Figura 5.7: Variação da cor devido a diferentes dosagens de cloro ativo em relação ao tempo de contato **Santa Maria da Vitória**

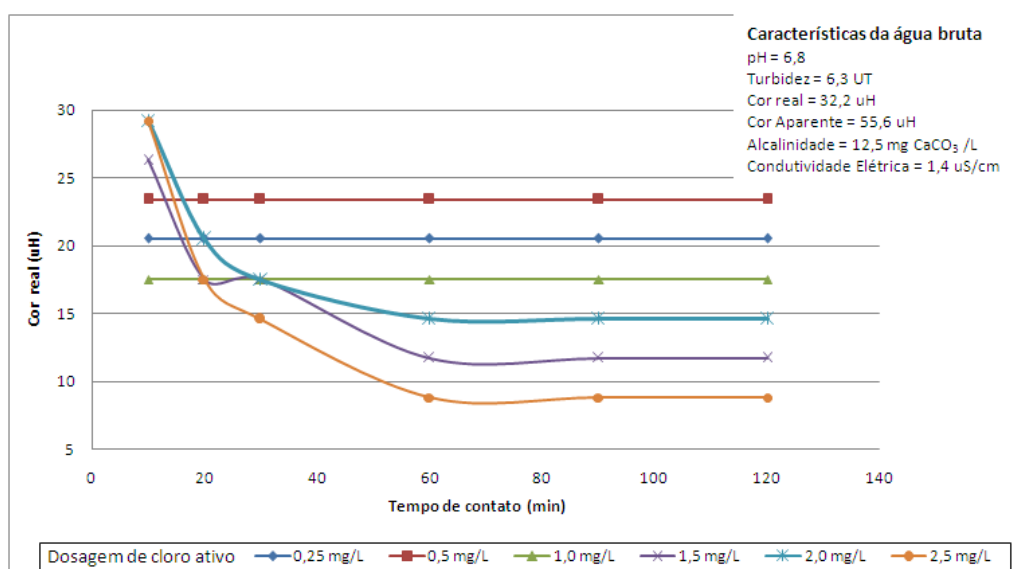


Figura 5.8: Variação da cor devido a diferentes dosagens de cloro ativo em relação ao tempo de contato nas amostras do rio **Santa Maria da Vitória**

que gerou uma demanda de $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ de cloro ativo e cor igual a 17,5 uH. Foi estabelecida essa dosagem, pois, foi o ponto em que pôde-se conciliar uma dosagem baixa e obter uma cor acima da estabelecida pela legislação, para considerar a influência da coagulação, floculação e filtração na formação de trialometanos ao final do tratamento.

No estudo da demanda de cloro para a água do rio Preto, obtiveram-se resultados duvidosos quanto ao consumo de concentração do cloro. A dificuldade de leitura do cloro utilizando o método DPD já era prevista, devido o método ser capaz de realizar as leituras de cloro apenas para o residual, ou seja, concentrações muito pequenas. A água do rio Preto é muito colorida, o que exige concentrações mais elevadas do oxidante para que toda a matéria orgânica fosse oxidada. Para todas as dosagens de cloro utilizadas, ocorreu pouca redução de cor real da água, mesmo com longo tempo de contato, o que demonstra que para a matriz orgânica dessa água o cloro não é o reagente mais indicado para etapa de pré-oxidação. Devido a esses resultados, o cloro foi utilizado nessa etapa, com objetivo de testar a formação de trialometanos. Foi colocado 15 mg/L de cloro ativo em tempo de contato igual a 20 minutos, que gerou cor real igual a 87,7 uH.

5.4 Trialometanos

Nesse capítulo será discutido a eficiência das colunas e das melhores condições de análises para determinação de trialometanos através de comparações de cromatogramas. Também será realizada a determinação de trialometanos totais e de potencial de formação de trialometanos para as águas do rio Santa Maria da Vitória e do rio Preto após o tratamento de água completo com e sem pré-oxidação.

Para a identificação dos picos dos trialometanos, foi adicionada a mistura de padrões no sistema HS-Trap/CG, com o objetivo de determinar os picos referentes aos compostos: clorofórmio, diclorobromometano, dibromoclorometano e bromofórmio. A figura 5.9 mostra um cromatograma feito em uma coluna capilar Elite-5, em que a matriz é composta de cross-band 5% difenil - 95% dimetil polisiloxane e as dimensões da coluna são (30m x 0,32mm ID x 1,0 μmDf). O primeiro composto detectado pelo DCE (Detector de Captura de Elétrons) foi o clorofórmio, o segundo composto detectado foi o diclorobromometano, seguido do dibromoclorometano, e por fim, o bromofórmio. A determinação dos picos dos trialometanos foi realizada adicionando-se diferentes concentrações da mistura de padrões, e os picos em que as áreas foram modificadas foram marcados como os picos de interesse. A ordem da separação dos compostos foi definida a partir do cromatograma fornecido pela Perkin Elmer para as colunas

Elite-5.

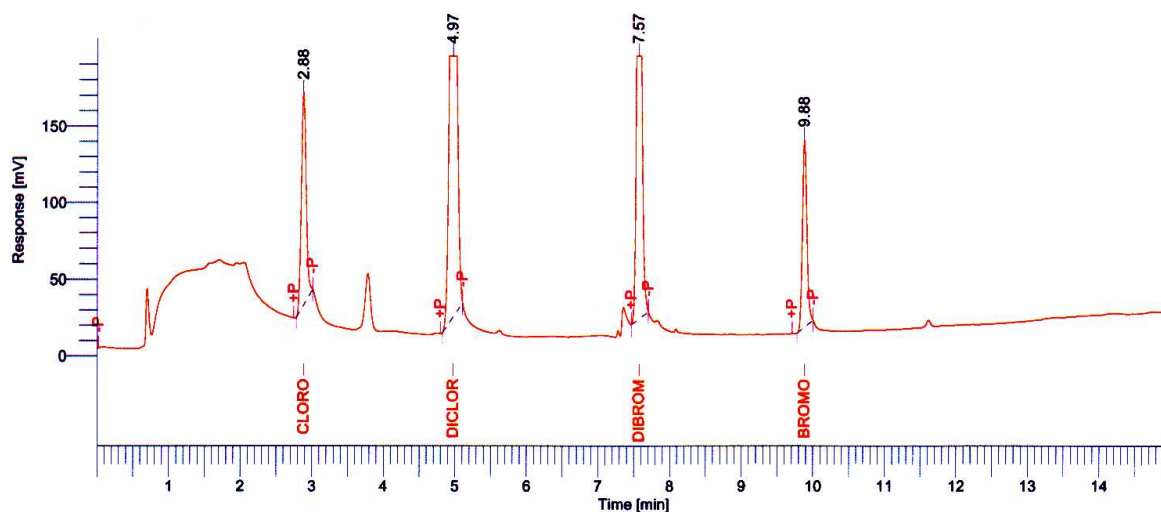


Figura 5.9: Cromatograma da mistura de padrões diluído em água milli-Q fervida para a determinação dos picos dos trialometas.

Nas amostras coletadas após o tratamento de água, para a determinação do teor de trialometas formados (fluxograma 4.6), as amostras foram analisadas para determinação de pH, cor real, condutividade elétrica, turbidez, residual de permanganato (etapa de pré-oxidação), residual de cloro (etapa de pré-oxidação com hipoclorito de cálcio) e absorvância de 254 nm. A tabela 5.5 mostra os resultados obtidos neste experimento.

Tabela 5.5: Resultados obtidos após o tratamento completo (coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção das amostras de água do rio preto e do rio Santa Maria da Vitória com e sem pré-oxidação, na temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. **NR = Não Realizado.**

Parâmetros	RP SPO	RP KMnO_4	RP Cl_2	SMV SPO	SMV KMnO_4	SMV Cl_2
Cor Real (uH)	19,1	9,5	35,0	12,7	35,0	12,7
pH	7,3	9,8	7,3	6,9	9,5	7,0
Turbidez (UT)	0,6	0,3	0,4	0,2	1,7	0,2
Condut. El. ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	26,6	27,6	25,8	1,8	3,0	2,0
Absorvância 254 (nm)	0,234	0,152	0,163	0,029	0,015	0,020
$\text{KMnO}_4 \text{ mg L}^{-1}$	NR	0,11	NR	NR	0,22	NR
$\text{Cl}_2 \text{ mg L}^{-1}$	0,12	0,08	0,46	0,14	0,34	0,16

Onde,

Amostra RP SPO: amostra do rio Preto; não foi realizada a etapa da pré-oxidação (SPO), apenas a desinfecção com cloro ativo.

Amostra RP KMnO_4 : amostra do rio Preto; a etapa da pré-oxidação foi realizada com 10 mg L^{-1} de permanganato de potássio no tempo de contato igual a 20 minutos.

Amostra RP após KMnO_4 : amostra do rio Preto; a amostra foi retirada após os 20 minutos

da etapa de pré-oxidação utilizando permanganato de potássio.

Amostra RP Cl_2 : amostra do rio Preto; a etapa da pré-oxidação foi realizada com 15 mg L^{-1} de cloro ativo no tempo de contato igual a 10 minutos.

Amostra RP após Cl_2 : amostra do rio Preto; a amostra foi retirada após 10 minutos da etapa de pré-oxidação utilizando hipoclorito de cálcio.

Amostra SMV SPO: amostra do rio Santa Maria da Vitória; não foi realizada a etapa da pré-oxidação, apenas a desinfecção com cloro ativo.

Amostra SMV $KMnO_4$: amostra do rio Santa Maria da Vitória; a etapa da pré-oxidação foi realizada com $0,25\text{ mg L}^{-1}$ de permanganato de potássio no tempo de contato igual a 10 minutos.

Amostra SMV após $KMnO_4$: amostra do rio Santa Maria da Vitória; a amostra foi retirada após os 10 minutos da etapa de pré-oxidação utilizando permanganato de potássio.

Amostra SMV Cl_2 : amostra do rio Santa Maria da Vitória; a etapa da pré-oxidação foi realizada com $1,0\text{ mg L}^{-1}$ de cloro ativo no tempo de contato igual a 10 minutos.

Amostra SMV após Cl_2 : amostra do rio Preto; a amostra foi retirada após 10 minutos da etapa de pré-oxidação utilizando hipoclorito de cálcio.

As três rotas de tratamentos de água realizados nas amostras do rio Preto reduziram a cor real da água bruta do rio. A medição da cor real da água antes do tratamento foi igual a 137,4 uH, após o tratamento convencional sem a etapa de pré-oxidação a cor obtida foi igual a 19,1 uH. A cor real obtida depois do tratamento convencional com a etapa de pré-oxidação utilizando permanganato de potássio e hipoclorito de cálcio foi 9,5 uH e 35,0 uH, respectivamente. Os resultados indicam que o tratamento convencional utilizando o permanganato de potássio foi o mais eficiente para a redução da cor real e da absorbância no comprimento de onda 254 nm nas amostras do rio preto, conforme está representado nas figuras 5.10 e 5.11.

Nas amostras do rio Santa Maria da Vitória, as leituras de cor real da água bruta e da água tratada com pré-oxidação utilizando permanganato de potássio foram iguais. A medição da cor real da água antes do tratamento foi igual a 35,1 uH, após o tratamento convencional sem a etapa de pré-oxidação a cor obtida foi igual a 12,7 uH. A cor real obtida depois do tratamento convencional com a etapa de pré-oxidação utilizando permanganato de potássio e hipoclorito de cálcio foi 35,0 uH e 12,7 uH, respectivamente. Os resultados indicam que para a matriz orgânica desse manancial, o tratamento convencional sem a etapa de pré-oxidação e com a pré-oxidação utilizando o cloro ativo foram mais eficientes para a redução da cor real com comprimento de

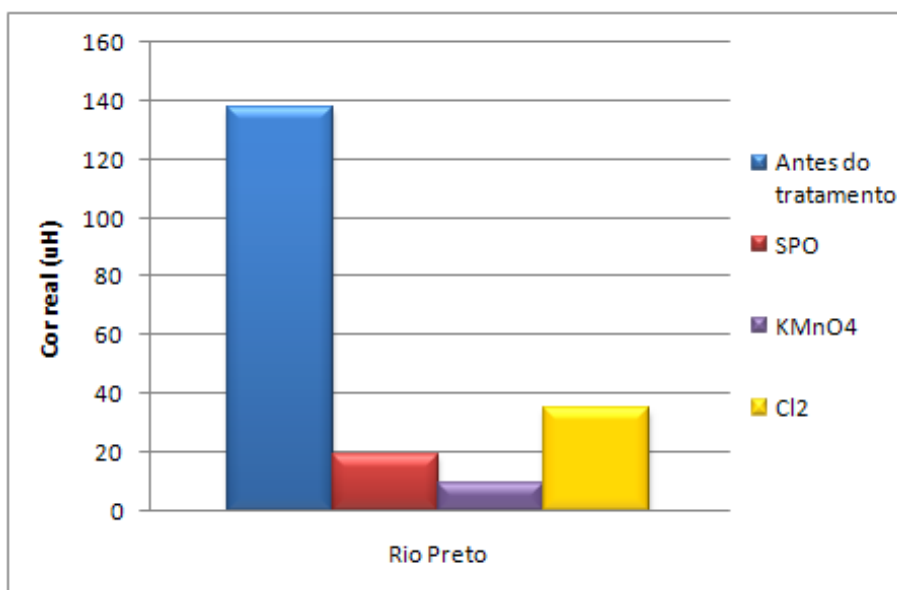


Figura 5.10: Comparação da cor real da água bruta do rio Preto e das amostras de água tratada.

