Modelação do decaimento do cloro residual numa água superficial

Luiz Eduardo Alves dos Santos

Dissertação apresentada à Escola Superior Agrária de Bragança para obtenção do Grau de Mestre em Tecnologia Ambiental no âmbito da dupla diplomação com a Universidade Fumec.

Orientado por

Prof. Doutor Ramiro José Espinheira Martins
Prof. Doutor Eduardo Vieira Carneiro

Bragança
2018

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao Professor Doutor Ramiro Martins, pela orientação e conhecimento científico, que foram fundamentais para a realização deste estudo. Agradeço ainda pela disponibilidade demonstrada e a ajuda prestada durante o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço, também, ao Professor Eduardo Carneiro pela sua coorientação. Um muito obrigado.

À Universidade FUMEC e ao Instituto Politécnico de Bragança – IPB, pelo suporte e disponibilidade em ajudar sempre que foi necessário.

Ao Laboratório de Processos Químicos, por toda a estrutura, e em especial à Engª Maria João, técnica no laboratório, pelo apoio técnico prestado durante a realização do trabalho experimental.

A todos os meus amigos e familiares, em especial Lays Belloni e Amanda Leroy, que me acompanharam neste longo percurso e que contribuíram para todo este processo. Pelos bons e maus momentos que passamos juntos, obrigado!

Finalmente, os mais sentidos agradecimentos, aos meus pais e irmã, que sempre estiveram do meu lado, a dar-me apoio e força durante todos estes anos.

RESUMO

Uma melhor qualidade de vida é um dos fatores mais procurados e requeridos pela sociedade moderna, e isso inclui naturalmente uma preocupação muito grande com a qualidade água consumida. A cloração é o método mais utilizado para desinfetar e controlar a atividade microbiana numa água, quer nas unidades de armazenamento, quer ao longo da rede de distribuição. O cloro residual livre reage com as substâncias presentes na água e nas paredes das tubagens ao longo dos sistemas de distribuição, levando deste modo a uma diminuição da concentração inicial do cloro. Como resultado dessas reacções surgem os subprodutos da desinfecção, os principais são os Trihalometanos, que por serem considerados prejudiciais à saúde humana exigem controlo apertado.

O objetivo deste trabalho é o estudo do decaimento do cloro em águas superficiais, nomeadamente da água bruta afluente à ETA de França-Bragança, tendo sido realizados vários ensaios distribuídos por 3 grupos: (i) concentração de cloro variável, oxidabilidade de 4,5 $mg.L^{-1}$ e temperatura de 20ºC; (ii) concentração de cloro variável, oxidabilidade de 2,7 $mg.L^{-1}$ e temperatura de 20ºC; (iii) concentração de cloro variável, oxidabilidade de 4,5 $mg.L^{-1}$ e temperatura de 30ºC. O tempo de reação foi pré-estabelecido em 240 minutos e foi utilizada estufa de incubação para controlo da temperatura.

Cinco modelos cinéticos (Modelo de Primeira Ordem, Modelo de Primeira Ordem Limitada, Modelo de Primeira Ordem Paralela, Modelo de Pseudo Segunda Ordem e Modelo de Ordem n) foram ajustados aos dados experimentais de decaimento de cloro e de matéria orgânica (expressa em termos de oxidabilidade ao $KMnO_4$), usando o software Origin, por forma a selecionar o melhor modelo.

A partir do teste estatístico *Teste F,* o modelo de Primeira Ordem Paralela foi determinado como o que melhor representa as cinéticas de decaimento do cloro. Pois esse modelo determina valores de cinéticas espeficos para cada fase do cloro no seio líquido da água, sendo uma primeira fase rápida e uma segunda mais lenta. Foi observado que uma maior temperatura promove uma maior velocidade no

consumo de cloro na água, e tambem que quanto maior o teor de matéria orgânica na água, maior será o cunsumo de cloro residual.

Palavras chave: água superficial, decaimento do cloro, qualidade da água, matéria orgânica, teste da garrafa, modelos cinéticos.

ABSTRACT

A better quality of life is one of the most sought and required factors by modern society, and this naturally includes a very great concern with the quality of water consumed. Chlorination is the most widely used method for disinfecting and controlling microbial activity in water, either in the storage units or along the distribution network. Free residual chlorine reacts with the substances present in the water and in the walls of the pipes throughout the distribution systems, thus leading to a decrease in the initial concentration of chlorine. As a result of these reactions, the byproducts of disinfection arise, the main ones being Trihalomethanes, which, because they are considered harmful to human health, require tight control.

The objective of this work is the study of the chlorine decay in surface waters, namely the raw water affluent to the ETA of France-Bragança. Several tests were carried out in three groups: (i) variable chlorine concentration, mg.L-1 and temperature of 20 ° C; (ii)) variable chlorine concentration, oxidation of 2.7 mg.L-1 and temperature of 20ºC; (iii) variable chlorine concentration, oxidation of 4.5 mg.L-1 and temperature of 30ºC. The reaction time was pre-set at 240 minutes and incubation oven was used for temperature control.

Five kinetic models (First Order Model, First Order Limited Model, First Order Parallel Model, Pseudo Second Order Model and Order Model n) were fitted to experimental data on chlorine and organic matter depletion (expressed in terms of oxidation to $KMnO_4$), using the Origin software, in order to select the best model.

From the statistical test Test F, the First Order Parallel model was determined as the one that best represents the chlorine decay kinetics. For this model determines specific kinetic values for each phase of the chlorine in the liquid sinus of the water, being a fast first phase and a second slower. It was observed that a higher temperature promotes a higher rate of chlorine consumption in the water, and also that the higher the organic matter content in the water, the greater the residual chlorine content.

Key words: surface water, chlorine decay, water quality, organic matter, bottle test, kinetic models.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS ..... **I**

RESUMO **III**

ABSTRACT **V**

SUMÁRIO **VII**

LISTA DE FIGURAS ..... **IX**

LISTA DE TABELAS ..... **XI**

LISTA DE ABREVIATURAS E NOMECLATURA ..... **XIII**

1. INTRODUÇÃO **1**

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **4**

2.1 O uso da água 4

2.2 Captação de água para abastecimento 6

2.3 Tratamento da água 7

2.3.1 Tratamento das águas superficiais: 8

2.3.2 Tratamento das águas subterrâneas 10

2.3.3 Etapas do tratamento da água para consumo humano 11

2.4 Decaimento do cloro 16

2.4.1 Decaimento no seio liquido (k_b) 17

2.4.2 Decaimento na parede da tubagem (k_w) 19

2.4.3 Modelação do decaimento 20

2.5 Legislação Portuguesa 22

3. MATERIAIS E MÉTODOS **27**

3.1 Amostras 27

3.2 Métodos Analíticos e Reagentes 27

3.3 Modelos de Decaimento do Cloro 28

3.4 Procedimento Experimental 29

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO **32**

4.1 Grupo 1 – Ensaios realizados com água bruta à 20ºC 32
4.2 Grupo 2 - Ensaios realizados com água bruta à 30ºC 33
4.3 Grupo 3 - Ensaios realizados com água tratada à 20ºC 34
4.4 Avaliação da qualidade dos modelos de acordo com o Coeficiente de Correlação (R^2) 35
4.4.1 Modelo de Primeira Ordem 36
4.4.2 Modelo de Primeira Ordem Limitada 38
4.4.3 Modelo de Primeira Ordem Paralela 39
4.4.4 Modelo de Pseudo Segunda Ordem 40
4.4.5 Modelo de Ordem *n* 41
4.5 Avaliação da qualidade dos modelos cinéticos utilizando o *Teste-F* 42
5. CONCLUSÃO 61
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGÁFICAS 63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de tratamento para águas superficiais de classe A1. 8

Figura 2– Esquema de tratamento para águas superficiais de classe A2. 9

Figura 3 – Esquema de tratamento para águas superficiais de classe A3. 9

Figura 4 – Esquema de tratamento para águas superficiais contendo ferro e matéria orgânica.....10

Figura 5 – Esquema de tratamento para águas subterrâneas não agressivas. 10

Figura 6 – Esquema de tratamento para águas subterrâneas agressivas. 11

Figura 7 – Esquema de tratamento para águas subterrâneas agressivas com ferro e manganês.....11

Figura 8 – Espectofotometro Jasco usado nas experiências para a determinação do cloro residual. 28

Figura 9 – Frascos tampados com papel alumínio utilizados no realização do “Teste da Garrafa”. 30

Figura 10 – Relação entre a kb e Co. 37

Figura 11 Cinética de decaimento do cloro no seio da água - experiência AM01; modelo de Primeira Ordem Paralela. 52

Figura 12 – Cinética de decaimento do cloro no seio da água - experiência AM02; modelo de Primeira Ordem. 53

Figura 13 – Cinética de decaimento do cloro no seio da água - experiência AM03; modelo de Pseudo Segunda Ordem. 53

Figura 14 – Cinética de decaimento do cloro no seio da água - experiência AM04; modelo de Primeira Ordem Paralela. 54

Figura 15 – Cinética de decaimento do cloro no seio da água - experiência AM05; modelo de Primeira Ordem Paralela. 54

Figura 16 – Cinética de decaimento do cloro no seio da água - experiência AM06; modelo de Primeira Ordem Paralela. 55

Figura 17 – Cinética de decaimento do cloro no seio da água - experiência AM07; modelo de Primeira Ordem Paralela. 55

Figura 18 – Cinética de decaimento do cloro no seio da água - experiência AM08; modelo de Ordem n.....56

Figura 19 – Cinética de decaimento do cloro no seio da água - experiência AM08; modelo de Primeira Ordem Paralela. 56

Figura 20 – Cinética de decaimento do cloro no seio da água - experiência AM09; modelo de Primeira Ordem Paralela. 57

Figura 21 – Cinética de decaimento do cloro no seio da água - experiência AM10; modelo de Primeira Ordem Paralela. 57

Figura 22 – Cinética de decaimento do cloro no seio da água - experiência AM11 modelo de Ordem n.....58

Figura 23 – Cinética de decaimento do cloro no seio da água - experiência AM12; modelo de Primeira Ordem Paralela. 58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Principais modelos de decaimento de cloro na água. 21

Tabela 2– Valores paramétricos para água destina ao consumo humano. 24

Tabela 3 – Ensaios experimentais de decaimento de cloro numa água e condições31

Tabela 4 – Concentração do cloro residual em função do tempo para o grupo 1 (oxidabilidade 4,5 mg $O_2.L^{-1}$; T=20ºC).....32

Tabela 5 – Concentração do cloro residual em função do tempo para o grupo 2 (oxidabilidade 4,5 mg $O_2.L^{-1}$; T=30ºC). 33

Tabela 6 – Concentração do cloro residual em função do tempo para o grupo de 3 (oxidabilidade 2,7 mg $O_2.L^{-1}$; T=20ºC). 35

Tabela 7 – Parâmetros cinéticos para ajuste do modelo de Primeira Ordem aos dados experimentais dos 12 ensaios realizados. 36

Tabela 8 – Parâmetros cinéticos para ajuste do modelo de Primeira Ordem Limitada aos dados experimentais dos 12 ensaios realizados. 39

Tabela 9 – Parâmetros cinéticos para ajuste do modelo de Primeira Ordem Paralela aos dados experimentais dos 12 ensaios realizados. 40

Tabela 10 – Parâmetros cinéticos para ajuste do modelo de Pseudo Segunda Ordem aos dados experimentais dos 12 ensaios realizados. 41

Tabela 11 – Parâmetros ajustado pelo do modelo de Ordem n. 42

Tabela 12 – Teste F para um nível de confiança de 95% aplicado aos resultados da experiência AM01; graus de liberdade 12:12, Fcrítico = 2,69. 44

Tabela 13 – Teste F para um nível de confiança de 95% aplicado aos resultados da experiência AM02; graus de liberdade 12:12, Fcrítico = 2,69. 44

Tabela 14 – Teste F para um nível de confiança de 95% aplicado aos resultados da experiência AM03; graus de liberdade 12:12, Fcrítico = 2,69. 45

Tabela 15 – Teste F para um nível de confiança de 95% aplicado aos resultados da experiência AM04; graus de liberdade 12:12, Fcrítico = 2,69. 45

Tabela 16 – Teste F para um nível de confiança de 95% aplicado aos resultados da experiência AM05; graus de liberdade 12:12, Fcrítico = 2,69. 46

Tabela 17 – Teste F para um nível de confiança de 95% aplicado aos resultados da experiência AM06; graus de liberdade 12:12, Fcrítico = 2,69. 46

Tabela 18 – Teste F para um nível de confiança de 95% aplicado aos resultados da experiência AM07; graus de liberdade 12:12, Fcrítico = 2,69. 47

Tabela 19 – Teste F para um nível de confiança de 95% aplicado aos resultados da experiência AM08; graus de liberdade 12:12, Fcrítico = 2,69. 47

Tabela 20 – Teste F para um nível de confiança de 95% aplicado aos resultados da experiência AM09; graus de liberdade 12:12, Fcrítico = 2,69. 48

Tabela 21 – Teste F para um nível de confiança de 95% aplicado aos resultados da experiência AM010; graus de liberdade 12:12, Fcrítico = 2,69. 48

Tabela 22 – Teste F para um nível de confiança de 95% aplicado aos resultados da experiência AM11; graus de liberdade 12:12, Fcrítico = 2,69. 49

Tabela 23 – Teste F para um nível de confiança de 95% aplicado aos resultados da experiência AM12; graus de liberdade 12:12, Fcrítico = 2,69. 49

Tabela 24 – Modelo cinético que melhor ajusta os dados experimentais para cada experiência atendendo ao Test F e ao coeficiente de correlação (R^2). 51

LISTA DE ABREVIATURAS E NOMECLATURA

A	Fator pré-exponêncial da Lei de Arrhenius ($L^{(n-1)}$ $mg^{(1-n)}$ h^{-1})
C	Concentração final de cloro ($mg.L^{-1}$)
C^*	Fração de cloro inicial que não reage ($mg.L^{-1}$)
C_0	Concentração inicial de cloro ($mg.L^{-1}$)
C_{Cl}	Concentração de Cloro ($mg.L^{-1}$)
C_{Cl1}	Concentração de cloro que reagem na fase rápida ($mg.L^{-1}$)
C_{Cl2}	Concentração de cloro que reagem na fase lenta ($mg.L^{-1}$)
DPD	N,N-dietil-p-fenilenod
E_A	Energia de ativação (J)
ETA	Estação de Tratamento de Água
HAA	Haloacéticos
K	Cinética de decaimento do cloro (min^{-1})
k_1	Constante de decaimento no seio líquido na fase rápida (min^{-1})
k_2	Constante de decaimento no seio líquido na fase lenta (min^{-1})
K_b	Cinética de decaimento no seio líquido (min^{-1})
K_{b1}	Constante de decaimento no seio líquido na fase rápida (min^{-1})
K_{b2}	Constante de decaimento no seio líquido na fase lenta (min^{-1})
k_f	Coeficiente de transferência de massa (m/d)
k_w	Cinética de decaimento na parede (min^{-1})
LPQ	Laboratório de Processos Químicos
n	Ordem da reação de decaimento
OMS	Organização Mundial de Saúde (*WHO – World Health Organization*)
ON	Modelo de Ordem n
P2	Modelo de Pseudo Segunda Ordem
PL	Modelo de Primeira Ordem Limitada
PNUMA	Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente
PO	Modelo de Primeira Ordem
PP	Modelo de Primeira Ordem Paralela
R	Constante dos gases perfeitos
R^2	Coeficiente de Correlação

r_h	Raio hidráulico (m)
S^2	Variância estimada
SE	Erro padrão
t	Tempo (min)
T	Temperatura (ºC)
THM	Trihalometanos
UV	Ultravioleta
x	Componente do cloro residual

1. INTRODUÇÃO

Com o passar dos anos a preocupação com a qualidade de vida vem aumentando, gerando mais estudos e investimentos nos fatores que podem prejudicar a saúde humana. Sendo a água um dos recursos mais relevantes quando se trata de qualidade de vida da população, o seu tratamento tem se tornado cada vez mais eficiente, de modo a assegurar a saúde da população.