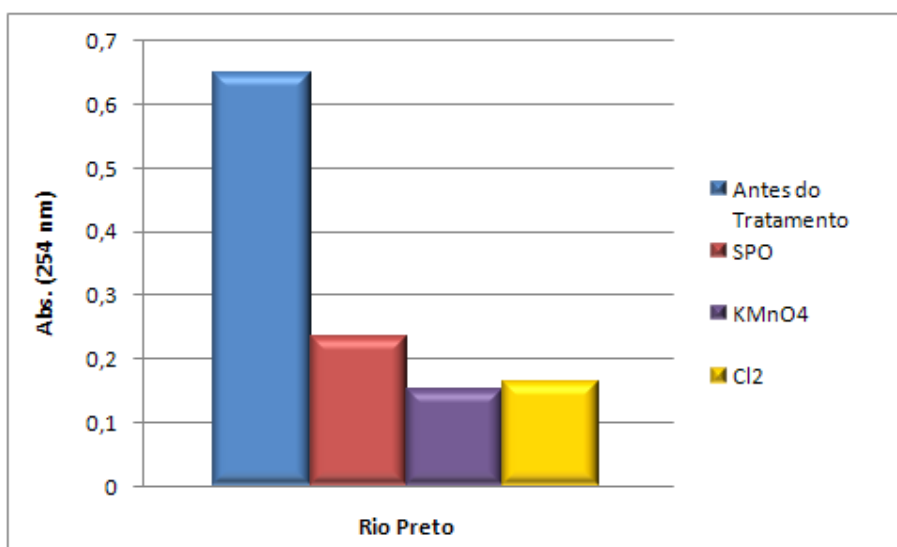


Figura 5.11: Comparação da absorvância de comprimento de onda igual a 254 nm da água bruta do rio Preto e das amostras de água tratada.

onda igual a 465 nm. Em relação à medida da absorvância no comprimento de onda 254 nm, a amostra tratada com permanganato de potássio foi a que obteve o menor valor, conforme está representado nas figuras 5.12 e 5.13.

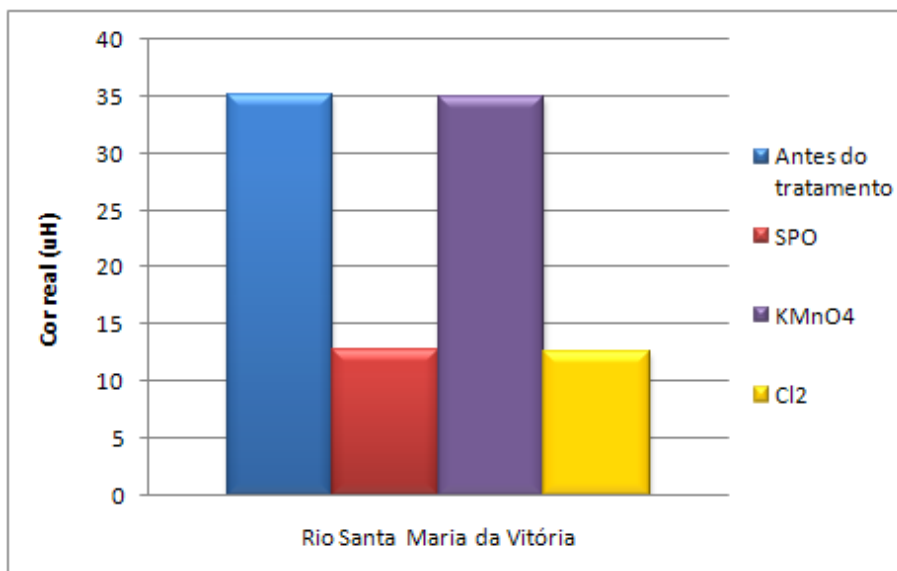


Figura 5.12: Comparação da cor real da água bruta do rio Santa Maria da Vitória e das amostras de água tratada.

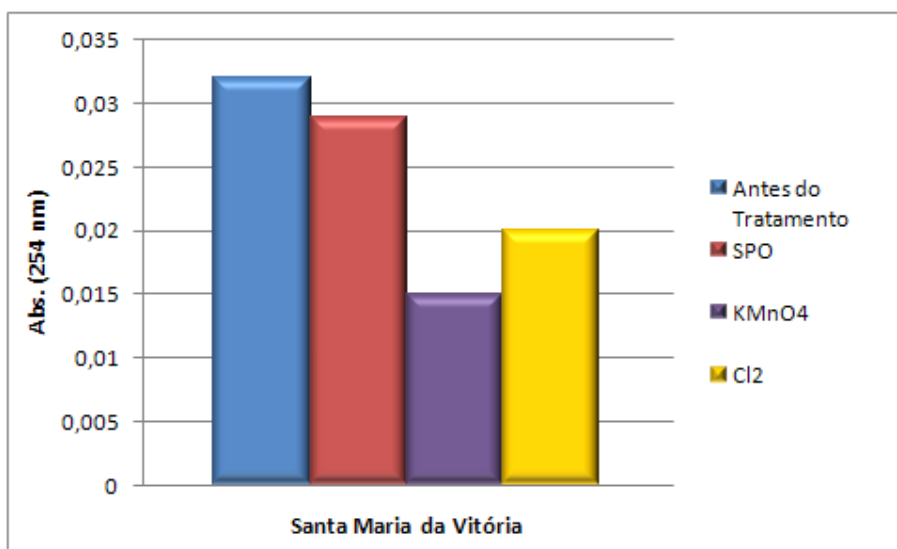


Figura 5.13: Comparação da absorvância 254 nm da água bruta do rio Santa Maria da Vitória e das amostras de água tratada.

Na simulação do tratamento de água utilizando-se o permanganato de potássio na pré-oxidação, observou-se a dificuldade em controlar o pH durante o processo, devido a variação brusca do pH, quando adicionados pequenas quantidades de soluções alcalinas ou ácidas. A utilização do $KMnO_4$ na pré-oxidação necessita de pH abaixo de 2,0 para que a oxidação da matéria orgânica seja eficiente. Para a redução do pH foi utilizado ácido sulfúrico 6,0 N. Para

ajustar o pH para 7,0, após a oxidação, foi utilizado hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ou ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A utilização de várias espécies químicas contraria as exigências atuais em relação ao tratamento de água.

5.4.1 Escolha da Coluna Capilar

Primeiro, foi realizada a comparação das colunas capilares de diâmetro interno diferentes (0,45 mm e 0,32 mm), com a vazão do gás de arraste igual a 15 mL min^{-1} no cromatógrafo à gás. Os demais parâmetros adotados nas análises estão listados na tabela 4.2. As figuras 5.14 e 5.15 representam os cromatogramas obtidos.

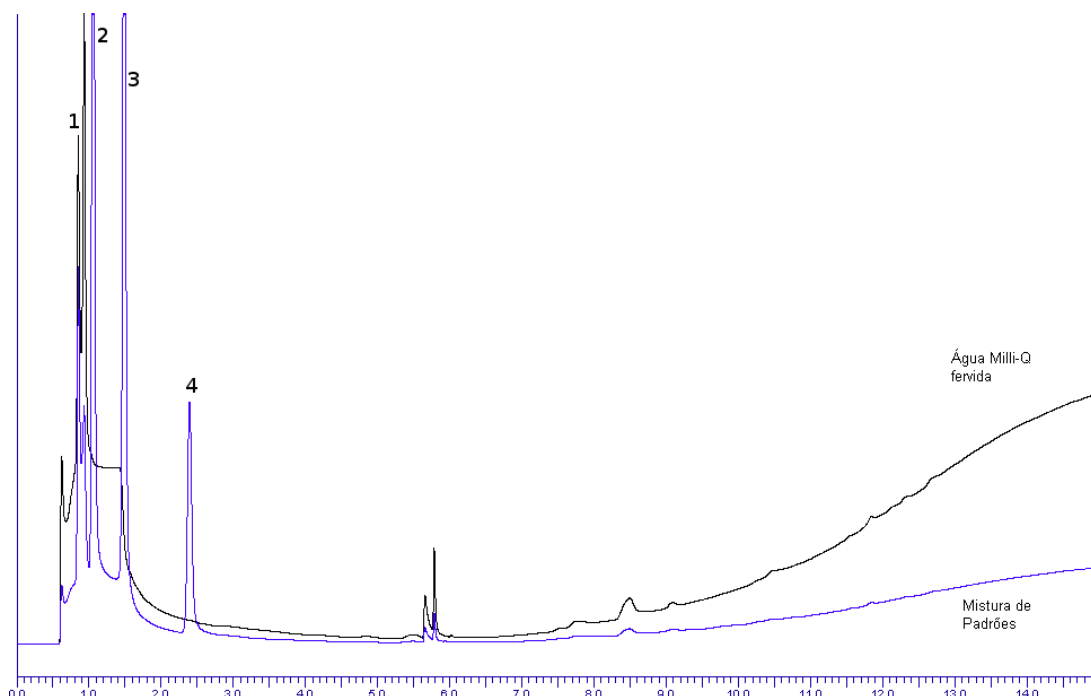


Figura 5.14: Sobreposição dos cromatogramas da água milli-Q e do padrão de misturas de trialometanos com coluna capilar Elite-5 (30m x 0,45mm ID x $1,0 \mu\text{mDf}$), e o fluxo do gás de arraste é igual a 15 mL min^{-1} . Onde, 1 é o pico do clorofórmio, 2 é o pico referente ao diclorobromometano, o pico 3 é o dibromometano e o pico 4 é o pico do bromofórmio.

Na coluna capilar de diâmetro interno igual a 0,45 mm, os analitos foram detectados em tempos de retenção muito próximos e os picos não foram bem definidos, o que pode gerar dificuldade na avaliação desses compostos em uma amostra natural, figura 5.14. A separação dos analitos na coluna de diâmetro interno igual a 0,32 mm foi melhor, os picos foram detectados em tempos de retenção bem distintos, e portanto, foi a coluna escolhida para as análises de determinação de trialometanos, figura 5.15. Na tabela 5.6 encontram-se os tempos de retenção dos analitos nas análises para determinação da coluna capilar e do fluxo do gás de arraste.

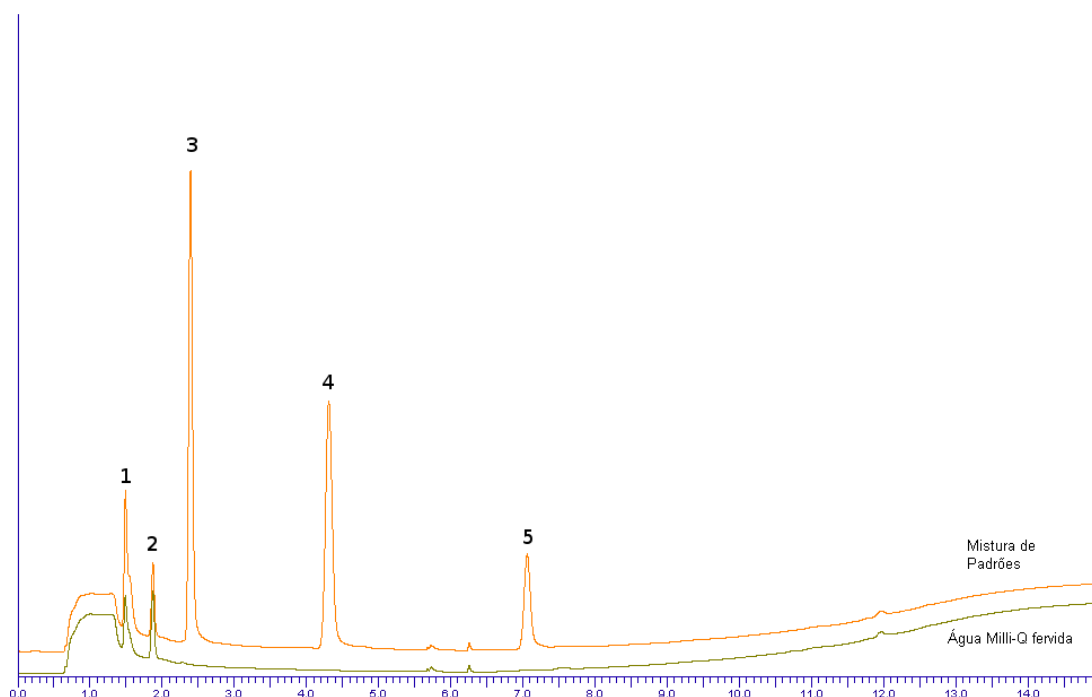


Figura 5.15: Sobreposição dos cromatogramas da água milli-Q e do padrão de misturas de trialometanos com coluna capilar Elite-5 (30m x 0,32mm ID x 1,0 μ mDf), e o fluxo do gás de arraste é igual a 15 $mL\ min^{-1}$. Onde, 1 é o pico do clorofórmio, 3 é o pico referente ao diclorobromometano, o pico 4 é o dibromometano e o pico 5 é o pico do bromofórmio.

Em seguida, foram realizados os ensaios de variação do fluxo do gás: 15,0; 10,0 e 7,0 $mL\ min^{-1}$. Nos ensaios em que o fluxo do gás de arraste foram 15,0 $mL\ min^{-1}$ (figura 5.15) e 10,0 $mL\ min^{-1}$ (figura 5.16) observou-se que o pico referente ao clorofórmio encontra-se muito próximo à um pico de base larga. Para obter uma separação melhor do clorofórmio, diminuiu-se o fluxo do gás para 7,0 $mL\ min^{-1}$. A figura 5.17 mostra o cromatograma obtido ao reduzir a vazão do gás de arraste para 7,0 $mL\ min^{-1}$. A diminuição do fluxo do gás de arraste afastou o pico de base larga do pico referente ao clorofórmio, o que melhorou a definição dos picos, além de aumentar a distância entre os tempos de retenção dos compostos analisados.

Tabela 5.6: Valores de tempo de retenção obtidos utilizando colunas capilares com diâmetro interno diferentes e variando-se o fluxo do gás de arraste (nitrogênio).

Analitos	Tempo de retenção (min)			
	1	2	3	4
Clorofórmio	0,85	1,40	1,78	2,81
Diclorobromometano	1,05	2,40	2,92	4,97
Dibromoclorometano	1,48	4,31	5,31	7,57
Bromofórmio	2,39	7,08	7,86	9,88

A **Condição 1**: relaciona os tempos de retenção dos quatro analitos quando utilizada a

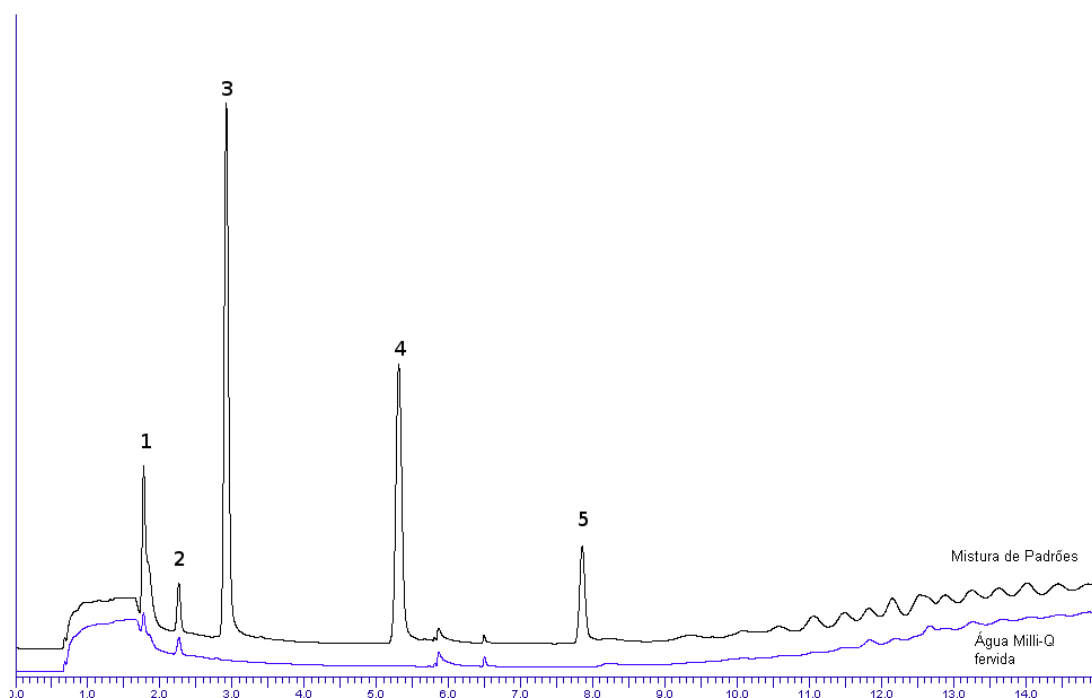


Figura 5.16: Sobreposição dos cromatogramas da água milli-Q e do padrão de misturas de trialometanos com coluna capilar Elite-5 (30m x 0,32mm ID x 1,0 μ mDf) e o fluxo do gás de arraste é igual a 10 mL min⁻¹. Onde, 1 é o pico do clorofórmio, 3 é o pico referente ao diclorobromometano, o pico 4 é o dibromometano e o pico 5 é o pico do bromofórmio.

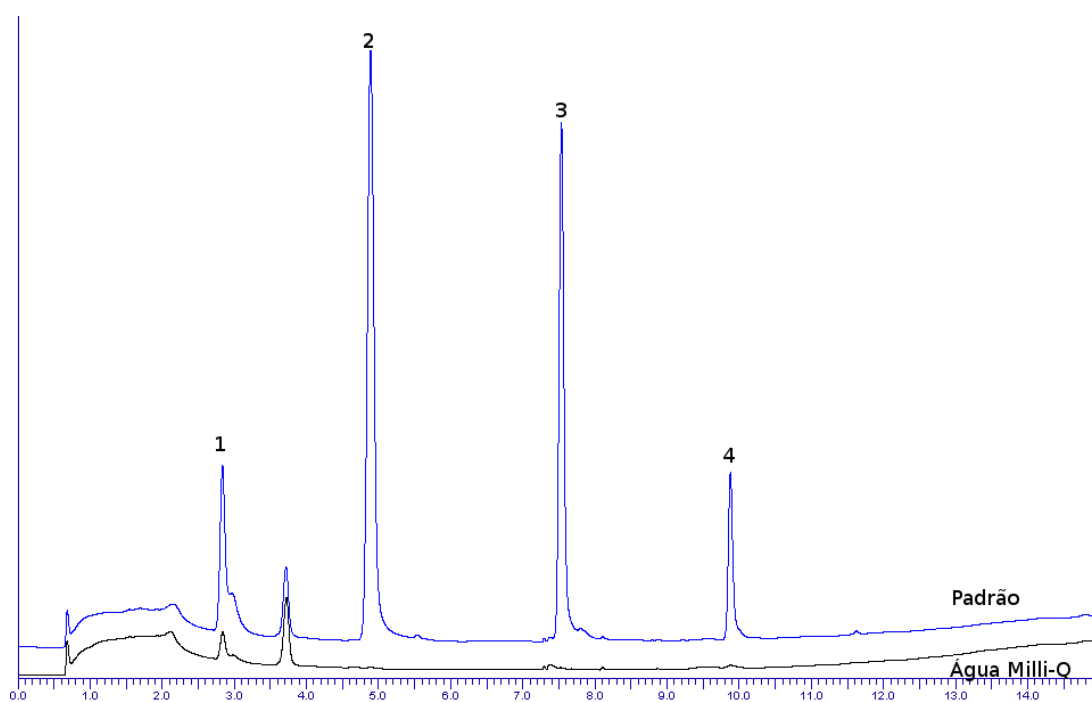


Figura 5.17: Sobreposição dos cromatogramas da água milli-Q e do padrão de misturas de trialometanos com coluna capilar Elite-5 (30m x 0,32mm ID x 1,0 μ mDf) e o fluxo do gás de arraste é igual a 7 mL min⁻¹. Onde, 1 é o pico do clorofórmio, 2 é o pico referente ao diclorobromometano, o pico 3 é o dibromometano e o pico 4 é o bromofórmio.

coluna capilar Elite-5 (30m x 0,45mm ID x 1,0 μ mDf) com o fluxo do gás de arraste = 15,0 mL min⁻¹; a **Condição 2**: relaciona os tempos de retenção com o uso da coluna capilar Elite-5 (30m x 0,32mm ID x 1,0 μ mDf) com o fluxo do gás de arraste = 15,0 mL min⁻¹; a **Condição 3**: relaciona os tempos de retenção da coluna capilar Elite-5 (30m x 0,32mm ID x 1,0 μ mDf) com o fluxo do gás de arraste = 10,0 mL min⁻¹; a **Condição 4**: relaciona os tempos de retenção dos padrões utilizando a coluna capilar Elite-5 (30m x 0,32mm ID x 1,0 μ mDf) e com o fluxo do gás de arraste = 7,0 mL min⁻¹.

Após a realização dos ensaios para a escolha da coluna que separa melhor os compostos em estudo, baseada na sobreposição dos cromatogramas e nos valores de tempo de retenção obtidos, decidiu-se utilizar a coluna capilar Elite-5 com as dimensões (30m x 0,32mm ID x 1,0 μ mDf) e o fluxo do gás de arraste igual a 7,0 mL min⁻¹ para as análises de trialometanos totais e o potencial de formação.

As curvas de calibração foram construídas a partir da leitura dos analitos nas seguintes concentrações: 0,8; 1,0; 2,0 e 4,0 μ g L⁻¹. Os cromatogramas dos padrões podem ser visualizados no **Anexo A**. De acordo com a tabela 5.7, os valores de concentrações dos compostos analisados são diferentes das amostras dos padrões. O diclorobromometano e o dibromoclorometano obtiveram resultados elevados. Presume-se que esses compostos possuem maior afinidade com o detector DCE utilizado.

Tabela 5.7: Valores da concentração dos analitos detectados pelo CG, após a realização da curva de calibração.

Analitos	Concentração dos analitos (min)			
	0,8 μ g L ⁻¹	1,0 μ g L ⁻¹	2,0 μ g L ⁻¹	4,0 μ g L ⁻¹
Clorofórmio	0,7	0,9	2,5	2,4
Diclorobromometano	17,5	26,3	51,2	99,7
Dibromoclorometano	15,7	22,4	46,3	92,6
Bromofórmio	0,8	7,08	2,0	3,5

Os cromatogramas obtidos das análises de água bruta dos rios Preto e Santa Maria estão representados no **Anexo B**.

Os resultados em duplicata das análises de TAMs e PFTAMs obtidos, demonstraram que a metodologia adotada e os equipamentos utilizados reproduziram resultados com valores aproximados, garantindo a repetibilidade das análises. Os cromatogramas das análises de TTAMs e PFTAMs encontram-se nos **Anexos C e D**.

5.4.2 Análises de Trialometanos Totais

As amostras de trialometanos totais foram analisadas no cromatógrafo a gás Clarus 500 da Perkin Elmer acoplado ao sistema Headspace-trap. Na tabela 5.8 estão representados os valores de trialometanos totais detectados.

Tabela 5.8: Resultados obtidos de trialometanos totais das amostras da água do rio preto e do rio Santa Maria da Vitória. **ND = Não Detectado.**

Amostras	$CHCl_3$ (ppb)	$CHCl_2Br$ (ppb)	$CHBr_2Cl$ (ppb)	$CHBr_3$ (ppb)	TAHMs (ppb)
RP SPO	7	ND	16	10	32,7
RP $KMnO_4$	7	9	27	8	50,7
RP Cl_2	7	237	1015	203	1461,7
RP após $KMnO_4$	5	1	4	2	11,7
RP após Cl_2	7	294	1461	240	2001,7
SMV SPO	9	29	9	2	48,5
SMV $KMnO_4$	8	12	5	2	26,5
SMV Cl_2	5	41	10	2	57,5
SMV após $KMnO_4$	6	ND	4	2	11,5
SMV após Cl_2	8	96	26	1	131,5

A formação de trialometanos totais nas amostras de água bruta dos rios Preto e Santa Maria da Vitória, apresentaram comportamentos diferentes quando realizadas as seguintes rotas de tratamento: tratamento convencional sem pré-oxidação, tratamento completo com pré-oxidação utilizando permanganato de potássio e tratamento completo com pré-oxidação utilizando cloro ativo.

O gráfico 5.18 representa a concentração de trialometanos formados nas amostras de água do rio Preto. A concentração de TAMs formadas quando o tratamento foi realizado com a etapa de pré-oxidação utilizando cloro ativo foi igual a $1460,7 \mu g L^{-1}$. Quando o tratamento foi realizado com pré-oxidação utilizando permanganato de potássio, a concentração de TAMs detectada foi igual a $50,7 \mu g L^{-1}$, bem menor em relação ao tratamento com cloro ativo, encontrando-se dentro do limite estabelecido pela Portaria 518/2004 que define o valor máximo igual a $100 \mu g L^{-1}$. A concentração de trialometanos totais formada quando a água do rio Preto foi tratada sem a etapa de pré-oxidação foi igual a $32,7 \mu g L^{-1}$, o que demonstra que para a matriz orgânica encontrada nesse rio, a melhor rota de tratamento estudada foi com a ausência da etapa de pré-oxidação.

Observou-se que a formação de trialometanos totais no rio Preto foi 29 vezes maior no processo de tratamento utilizando cloro ativo na pré-oxidação em relação ao tratamento utilizando o permanganato de potássio. A formação de TAMs foi 44 vezes maior quando o Cl_2 foi utilizado

na pré-oxidação, em relação ao tratamento sem pré-oxidação. A quantidade de trialometanos formados quando o tratamento foi realizado sem pré-oxidação foi 1,5 vezes menor do que no tratamento realizado com pré-oxidação utilizando o $KMnO_4$.

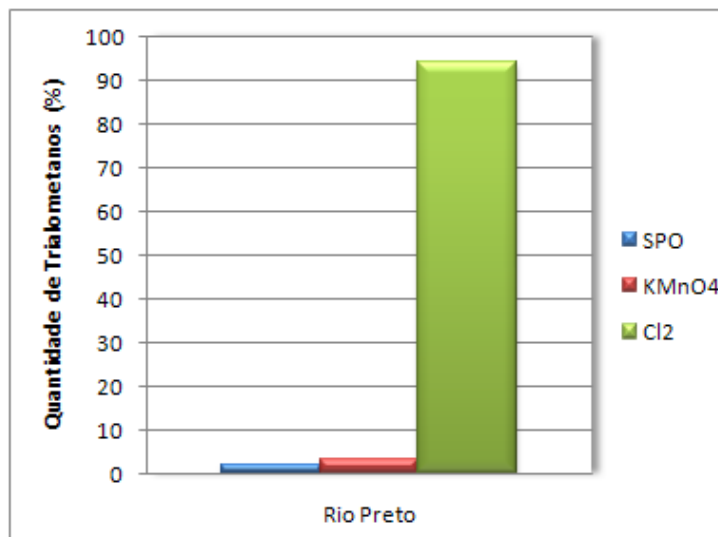


Figura 5.18: Comparação entre as concentrações de TAMs nas amostras de trialometanos totais obtidas nas diferentes rotas do tratamento da água bruta do Rio Preto.

Em relação às amostras do rio Santa Maria da Vitória, a maior formação de TAMs também ocorreu quando a água foi tratada com pré-oxidação utilizando o cloro ativo, obtendo-se um valor igual a $57,5 \mu g L^{-1}$. Quando o tratamento foi realizado sem a etapa de pré-oxidação, a concentração de TAMs formada foi igual a $48,5 \mu g L^{-1}$. A menor concentração de trialometanos detectados ocorreu na rota de tratamento utilizando-se permanganato de potássio, $26,5 \mu g L^{-1}$, os resultados estão representados no gráfico 5.19. Para o manancial Santa Maria da Vitória, todas as rotas de tratamento realizadas, formam concentrações de TAMs abaixo do limite estabelecido pela Portaria 518/2004.