Durante muitos anos a qualidade bacteriológica da água não era uma preocupação, pois a relação entre a água e a transmissão de doenças não era conhecida. Após muitos anos de epidemias ao redor do mundo, começaram a haver estudos sobre a qualidade da água. Hoje em dia já se sabe que a água pode ser um habitat de agentes patogênicos, e, portanto, a sua ingestão pode provocar doenças.

Atualmente, de acordo com o relatório (PNUMA) morrem cerca de 3,4 milhões de pessoas no mundo por causa do consumo de água contaminada. Algumas doenças causadas por ingestão de água não tratadas são a Febre Tifoide, Cólera, Hepatite A, Esquistossomose entre outras.

Apesar de existirem tratamentos eficazes, o consumo de água poluída é um problema é ainda contemporâneo e que vem aumento com os passar dos anos. De acordo com a PNUMA, 323 milhões de pessoas em todo mundo correm o risco de contrair alguma doença por causa desse consumo e ainda, a existência de poluentes nas águas teve um aumento de mais de 50% no último ano.

Os sistemas de abastecimento público de água são os grandes aliados na adequação da qualidade da água para consumo humano. O tratamento e a distribuição da água geralmente são atribuídos às empresas concessionárias de água e esgoto, que são as responsáveis por ofertar uma água de boa qualidade e atender a demanda tanto da população quanto das indústrias.

Para o tratamento da água existem diversos processos físicos e químicos capazes de assegurar a sua qualidade para o consumo humano seguro. Uma das

etapas mais importantes do tratamento da água é a desinfecção. É nesta etapa que os microrganismos patogênicos são mortos ou inativados.

A desinfecção pode ser feita de através de vários métodos e usando diferentes tipos de substâncias. O método mais utilizado é com cloro, por ser um oxidante químico com elevada capacidade de desinfecção. É um produto químico de baixo custo, encontrado em qualquer lugar, de fácil transporte e manuseio. A possibilidade de manter um residual de cloro na água proporciona uma segurança á água durante a distribuição.

Na etapa final do tratamento da água, quando ocorre a etapa de cloração, o cloro injetado é consumido sequencialmente pela matéria inorgânica e orgânica presentes, quando então são eliminados os organismos patogênicos. Na cloração é dosada uma concentração de cloro superior a necessária para desinfetar a água, resultando na presença de cloro residual na rede, que proporciona uma segurança contra futuras contaminações.

O cloro por ser um elemento não conservativo, decai ao longo do tempo. Portanto dependendo da extensão da rede e da concentração de cloro residual presente ao final da rede de distribuição pode acontecer de não haver mais cloro na água, tornando-a suscetível a contaminações. Além disso, ao interagir com as substâncias presentes no seio líquido o cloro produz subprodutos cancerígenos, como os trihalometanos, gerando uma preocupação em relação ao método de cloração.

Esses são os fatores limitantes desse método, fazendo com que as concessionárias monitorem e estudem o comportamento do cloro na água disponibilizada. Por outro lado, não se deve aplicar grandes concentrações de cloro, de modo a reduzir a geração de muitos subprodutos cancerígenos, mas, por outro que se aplicar uma concentração elevada o bastante para garantir a presença do cloro em toda extensão da rede.

Os teores de cloro residual máximo e mínimo tolerados na rede de distribuição água são estabelecidos pela legislação de cada país. Em Portugal recomenda-se que estejam compreendidos entre 0,2 mg/L a 0,6 mg/L.

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o decaimento do cloro numa água superficial, através de análises laboratoriais bem como avaliar a interferência da temperatura e da matéria orgânica nas cinéticas de decaimento.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O uso da água

Desde que o homem começou a transportar e armazenar a água, ele deixou de ser nómade. Isso provocou uma revolução, modificando muito seu modo de vida e fazendo com que ele construísse habitações, cultivasse alimentos e começasse a criar animais. A partir desse momento o uso desse recurso foi cada vez mais se intensificando.

As primeiras comunidades foram se instalando as beiras de grandes rios, como por exemplo, as comunidades egípcias as margens do rio Nilo. Essas comunidades com o tempo foram criando estruturas hidráulicas, como reservatórios e canais para a irrigação.

Começou então haver a gestão desse recurso, resultando na construção de obras relacionadas ao saneamento e também jardins provocando assim o domínio sobre os principais canais. Com isso a água começou a ganhar cada vez mais importância, sendo usada como instrumento de controle e poder. Houve também avanços no tratamento da água, como a decantação e a filtragem.

O uso irracional e excessivo desse recurso gerou crises em várias civilizações, como por exemplo, na civilização acadiana, que ficava às margens dos rios Tigre e Eufrates, e causou uma série de desequilíbrios ambientais, como a ocorrência de grandes períodos de secas (Takeda, 2009).

Nenhuma civilização antiga se compara com a romana no que se refere ao uso da água, com suas obras hidráulicas e seu saneamento. Roma já no século IV tinha 856 banhos públicos e 14 termas que consumiam aproximadamente 750 milhões de litros de água por dia, distribuídos por uma rede com mais de 400 km de extensão, conforme Liebmann (1979). Em 312 a.c., Appius Crassus construiu o primeiro aqueduto romano, o Via Appia com 16,5 km de extensão; a partir daí, os aquedutos foram disseminados por todo Império e construídos também na Alemanha, Itália, França, Espanha, Grécia, Ásia Menor e África do Norte. Além de

desenvolveram dispositivos especiais de outorga para disciplinar os usos da água; os romanos também criaram hidrômetros para medição do consumo de água, cujo controle, era feito por administradores públicos que promoviam já nessa época o uso racional da água e práticas de reuso, ao utilizarem água dos banhos públicos nas descargas das sanitas (Liebmann,1979).

O tratamento da água com o passar dos anos foi se tornando mais moderno, criando novas técnicas de purificação. Com o surgimento do feudalismo criou-se um costume de má-higiene, pois o cuidado com a limpeza deixou de existir, causando uma piora na qualidade de vida.

Com a desintegração do feudalismo, foi surgindo um novo modelo de sociedade, a capitalista, em que tem sua base no trabalho assalariado. O desejo por mais riquezas fez com que os soberanos buscassem mais conhecimento, estimulando a criação de escolas. Assim as relações de higiene pessoal fortaleceram-se com o início do Renascentismo. (Resende e Heller, 2002).

Em Londres foi fundada a primeira companhia de abastecimento (Companhia New River), para suprir a população que estava sofrendo com a falta de água. Apesar de ter tido uma evolução no abastecimento hídrico, as comunidades continuavam a viver em condições precárias com a ausência de saneamento, gerando grandes epidemias. Estudos começaram a surgir a respeito da relação da da água e do saneamento com a qualidade de vida, fazendo com que os governos começassem a investir nessas áreas. (Resende e Heller, 2002).

Um fato importante foi a epidemia de cólera que aconteceu em uma zona de Londres, que provocou muitas mortes em um curto período de tempo, e causou um pânico na população. Um médico, John Snow, observou que a contaminação se dava pela água contaminada. Com provas conclusivas sobre a água distribuída pela Companhia Southwark & Vauxhall, Snow provou que havia relação direta entre a àgua contaminada e a cólera, apesar de não ter tido nenhuma mudança no sistema na época. (Snow, 1999)

Vários surtos de cólera foram acontecendo ao redor do mundo, reafirmando a relação da água com a disseminação de doenças, e exigindo a implantação de sistemas de tratamento de água e esgotamento sanitário em várias partes do globo.

2.2 Captação de água para abastecimento

Geralmente a água captada para o consumo humano tem origem em duas fontes, as superficiais (rios, lagos e albufeiras) e subterrâneas. Esses sistemas não são isolados, muitas vezes águas subterrâneas se tornam superficiais e vice-versa.

As águas da superfície são mais usadas, por serem de mais fácil acesso e captação, mas vale lembrar que só a água superficial representa uma pequena parcela da água doce do planeta, cerca de 0,9% (Silva, 2007), não sendo suficiente para atender a demanda.

O uso de água subterrânea não é muito comum, pois o processo de captação em profundidades tem um alto custo, visto a necessidade de perfuração. A sua utilização se dá em áreas de baixa oferta de agua superficial e nas quais a qualidade da água é favorável e seu acesso viável.

Na escolha de um manancial abastecedor são levadas em conta várias condições, como a qualidade e quantidade de água, a sua localização, a facilidade de instalação entre outros.

Um sistema de abastecimento d'água é constituído de um conjunto de estruturas hidráulicas e instalações responsáveis pelo transporte e suprimento de água para atendimento das necessidades da população.

O sistema de abastecimento urbano de água deve funcionar ininterruptamente fornecendo água potável para que os seguintes objetivos sejam alcançados (Filho, 2009):

- controle e prevenção de doenças;
- melhores condições sanitárias (higienização intensificada e aprimoramento das tarefas de limpeza doméstica em geral);

- conforto e segurança coletiva (limpeza pública e instalações anti-incêndio);
- desenvolvimento de práticas recreativas e de esportes;
- maior número de áreas ajardinadas, parques, etc;
- desenvolvimento turístico, industrial e comercial.

2.3 Tratamento da água

Em geral, qualquer água captada para o consumo humano tem que passar por algum tipo tratamento. De acordo com o Jalba *et al.* (2010) a proteção da saúde humana deve ser o principal objetivo de um sistema de abastecimento de água.

O tipo de tratamento necessário depende das características da água bruta. A água captada para o abastecimento é classifica de acordo com sua qualidade físico-química. São observados parâmetros de natureza física, química e biológica, sendo que os principais são:

- Gosto e odor: esses paramentos são resultados de outros fatores físicos e biológicos, e podem indicar a presença de agentes biológicos e de substâncias químicas presentes na água. Podem também ser influenciados pelo modo de armazenamento e distribuição da água.
- Cor: a cor na água está relacionada geralmente a presença de matéria orgânica e também a presença de metais como o ferro.
- Turvação: esse parâmetro está relacionado à presença de matéria particulada em suspenção na água e representa o grau de transparência ou opacidade da água.
- Sólidos: são todas as impurezas presentes na água, exceto os gases. Geralmente são classificados em dois grupos, os sedimentáveis e os não sedimentáveis.
- Temperatura: esse parâmetro de uma forma está ligado ao paladar, pois a água fresca é mais palatável que a água quente. A temperatura também influencia na taxa de crescimento de microrganismos, no odor e sabor da água.

- Condutividade elétrica: está ligada a quantidade de sais dissolvidos, que podem influenciar na coagulação e na corrosão.
- Alcalinidade e Acidez: estão relacionadas à capacidade da água de neutralizar ácidos e bases, respectivamente.
- Dureza: pode ser definida como a soma de cátions polivalentes presentes na água, como o cálcio e o magnésio.
- pH: potencial hidrogeniônico da água é a medida da atividades do iãos hidrogénio e expressa a intensidade de condições ácidas ou alcalinas.
- Coliformes fecais: indicam a presença de microrganismos patogênicos na água; os coliformes fecais existem em grande quantidade nas fezes humanas e se encontrados na água significa que a mesma recebeu contaminação de origem fecal, usualmente, devido ao lançamento de esgotos sanitários
- Algas: são responsáveis pela produção de grande parte do oxigênio dissolvido na água, através da fotossíntese e trazem alguns inconvenientes: sabor e odor; toxicidade, turvação e cor, dificultando o tratamento da água.

2.3.1 Tratamento das águas superficiais:

Para águas de classe A1, que são de boa qualidade, por segurança é proposto fazer apenas um tratamento de filtração e logo em seguida a desinfecção, como esquematizado na Figura 1.

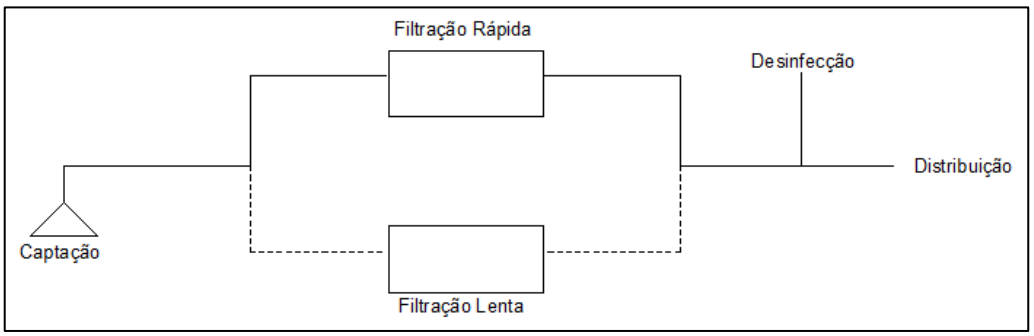

Figura 1 – *Esquema de tratamento para águas superficiais de classe A1.*

Fonte: Santana et al.,1996.

Já as águas de classe A2, que apresentam um nível de poluição significativo, precisam passar por um tratamento físico-químico mais efetivo, que conta com as

etapas de pré-oxidação, coagulação/floculação, decantação, filtração rápida e desinfecção, que está demonstrado na Figura 2.

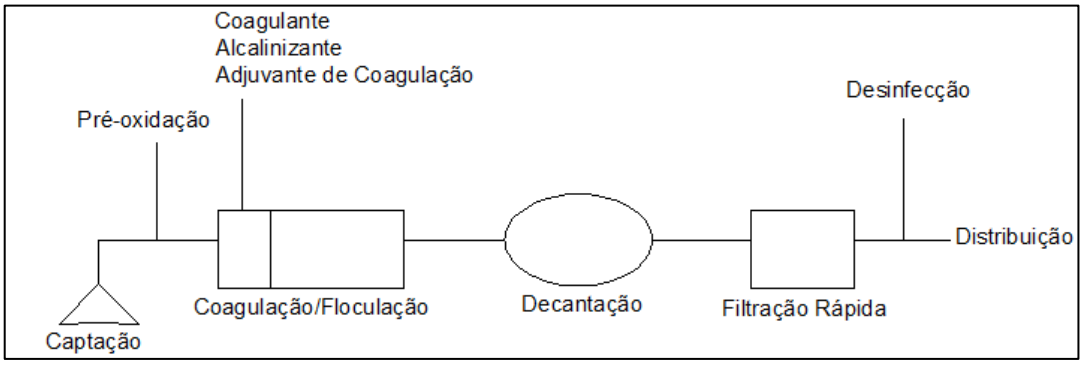

Figura 2– Esquema de tratamento para águas superficiais de classe A2.

Fonte: Santana et al.,1996.

As águas de classe A3 são aquelas muito poluídas (muita matéria orgânica), que exigem um tratamento com mais etapas, sendo que a principal delas é o uso do carvão ativado, como pode ser visto na Figura 3.

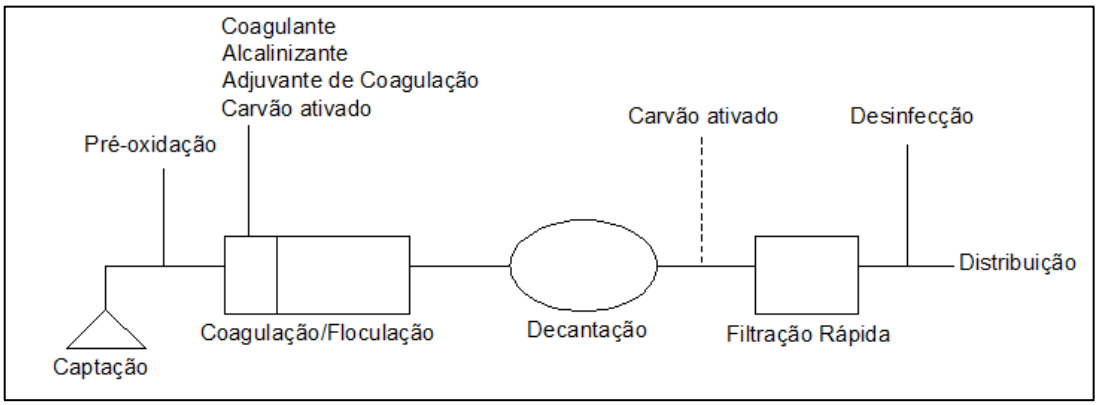

Figura 3 – Esquema de tratamento para águas superficiais de classe A3.