A formação de trialometanos totais foi 2,2 vezes maior no processo de tratamento utilizando cloro ativo na pré-oxidação em relação ao tratamento utilizando o permanganato de potássio. A formação de TAMs foi 1,2 vezes maior quando o Cl_2 foi utilizado na pré-oxidação, em relação ao tratamento sem pré-oxidação. A quantidade de trialometanos formados quando o tratamento foi realizado sem pré-oxidação foi 1,7 vezes maior do que no tratamento realizado com pré-oxidação utilizando o $KMnO_4$.

No gráfico 5.20 está representada a comparação da formação de trialometanos totais nos tratamentos realizados nas águas brutas dos rios Preto e Santa Maria da Vitória. De acordo com os resultados esboçados no gráfico, observou-se que a concentração de trialometanos formada nas amostras do rio Santa Maria da Vitória foi maior do que a formação de trialometanos nas

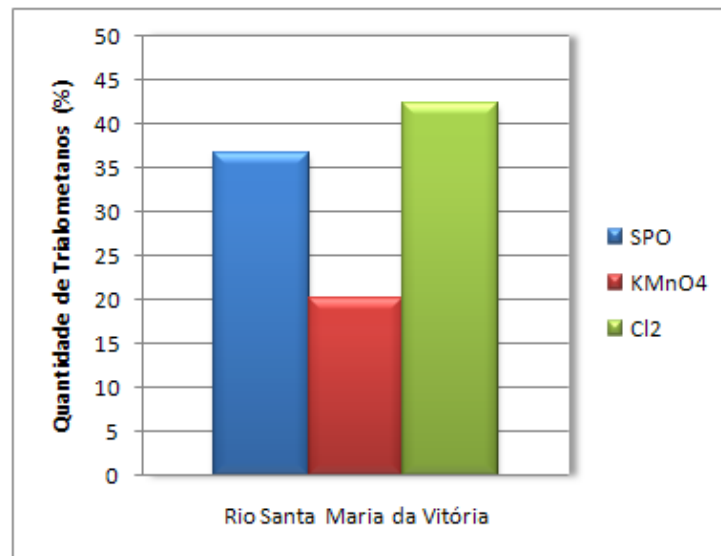


Figura 5.19: Comparação entre as concentrações de TAMs nas amostras de trialometanos totais obtidas nas diferentes rotas do tratamento da água bruta do Rio Santa Maria da Vitória.

amostras do rio Preto, somente na rota do tratamento em que não foi realizada a etapa de pré-oxidação.

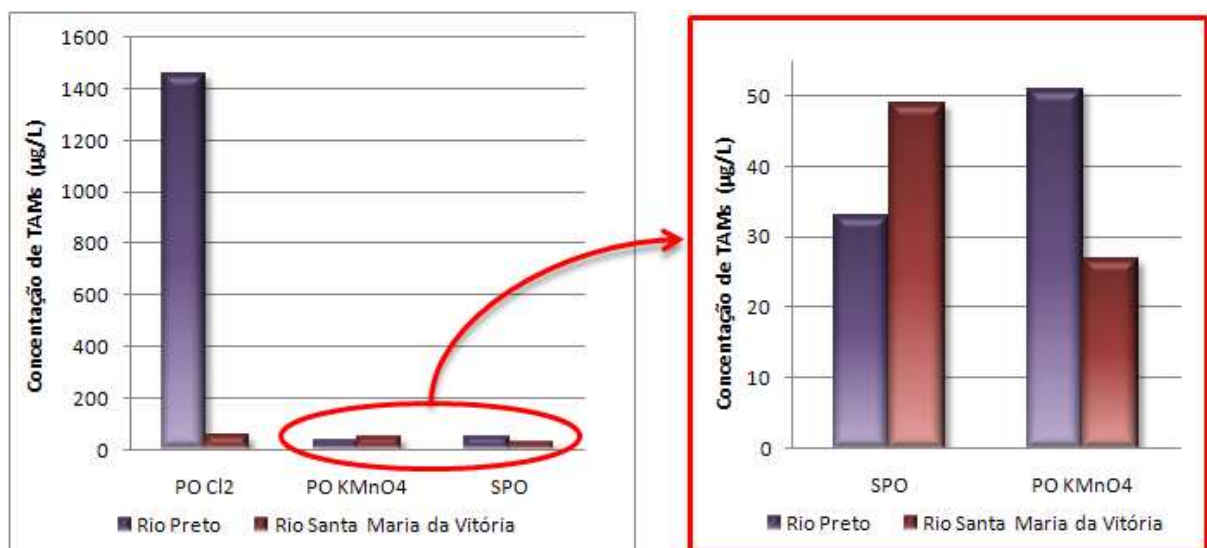


Figura 5.20: Comparação da formação de trialometanos totais com as diferentes rotas analíticas no tratamento de água nas amostras dos rios Preto e Santa Maria da Vitória.

Os gráficos 5.21 e 5.22 representam a contribuição da etapa de pré-oxidação na formação de trialometanos nas estações de tratamento de água. No gráfico 5.21, em que as águas brutas dos rios Preto e Santa Maria, sofreram tratamento em que a etapa da pré-oxidação foi realizada utilizando permanganato de potássio. Observou-se que a formação de TAMs na água do rio Santa Maria da Vitória foi maior quando o tratamento da água foi completo, obtendo-se um valor igual a $26,5 \mu\text{g L}^{-1}$. Quando a amostra foi retirada após a etapa de pré-oxidação, a

formação de TAMs obteve valor igual a $11,5 \mu\text{g L}^{-1}$. No rio Preto, esse comportamento se repetiu, a concentração de TAMs obtida quando a água passou pelo tratamento completo foi igual a $50,7 \mu\text{g L}^{-1}$. Quando a amostra foi retirada após a etapa de pré-oxidação, obteve-se a concentração de TAMs igual a $11,7 \mu\text{g L}^{-1}$. Presume-se que a concentração de TAMs após o tratamento completo é mais elevada devido a contribuição do cloro ativo na formação desses compostos durante a etapa de desinfecção.

O gráfico 5.22, mostra a comparação da formação de trialometanos totais nas amostras do rio Preto e do rio Santa Maria da Vitória, quando a etapa de pré-oxidação foi realizada com cloro ativo. Ao contrário do comportamento observado quando a pré-oxidação foi feita com permanganato de potássio, as amostras de água dos dois mananciais estudados apresentaram valores maiores de trialometanos totais, quando coletadas após a etapa de pré-oxidação. No rio Santa Maria da Vitória a concentração de TTAMs formada após a pré-oxidação foi igual a $131,5 \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto o valor detectado pelo DCE foi igual a $2001,7 \mu\text{g L}^{-1}$. Quando as amostras foram analisadas depois da realização do tratamento convencional com a etapa de pré-oxidação, a concentração de TAMs na água do rio Santa Maria da Vitória obtida foi igual a $57,5 \mu\text{g L}^{-1}$, na amostra do rio Preto, a concentração de TTAMs detectadas foi igual a $1460,7 \mu\text{g L}^{-1}$.

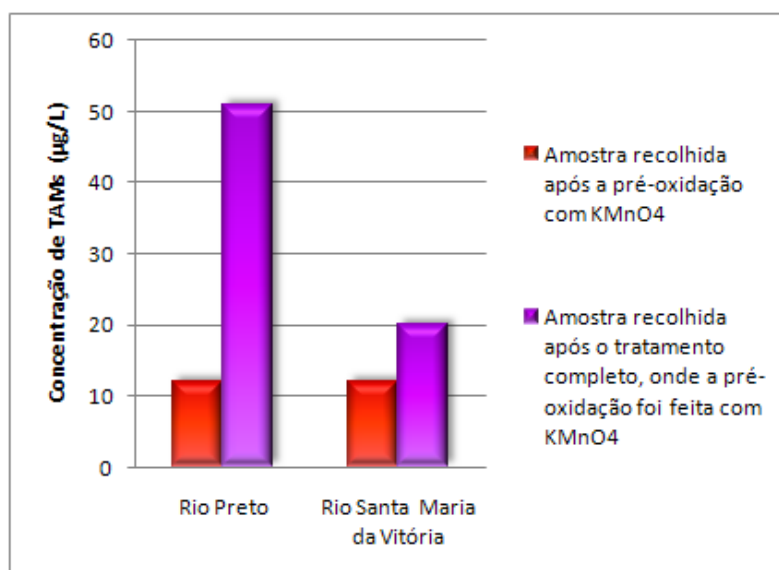


Figura 5.21: Comparação da formação de trialometanos totais nas águas de estudo após tratamento completo, com e sem pré-oxidação utilizando o permanganato de potássio.

Os gráficos 5.23; 5.24 e 5.25 mostram a comparação dos quatro compostos (clorofórmio, diclorobromometano, dibromoclorometano e bromofórmio) detectados nas amostras das águas do rio Preto e Santa Maria da Vitória após o tratamento convencional sem pré-oxidação e após o tratamento convencional com pré-oxidação (KMnO_4 e Cl_2). Os resultados demonstram que nas três rotas de tratamento estudadas, as concentrações dos compostos dibromoclorometano

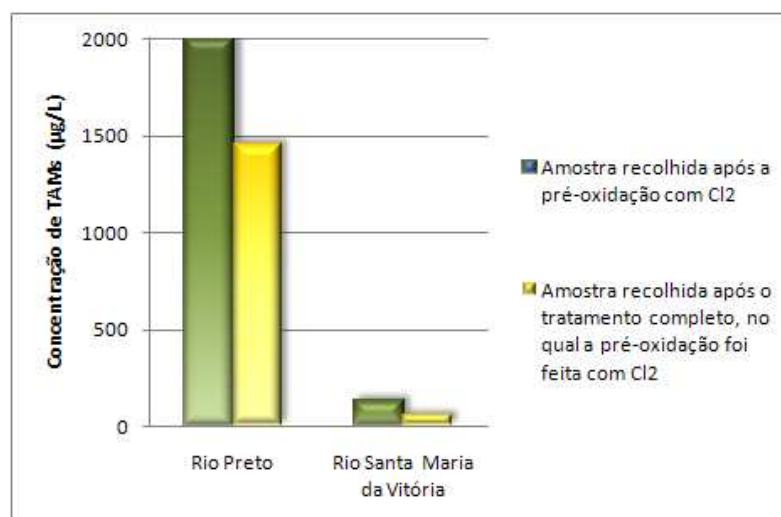


Figura 5.22: Comparação da formação de trialometanos totais nas águas de estudo após tratamento completo, com e sem pré-oxidação utilizando o hipoclorito de cálcio.

($CHBr_2Cl$) e bromofórmio ($CHBr_3$) foram maiores nas amostras do rio Preto. De acordo com os resultados, as amostras do rio Preto formam preferencialmente os trialometanos que possuem o bromo em maior quantidade em sua composição (dibromoclorometano - $CHClBr_2$) e bromofórmio ($CHBr_3$). De acordo com EPA(26) os mananciais em que o brometo encontra-se presente, o íon reage primeiro com os compostos orgânicos do que o cloro, mesmo que o cloro esteja em excesso. A partir dessa afirmação, presume-se que o rio Preto contenha íons brometos em sua composição. O mesmo resultado não ocorre no rio Santa Maria da Vitória.

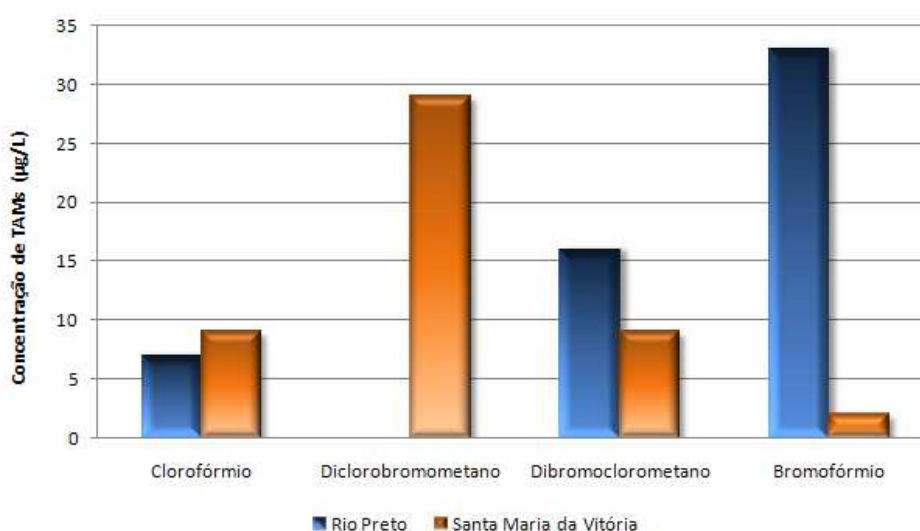


Figura 5.23: Comparação entre as concentrações de THMs obtidas quando a etapa de pré-oxidação não foi realizada nas águas de estudo.

Dentre todas as amostras analisadas, apenas a amostra do rio Preto, em que foi adicionado $15,0\text{mgCl}_2\text{L}^{-1}$ na etapa de pré-oxidação, foi a que obteve valores de trialometanos totais acima

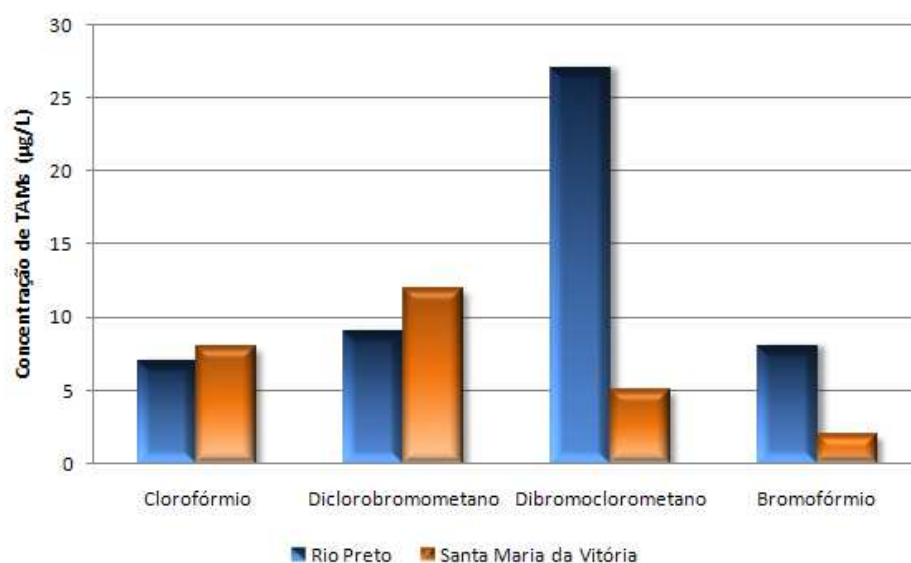


Figura 5.24: Comparação entre as concentrações de TTAMs obtidas ao utilizar o permanganato de potássio na etapa de pré-oxidação nas águas de estudo.

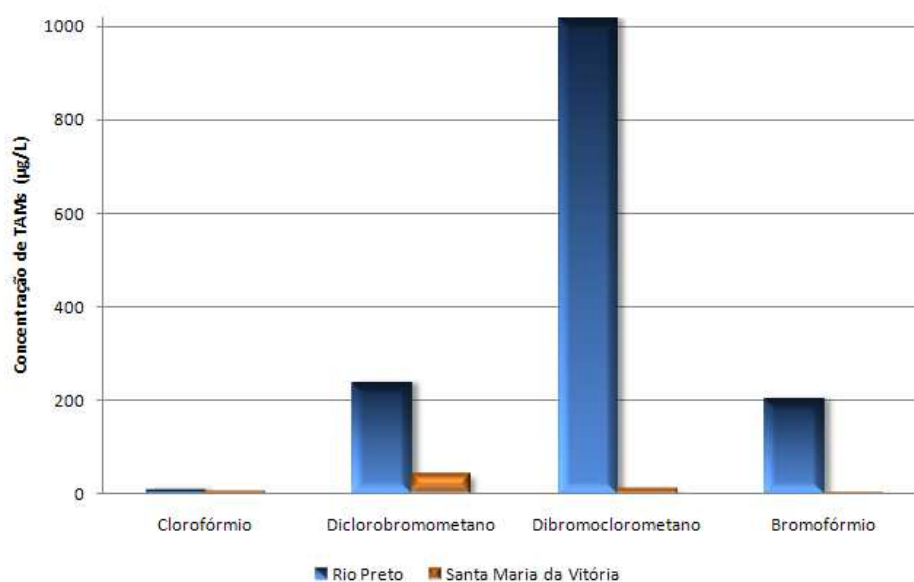


Figura 5.25: Comparação entre as concentrações de TTAMs obtidas ao utilizar o hipoclorito de cálcio na etapa de pré-oxidação nas águas de estudo.

do valor máximo permitido pela portaria 518.

5.4.3 Potencial de Formação de Trialometanos

As amostras de potencial de formação de trialometanos foram analisadas no cromatógrafo a gás após 7 dias da coleta. Os resultados obtidos estão descritos na tabela 5.9.

Tabela 5.9: Resultados obtidos do potencial de formação de trialometanos das amostras da água do rio preto e do rio Santa Maria da Vitória. **ND = Não Detectado.**

Amostras	$CHCl_3$ (ppb)	$CHCl_2Br$ (ppb)	$CHBr_2Cl$ (ppb)	$CHBr_3$ (ppb)	PFTHM (ppb)
RP SPO	2	6	30	10	48
RP $KMnO_4$	2	7	29	9	47
RP Cl_2	3	236	1091	221	1551
RP após $KMnO_4$	4	3	4	2	13
RP após Cl_2	4	376	1618	278	2275
SMV SPO	4	30	11	3	48
SMV $KMnO_4$	7	12	ND	2	21
SMV Cl_2	7	45	12	2	66
SMV após $KMnO_4$	3	2	ND	2	7
SMV após Cl_2	10	89	23	3	127

O gráfico 5.26 representa o potencial de formação de trialometanos (PFTAMs) nas amostras de água do rio Preto. A concentração de TAMs formada no tratamento realizado com a etapa de pré-oxidação utilizando cloro ativo foi igual a $1550,7 \mu g L^{-1}$. Quando o tratamento foi realizado com pré-oxidação utilizando permanganato de potássio, a concentração de TAMs detectada foi igual a $46,7 \mu g L^{-1}$. Nas amostras de água coletadas após o tratamento convencional sem pré-oxidação gerou uma concentração do potencial de formação de trialometanos igual a $47,7 \mu g L^{-1}$.

Observou-se que o potencial de formação de trialometanos nas amostras do rio Preto foi 33 vezes maior no processo de tratamento utilizando cloro ativo na pré-oxidação em relação ao tratamento utilizando o permanganato de potássio. A formação de TAMs foi 32 vezes maior quando o Cl_2 foi utilizado na pré-oxidação, em relação ao tratamento sem pré-oxidação. A quantidade de trialometanos formados quando o tratamento foi realizado sem pré-oxidação foi aproximadamente igual a concentração detectada ao realizar o tratamento de água com pré-oxidação utilizando o $KMnO_4$.

Em relação às amostras do rio Santa Maria da Vitória, a maior formação de TAMs também ocorreu quando a água foi tratada com pré-oxidação utilizando o cloro ativo, obtendo-se um valor igual a $65,5 \mu g L^{-1}$. Quando o tratamento foi realizado sem a etapa de pré-oxidação, a

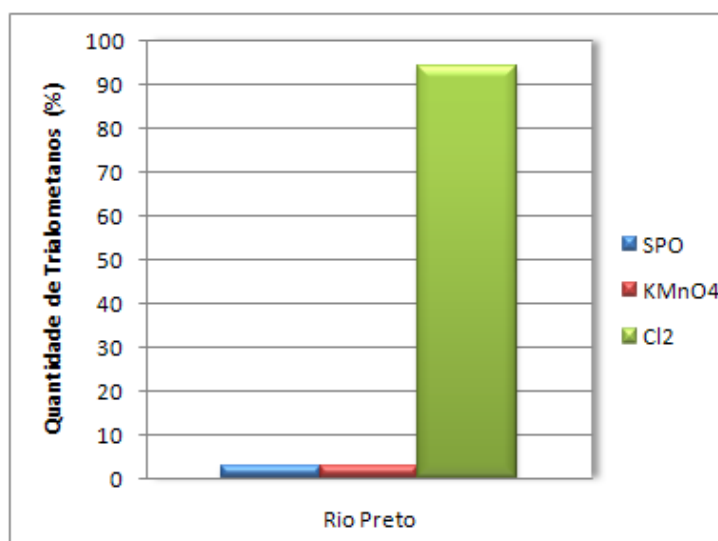


Figura 5.26: Comparação entre as concentrações de TAMs nas amostras de potencial de formação de trialometanos obtidas nas diferentes rotas do tratamento da água bruta do Rio Preto.

concentração de TAMs formada foi igual a $47,5 \mu\text{g L}^{-1}$. A menor concentração de trialometanos detectados ocorreu na rota de tratamento utilizando-se permanganato de potássio, $20,5 \mu\text{g L}^{-1}$, os resultados estão representados no gráfico 5.27.

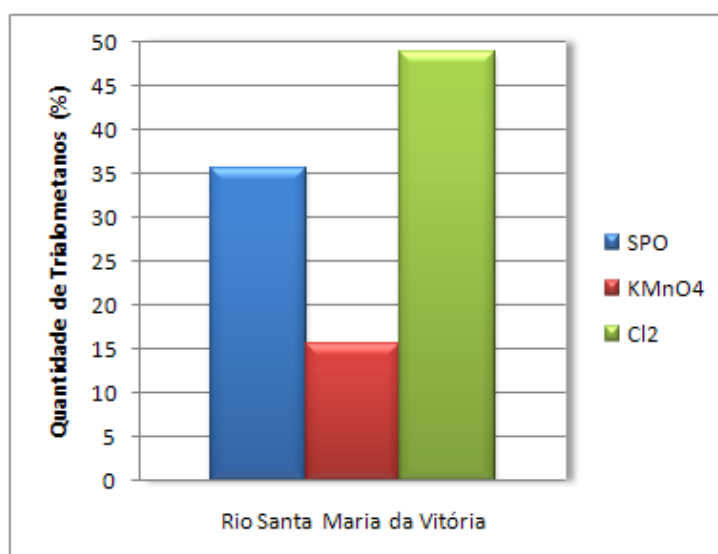


Figura 5.27: Comparação entre as concentrações de TAMs nas amostras de potencial de formação de trialometanos obtidas nas diferentes rotas do tratamento da água bruta do Rio Santa Maria da Vitória.

O potencial de formação de trialometanos foi 3,1 vezes maior no processo de tratamento utilizando cloro ativo na pré-oxidação em relação ao tratamento utilizando o permanganato de potássio. A formação de TAMs foi 1,4 vezes maior quando o Cl_2 foi utilizado na pré-oxidação, em relação ao tratamento sem pré-oxidação. A quantidade de trialometanos formados quando o tratamento foi realizado sem pré-oxidação foi 2,3 vezes maior do que no tratamento realizado

com pré-oxidação utilizando o $KMnO_4$.

Na análise da contribuição da etapa de pré-oxidação na formação de trialometanos, o gráfico 5.28, mostra a comparação entre as águas brutas dos rios Preto e Santa Maria da Vitória, em que a etapa da pré-oxidação foi realizada utilizando permanganato de potássio. Observou-se que a formação de TAMs na água do rio Santa Maria da Vitória foi maior quando foram realizadas todas as etapas do tratamento convencional, obtendo-se um valor igual a $20,5 \mu g L^{-1}$. Quando a amostra foi retirada após a etapa de pré-oxidação, a formação de TAMs obteve valor igual a $6,5 \mu g L^{-1}$. No rio Preto, esse comportamento se repetiu; a concentração de TAMs obtida quando a água passou pelo tratamento completo foi igual a $46,7 \mu g L^{-1}$. Quando a amostra foi retirada após a etapa de pré-oxidação, obteve-se a concentração de TAMs igual a $12,7 \mu g L^{-1}$. O mesmo resultado foi obtido nas análises de trialometanos totais.

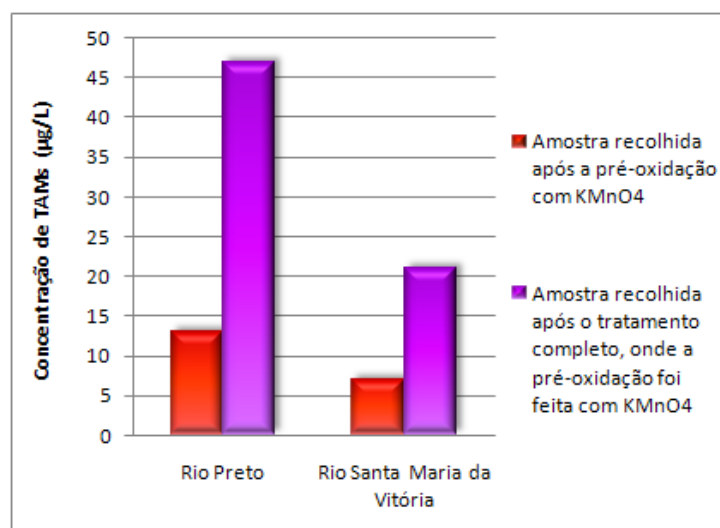


Figura 5.28: Comparação do potencial de formação de trialometanos nas águas de estudo após tratamento convencional, com e sem pré-oxidação utilizando o permanganato de potássio.

O gráfico 5.29, mostra a comparação da formação de potencial de formação de trialometanos nas amostras do rio Preto e do rio Santa Maria da Vitória, quando a etapa de pré-oxidação foi realizada com cloro ativo. Como observado na análise de trialometanos totais, a concentração de TAMs detectada nas amostras de água dos dois mananciais estudados apresentaram valores maiores de potencial de formação de trialometanos, quando coletadas após a etapa de pré-oxidação. No rio Santa Maria da Vitória a concentração de PFTAMs formada após a pré-oxidação foi igual a $126,5 \mu g L^{-1}$, enquanto o valor detectado na amostra do rio Preto foi igual a $2274,7 \mu g L^{-1}$. Quando as amostras foram analisadas depois da realização do tratamento convencional com a etapa de pré-oxidação, a concentração de TAMs na água do rio Santa Maria da Vitória obtida foi igual a $65,5 \mu g L^{-1}$, e na amostra do rio Preto, a concentração de PFTAMs detectadas foi igual a $1550,7 \mu g L^{-1}$.

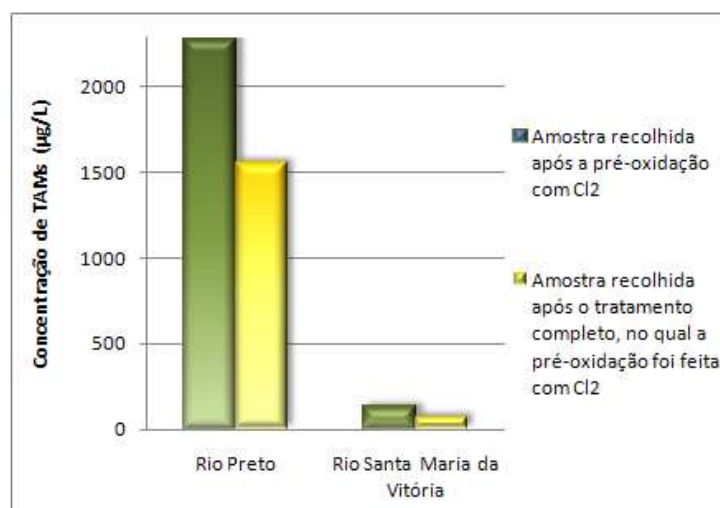


Figura 5.29: Comparação do potencial de formação de trialometanos nas águas de estudo após tratamento completo, com e sem pré-oxidação utilizando o hipoclorito de cálcio.