Fonte: Santana et al.,1996.

Se além de conter muita matéria orgânica a água conter ferro e manganês, é proposto o tratamento apresentado na Figura 4, que inclui a pré-oxidação desses metais.

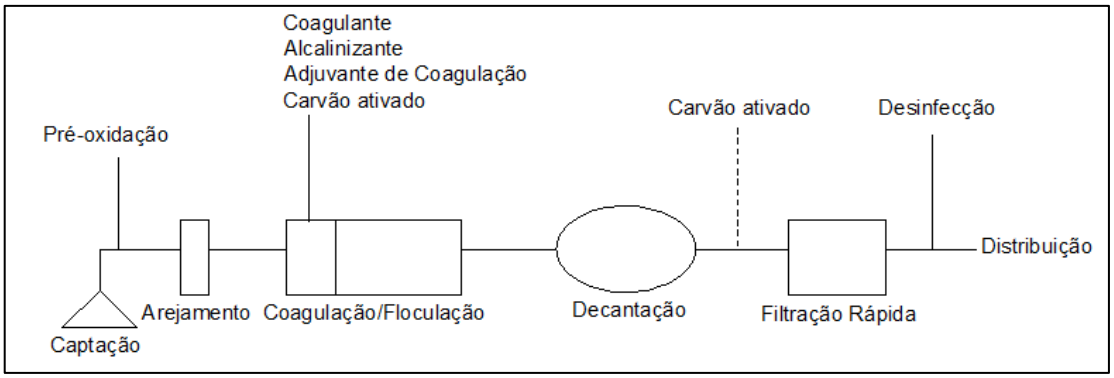

Figura 4 – Esquema de tratamento para águas superficiais contendo ferro e matéria orgânica.

Fonte: Santana et al.,1996.

2.3.2 Tratamento das águas subterrâneas

As águas subterrâneas encontradas em confinamento por formações geológicas apresentam geralmente uma qualidade superior ás superficiais, sendo na maioria das vezes necessário apenas uma desinfecção, como demonstrado na Figura 5:

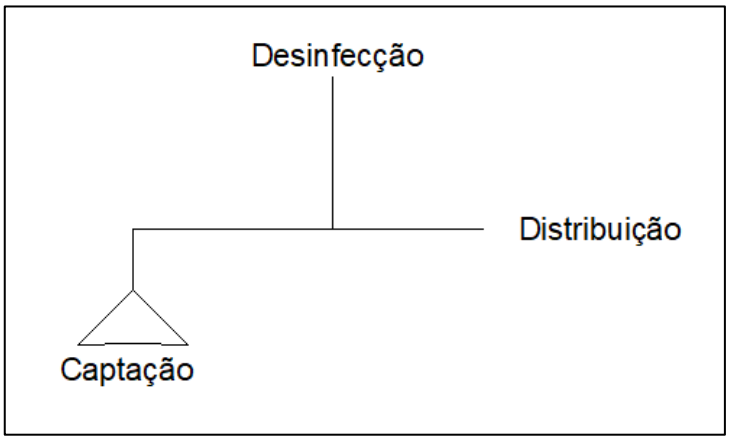

Figura 5 – Esquema de tratamento para águas subterrâneas não agressivas.

Fonte: Santana et al.,1996.

Em águas subterrâneas agressivas com altos teores de CO_2, normalmente é feita a estabilização da água e logo após a desinfecção, como mostra a Figura 6 a seguir:

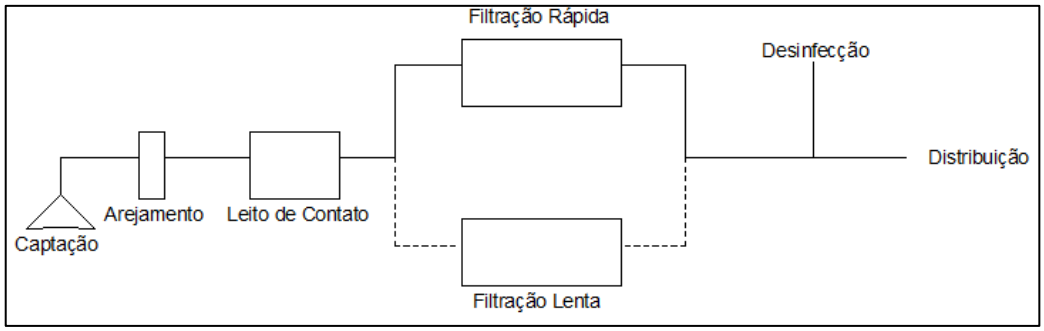

Figura 6 – Esquema de tratamento para águas subterrâneas agressivas.

Fonte: Santana et al.,1996.

E para águas subterrâneas agressivas que contêm altos teores de ferro e manganês é indicado o tipo de tratamento demonstrado na Figura 7 a seguir:

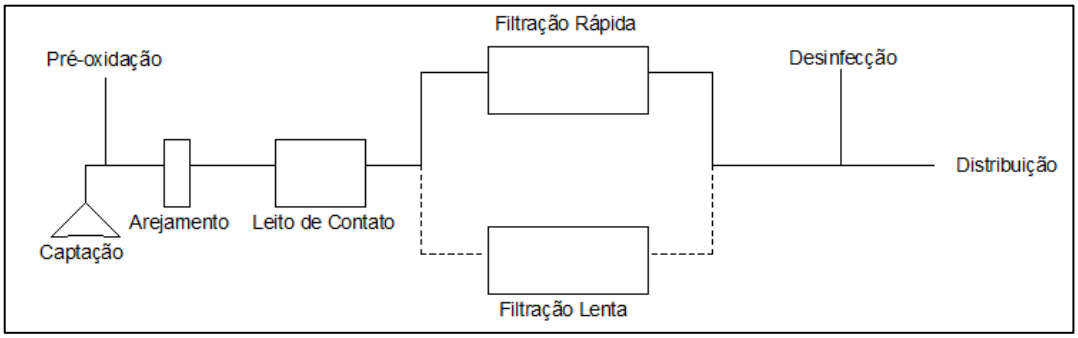

Figura 7 – Esquema de tratamento para águas subterrâneas agressivas com ferro e manganês

Fonte: Santana et al.,1996.

2.3.3 Etapas do tratamento da água para consumo humano

No tratamento da água, são utilizadas diversas operações e processos unitários, como os descritos abaixo:

- **Pré-oxidação**

É utilizada para a remoção de ferro e manganês, ou quando a água apresenta altos teores de matéria orgânica. O oxidante mais utilizado é o cloro, que apresenta algumas vantagens, pois impede a decomposição das lamas decantadas e o desenvolvimento de algas e outros microrganismos nos filtros, e apresenta também

desvantagem como a formação de compostos organoclorados, que são resultantes da reação do cloro com a matéria orgânica. Os organoclorados são nocivos a saúde humana, por serem cancerígenos.

- **Arejamento**

Tem como objetivo remover gases dissolvidos em excesso e substâncias voláteis presentes na água. Para isso é feita a introdução de oxigênio na água que irá oxidar os compostos ferrosos ou manganosos transformando-os em compostos insolúveis (precipitados). O arejamento contribui também para aumentar a quantidade de oxigênio dissolvido na água.

- **Coagulação/Floculação**

Águas de origem superficial geralmente apresentam elevada turvação, em consequência da presença de partículas de natureza coloidal, como as argilas. Por serem muito pequenas, a gravidade não atua sobre elas e, portanto, não sedimentam. Torna-se então necessário proceder a desestabilização da suspensão coloidal, que é conseguida com a coagulação química.

A desestabilização é a minimização e/ou eliminação das forças repulsivas que mantém as impurezas separadas. Como consequência, as partículas coloidais se aglomeram formando coágulos. (Comusa, 2017).

Torna-se importante destacar que as etapas de coagulação e floculação são interdependentes e, por este motivo, podem ser consideradas, conjuntamente, como uma única etapa denominada coagulação/floculação. (Comusa, 2017).

A coagulação tem como objetivo aglomerar partículas de dimensões microscópicas (coloidais), através da reação do coagulante, promovendo um estado de equilíbrio eletrostaticamente instável das partículas (Comusa, 2017). Os coagulantes mais comuns são os sais de ferro e de alumínio que permitem a formação de flocos através da precipitação conjunta do hidróxido metálico com as impurezas por ele neutralizadas. A coagulação depende de fatores como

temperatura, pH, alcalinidade, cor verdadeira, turvação, sólidos totais dissolvidos, força iônica do meio, tamanho das partículas, entre outros parâmetros.

A floculação consiste então na agregação de partículas neutralizadas na fase da coagulação, formando-se flocos com a ajuda de um floculante. Os flocos vão aumentando de peso e tamanho permitindo a sua sedimentação por ação da gravidade, de forma a mais tarde poder separá-los da água por processos como a decantação e a filtração (Cacheira *et al.*, 2012). A floculação torna-se favorecida em condições onde se tem uma agitação moderada da água, que contribui para o contato entre os coágulos e a consequente formação dos flocos. Esses flocos apresentam massa específica superior à da água e sedimentam com facilidade

Os processos de coagulação e floculação removem as impurezas da água, e consequentemente a cor e turvação, carga orgânica, organismos patogênicos passíveis de coagulação e substâncias que conferem sabor e odor ás águas, entre outras.

- **Decantação**

Depois de passar pelas etapas de Coagulação/Floculação a água é encaminhada para os decantadores, onde ocorre a sedimentação dos flocos. Os flocos são depositados no fundo dos decantadores formando uma massa sólida denominada lodo.

- **Filtração**

É a etapa final do processo de clarificação da água. A filtração consiste na remoção das partículas suspensas e coloidais e de microrganismos presentes na água através de um meio filtrante, o qual pode ser composto de uma ou de várias camadas de areia de diferentes granulometrias, carvão (antracito) ou camadas alternadas de areia e carvão. É nesta etapa que as partículas que não foram decantadas serão removidas da água. (Comusa, 2017). Os filtros são constantemente lavados através da água de retrolavagem, que é introduzida no filtro

e provoca a expansão do leito filtrante. A água da retrolavagem na sequência do tratamento é enviada para o início do processo e reaproveitada.

- **Desinfecção/Fluoretação e Correção final do pH**

Depois de filtrada, a água é submetida às etapas de desinfecção, fluoretação e correção do pH. A desinfecção tem como objetivo eliminar os agentes patogênicos que possam estar presentes na água. A fluoretação tem como objetivo dosar o flúor na água para a prevenção de cáries dentárias em crianças e a correção final do pH tem como objetivo evitar a corrosividade da água.

O monitoramento da qualidade das águas é essencial durante todo o processo de produção e distribuição.

A desinfecção é realizada por meio de agentes físicos e químicos. Os agentes físicos são a luz solar, o calor e a radiação ultravioleta, e os agentes químicos englobam o ozônio, o peróxido de hidrogênio, o permanganato de potássio e o cloro, entre outros.

- ✓ **Cloragem**

É um método que utiliza o cloro como desinfetante, sendo o agente de desinfecção mais utilizado por diversas razões (Beleza, 2005):

- está disponível como gás, líquido ou sólido;

- destrói uma grande parte dos agentes patogênicos

- é fácil de aplicar

- é barato;

- deixa um residual na água que não faz mal ao homem e protege o sistema de distribuição;

O cloro além de desinfetar a água na ETA, também previne a sua contaminação futura. Na cloração da água é deixado um residual de cloro que tem a função de evitar eventual contaminação que possa ocorrer no transporte da água até

os domicílios. Essa prática assegura a inativação e previne a proliferação de agentes patogênicos que possam contaminar a rede devido alguma deficiência na distribuição. Assim a água chegará com boa qualidade ao consumidor.

Quando o cloro entra em contato com água, ele é imediatamente consumido pela matéria orgânica. Enquanto a matéria orgânica não for totalmente oxidada não haverá presença de cloro residual livre. A desinfecção acontece quando o cloro residual livre atua sobre os micro-organismos.

Reações do cloro com a água:

Cloro gasoso:

$$Cl_2 + H_2O \leftrightarrow HOCl + H^+ + Cl^- \quad (1)$$

$$HOCl \leftrightarrow H^+ + OCl^- \quad (2)$$

Hipoclorito de sódio

$$NaOCl + H_2O \leftrightarrow HOCl + Na^+ + OH^- \quad (3)$$

$$HOCl \leftrightarrow OCl^- + H^+ \quad (4)$$

Hipoclorito de cálcio

$$Ca(ClO)_2 + 2H_2O \leftrightarrow 2HOCl + Ca^{+2} + 2OH^- \quad (5)$$

$$HOCl \leftrightarrow OCl^- + H^+ \quad (6)$$

Como pode-se observar nas fórmulas acima, em todas as reações houve a formação de ácido hipocloroso ($HOCl$) que é o principal agente desinfetante. A formação desse ácido depende do pH da água, pois ele pode se dissociar e formar o íon hipoclorito (OCl^-), que também é agente de desinfeção, porém, não tão efetivo quanto o ácido hipocloroso.

O pH baixo contribui para a predominância do ácido hipocloroso, ao passo que valores elevados de pH contribuem para a predominância do íão hipoclorito. O ácido hipocloroso e o íão hipoclorito são chamados de cloro residual livre.

Para determinar a quantidade de cloro necessária para a desinfeção o mais indicado é fazer teste com a água, para saber o quanto que foi consumido para oxidar toda a matéria orgânica e inorgânica e o quanto de cloro ficará ao final processo para garantir a qualidade da água durante sua distribuição. Porém, o cloro quando reage com a matéria orgânica gera subprodutos indesejáveis à saúde humana, os chamados organoclorados.

Alguns subprodutos resultantes da desinfecção têm propriedades tóxicas e cancerígenas. Os mais comuns e que se encontram em maiores concentrações na água para consumo humano são os trihalometanos (THM) e os ácidos haloacéticos (HAA), sendo apenas os THM alvo da legislação nacional aplicável a águas para consumo humano.

A formação desses subprodutos é inevitável quando se usa o cloro como desinfetante, tornando a principal desvantagem desse método. Para minimizar a produção de organoclorados a dosagem de cloro deve ser reduzida ao mínimo necessário, porém, sem comprometer a eficiência da desinfecção.

2.4 Decaimento do cloro

A concentração do cloro residual tende a diminuir à medida que vai percorrendo a rede, portanto ao final da rede o teor de cloro será menor que na saída da ETA (Figueiredo, 2014). Esse decaimento ocorre devido às reações químicas e biológicas nos quais o cloro é consumido. Os fatores do decaimento (K) podem ser classificados em duas formas, as reações entre o cloro e os compostos existentes na água e entre o cloro e as paredes das tubagens. Esses fatores são chamados de decaimento no seio líquido (k_b) e decaimento de parede (k_w) respectivamente.

A quantidade de cloro consumido e a velocidade que isso acontece variam de sistema para sistema, pois dependem de vários fatores, como o tipo de tubagem, a concentração inicial de cloro que sai da ETA, a presença de matéria orgânica e inorgânica na água entre outros.

De uma forma geral, a evolução da concentração de cloro ao longo do tempo de reação apresenta duas fases distintas. A primeira é uma fase de decaimento muito rápido, que ocorre essencialmente na ETA e que dura poucos minutos. A segunda fase caracteriza-se por um decaimento lento e ocorre nos sistemas de distribuição (Fisher, Kastl, & Sathasivan, 2011).

O método mais simples para expressar as duas parcelas de consumo do cloro residual (k_b e k_w), é o decaimento de primeira ordem simples, onde K é uma constante única que representa a soma das duas constantes (Powell *et al.*,2006), conforme a equação a seguir:

$$K = k_b + k_w \tag{7}$$

Sendo K é a constante global de decaimento de primeira ordem (h^{-1}); k_b a constante de decaimento do cloro na massa da água (h^{-1}); e k_w a constante de decaimento na parede (h^{-1}).

2.4.1 Decaimento no seio liquido (k_b)

O decaimento no seio líquido representa o consumo do cloro devido às substâncias orgânicas e inorgânicas existentes na água, como por exemplo, matéria orgânica natural, manganês, amônia entre outras.

Existem diversos modelos de decaimento de cloro no seio líquido, que vai de métodos mais simples, a métodos bastante complexos. O modelo mais simples e frequentemente mais utilizado é o decaimento segunda a reação de primeira ordem, que propõe a redução exponencial do cloro ao longo do tempo, levando em conta que a velocidade da reação depende apenas da concentração inicial de cloro:

$$\frac{dC_{cl}}{dt} = -K_b C_{cl} \tag{8}$$

Em que C_{cl} é a concentração de cloro, t é o tempo e K_b é a constante de velocidade da reação ou decaimento no seio líquido.

Outro modelo usado para calcular o decaimento no seio líquido é o modelo de ordem n em relação ao cloro:

$$\frac{dC_{cl}}{dt} = -K_b C_{cl}^n \quad (9)$$

Em que *n* é a ordem de reação. Esse modelo por ter uma complexidade maior consegue prever com mais exatidão do que o de primeira ordem, apesar de ser o mais utilizado. Esse segundo modelo, pressupõe a mesma ideia do anterior só que inclui um parâmetro ajustável, o expoente *n*, que toma valores superiores a 1.

A ordem da reação é um parâmetro característico da cinética, variável de água para água, e tem de ser determinado experimentalmente. Quando *n* toma o valor 2, diz-se que a cinética é de segunda ordem em relação ao cloro. Este modelo é por vezes mais adequado para descrever o decaimento do cloro, particularmente quando existe um decaimento rápido, como é o caso de águas que entram contacto com cloro pela primeira vez (Powell *et al*., 2000).

Foi observado que o comportamento do decaimento ocorre em duas fases, sendo a primeira, na fase inicial, mais rápida e a segunda mais lenta. A partir disso foi desenvolvido um modelo que leva em conta essas duas fases:

$$\frac{dC_{cl}}{dt} = -K_{b1} C_{cl1} - K_{b2} C_{cl2} \quad (10)$$

Em que K_{b1} e K_{b2} são as constantes de decaimento n seio líquido nas fases rápidas e lentas, respectivamente, e C_{cl1} e C_{cl2} são concentrações de cloro que reagem nas fases rápida e lenta respectivamente. O modelo assume que existe uma fração x da concentração inicial de cloro C_0 que reage na fase rápida com uma constante de velocidade K_{b1} e que o restante cloro $(1- xC_{Cl0})$ reage na fase lenta com uma constante de velocidade K_{b2}. Este modelo foi aplicado com sucesso na descrição do decaimento de cloro por Vieira *et al.* (2004) e Ramos *et al.*(2010) (Figueiredo, 2004).

2.4.2 Decaimento na parede da tubagem (k_w)

O decaimento atribuído ao contato do cloro com a tubagem é atribuído a fatores como o material da tubagem, a idade, o diâmetro entre outros.

A reatividade do material da tubagem aliado à idade são determinantes para as reações de decaimento. As tubagens de ferro fundido são mais reativas que as de ferro fundido revestidas por cimento.

Outro fator que atua no decaimento de cloro é a presença de biofilmes nas tubagens de abastecimento. Biofilmes são constituídos de microrganismos com grande capacidade de adesão as superfícies, que no caso da rede de distribuição eles se fixam na tubagem e vão se dividindo e multiplicando formando uma espécie de filme ou camada biológica.

Juntamente com o biofilme, o diâmetro da tubagem influencia na reação de decaimento. Em ensaios laboratoriais, Lu, Kiéné, & Lévi (1999) descobriram que o decaimento pelo consumo do biofilme é relacionado com a qualidade da água tratada e inversamente proporcional ao diâmetro da tubagem. Na referida pesquisa, para diâmetros superiores a 80 mm, o consumo devido ao biofilme teve menor importância que o decaimento no escoamento, mas para diâmetros menores que 40 mm, houve um alto consumo de cloro residual (Salgado, 2008).

O jeito mais simples de determinar a constante de decaimento do cloro na parede é a partir da determinação da constante de decaimento única (k) e a constante de decaimento no meio líquido (k_b). A constante de decaimento na zona de parede da tubagem é determinada pela subtração da parcela de decaimento na massa d'água, conforme a equação (Hallan *et al.*, 2003 e Rossman, 2006):

$$k_w = K - k_b \tag{11}$$

No entanto essa equação pode não descrever adequadamente o decaimento nos sistemas de distribuição. Existem modelos mais complexos que analisam as reações e fatores que interferem o decaimento de parede. O coeficiente k_w passa a

ser uma função da velocidade, diâmetro e comprimento da tubagem, difusão e viscosidade (Powell *et al.*, 2000).

Reações de primeira ordem na parede da tubagem:

$$R_{wall} = \frac{k_{w,1} k_f}{r_h (k_{w,1} + k_f)} C \tag{12}$$

Onde o r_h é o raio hidráulico (m), o k_w,1 é a constante de primeira ordem para as reações na parede (m/d), e o k_f é o coeficiente de transferência de massa (m/d).

2.4.3 Modelação do decaimento

Sabendo que a concentração de cloro decai à medida que a água desloca na rede, deu-se a necessidade de propor modelos que simulassem o decaimento levando em conta, as reações que acontecem com a parede da tubagem e as reações no fluxo líquido, além de levar em contas processos hidráulicos que interverem nesse comportamento.

É impossível a criação de um modelo que engloba todos os sistemas e as variáveis que influenciam esse decaimento, pois o decaimento do cloro tem uma dinâmica complexa. Portanto observou necessidade de simplificação nos modelos para que se adequem a realidade.

As simulações podem ser estáticas ou dinâmicas, sendo os modelos algébricos desenvolvidos em função da aproximação pretendida. As simulações estáticas são baseadas em modelos que preveem o funcionamento do sistema em determinado momento, ou seja, de acordo com condições hidráulicas estáticas. Por outro lado, temos as simulações dinâmicas, em que por exemplo se baseiam os modelos de qualidade da água, aplicam-se a um intervalo de tempo, ao longo do qual se podem verificar consumos, alterações do nível da água dos reservatórios, condições de funcionamento de válvulas e/ou outros parâmetros (Beleza, 2005).

Os modelos dinâmicos mais utilizados para representar os sistemas de distribuição são baseados nos métodos de Euller ou nos métodos de Lagrange (Ozdermir e Ucak, 2002).

Os métodos de Euller dividem todas as tubagens em seguimentos e tamanhos iguais e considera que as reações e o transporte de água em um segmento ocorram em intervalos de tempo. O método de Lagrange por sua vez considera a água em parcelas discretas de diferentes tamanhos, calculando as novas condições em intervalos de tempos diferentes ou no tempo que a parcela discreta de água se desloca na rede e se mistura em um nó. (Rossman e Boulos,1996).

A seguir encontram-se registados na Tabela 1 os principais modelos de decaimento de cloro na água citados anteriormente.

Tabela 1– Principais modelos de decaimento de cloro na água.

Modelo	**Equação integrada**	**Parâmetros**	
Primeira Ordem	$C = C_o * e^{-kt}$	k	(13)
Primeira Ordem Limitada	$C = C^* + (C_o - C^*) * e^{(-kt)}$	K, C*	(14)
Primeira Ordem Paralela	$C = C_o * x * e^{-k_1 t} + C_o * (1 - x) * e^{-k_2 t}$	K1,k2, x	(15)
Pseudo segunda Ordem	$C = \frac{C_o}{(1 + C_o * k * t)}$	k	(16)
Ordem n	$C = [k * t(n-1) + \left(\frac{1}{C_o}\right)^{(n-1)}]^{\frac{-1}{(n-1)}}$	K, n	(17)

Nos modelos cinéticos k (min^{-1}) é a constante de decaimento de primeira ordem, C^* (mg.L^{-1}) é a fração de cloro residual inicial que não reage, k_1 (min^{-1}) é a constante de decaimento das reações rápidas, k_2 (min^{-1}) é a constante de decaimento das reações lentas , n é a ordem da reação e x é a componente do cloro residual.

2.5 Legislação Portuguesa

O abastecimento de água em Portugal, de acordo com o Decreto-Lei 243/2001 de 5 de setembro sobre o uso da água para consumo humano, no seu artigo 5º determina como obrigação que:

“1 - A água destinada ao consumo humano deve ser salubre e limpa.

2 - Compete à entidade gestora assegurar que a água destinada ao consumo humano satisfaz as exigências de qualidade constantes do anexo I ao presente diploma, que dele faz parte integrante, não podendo, em caso algum, apresentar sinais de deterioração da sua qualidade.

3 - A aplicação das normas constantes no presente diploma não pode, directa ou indirectamente, permitir qualquer deterioração da actual qualidade da água para consumo humano, na medida em que tal seja relevante para a protecção da saúde humana, nem pôr em causa o cumprimento das normas de qualidade das águas destinadas à produção de água para consumo humano”.

Portanto de acordo com o artigo do Decreto-lei 246/2001 descrito acima é de obrigação da empresa, ou órgão fornecedor de água para o consumo humano assegurar a boa qualidade da água durante toda a rede de distribuição. Ainda neste decreto no artigo 6º, determina os parâmetros de qualidade da água a ser distribuída.

Em relação aos produtos químicos utilizados no tratamento da água, a Diretiva do Conselho de 15 de julho de 1980 do Jornal Oficial das Comunidades Europeias e o Decreto-Lei 243/2001 da Lei Portuguesa estabelecem basicamente as mesmas obrigações, que são:

“1 - Os materiais utilizados nos sistemas de abastecimento que estejam em contato com a água para consumo humano não podem provocar alterações na sua qualidade que impliquem redução do nível de proteção da saúde humana, conforme previsto no presente diploma.

2 - As substâncias e os produtos químicos utilizados ou destinados a ser utilizados no tratamento da água para consumo humano, bem como quaisquer impurezas que eventualmente possuam, não podem estar presentes na água distribuída em valores superiores aos especificados no anexo I, nem originar, directa ou indiretamente, riscos para a saúde humana.

3 - A autoridade competente promoverá as ações necessárias para a certificação da qualidade dos materiais, substâncias ou produtos químicos utilizados no tratamento da água e nos sistemas de abastecimento, por organismos de certificação devidamente acreditados pelo lPQ ou por ele reconhecidos, garantindo a sua adequação para o fim em vista, nomeadamente no que diz respeito à proteção da saúde humana.

4 - Para efeitos do disposto nos números anteriores, os materiais, substâncias ou produtos químicos podem ser aplicados ou introduzidos nos sistemas de abastecimento de água se, na data de aplicação ou utilização, estiverem conformes com as especificações de uma norma europeia harmonizada.”.

Em relação à concentração de cloro residual livre a ser mantido na rede de distribuição, a Legislação Portuguesa não tem um valor especificado, a Lei recomenda que o teor de cloro residual esteja entre 0,2 e 0,6 $mg.L^{-1}$, e que devem ser respeitados os valores que não coloquem em risco a saúde humana.

De acordo com a OMS, a concentração de cloro residual tolerada pode ser muito variável, pois varia com o costume de cada país. Na União Europeia a maioria dos países limita o teor de cloro em 0,1 $mg.L^{-1}$, e na América em geral, onde o gosto do cloro na água está associado a um teor de cloro em torno de 1,0 $mg.L^{-1}$. O teor de cloro residual considerado pela OMS é de 0,5 mg/L^{-1} que após um período de contato de 30 minutos com a água, garante uma desinfecção satisfatória.

Já com relação aos THM a Legislação prevê um limite máximo de 100 $\mu g.L^{-1}$, sendo indicado que sempre que possível e que não comprometa a desinfecção que esse valor deve ser reduzido.

O Decreto Lei 306/2007 determina a Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos, I.P., como autoridade competente para a coordenação e fiscalização da aplicação deste decreto, que determina principalmente parâmetros de qualidade de água a ser seguidos. De acordo com esse decreto os parâmetros a serem seguidos pelas entidades gestoras de abastecimento público estão demonstrados na Tabela 2.

Tabela 2– Valores paramétricos para água destina ao consumo humano.

Parâmetro	Valor Paramétrico	Unidade
Escherichia coli (E. coli).	0	Número/100 ml
1,2 dicloroetano	3	µg/l
Acrilamida	0,1	µg/l
Alumínio	200	µg/l *Al*
Amónio	0,5	mg/l NH_4
Antimónio	5	µg/l *Sb*
Arsénio	10	µg/l *As*
Bactérias coliformes	0	*N*/100ml
Benzeno	1	µg/l
Benzeno(a)pireno	0,01	µg/l
Boro	1	mg/l *B*
Bromatos	10	µg/l BrO_3
Cádmio	5	µg/l *Cd*
Cálcio	100	mg/l *Ca*
Carbono orgânico total (COT)	Sem alteração anormal	mg/l *C*
Cheiro, a 25ºC	3	Factor de diluição
Chumbo	10	µg/l *Pb*
Cianetos	50	µg/l *Cn*
Cloretos	250	mg/l *Cl*
Cloro de vinilo	0,5	µg/l

Tabela 2 – Valores paramétricos para água destina ao consumo humano.(Cont.)

Parâmetro	Valor Paramétrico	Unidade
Cloro residual	0,2 – 0,6	mg/l *Cl*
Clostridium perfringens	0	*N*/100 ml
Cobre	2	mg/l *Cu*
Condutividade	2500	µS/cm a 20ºC
Cor	20	mg/l *PtCo*
Crómio	50	µg/l *Cr*
Crómio	50	µg/l Cr
Dose indicativa total	0,1	mSv/ano
Dureza total	150 - 500	mg/l CaCO3
Enterococos	0	Número/100 ml
Epicloridrina	0,1	µg/l
Ferro	200	µg/l *Fe*
Fluoretos	1,5	mg/l *F*
Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP)	0,1	µg/l
Magnésio	50	mg/l *Mg*
Manganês	50	µg/l *Mn*
Mercúrio	1	µg/l *Hg*
Microcistinas – LR. Total	1	µg/1
Niquel	20	µg/l *Ni*
Nitratos	50	mg/l NO_3
Nitritos	0,5	mg/l NO_2
Número de colónias a 22ºC	100	*N*/ml a 22ºC
Número de colónias a 37ºC	20	*N*/ml a 37ºC
Oxidabilidade	5	mg/l O_2
Pesticida individual	0,1	µg/l
Pesticidas – total	0,5	µg/l

Tabela 2 – Valores paramétricos para água destina ao consumo humano.(Cont.)

Parâmetro	Valor Paramétrico	Unidade
pH	≥ 6,5 e ≤ 9	Unidades de *pH*
Sabor, a 25ºC	3	Factor de diluição
Selénio	10	µg/l *Se*
Sódio	200	mg/l *Na*
Sulfato	250	mg/l SO_4
Tetracloroetano	10	µg/l
Trihalometanos	100	µg/l
Trítio	100	Bq/l
Turvação	4	UNT
α-total	0,5	Bq/l
β-total	1	Bq/l

Fonte: Adaptado do Decreto-Lei 306/2007.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Amostras

Para a realização deste estudo foram colhidas amostras de água na Estação de Tratamento de Água (ETA) de França, localizada na Aldeia de França pertencente ao distrito de Bragança. Essa estação pertence ao grupo Águas do Norte, que é responsável pelo captação, tratamento e distribuição de água potável para o distrito de Bragança.

As amostras foram colhidas na ETA França, acondicionadas em garrafões de 6 litros e encaminhadas para o Laboratório de Processos Químicos – LPQ da Escola de Superior de Tecnologia e Gestão, onde foram mantidas refrigeradas a 4ºC até à realização das experiências.

Foram realizadas colheitas de água em momentos e diferentes locais da ETA, a que correspondem amostras de água com valor de oxidabilidade diferentes. A primeira recolha foi feita da água que chega até a ETA França sem ter passado por algum tipo de tratamento, ou seja, a água bruta. Já a segunda recolha foi realizada coletando água que já foi submetida ao tratamento, porem antes de adicionar cloro.