No gráfico 5.30 está representada a comparação do potencial de formação de trialometanos formados nos tratamentos realizados nas águas brutas dos rios Preto e Santa Maria da Vitória. De acordo com os resultados mostrados no gráfico, observou-se que a concentração de trialometanos formada nas amostras do rio Santa Maria da Vitória foi igual à formação de trialometanos na amostra do rio Preto, somente na rota do tratamento em que não foi realizada a etapa de pré-oxidação. Quando foi realizado o tratamento de água convencional com etapa de pré-oxidação utilizando permanganato de potássio ou cloro ativo, observou-se que as amostras da água do rio Preto obteve valores de trialometanos maiores do que os valores obtidos nas amostras de água do rio Santa Maria da Vitória.

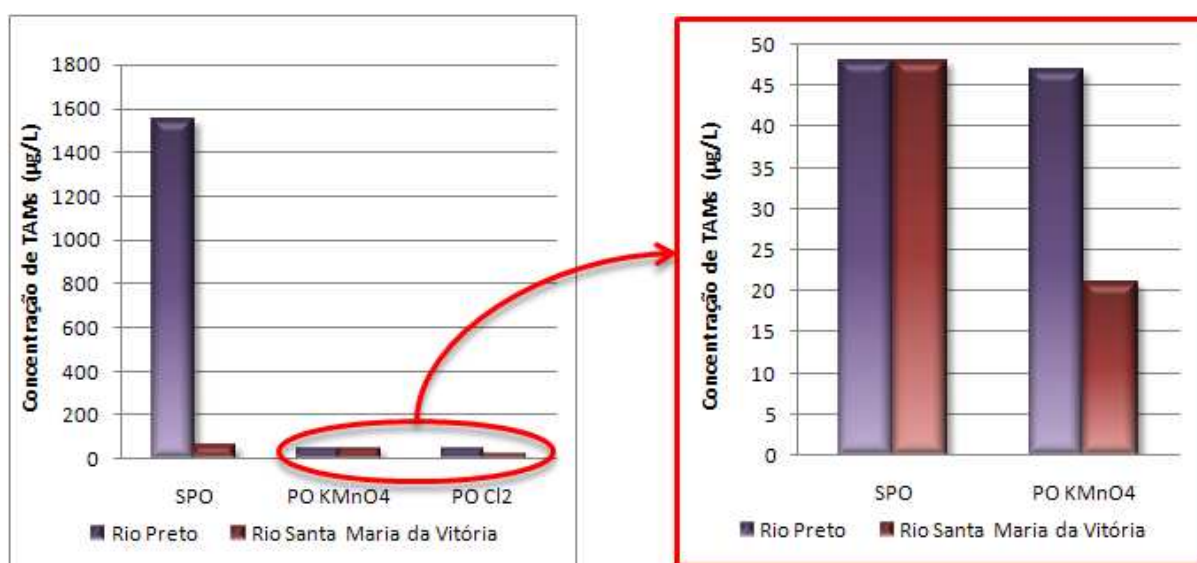


Figura 5.30: Comparação do potencial de formação de trialometanos com as diferentes rotas analíticas no tratamento de água nas amostras dos rios Preto e Santa Maria da Vitória.

A comparação dos quatro compostos (clorofórmio, diclorobromometano, dibromoclorometano e bromofórmio) detectados nas amostras das águas do rio Preto e Santa Maria da Vitória após o tratamento convencional sem pré-oxidação e após o tratamento convencional com pré-oxidação ($KMnO_4$ e Cl_2) depois de 7 dias de reação, pode ser melhor visualizada nos gráficos 5.31; 5.32 e 5.33.

Observou-se que o comportamento obtido nas análises de trialometanos totais repetiu-se nas análises de potencial de formação de trialometanos, em que as concentrações dos compostos dibromoclorometano ($CHBr_2Cl$) e bromofórmio ($CHBr_3$) foram maiores nas amostras do rio Preto. O caminho preferencial na formação dos trialometanos que possuem o bromo em maior quantidade em sua composição (dibromoclorometano - $CHClBr_2$) e bromofórmio ($CHBr_3$) foi confirmada após os 7 dias de reação.

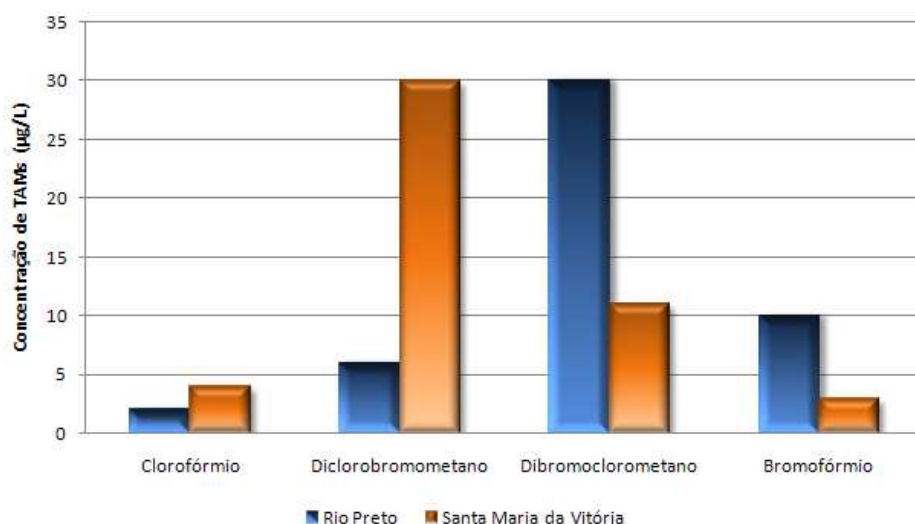


Figura 5.31: Comparação entre as concentrações de potencial de formação de trialometanos obtidas quando a etapa de pré-oxidação não foi realizada nas águas de estudo.

No estudo de potencial de formação de trialometanos, a concentração de THM's ultrapassaram o limite máximo permitido pelo padrão de potabilidade apenas nas amostras do rio Preto tratadas com a etapa de pré-oxidação utilizando cloro ativo, obtendo um valor igual a $1550,7 \mu g L^{-1}$.

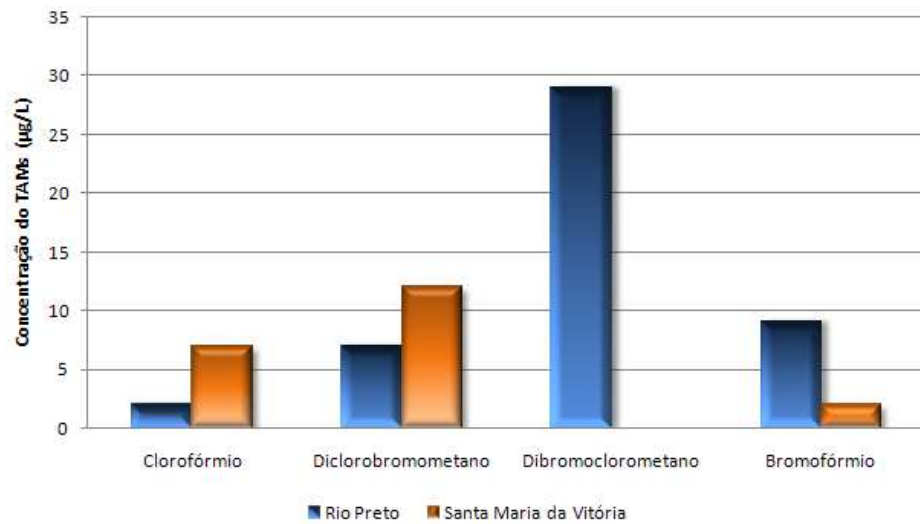


Figura 5.32: Comparação entre as concentrações de potencial de formação de trialometanos obtidas ao utilizar o permanganato de potássio na etapa de pré-oxidação nas águas de estudo.

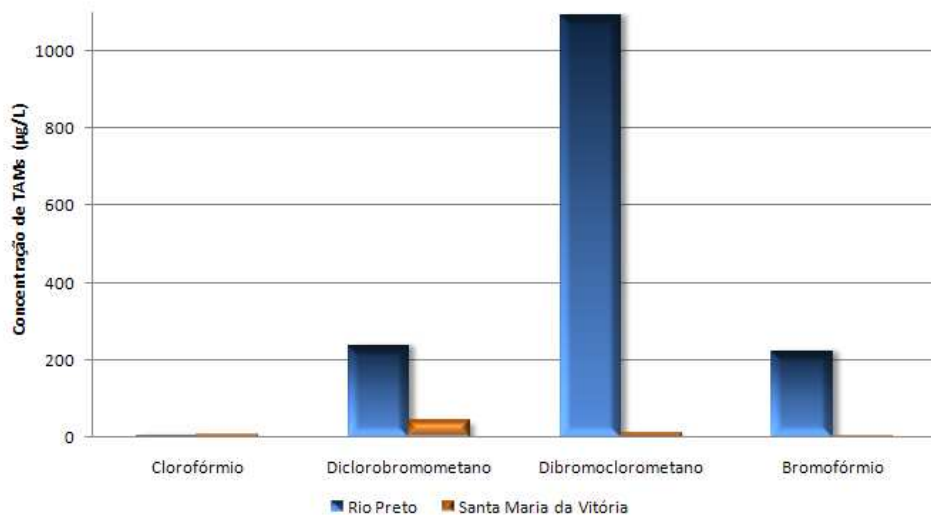


Figura 5.33: Comparação entre as concentrações de potencial de formação de trialometanos obtidas ao utilizar o hipoclorito de cálcio na etapa de pré-oxidação nas águas de estudo.

6 *Conclusões e Recomendações*

Nesse capítulo serão apresentadas as conclusões referentes aos resultados obtidos e as recomendações para trabalhos futuros.

6.1 **Conclusões**

As amostras coletadas no rio Preto apresentaram cor real e aparente maior do que o rio Santa Maria da Vitória, o mesmo resultado foi observado com a absorvância na região do Ultravioleta (254 nm).

No estudo de demanda do oxidante permanganato de potássio, este reagente foi eficiente no estudo de águas dos dois mananciais. A cor real obtida das amostras do rio Preto foi igual a 11,7 uH em 10 minutos de reação, quando a dosagem inicial do oxidante foi igual a 20 mg L^{-1} . Nas amostras do rio Santa Maria da Vitória, a cor real obtida foi igual a 2,9 uH em 10 minutos de reação com dosagem inicial igual a $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. Estes resultados encontram-se dentro do limite estabelecido pela Portaria 518/2004 que define o valor máximo igual a 15 mg L^{-1} .

Para a água do rio Santa Maria da Vitória, o hipoclorito de cálcio reduziu a cor real das amostras a um valor igual a 14,6 uH no tempo de contato igual a 30 min, no qual a dosagem inicial foi igual a $2,5 \text{ mg L}^{-1}$. Para a água do rio Preto, o hipoclorito de cálcio reduziu pouco a cor das amostras, devido à ineficiência do poder oxidativo do reagente na matriz orgânica desse rio.

Apesar do permanganato de potássio apresentar-se como um melhor oxidante para as duas matrizes de matéria orgânica estudadas, percebeu-se a dificuldade em controlar o pH durante o processo de tratamento, além de ser um procedimento de alto custo, devido a variedade de reagentes utilizada.

Quando as colunas capilares: Elite-5, similar à DB-5, (30 m x 0,32 mm ID x $1,0 \mu\text{mDf}$); Elite-5 (30 m x 0,42 mm ID x $1,0 \mu\text{mDf}$) foram utilizadas nas mesmas condições de trabalho, a coluna com diâmetro interno menor, permitiu uma melhor separação dos compostos na mistura

dos padrões, e picos mais definidos no cromatograma. No caso da coluna ser a mesma (Elite-5, 30 m x 0,32 mm ID x 1,0 μmDf) e todos os parâmetros permanecerem constantes com variação apenas da vazão do gás de arraste (nitrogênio), o cromatograma que obteve melhor separação dos compostos, foi o de menor vazão do gás de arraste (7,0 mL min^{-1}).

As amostras ao serem tratadas com cloro ativo na etapa de pré-oxidação, obtiveram valores de TTAMs e PFTAMs muito superiores aos valores detectados nas duas outras rotas de tratamento, nos dois mananciais estudados. Apenas no tratamento utilizando-se o cloro na pré-oxidação nas amostras do rio Preto é que foram detectados valores de TAMs e PFTAMs acima do valor permitido pela Portaria 518/2004 (100 $\mu\text{g L}^{-1}$).

A concentração de trialometanos totais nas amostras do rio Preto formada no tratamento convencional sem a etapa de pré-oxidação foi menor do que a concentração de TAMs detectada quando foi utilizado o permanganato de potássio na pré-oxidação. Resultado inverso, foi obtido para a análise de potencial de formação de trialometanos no tratamento sem pré-oxidação.

As amostras do rio Santa Maria da Vitória obtiveram valores de trialometanos maiores no tratamento sem pré-oxidação em relação ao tratamento com a etapa de pré-oxidação utilizando o permanganato de potássio. Este resultado foi obtido nas análises de trialometanos totais e nas análises de potencial de formação de trialometanos, levando-se à conclusão que para o manancial de Santa Maria da Vitória, o tratamento com permanganato de potássio na etapa de pré-oxidação foi o mais eficiente.

O estudo da contribuição da etapa de pré-oxidação utilizando permanganato de potássio, demonstrou que as concentrações de TTAMs e PFTAMs aumentam após a etapa de desinfecção com cloro ativo. No estudo da contribuição da etapa de pré-oxidação utilizando cloro ativo, observou-se que a maior concentração de TTAMs e PFTAMs foi detectada após a pré-oxidação, reduzindo os valores de TAMs quando as amostras foram tratadas com cloro ativo na etapa de desinfecção.