3.2 Métodos Analíticos e Reagentes

A determinação da concentração de cloro residual nas amostras foi realizada pelo Método do DPD (4500-Cl G.DPD Colorimetric Method), de acordo com o Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater (APHA/AWWA/WEF, 2012). Foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis da marca Jasco e modelo V-530, instalado no LPQ-ESTiG (Figura 8).

Figura 8 – *Espectofotometro Jasco usado nas experiências para a determinação do cloro residual.*

A concentração de matéria orgânica existente nas amostras foi determinada através do método de oxidabilidade usando o KMnO4. O método consiste em determinar o oxidar as substâncias orgânicas pelo excesso de permanganato de potássio.

3.3 Modelos de Decaimento do Cloro

Como já referido anteriormente, existem vários modelos que descrevem o decaimento do cloro numa água; no presente estudo foram selecionados os seguintes:

Modelo de Primeira Ordem (PO):

$$C = C_o * e^{-kt} \tag{13}$$

Modelo de Primeira Ordem Limitada (PL):

$$C = C^* + (C_o - C^*) * e^{(-kt)} \tag{14}$$

Modelo Primeira Ordem Paralela (PP):

$$C = C_o * x * e^{-k_1 t} + C_o * (1 - x) * e^{-k_2 t} \quad (15)$$

Modelo de Pseudo Segunda Ordem (P2):

$$C = \frac{C_o}{(1 + C_o * k * t)} \quad (16)$$

Modelo de Ordem *n* (ON):

$$C = [k * t(n-1) + \left(\frac{1}{C_o}\right)^{(n-1)}]^{\frac{-1}{(n-1)}} \quad (17)$$

Em que:

C→Concentração de cloro no tempo *t;*	[mg.L^{-1}]
C_o→Concentração inicial	[mg.L^{-1}]
C^*→Fração de cloro residual inicial que não reage	[mg.L^{-1}]
k →Constante cinética de decaimento	[min^{-1}]
k_1 →Constante de velocidade	[min^{-1}]
k_2 →Constante de velocidade	[min^{-1}]
n →Ordem da reação (n≥1)	[-]
x →Componente do cloro residual	[-]

3.4 Procedimento Experimental

A determinação das constantes cinéticas e parâmetros dos modelos das reações que ocorrem no seio da água que causam o decaimento do cloro foram obtidas a partir de ensaios realizados em laboratório denominados "*teste da garrafa*". Esse teste consiste em adicionar uma concentração de cloro inicial a uma amostra de água, distribui-la em frascos não-reativos e acondiciona-los em estufa para assegurar uma temperatura constante.

Após esse procedimento, realizar leituras da concentração de cloro residual a intervalos de tempos pré-determinados, de forma a permitir uma avaliação da cinética das reações.

Os frascos utilizados para a realização dos ensaios foram lavados com ácido sulfúrico, para eliminar quaisquer resíduos de matéria orgânica que poderiam alterar as propriedades das amostras. Os frascos foram ainda integralmente tapados por papel alumínio para eliminar a influência da luz nas reações (Figura 9).

Figura 9 – Frascos tampados com papel alumínio utilizados no realização do "Teste da Garrafa".

Os ensaios foram realizados com os 2 tipos de amostras de água bruta (oxidabilidade 4,5 mg $O_2.L^{-1}$ e 2,7 mg $O_2.L^{-1}$) recolhidas em instantes diferentes, fazendo variar a concentração inicial de cloro (0,5 mg.L^{-1}; 1,0 mg.L^{-1}; 1,5 mg.L^{-1} e 2,5 mg.L^{-1}), e ensaios com o tempo máximo de 240 minutos. Nos diversos ensaios foram testados dois valores de temperaturas, 20ºC e 30ºC. Todos os ensaios foram realizados em duplicado. Na Tabela 3 podem ser visualizados os vários ensaios experimentais levados a cabo e as condições de cada um.

Tabela 3 – Ensaios experimentais de decaimento de cloro numa água e condições

Ensaio	Conc. Inicial ($mg.L^{-1}$)	Oxidabilidade ($mg\ O_2.L^{-1}$)	Temperatura (ºC)
AM01	0,5	4,5	20
AM02	1,0	4,5	20
AM03	1,5	4,5	20
AM04	2,5	4,5	20
AM05	0,5	4,5	30
AM06	1,0	4,5	30
AM07	1,5	4,5	30
AM08	2,5	4,5	30
AM09	0,5	2,7	20
AM10	1,0	2,7	20
AM11	1,5	2,7	20
AM12	2,5	2,7	20

Para modelação matemática do decaimento do cloro foi utilizado o software Origin, programa gráfico de análise de dados não linear. Os dados obtidos em laboratórios serviram de base para que o programa ajuste os modelos de decaimento propostos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fim de estudar e compreender o decaimento do cloro em água bruta usada para a produção de água potável, foram realizados 12 ensaios experimentais, divididos em 3 grupos. Cada grupo foi submetido a condições experimentais diferentes para se analisar o decaimento do cloro nessas diferentes situações. Permitindo assim observar o comportamento do consumo de cloro quando as amostras são submetidas a diferentes temperaturas, como é o caso do Grupos 1 e 2, ou para avaliar diferentes valores de oxidabilidade da água bruta, caso dos Grupos 1 e 3.

Os ensaios possibilitaram a determinação das constantes cinéticas de decaimento no seio da água, através dos modelos de decaimento que serão ajustados a partir dos dados experimentais obtidos.

4.1 Grupo 1 – Ensaios realizados com água bruta à 20ºC

As amostras deste grupo utilizaram água bruta recolhida na entrada da ETA de França, sem sofrerem qualquer tipo de tratamento. Essa água apresentou uma oxidabilidade de 4,5 mg O_2/L, e os ensaios foram realizados a uma temperatura de 20ºC. A tabela 4 a seguir apresenta os resultados dos ensaios realizados em intervalos de tempos pré-determinados.

Tabela 4 – Concentração do cloro residual em função do tempo para o grupo 1 (oxidabilidade 4,5 mg $O_2.L^{-1}$; T=20ºC)

	Concentração de Cloro Residual Livre ao longo do ensaio (mg.L^{-1})			
Tempo (min)	**AM01**	**AM02**	**AM03**	**AM04**
0	0,5	1,0	1,5	2,5
4	0,50	0,89	1,51	2,30
7	0,46	0,96	1,49	2,28
10	0,42	0,92	1,40	2,32
20	0,32	0,84	1,32	2,23

Tabela 4 – Concentração do cloro residual em função do tempo para o grupo 1 (oxidabilidade 4,5 mg $O_2.L^{-1}$; T=20ºC)(Cont.)

	Concentração de Cloro Residual Livre ao longo do ensaio ($mg.L^{-1}$)			
Tempo (min)	**AM01**	**AM02**	**AM03**	**AM04**
30	0,25	0,79	1,27	2,19
45	0,22	0,71	1,17	2,14
60	0,16	0,66	1,13	2,10
90	0,09	0,53	0,90	2,05
120	0,04	0,41	0,84	1,97
150	0,02	0,35	0,76	1,90
180	0	0,26	0,60	1,84
210	-	0,18	0,64	1,82
240	-	0,20	0,51	1,65

4.2 Grupo 2 - Ensaios realizados com água bruta à 30ºC

A água bruta utilizada neste conjunto de 4 experiências tem as mesmas características do grupo anterior (oxidabilidade de 4,5 mg O_2/L), e os ensaios decorreram a uma temperatura de 30ºC. A Tabela 5 apresenta os resultados da evolução da concentração de cloro residual livre durante o período do ensaio experimental.

Tabela 5 – Concentração do cloro residual em função do tempo para o grupo 2 (oxidabilidade 4,5 mg $O_2.L^{-1}$; T=30ºC).

	Concentração de Cloro Residual Livre ao longo do ensaio ($mg.L^{-1}$)			
Tempo (min)	**AM05**	**AM06**	**AM07**	**AM08**
0	0,5	1,0	1,5	2,5
4	0,35	0,81	1,32	2,33
7	0,31	0,79	1,29	2,28

Tabela 5 – Concentração do cloro residual em função do tempo para o grupo 2 (oxidabilidade 4,5 mg $O_2.L^{-1}$; T=30ºC)(Cont.)

	Concentração de Cloro Residual Livre ao longo do ensaio (mg.L^{-1})			
Tempo (min)	**AM05**	**AM06**	**AM07**	**AM08**
10	0,26	0,73	1,28	2,21
20	0,15	0,60	1,18	2,10
30	0,09	0,56	1,13	2,05
45	0,03	0,46	1,08	1,96
60	0	0,44	1,03	1,82
90	-	0,31	0,96	1,76
120	-	0,24	0,91	1,70
150	-	0,15	0,88	1,56
180	-	0,11	0,85	1,48
210	-	0,09	0,82	1,39
240	-	0,06	0,77	1,24

4.3 Grupo 3 - Ensaios realizados com água tratada à 20ºC

A água utilizada neste grupo de 4 experiência foi submetida ao tratamento na ETA França, apresentando um oxidabilidade diferente dos grupos anteriores, de 2,7 mg $O_2.L^{-1}$, e os ensaios decorreram a uma temperatura de 20ºC, semelhante ao grupo 1. A tabela 6 a seguir apresenta os resultados dos ensaios realizados em intervalos de tempos pré-determinados.

Tabela 6 – Concentração do cloro residual em função do tempo para o grupo de 3 (oxidabilidade 2,7 mg $O_2.L^{-1}$; T=20ºC).

	Concentração de Cloro Residual (mg/L)			
Tempo (min)	**AM09**	**AM10**	**AM11**	**AM12**
0	0,5	1,0	1,5	2,5
4	0,27	0,90	1,37	1,98
7	0,22	0,86	1,35	1,96
10	0,20	0,83	1,31	1,95
20	0,11	0,76	1,19	1,86
30	0,05	0,70	1,14	1,77
45	0,00	0,70	1,10	1,72
60	-	0,66	1,03	1,69
90	-	0,62	1,00	1,64
120	-	0,56	0,96	1,58
150	-	0,55	0,82	1,49
180	-	0,51	0,79	1,44
210	-	0,48	0,77	1,40
240	-	0,48	0,82	1,34

4.4 Avaliação da qualidade dos modelos de acordo com o Coeficiente de Correlação (R^2)

Os modelos de decaimentos anteriormente descritos (Equações 13 a 17) foram ajustados aos dados experimentais apresentados nas Tabelas 4 a 6 usando o software *Origin*. Este permite obter os valores das constantes cinéticas de decaimento para cada modelo e ainda parâmetros estatísticos como o coeficiente de correlação do ajuste (R^2) e a variância estimada (S^2)

Nas Tabelas apresentadas em cada modelo, podem ser observados também as margens de erros nos cálculos dos parâmetros, que validão ou não os valores

atribuídos. Os modelos serão avaliados neste primeiro momento em relação ao R^2, em que quanto mais próximo de 1, melhor o modelo se ajustou aos dados amostrais.

4.4.1 Modelo de Primeira Ordem

Aplicando o modelo de primeira ordem aos dados obtidos experimentalmente, podemos perceber que em alguns casos esse modelo se adequou bem, visto que foi obtido um coeficiente de correlação do ajuste em muitas experiências, superior a 0,95.

Quando analisando o resultado desse modelo por grupo, percebemos que o grupo 1 foi o que apresentou um melhor ajuste das suas amostras com o modelo, pois 3 das suas 4 amostras apresentaram $R^2 > 0,97$.

Já o grupo 3 apresentou resultados não satisfatório, visto que apenas a amostra AM09 teve um coeficiente de ajuste maior que 0,95. As outras três amostras demostraram um $R^2 < 0,7$, constatando que esse modelo não representa bem a constante de decaimento para essas condições experimentais.

O ensaio com baixa concentração inicial de cloro (AM05 – C_0=0,5 $mg.L^{-1}$; *oxidabilidade 4,5 mg* $O_2.L^{-1}$*; T=30ºC)* do grupo 2, apresentou um valor de R^2 próximo da unidade (0,991), ao contrário das amostras com concentrações inicias mais altas, que apresentaram baixo valor de R^2 (Tabela 7).

Tabela 7 – Parâmetros cinéticos para ajuste do modelo de Primeira Ordem aos dados experimentais dos 12 ensaios realizados.

Amostra	C_O ($mg.L^{-1}$)	k±SE (min^{-1})	R^2
AM01	0,5	0,0229±0,0009	0,992
AM02	1,0	0,00735±0,0002	0,991
AM03	1,5	0,00506±0,0002	0,975
AM04	2,5	0,0019±0,0002	0,693
AM05	0,5	0,06494±0,0032	0,991
AM06	1,0	0,0156±0,0015	0,925

Tabela 7 – Parâmetros cinéticos para ajuste do modelo de Primeira Ordem aos dados experimentais dos 12 ensaios realizados. (Cont.)

Amostra	C_O (mg.L^{-1})	k±SE (min^{-1})	R^2
AM07	1,5	0,0037±0,0004	0,524
AM08	2,5	0,0032±0,0002	0,823
AM09	0,5	0,1037±0,0114	0,954
AM10	1,0	0,0044±0,0005	0,582
AM11	1,5	0,0037±0,0004	0,679
AM12	2,5	0,0029±0,0004	0,262

Observando os valores da constante cinética de decaimento do cloro (k), constata-se uma tendência decrescente para valores crescentes da concentração inicial de cloro. Tais resultados vêm ao encontro das conclusões de Vieira *et al.* (2004) e Beleza. (2005), que verificaram a existência de uma relação inversa entre a concentração inicial de cloro e a constante de decaimento do cloro no seio do líquido. Na Figura 10 podemos observar esse comportamento.

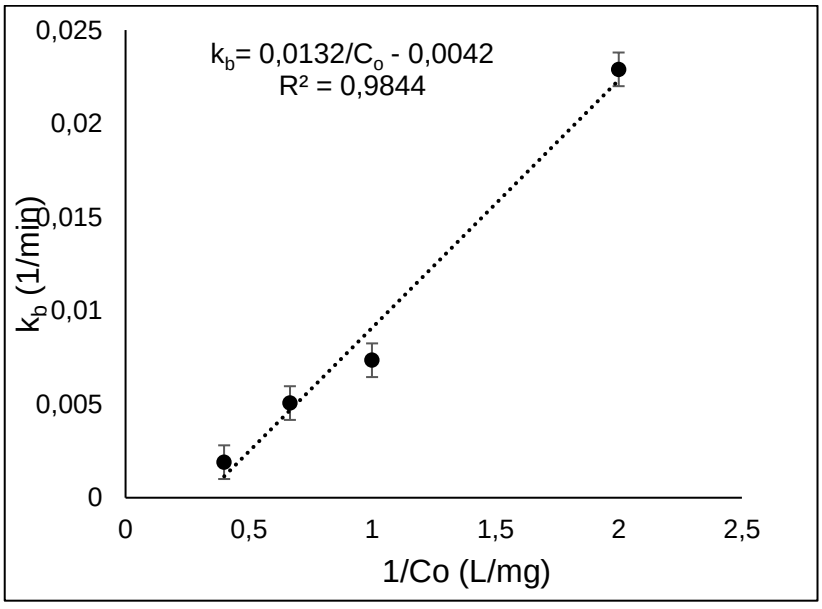

Figura 10 – Relação entre a kb e Co.

A Figura 10 corresponde aos ensaios do grupo 1, realizados a 20ºC e oxidabilidade 4,5 mg.O_2/L. Da figura constata-se que existe uma relação linear entre a constante cinética de decaimento do cloro e o inverso da concentração inicial de cloro na água bruta. Os valores de *k* interceptam a linha de tendência gerada, caracterizando um comportamento que já foi anteriormente descrito por Powell *et al.* (2000).