A comparação das concentrações detectadas dos quatro analitos estudados (clorofórmio, diclorobromometano, dibromoclorometano e bromofórmio) nas rotas de tratamento estudadas, os compostos dibromometano e bromofórmio obtiveram valores mais elevadas nas amostras do rio Preto do que nas amostras do rio Santa Maria da Vitória nas análises de TTAMs e PFTAMs.

O equipamento escolhido para a realização de análises de trialometanos, mostrou-se satisfatório devido às concentrações encontradas de trialometanos nas amostras. Uma vantagem encontrada na utilização da configuração Headspace-trap/CG em relação aos métodos utilizados é o fato da eliminação da etapa de extração das amostras.

6.2 Recomendações para Trabalhos Futuros

A montagem Headspace-trap/CG é mostrada-se adequada para se trabalhar com compostos voláteis, devido a facilidade do manuseio, e as técnicas de extração do composto são desnecessárias para esse tipo de montagem. Porém, por ser novidade, há pouco estudo utilizando essa configuração. A recomendação desse trabalho é que se faça estudos de validação de metodologia.

Outra recomendação para trabalhos futuros seria o estudo da presença do íon brometo no manancial superficial denominado rio Preto.

Referências Bibliográficas

- 1 LIBÂNIO, M. *Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água*. 4th. ed. [S.l.]: Átomo, 2005.
- 2 SANCHES, S. M.; SILVA, C. H. T. P.; VIEIRA, E. M. Agentes desinfetantes alternativos para o tratamento de Água. *Química Nova na Escola*, n. 17, 2003.
- 3 PASCHOALATO, C. F. P. R. *Efeito da Pré-Oxidação, Coagulação, Filtração e Pós-Cloração na Formação de Subprodutos Orgânicos Halogenados em Águas Contendo Substâncias Húmicas*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2005.
- 4 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. *Química Nova*, n. 21, p. 804–806, 1998.
- 5 MACEDO, J. A. B. et al. Quantificação de trihalometanos (thm) em amostras de Água pré e pós-cloradas com hipoclorito de sódio (hpcs) por cromatografia de fase gasosa utilizando-se microextração em fase sólida (mefs). *Águas & Águas*, p. 1–9.
- 6 CHO, D.-H.; KONG, S.-H.; OH, S.-G. Analysis of trihalomethanes in drinking water using headspace-spme technique with gas chromatography. *Water Research*, n. 37, p. 402–408, 2003.
- 7 BUDZIAK, D.; CARASEK, E. Determination of trihalomethanes en drinking water from three different water sources in florianopois - brasil using purge and trap and gas chromatography. *Journal of chromatography*, p. 26–33, 2007.
- 8 HELLER, L.; PÁDUA, V. L. *Abastecimento de Água para o Consumo Humano*. [S.l.]: UFMG, 2006.
- 9 BERNARDO, L. D.; BERNARDO, A. D.; CENTURIONE, P. *Ensaio de Tratabilidade de Água dos Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de Água*. [S.l.]: RiMa, 2002.
- 10 VIANNA, M. R. *Hidráulica Aplicada às Estações de Tratamento de Água*. 4th. ed. [S.l.]: Imprimatur, Artes Ltda, 2002.
- 11 BRASIL. Leis decretos etc. In: *Portaria 518*. [S.l.]: Ministério da Saúde. Brasília, Brasil.
- 12 MÉNDEZ, E. M. P. na; HAVEL, J.; PATOCKA, J. Humic substances - compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine. *Applied Biomedicine*, p. 13–24, 2005.
- 13 ROSA, A. *Substancias Húmicas: Extração, Caracterização, Novas Perspectivas e Aplicações*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual Paulista/UNESP, 2001.

- 14 MORAES, S. L.; REZENDE, M. O. O. *Determinação da concentração micelar crítica de ácidos húmicos por medidas de condutividade e espectroscopia*. Carlos - SP, Brasil, 2004. v. 27.
- 15 STEVENSON, F. et al. *Humus Chemistry: Genesis, Composition and Reaction*. 2nd. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1994.
- 16 N.CALACE et al. *Dissolved and particulate humic substances in water channels in the historic centre of Venice*. [S.l.], 2006. 1109–1118 p.
- 17 HAUTALA, K.; PEURAVUORI, J.; K.PIHLAJA. Measurement of aquatic humus content by spectroscopic analyses. *Water Research*, v. 34, p. 246–258, 2000.
- 18 MARMO, C. R. *Formação e Remoção de Triometanos em Águas de Abastecimento Tratadas, na Pré-Oxidação, com Cloro*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Campinas, 2005.
- 19 ROCHA, J.; TOSCANO, I.; BURBA, P. *Lability of heavy metal species in aquatic humic substances characterized by ion exchange with cellulose phosphate*. [S.l.], 1997. 69-74 p.
- 20 TAN, Y. et al. The removal of natural dissolved organic matter (dom) has been identified as one strategy to reduce the risk of disinfection byproducts (dbps) formed during the chlorination of natural water. *Desalination 189-200*, v. 176, p. 189–200, 2005.
- 21 BUNYARIT, P. et al. *Characterization of precursors to trihalomethanes formation in Bangkok source water*. [S.l.], 2005. 229–236 p.
- 22 OPAS/OMS. *Organização Pan-Americana de saúde/Organização Mundial de Saúde*. 2007. Disponível em: <<http://www.opas.org.br/>>.
- 23 USEPA, E. P. A. Stage 1 disinfectants and disinfection byproducts rule (stage 1 dbpr). *Desalination 189-200*, v. 63, n. 241, 1998.
- 24 BRYANT, E. A.; FULTON, G. P.; BUDD, G. C. *Disinfection Alternatives for Safe Drinking Water*. [S.l.]: Van Nostrand Reinhold, 1992.
- 25 MEYER, S. T. O uso de cloro na desinfecção de Águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. *Caderno de Saúde Pública*, Rio de Janeiro, p. 99–110, 1994.
- 26 EPA. Alternative disinfectants and oxidants - potassium permanganate. In: *EPA Guidance Manual - Chapter 5*. [S.l.: s.n.], 1999.
- 27 CRC. *Handbook of Chemistry and Physics*. 71th. ed. [S.l.]: D.L. Lide, 1990.
- 28 CLEASBY, J.; BAUMANN, E.; BLACK, C. *Effectiveness of Potassium Permanganate for Disinfection*. [S.l.]: J. AWWA, 1964. 466-474 p.
- 29 MACEDO, J. A. B. O processo de desinfecção pelo uso de derivados clorados em função do ph e a portaria 518/2004 do ministério da saúde. *Congresso Brasileiro de Química*, 2004.
- 30 MACEDO, J. A. B.; BARRA, M. M. O processo de desinfecção com derivados clorados em Água para abastecimento público. *Terceiro Encontro Mineiro de Ensino de Química*, 2003.

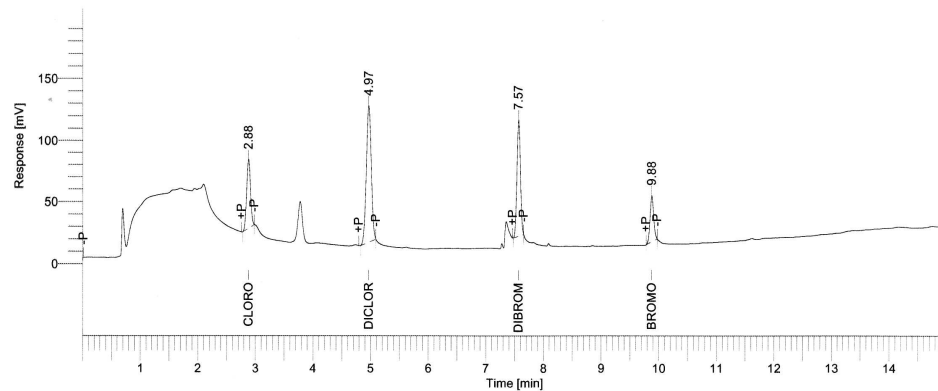
- 31 COMINOTE, M. *Avaliação da Oxidação da Matéria Orgânica e do Consumo de Cloro no Processo de Cloração de Água, Utilizando-se Águas Sintéticas e Naturais*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Espírito Santo, 2004.
- 32 BERNARDO, L. D.; DANTAS, A. D. B. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. [S.l.]: Rima, 2005.
- 33 MILLIKANGAS, T. *Prevention of bromine-containing disinfection by-products during drinking water treatment*. Dissertação (Mestrado) — University of Kuopio, 2003.
- 34 APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater*. 20th. ed. [S.l.]: New York: American Public Health Association, 2000.
- 35 SCHULZ, K. et al. Determination of volatile constituents in spirits using headspace trap technology. *Journal of chromatography*, p. 204–209, 2007.
- 36 VOGUEL, A. I. *Análise Química Quantitativa*. 5th. ed. [S.l.]: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1989.
- 37 LIBÂNIO, M. *certificate of analysis*. [S.l.], 2005.

APÊNDICE A – Cromatogramas Utilizados na Curva de Calibração

Software Version : 6.2.1.0.104:0104
 Sample Name : 1.0 ppb
 Instrument Name : HS_TRAP
 Rack/Vial : 0/0
 Sample Amount : 1.000000
 Cycle : 2

Date : 2/24/2006 5:56:22 PM
 Data Acquisition Time : 2/23/2006 8:27:30 PM
 Channel : B
 Operator : service
 Dilution Factor : 1.000000

Result File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.2.1\Resultados\HS\THM\segunda rodada de analises\nova curva
 230807\08 ppb.rst
 Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.2.1\Examples\padres da curva.seq
 Sample Notes:
 Determinação de THMs em águas, efluentes e similares.
 Análise efetuada por HS Trap + GC / ECD



FUNASA - URCQA - Lab. Org.

Análise efetuada por GC/HS Trap - Detector ECD

Pico #	Componente Nome	Tempo [min]	Area [uV*sec]	BL	Concentração ppb
1	Cloroformio	2.879	255581.80	*BB	0.9
2	Diclorobromometano	4.967	655717.87	*BB	26.3
3	Dibromoclorometano	7.568	390391.20	*BB	22.4
4	Bromoformio	9.879	158351.26	*BB	1.0
1460042.12					50.6

Analisado por :

Visto :

Figura A.1: Cromatograma da mistura de padrões de concentração igual a $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ utilizado para a construção da curva de calibração dos trihalometanos.

Software Version : 6.2.1.0.104:0104
 Sample Name : 2.0 ppb
 Instrument Name : HS_TRAP
 Rack/Vial : 0/0
 Sample Amount : 1.000000
 Cycle : 2

Date : 2/24/2006 6:03:28 PM
 Data Acquisition Time : 2/23/2006 9:49:19 PM
 Channel : B
 Operator : service
 Dilution Factor : 1.000000

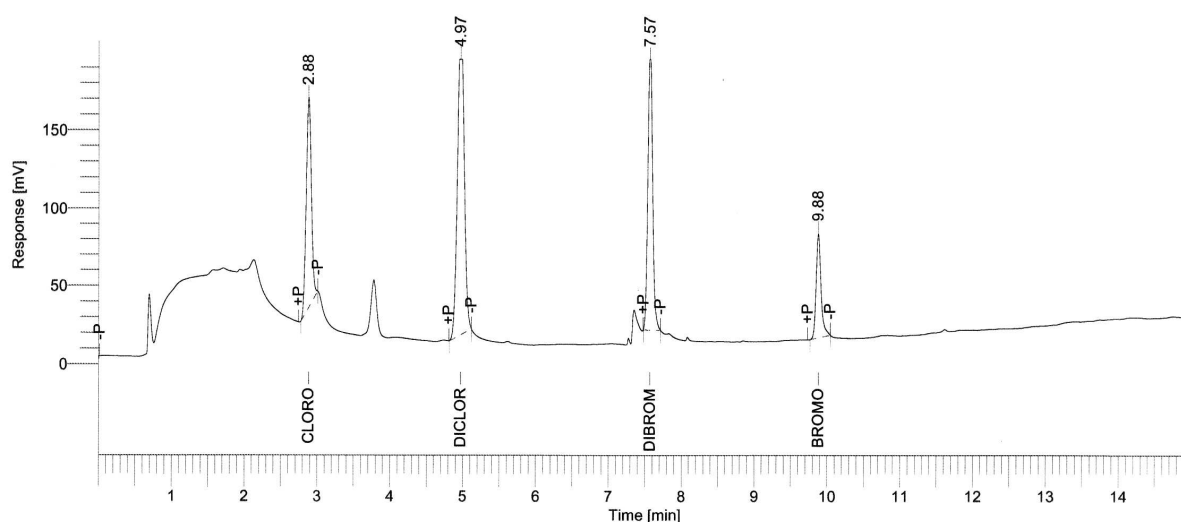
Result File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.2.1\Resultados\HS\THM\segunda rodada de analises\nova curva 230807\2 ppb 2.rst

Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.2.1\Exemplos\padroes da curva.seq

Sample Notes:

Determinação de THMs em águas, efluentes e similares.

Análise efetuada por HS Trap + GC / ECD



FUNASA - URCQA - Lab. Org.

Análise efetuada por GC/HS Trap - Detector ECD

Pico #	Componente Nome	Tempo [min]	Area [uV*sec]	BL	Concentração ppb
1	Cloroformio	2.882	669039.21	*BB	2.5
2	Diclorobromometano	4.970	1278816.51	*BB	51.2
3	Dibromoclorometano	7.569	815596.46	*BB	46.3
4	Bromoformio	9.881	309489.74	*BB	2.0
			3072941.92		102.0

Analisado por :

Visto :

Figura A.2: Cromatograma da mistura de padrões de concentração igual a $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ utilizado para a construção da curva de calibração dos trihalometanos.

APÊNDICE B – Cromatogramas de Trialometanos para as águas Brutas dos Rios de Estudo

Software Version : 6.2.1.0.104:0104	Date : 2/24/2006 5:36:31 PM
Sample Name : agua bruta RP	Data Acquisition Time : 2/20/2006 6:27:28 PM
Instrument Name : HS_TRAP	Channel : B
Rack/Vial : 0/0	Operator : service
Sample Amount : 1.000000	Dilution Factor : 1.000000
Cycle : 1	

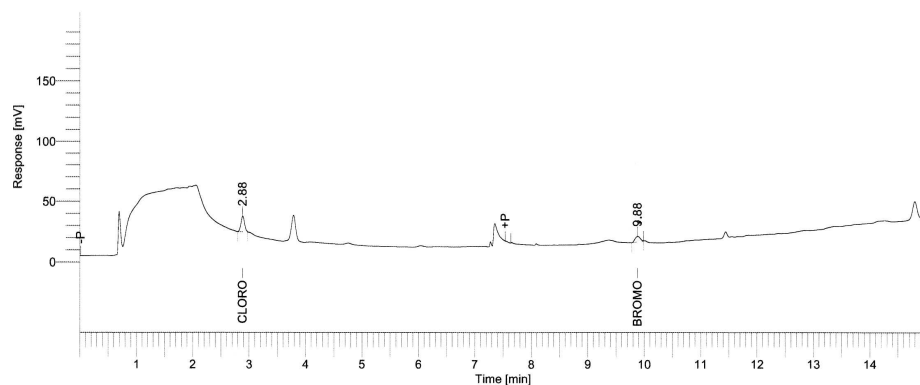
Result File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.2.1\Resultados\HS\THM\segunda rodada de analises\padroes e agua bruta\RP Bruta 2.rst

Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.2.1\Examples\padroes e agua bruta.seq

Sample Notes:

Determinação de THMs em águas, efluentes e similares.

Análise efetuada por HS Trap + GC / ECD



FUNASA - URCQA - Lab. Org.

Análise efetuada por GC/HS Trap - Detector ECD

Pico #	Componente Nome	Tempo [min]	Area [uV*sec]	BL	Concentração ppb
1	Cloroformio	2.885	54302.70	*BB	0.2
2	Bromoformio	9.882	26316.48	*BB	0.1
			80619.19		0.3

Analisado por :

Visto :

Figura B.1: Cromatograma da análise de trialometanos totais realizada na água bruta do rio Preto, no momento da coleta.

Software Version : 6.2.1.0.104:0104
 Sample Name : agua bruta SMV
 Instrument Name : HS_TRAP
 Rack/Vial : 0/0
 Sample Amount : 1.000000
 Cycle : 2

Date : 2/24/2006 5:33:21 PM
 Data Acquisition Time : 2/20/2006 5:32:56 PM
 Channel : B
 Operator : service
 Dilution Factor : 1.000000

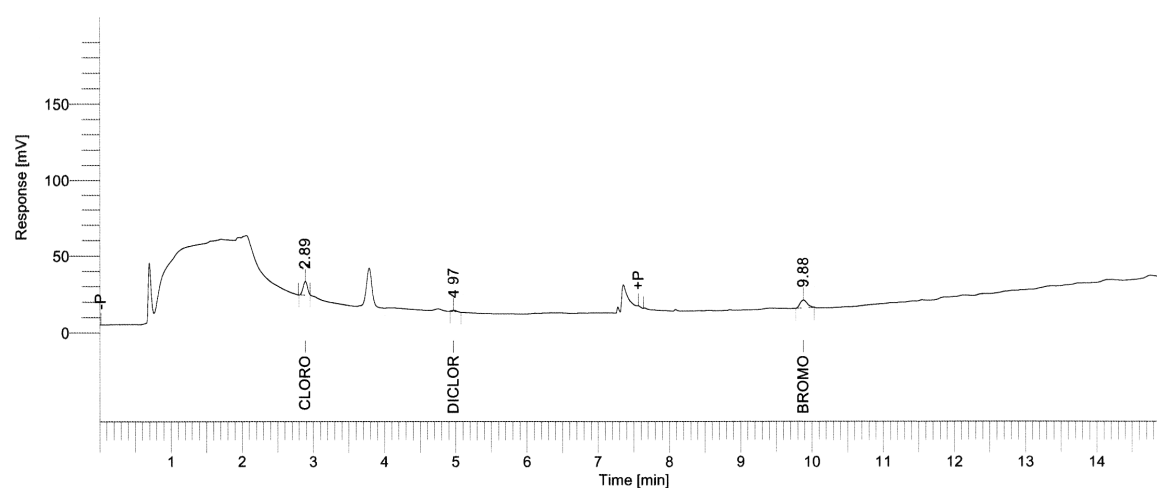
Result File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.2.1\Resultados\HS\THM\segunda rodada de analises\padroes e agua bruta\SMV bruta 2.rst

Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.2.1\Examples\padroes e agua bruta.seq

Sample Notes:

Determinação de THMs em águas, efluentes e similares.

Análise efetuada por HS Trap + GC / ECD



FUNASA - URCQA - Lab. Org.

Análise efetuada por GC/HS Trap - Detector ECD

Pico #	Componente Nome	Tempo [min]	Area [uV*sec]	BL	Concentração ppb
1	Cloroformio	2.886	37175.84	*BB	0.1
2	Diclorobromometano	4.967	3349.23	BB	0.3
3	Bromoformio	9.880	35108.72	*BB	0.2
			75633.79		0.5

Analisado por :

Visto :

Figura B.2: Cromatograma da análise de trialometanos totais realizada na água bruta do rio Santa Maria da Vitória, no momento da coleta.

APÊNDICE C – Cromatogramas das Análises de Trialometas Totais

Software Version : 6.2.1.0.104:0104	Date : 8/24/2007 3:49:48 PM
Sample Name : 6.2	Data Acquisition Time : 2/17/2006 6:10:36 PM
Instrument Name : HS_TRAP	Channel : B
Rack/Vial : 0/0	Operator : service
Sample Amount : 1.000000	Dilution Factor : 1.000000
Cycle : 6	

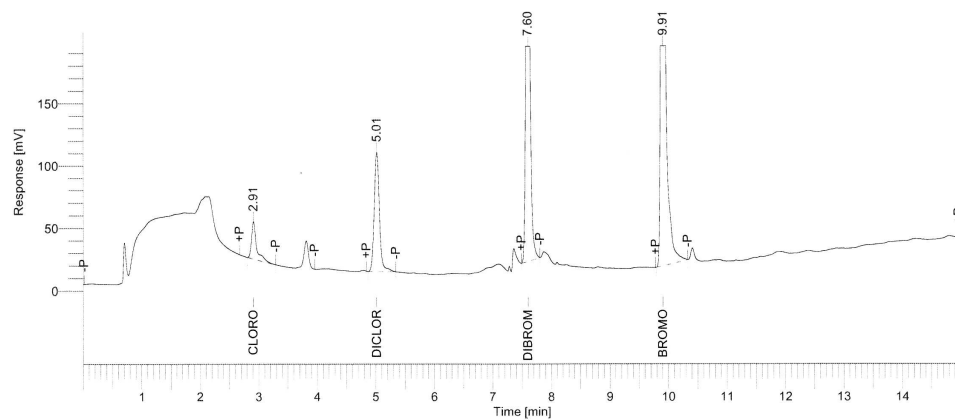
Result File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.2.1\Resultados\HS\THM\segunda rodada de
analises\TTHM\TTHM2-20070817-181053 m-20070824-153004.rst

Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.2.1\Examples\TTHM2.seq

Sample Notes:

Determinação de THMs em águas, efluentes e similares.

Análise efetuada por HS Trap + GC / ECD



FUNASA - URCQA - Lab. Org.

Análise efetuada por GC/HS Trap - Detector ECD

Pico #	Componente Nome	Tempo [min]	Area [uV*sec]	BL	Concentração ppb
1	Cloroformio	2.908	180360.14	*BB	0.7
2	Diclorobromometano	5.015	589221.70	*BB	23.7
3	Dibromoclorometano	7.600	1793962.47	*BB	101.5
4	Bromoformio	9.906	3031828.33	*BB	20.3
			5595372.66		146.1

Figura C.1: Segundo cromatograma da análise de trialometas totais na água do rio Preto em que foi realizado o tratamento completo com a etapa de pré-oxidação utilizando o Cl_2 .

Software Version : 6.2.1.0.104:0104 Date : 8/24/2007 3:55:06 PM
 Sample Name : 8 Data Acquisition Time : 2/17/2006 7:59:41 PM
 Instrument Name : HS_TRAP Channel : B
 Rack/Vial : 0/0 Operator : service
 Sample Amount : 1.000000 Dilution Factor : 1.000000
 Cycle : 9

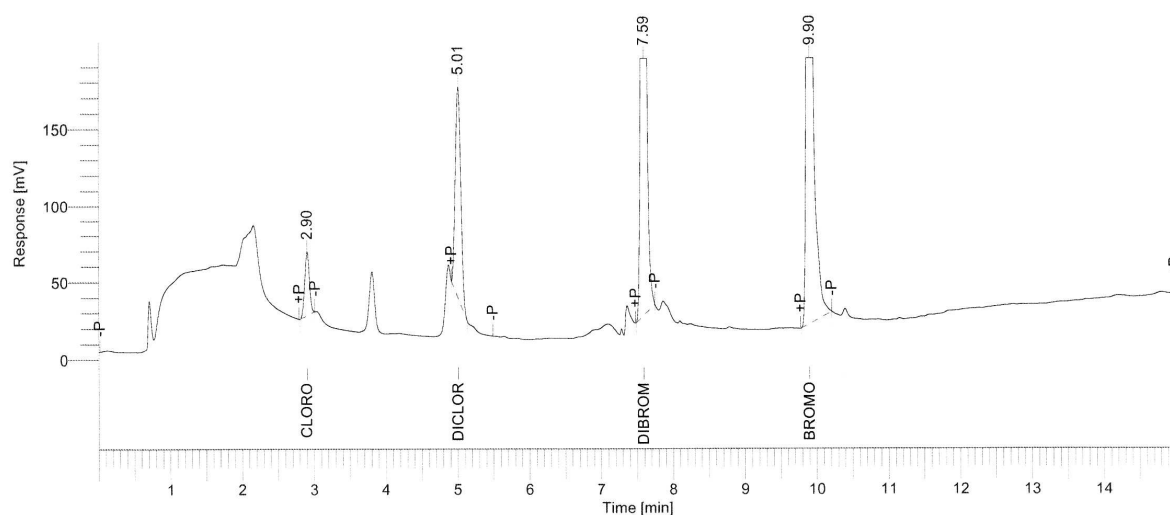
Result File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.2.1\Resultados\HS\THM\segunda rodada de analises\TTHM\RP apos Cl2.rst

Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.2.1\Examples\TTHM2.seq

Sample Notes:

Determinação de THMs em águas, efluentes e similares.

Análise efetuada por HS Trap + GC / ECD



FUNASA - URCQA - Lab. Org.

Análise efetuada por GC/HS Trap - Detector ECD

Pico #	Componente Nome	Tempo [min]	Area [uV*sec]	BL	Concentração ppb
1	Cloroformio	2.901	187230.71	*BB	0.7
2	Diclorobromometano	5.006	734178.29	BB	29.4
3	Dibromoclorometano	7.590	2586011.14	*BB	146.1
4	Bromoformio	9.898	3578866.95	*BB	24.0
			7086287.09		200.2

Figura C.2: Cromatograma da análise de trialometanos totais na água do rio Preto. A amostra foi retirada logo após a etapa de pré-oxidação utilizando o Cl_2 .

APÊNDICE D – Cromatogramas das Análises de Potencial de Formação de Trihalometanos

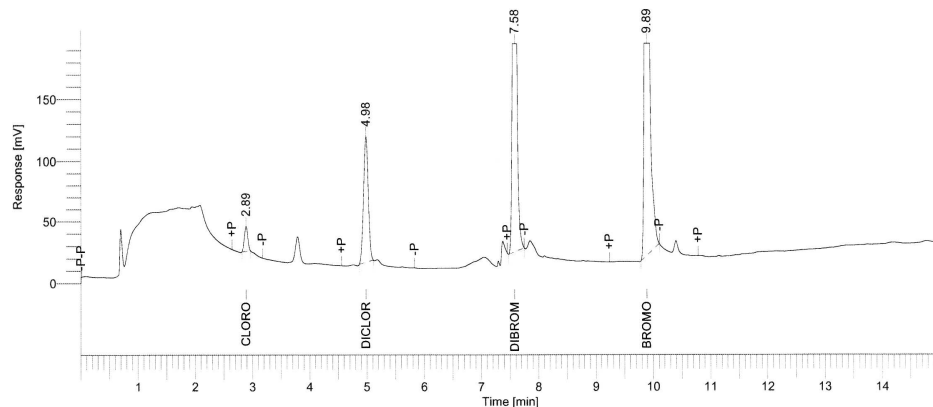
Software Version : 6.2.1.0.104:0104	Date : 8/24/2007 3:14:05 PM
Sample Name : RP Cl2	Data Acquisition Time : 2/23/2006 12:00:35 AM
Instrument Name : HS_TRAP	Channel : B
Rack/Vial : 0/0	Operator : service
Sample Amount : 1.000000	Dilution Factor : 1.000000
Cycle : 2	

Result File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.2.1\Resultados\HS\THM\segunda rodada de analises\PFTHM\RP Cl2 2.rst
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.2.1\Examples\PFTHM.seq

Sample Notes:

Determinação de THMs em águas, efluentes e similares.

Análise efetuada por HS Trap + GC / ECD



FUNASA - URCQA - Lab. Org.

Análise efetuada por GC/HS Trap - Detector ECD

Pico #	Componente Nome	Tempo [min]	Area [uV*sec]	BL	Concentração ppb
1	Cloroformio	2.888	82930.46	BB	0.3
2	Diclorobromometano	4.982	586835.88	BB	23.6
3	Dibromoclorometano	7.580	1928694.30	*BB	109.1
4	Bromoformio	9.889	3304831.00	*BB	22.1
			5903291.64		155.0

Figura D.1: Cromatograma da análise de potencial de formação de trihalometanos totais na água do rio Preto em que foi realizado o tratamento completo com a etapa de pré-oxidação utilizando o Cl_2 .