4.4.2 Modelo de Primeira Ordem Limitada

Para os ajustes pelo modelo de Primeira Ordem Limitada foram obtidos coeficientes de correlação elevados, sendo que a grande maioria dos ensaios exibe $R^2 > 0,90$. Apesar disso, em alguns ensaios o erro associado aos parâmetros é grande, invalidando assim o modelo para essas situações (AM01, AM02 e AM05) (Tabela 8)

O modelo PL não descreve bem o comportamento do grupo 1, pois as amostras AM01 e AM02 apresentaram uma margem de erro do parâmetro C* maior que o próprio valor atribuído, invalidando assim o modelo para essas duas amostras. Além disso a amostra AM04 apresentou um R^2 de apenas 0,778.

Para o grupo 2 a amostra AM05 também apresentou um erro padrão (SE) maior que o próprio valor de C*, não podendo ser considerando então o modelo para essa experiência. Já as outras amostras desse grupo apresentaram melhores resultados, com $R^2 > 0,92$.

O modelo em avaliação, Primeira Ordem Limitada, conduziu globalmente a bons resultados para o grupo 3; somente para a amostra AM12 o ajuste não foi considerado satisfatório, $R^2 < 0,90$.

Tabela 8 – Parâmetros cinéticos para ajuste do modelo de Primeira Ordem Limitada aos dados experimentais dos 12 ensaios realizados.

Amostra	C_O (mg.L^{-1})	C*±SE (mg.L^{-1})	k±SE (min^{-1})	R^2
AM01	0,5	0,0101±0,0126	0,0239±0,0016	0,992
AM02	1,0	0,0169±0,0585	0,0075±0,0008	0,990
AM03	1,5	0,4103±0,0604	0,0087±0,0009	0,989
AM04	2,5	1,7767±0,06859	0,0151±0,0040	0,778
AM05	0,5	0,0062±0,0155	0,0668±0,0058	0,989
AM06	1,0	0,1185±0,0377	0,0223±0,0031	0,947
AM07	1,5	0,8546±0,0287	0,0288±0,0046	0,923
AM08	2,5	1,3655±0,0766	0,0146±0,0027	0,934
AM09	0,5	0,0336±0,0255	0,1233±0,0206	0,956
AM10	1,0	0,5251±0,0205	0,0288±0,0044	0,931
AM11	1,5	0,8233±0,0309	0,0223±0,0033	0,942
AM12	2,5	1,4953±0,0468	0,0399±0,0091	0,827

4.4.3 Modelo de Primeira Ordem Paralela

De acordo com os resultados obtidos e apresentados na Tabela 9, o modelo de Primeira Ordem Paralela (PP) descreve de forma adequada a cinética de decaimento do cloro para a totalidades dos ensaios experimentais, coeficiente de correlação maior que 0,97.

Já a amostra AM02 (C_o = *1,0 mg.L^{-1},oxidabilidade 4,5 mg O_2.L^{-1}; T=30ºC)* do grupo 1 não apresentou valores aceitáveis para a constante de decaimento k_2, resultando em uma margem de erro extremamente superior ao próprio valor admitido para a constante de decaimento de segunda ordem, invalidando então o modelo para essa amostra.

Tabela 9 – Parâmetros cinéticos para ajuste do modelo de Primeira Ordem Paralela aos dados experimentais dos 12 ensaios realizados.

Amostra	C_O(mg.L^{-1})	k_1±SE (min^{-1})	K_2±SE (min^{-1})	X±SE	R^2
AM01	0,5	0,0895±0,0662	0,0188±0,0023	0,1583±0,1230	0,995
AM02	1,0	0,0073±2,01xE^{7}	0,0073±247,9	-1,17xE^{-5}±1,32xE^{7}	0,989
AM03	1,5	0,0342±0,0221	0,0039±0,0005	0,1396±0,0755	0,990
AM04	2,5	0,5058±0,31178	0,0013±0,0001	0,08341±0,0067	0,983
AM05	0,5	2474,4±0	0,0552±0,0028	0,1068±0,0253	0,997
AM06	1,0	0,194±0,0412	0,0101±0,0005	0,2449±0,0223	0,996
AM07	1,5	0,1092±0,0175	0,0017±0,0001	0,2287±0,0141	0,987
AM08	2,5	0,0021±0,00009	0,1149±0,02216	0,8585±0,01051	0,994
AM09	0,5	35,6943±0	0,0625±0,0063	0,2976±0,0403	0,993
AM10	1,0	0,0974±0,0112	0,002±0,0001	0,2575±0,012	0,994
AM11	1,5	0,0755±0,019	0,0018±0,0002	0,2265±0,0256	0,977
AM12	2,5	0,2144±0,0373	0,0014±0,00009	0,1883±0,0092	0,985

4.4.4 Modelo de Pseudo Segunda Ordem

Na Tabela 10 podem ser visualizados os valores da constante cinética de decaimento de cloro e do coeficiente de correlação para os 12 ensaios experimentais realizados. Para a totalidade das experiências, o erro padrão obtido permite considerar válido o ajuste dos dados das diversas experiências pelo modelo P2. Contudo, face aos valores de R^2 obtidos (R^2<0,90) o modelo não descreve de forma considerada satisfatória o decaimento do cloro na água para um número considerável de ensaios (AM04, AM07, AM08, AM10, AM11, AM12).

Para as experiências inseridas no grupo 1 (oxidabilidade 4,5 mg.L^{-1} e T=20ºC) somente para a concentração inicial de cloro de 2,5 mg.L^{-1}, é que o modelo não é considerado adequado.

O grupo 3 foi o que apresentou os piores resultados desse modelo, apenas a amostra AM09 obteve um coeficiente dentro do considerado razoável. Já no grupo 2, só para os ensaios experimentais AM05 e AM06, podemos considerar que o modelo descreveu de forma satisfatória os resultados experimentais obtidos (R^2 de 0,957 e 0,975).

Tabela 10 – Parâmetros cinéticos para ajuste do modelo de Pseudo Segunda Ordem aos dados experimentais dos 12 ensaios realizados.

Amostra	C_O(mg.L^{-1})	k±SE (min^{-1})	R^2
AM01	0,5	0,0742±0,0080	0,965
AM02	1,0	0,0116±0,0009	0,965
AM03	1,5	0,0048±0,0002	0,991
AM04	2,5	0,0009±0,00008	0,751
AM05	0,5	0,2323±0,0319	0,957
AM06	1,0	0,0301±0,0023	0,975
AM07	1,5	0,0036±0,0004	0,699
AM08	2,5	0,0018±0,0001	0,895
AM09	0,5	0,3901±0,0447	0,974
AM10	1,0	0,0067±0,0008	0,761
AM11	1,5	0,0036±0,0004	0,813
AM12	2,5	0,0017±0,0002	0,442

4.4.5 Modelo de Ordem *n*

O modelo de Ordem *n* representa de modo satisfatório a cinética de decaimento para as diversas combinações de concentração inicial de cloro, concentração de matéria orgânica e temperatura da água avaliadas, resultando um $R^2 > 0,96$ para todas as combinações testadas, exceto a amostra AM04 (Tabela 11).

A amostra AM04 (C_o = *2,5 mg.L^{-1}, oxidabilidade = 4,5 mg O_2.L^{-1}, 20ºC*) apesar de apresentar um coeficiente de correlação de 0,915, o valor atribuído a *k* foi menor que a margem de erro, desconsiderando então esse modelo para essa amostra.

Tabela 11 – Parâmetros ajustado pelo do modelo de Ordem n.

Amostra	C_O (mg.L^{-1})	k±SE (min^{-1})	n±SE	R^2
AM01	0,5	0,0289±0,0034	1,192±0,0963	0,994
AM02	1,0	0,0075±0,0005	1,0455±0,1320	0,990
AM03	1,5	0,0049±0,0002	1,8439±0,1963	0,990
AM04	2,5	1,68xE^{-6}±2,15xE^{-6}	10,4614±1,675	0,9152
AM05	0,5	0,0806±0,0135	1,1675±0,1258	0,993
AM06	1,0	0,0289±0,0041	1,9343±0,2086	0,973
AM07	1,5	0,0024±0,0002	7,1541±0,3976	0,987
AM08	2,5	0,0002±0,00009	5,1758±0,5964	0,969
AM09	0,5	0,2316±0,08493	1,6111±0,2729	0,980
AM10	1,0	0,0289±0,0032	6,0766±0,3266	0,989
AM11	1,5	0,0026±0,0002	5,9189±0,4874	0,978
AM12	2,5	1,32xE^{-5}±7,2xE^{-6}	10,758±0,9038	0,962

4.5 Avaliação da qualidade dos modelos cinéticos utilizando o *Teste-F*

Os valores do coeficiente de correlação para cada ajuste não nos permitem tirar conclusões corretas acerca de qual o modelo que melhor ajusta para a água bruta em análise o decaimento do cloro.

Uma metodologia mais indicada para analisar e comparar os modelos, é o *Teste-F*. Como referido anteriormente as variâncias (S^2) foram calculadas pelo software Origin, juntamente com os valores dos parâmetros cinéticos. A aplicação dessa metodologia consiste em analisar o valor da razão das variâncias de dois modelos em confronto, conforme descrito pela equação 18:

$$F = \frac{S_A^2}{S_B^2} \quad (18)$$

Em que: S_A – Variância do modelo A

S_B – Variância do modelo B

A variância dos dados que é expectável produzirem o melhor ajuste ou uma melhoria significativa é colocada no denominador (S_B^2) (Pesados, 2004).

Após cálculo da razão, o valor obtido permite avaliar se um modelo cinético é mais preciso que o outro. O modelo B apresentará um ajuste dos dados experimentais melhor que o modelo A, quando a razão entre a variância dos dois for maior que a unidade.

O *Teste F* permite ainda avaliar se é estatisticamente significativa a diferença entre os dois modelos em análise, para a probabilidade definida. Para o presente estudo, foi adotada uma significância de 95%, o que implica para F crítico F_c (12:12) = 2,69.

As Tabelas 12 a 23 apresentam os valores de variância (S^2) e a aplicação do *Teste-F* para as 12 experiências realizadas.

Tabela 12 – Teste F para um nível de confiança de 95% aplicado aos resultados da experiência AM01; graus de liberdade 12:12, Fcrítico = 2,69.

Modelo	**Variância**	***F* calculado**			
PO					
	$3,06xE^{-4}$				
PL		**PL/PO**			
	$3,19xE^{-4}$	1,04			
PP		**PO/PP**	**PL/PP**		
	$1,73xE^{-4}$	1,76	1,84		
P2		**P2/PO**	**P2/PL**	**P2/PP**	
	$1,35xE^{-3}$	4,41	4,23	7,80	
ON		**PO/ON**	**PL/ON**	**ON/PP**	**P2/ON**
	$2,15xE^{-4}$	1,42	1,48	1,24	6,28

Tabela 13 – Teste F para um nível de confiança de 95% aplicado aos resultados da experiência AM02; graus de liberdade 12:12, Fcrítico = 2,69.

Modelo	**Variância**	***F* calculado**			
PO					
	$7,93xE^{-4}$				
PL		**PL/PO**			
	$8,53xE^{-4}$	1,07			
PP		**PP/PO**	**PP/PL**		
	$9,37xE^{-4}$	1,18	1,10		
P2		**P2/PO**	**P2/PL**	**P2/PP**	
	$3,04xE^{-3}$	3,83	3,56	3,24	
ON		**ON/PO**	**PL/ON**	**PP/ON**	**P2/ON**
	$8,51xE^{-4}$	1,07	1,002	1,10	3,57

Tabela 14 – Teste F para um nível de confiança de 95% aplicado aos resultados da experiência AM03; graus de liberdade 12:12, Fcrítico = 2,69.

Modelo	Variância	F calculado			
PO					
	3,25 xE^{-3}				
PL		**PO/PL**			
	1,45xE^{-3}	2,24			
PP		**PO/PP**	**PL/PP**		
	1,26xE^{-3}	2,58	1,15		
P2		**PO/P2**	**PL/P2**	**PP/P2**	
	1,21xE^{-3}	2,68	1,20	1,04	
ON		**PO/ON**	**PL/ON**	**PP/ON**	**ON/P2**
	1,25xE^{-3}	2,6	1,16	1,008	1,03

Tabela 15 – Teste F para um nível de confiança de 95% aplicado aos resultados da experiência AM04; graus de liberdade 12:12, Fcrítico = 2,69.

Modelo	Variância	F calculado			
PO					
	1,68xE^{-2}				
PL		**PO/PL**			
	8,32xE^{-3}	2,02			
PP		**PO/PP**	**PL/PP**		
	9,57xE^{-4}	17,55	8,69		
P2		**PO/P2**	**P2/PL**	**P2/PP**	
	1,37xE^{-2}	1,23	1,64	14,31	
ON		**PO/ON**	**PL/ON**	**ON/PP**	**P2/ON**
	4,66xE^{-3}	3,6	1,78	4,87	2,94

Tabela 16 – Teste F para um nível de confiança de 95% aplicado aos resultados da experiência AM05; graus de liberdade 12:12, Fcrítico = 2,69.

Modelo	Variância	F calculado			
PO					
	$2,81xE^{-4}$				
PL		**PL/PO**			
	$3,21xE^{-4}$	1,14			
PP		**PO/PP**	**PL/PP**		
	$9,21xE^{-5}$	3,05	3,48		
P2		**P2/PO**	**P2/PL**	**P2/PP**	
	$1,29xE^{-3}$	4,59	4,02	14,01	
ON		**ON/PO**	**ON/PL**	**ON/PP**	**ON/P2**
	$1,50xE^{-3}$	5,34	4,67	16,29	1,16

Tabela 17 – Teste F para um nível de confiança de 95% aplicado aos resultados da experiência AM06; graus de liberdade 12:12, Fcrítico = 2,69.

Modelo	Variância	F calculado			
PO					
	$6,94xE^{-3}$				
PL		**PL/PO**			
	$4,9xE^{-3}$	1,41			
PP		**PO/PP**	**PL/PP**		
	$3,51xE^{-4}$	19,77	13,96		
P2		**PO/P2**	**PL/P2**	**P2/PP**	
	$2,37xE^{-3}$	2,93	2,07	6,75	
ON		**PO/ON**	**PL/ON**	**ON/PP**	**ON/P2**
	$2,55xE^{-3}$	2,72	1,92	7,26	1,08

Tabela 18 – Teste F para um nível de confiança de 95% aplicado aos resultados da experiência AM07; graus de liberdade 12:12, Fcrítico = 2,69.

Modelo	Variância	F calculado			
PO					
	$2,31xE^{-2}$				
PL		**PO/PL**			
	$3,74xE^{-3}$	6,18			
PP		**PO/PP**	**PL/PP**		
	$6,20xE^{-4}$	37,25	6,03		
P2		**PO/P2**	**P2/PL**	**P2/PP**	
	$1,46xE^{-2}$	1,58	3,90	23,55	
ON		**PO/ON**	**PL/ON**	**ON/PP**	**P2/ON**
	$6,39xE^{-4}$	36,15	5,85	1,03	22,85

Tabela 19 – Teste F para um nível de confiança de 95% aplicado aos resultados da experiência AM08; graus de liberdade 12:12, Fcrítico = 2,69.

Modelo	Variância	F calculado			
PO					
	$2,58xE^{-2}$				
PL		**PO/PL**			
	$9,66xE^{-3}$	2,67			
PP		**PO/PP**	**PP/PL**		
	$1,04xE^{-2}$	2,48	1,08		
P2		**PO/P2**	**P2/PL**	**P2/PP**	
	$1,54xE^{-2}$	1,67	1,59	1,48	
ON		**PO/ON**	**PL/ON**	**PP/ON**	**P2/ON**
	$4,6xE^{-3}$	5,61	2,1	2,26	3,34

Tabela 20 – Teste F para um nível de confiança de 95% aplicado aos resultados da experiência AM09; graus de liberdade 12:12, Fcrítico = 2,69.

Modelo	Variância	F calculado			
PO					
	$1,27xE^{-3}$				
PL		**PO/PL**			
	$1,2xE^{-3}$	1,06			
PP		**PO/PP**	**PL/PP**		
	$1,87xE^{-4}$	6,79	6,42		
P2		**PO/P2**	**PL/P2**	**P2/PP**	
	$7,22xE^{-4}$	1,76	1,66	3,86	
ON		**ON/PO**	**ON/PL**	**ON/PP**	**ON/P2**
	$3,26xE^{-3}$	2,57	2,72	17,43	4,51

Tabela 21 – Teste F para um nível de confiança de 95% aplicado aos resultados da experiência AM010; graus de liberdade 12:12, Fcrítico = 2,69.

Modelo	Variância	F calculado			
PO					
	$1,14xE^{-2}$				
PL		**PO/PL**			
	$1,9xE^{-3}$	6			
PP		**PO/PP**	**PL/PP**		
	$1,70xE^{-4}$	67,06	11,18		
P2		**PO/P2**	**P2/PL**	**P2/PP**	
	$6,56xE^{-3}$	1,73	3,45	38,59	
ON		**PO/ON**	**ON/PL**	**ON/PP**	**P2/ON**
	$3,8xE^{-3}$	3	2	22,35	1,73

Tabela 22 – Teste F para um nível de confiança de 95% aplicado aos resultados da experiência AM11; graus de liberdade 12:12, Fcrítico = 2,69.

Modelo	Variância	F calculado			
PO					
	$1,83xE^{-2}$				
PL		**PO/PL**			
	$3,32xE^{-3}$	5,51			
PP		**PO/PP**	**PL/PP**		
	$1,3xE^{-3}$	14,08	2,55		
P2		**PO/P2**	**P2/PL**	**P2/PP**	
	$1,07xE^{-2}$	1,71	3,22	8,23	
ON		**PO/ON**	**PL/ON**	**PP/ON**	**P2/ON**
	$1,25xE^{-3}$	14,64	2,66	1,04	8,56

Tabela 23 – Teste F para um nível de confiança de 95% aplicado aos resultados da experiência AM12; graus de liberdade 12:12, Fcrítico = 2,69.

Modelo	Variância	F calculado			
PO					
	$5,34xE^{-2}$				
PL		**PO/PL**			
	$1,25xE^{-2}$	4,27			
PP		**PO/PP**	**PL/PP**		
	$1,05xE^{-3}$	50,86	11,9		
P2		**PO/P2**	**P2/PL**	**P2/PP**	
	$4,04xE^{-2}$	1,32	3,23	38,48	
ON		**PO/ON**	**PL/ON**	**ON/PP**	**P2/ON**
	$2,72xE^{-3}$	19,63	4,59	2,59	14,85

Para o Grupo 1 (oxidabilidade 4,5 $mg.L^{-1}$ e T=20ºC), os valores do *Teste-F* mostram que para as experiências AM01 (C_0= 0,5 $mg.L^{-1}$) e AM04 (C_0= 1,5$mg.L^{-1}$), o modelo de Primeira Ordem Paralela é o que melhor ajusta os dados experimentais (Tabelas 12 e 15). O valor de F obtido é ainda superior ao Fcrítico, demonstrando que é estatisticamente significativa a diferença deste modelo (PP) para os restantes modelos (PO, PL, P2 e ON). Os dados de AM02 (C_0= 1,0 $mg.L^{-1}$), proporcionaram um melhor ajuste pelo modelo de Primeira Ordem, apesar de não se verificar uma diferença estatisticamente significativa em relação aos outros modelos. Para a experiência com um concentração inicial de cloro de 1,5 $mg.L^{-1}$ (AM03), o modelo que melhor ajustou os dados foi o de Pseudo Segunda Ordem, que não apresentou uma precisão significativa para uma probabilidade de 95%. Concluindo, não foi possível, para a gama de concentrações iniciais estudada (0,5 – 2,5 mg $Cl_2.L^{-1}$), uma oxidabilidade de 4,5 $mg.L^{-1}$ e temperatura de 20ºC, encontrar um único modelo que represente a cinética de decaimento do cloro no seio do líquido.

Para o grupo 2 (oxidabilidade 4,5 $mg.L^{-1}$ e T=30ºC) o modelo que apresentou um melhor ajuste ao seus dados experimentais de acordo com os valores do *Teste-F* (Tabelas 13 e 15) foi o modelo de Primeira Ordem Paralela. Quando comparado o modelo em questão (PP) com os demais modelos (PO, PL, P2 e ON), percebemos que o modelo de Primeira Ordem Paralela apontou um grau de precisão maior. Porem a amostra AM08 (C_0=2,5 $mg.L^{-1}$) demonstrou melhores ajustes aos seus dados experimentais quando utilizado o modelo de Ordem *n*, apresentando valores de F maiores que o Fcrítico. Constatamos, que para uma oxidabilidade de 4,5 $mg.L^{-1}$ e temperatura 30ºC, o modelo de Primeira Ordem Paralela que melhor representa cinética de decaimento do cloro para a gama de concentrações iniciais estudada (0,5 – 2,5 mg $Cl_2.L^{-1}$).

O melhor ajuste ao dados do grupo 3 (oxidabilidade 2,7 $mg.L^{-1}$ e T=20ºC) foi proporcionado pelo modelo de Primeira Ordem Paralela de acordo com os valores do *Teste-F*. O modelo apontou valores de F muito superiores ao Fcrítico, demonstrando uma alta precisão para uma probabilidade de 95%, salve os dados da amostra AM11 (C_0=1,5 $mg.L^{-1}$), que apresentou um melhor ajuste com o modelo de Ordem *n*. Vale ressaltar que o modelo de Primeira Ordem Paralela também apresentou resultados satisfatórios para a amostra AM11. De acordo com a gama de

concentração inicial estudada (0,5 – 2,5 mg $Cl_2.L^{-1}$), podemos concluir que para uma oxidabilidade de 2,7 e temperatura 20ºC, modelo de Primeira Ordem Paralela que melhor representa a cinética de decaimento do cloro.

Após a análise estatística realizada mediante a aplicação do *Teste F* aos diferentes modelos para as 12 experiências efetuadas, na Tabela 24 é apresentado um resumo do modelo que melhor ajustou os dados experimentais em cada um dos ensaios.

Tabela 24 – Modelo cinético que melhor ajusta os dados experimentais para cada experiência atendendo ao Test F e ao coeficiente de correlação (R^2).

Grupo	Experiência	Modelo (*Teste F*)	Modelo (R^2)
1	**AM01**	Primeira Ordem Paralela	Primeira Ordem Paralela
	AM02	Primeira Ordem	Primeira Ordem
	AM03	Pseudo Segunda Ordem	Pseudo Segunda Ordem
	AM04	Primeira Ordem Paralela	Primeira Ordem Paralela
2	**AM05**	Primeira Ordem Paralela	Primeira Ordem Paralela
	AM06	Primeira Ordem Paralela	Primeira Ordem Paralela
	AM07	Primeira Ordem Paralela	Primeira Ordem Paralela/ Ordem n
	AM08	Ordem n	Primeira Ordem Paralela
3	**AM09**	Primeira Ordem Paralela	Primeira Ordem Paralela
	AM10	Primeira Ordem Paralela	Primeira Ordem Paralela
	AM11	Ordem n	Ordem n
	AM12	Primeira Ordem Paralela	Primeira Ordem Paralela

Da observação da Tabela 24, e atendendo aos 2 critérios de avaliação da qualidade dos modelos, em 91,6% das experiências o modelo escolhido é coincidente. Apenas no caso do ensaio AM08 houve discordância entre os critérios usados.

Nas Figuras de 11 a 23 pode ser visualizada a evolução do decaimento de cloro na água para as diferentes condições experimentais testadas; para cada experiência, somente é apresentada a modelação correspondente ao modelo que melhor representa os dados experimentais.

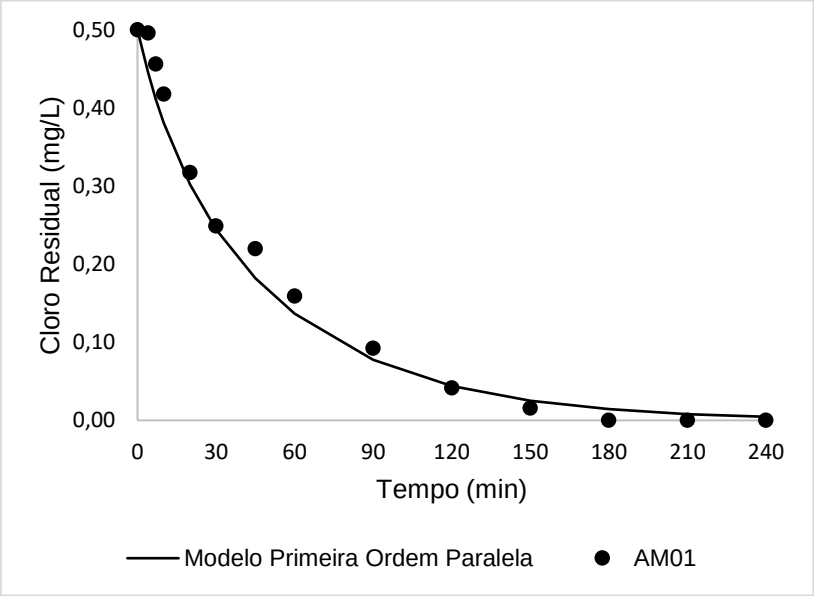

Figura 11 Cinética de decaimento do cloro no seio da água - experiência AM01; modelo de Primeira Ordem Paralela.

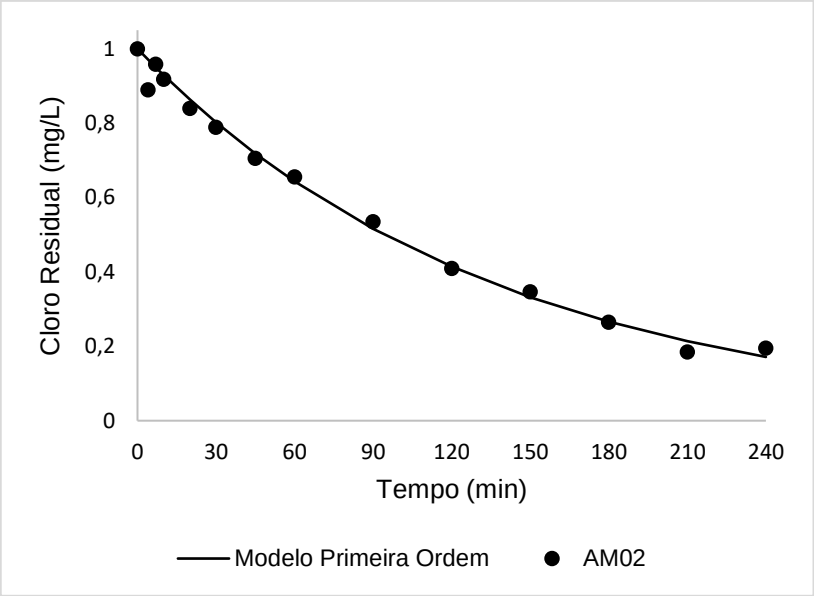

Figura 12 – Cinética de decaimento do cloro no seio da água - experiência AM02; modelo de Primeira Ordem.

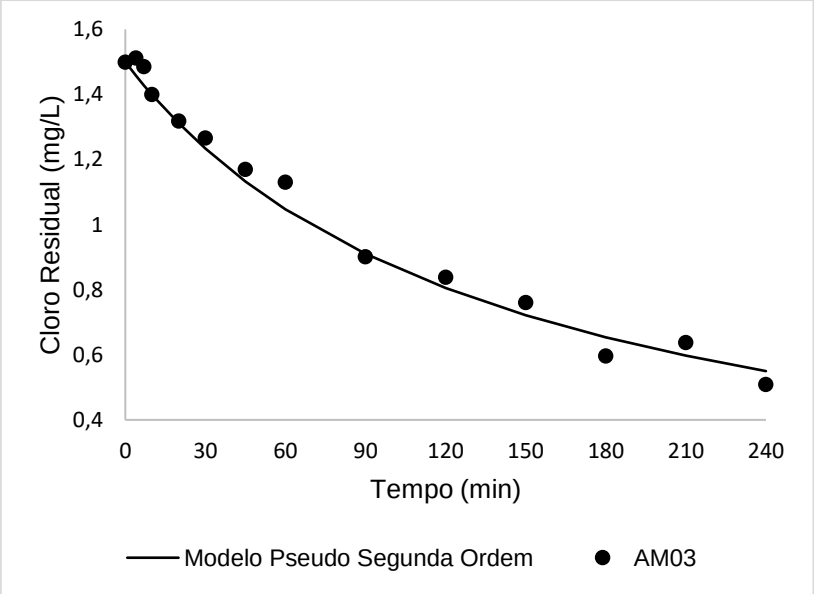

Figura 13 – Cinética de decaimento do cloro no seio da água - experiência AM03; modelo de Pseudo Segunda Ordem.

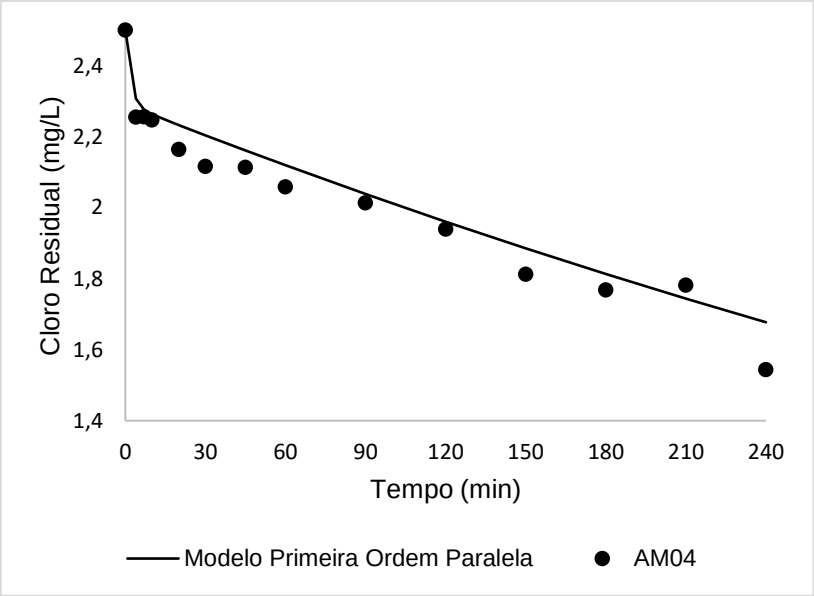

Figura 14 – Cinética de decaimento do cloro no seio da água - experiência AM04; modelo de Primeira Ordem Paralela.

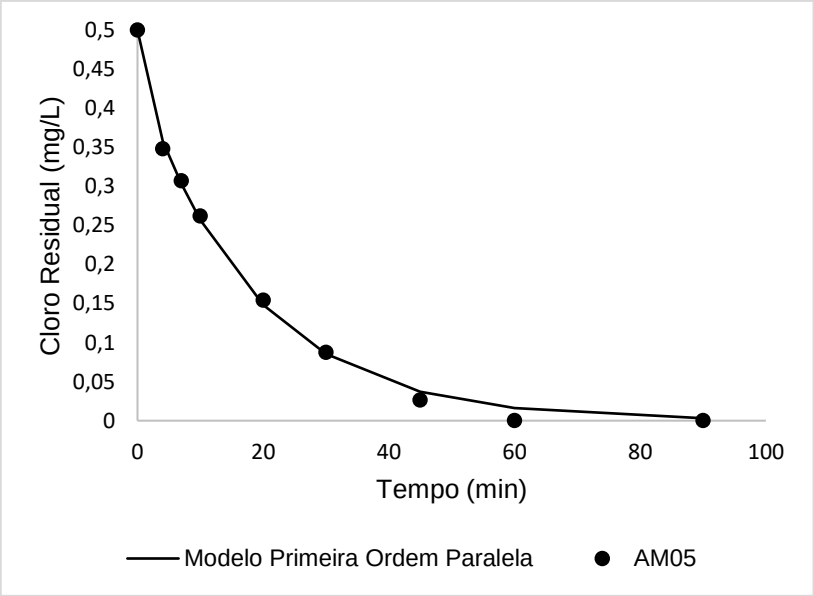

Figura 15 – Cinética de decaimento do cloro no seio da água - experiência AM05; modelo de Primeira Ordem Paralela.

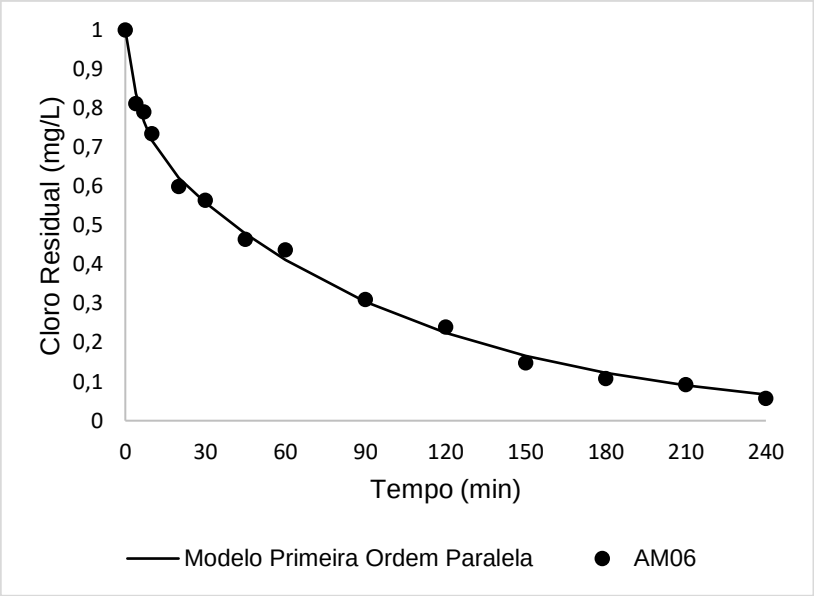

Figura 16 – Cinética de decaimento do cloro no seio da água - experiência AM06; modelo de Primeira Ordem Paralela.

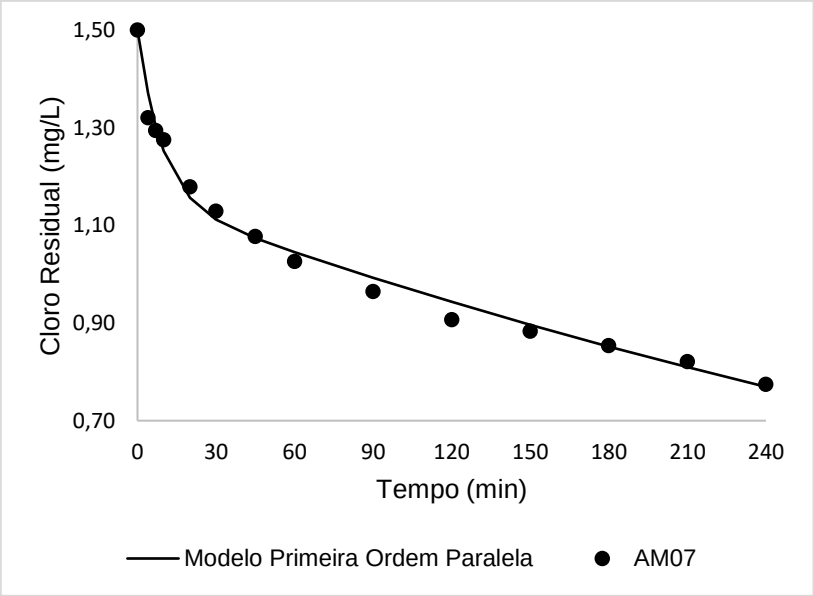

Figura 17 – Cinética de decaimento do cloro no seio da água - experiência AM07; modelo de Primeira Ordem Paralela.

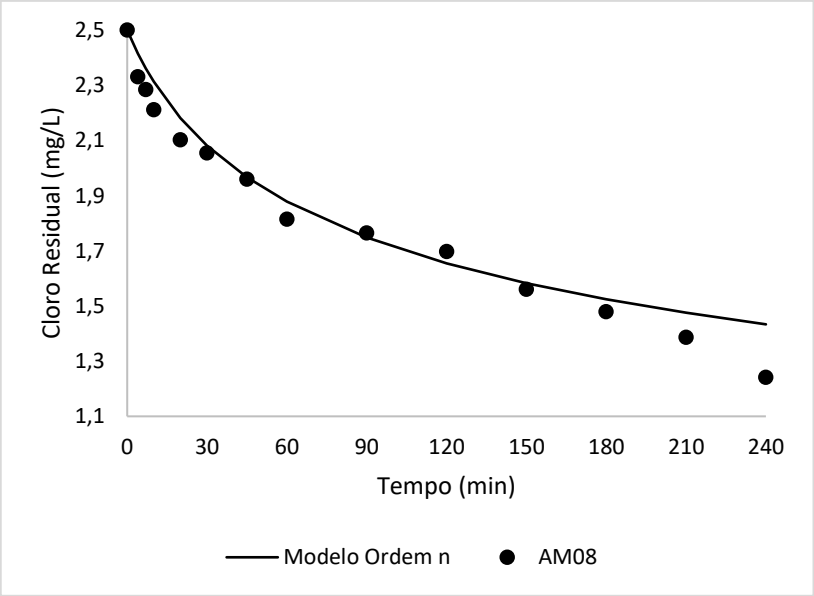

Figura 18 – Cinética de decaimento do cloro no seio da água - experiência AM08; modelo de Ordem n.

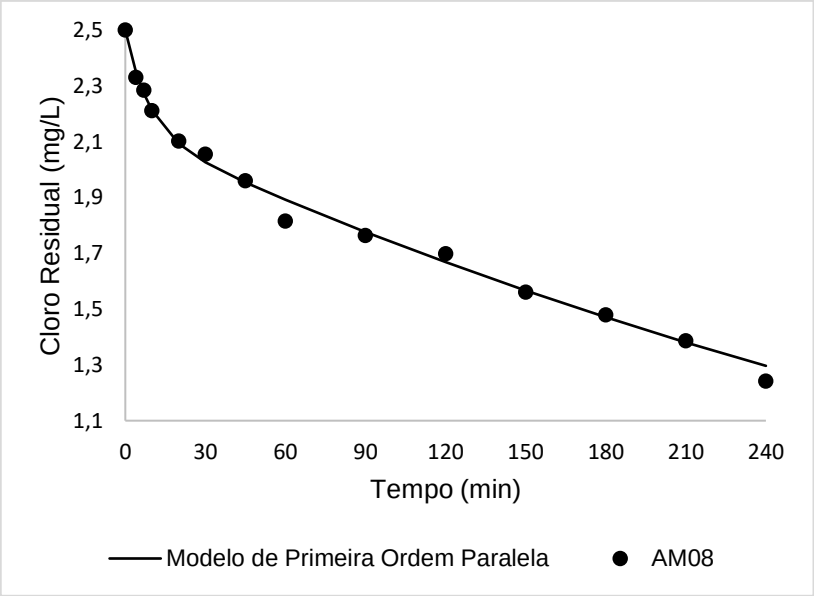

Figura 19 – Cinética de decaimento do cloro no seio da água - experiência AM08; modelo de Primeira Ordem Paralela.

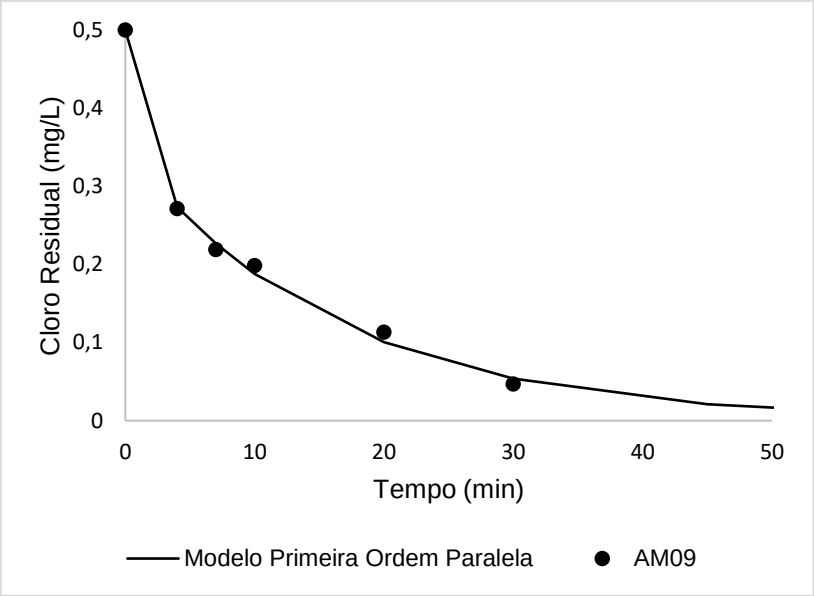

Figura 20 – Cinética de decaimento do cloro no seio da água - experiência AM09; modelo de Primeira Ordem Paralela.

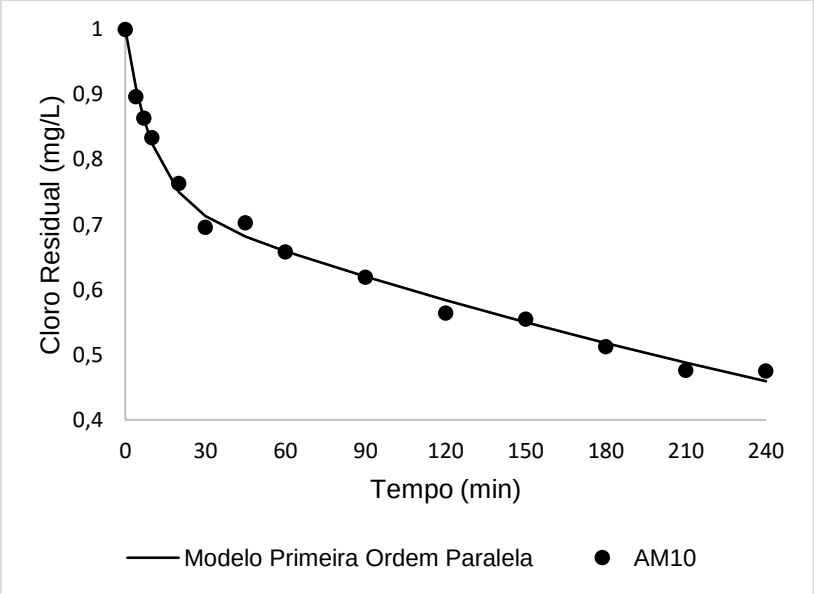

Figura 21 – Cinética de decaimento do cloro no seio da água - experiência AM10; modelo de Primeira Ordem Paralela.

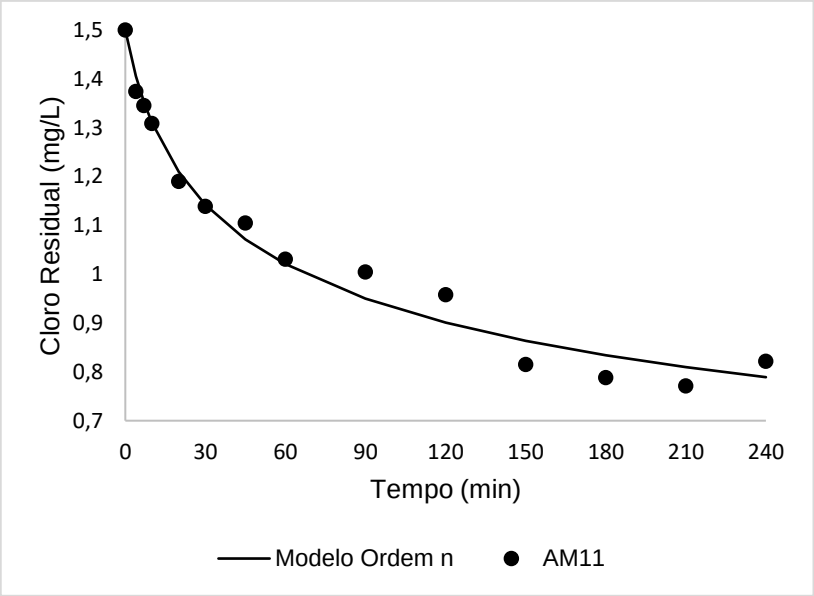

Figura 22 – Cinética de decaimento do cloro no seio da água - experiência AM11 modelo de Ordem n.

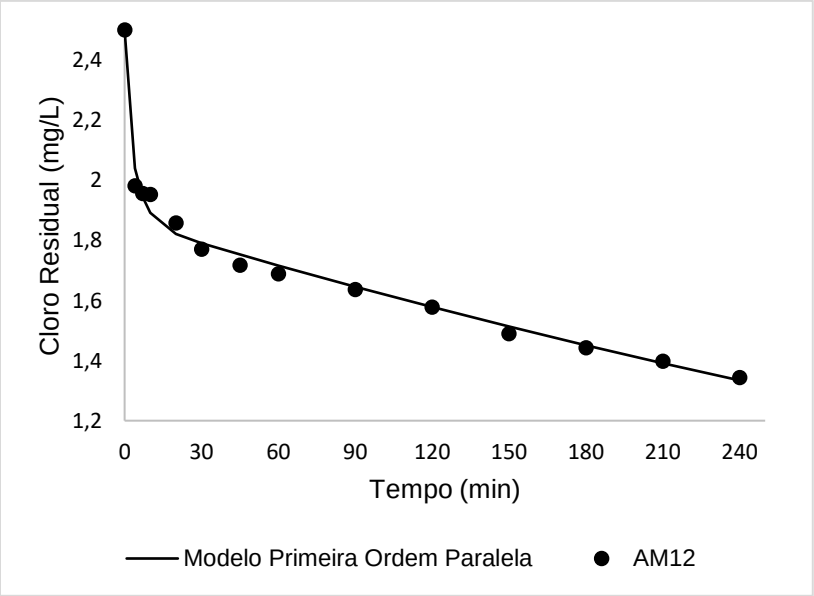

Figura 23 – Cinética de decaimento do cloro no seio da água - experiência AM12; modelo de Primeira Ordem Paralela.

Ao analisar os resultados por grupos observamos que o grupo 1, no qual a água bruta utilizada tinha uma oxidabilidade 4,5 mg $O_2.L^{-1}$ e os ensaios foram realizados à temperatura de 20ºC, não se pode concluir por um único modelo para

descrever o consumo de cloro. Para as experiências AM01 (Figura 9) e AM04 (Figura 12) o modelo de Primeira Ordem Paralela foi o que permitiu um melhor ajuste dos dados experimentais. Já para AM02 (Figura 10) e AM03 (Figura 11), o melhor ajuste foi proporcionado pelo modelo de Primeira Ordem e de Pseudo Segunda Ordem, respetivamente.

As experiências do grupo 2, que apresentam o mesmo teor de matéria orgânica do grupo 1 (oxidabilidade 4,5 $mg.L^{-1}$), mas em que os ensaios foram realizados a 30ºC demonstraram uma maior uniformidade a um melhor modelo de ajuste, em relação ao grupo 1. Pode concluir-se que em 75% das experiências apresentaram melhor ajuste pelo Modelo de Primeira Ordem Paralela.

Quando comparamos os grupos 1 e 2, de acordo com a Tabela 6, pode afirmar-se que para temperatura mais elevada o cloro é consumido mais rapidamente pelos compostos existentes na água. Num estudo de Kastl *et al.* (1999), concluíram que um aumento de apenas 5ºC é suficiente para duplicar a velocidade da reação. Isso pode ser explicado pela equação de Arrhenius (equação 19), que mostra que que a velocidade de reação depende da temperatura.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \tag{19}$$

Em que *k* é a constante de velocidade de reação, *A* é o valor pre-exponencial, E_a é a energia de ativação e *R* é a constante dos gases perfeitos. A energia de ativação é a energia mínima necessária para que a colisão entre moléculas resulte em reação química e o fator pré-exponencial *A* é uma constante de proporcionalidade entre as concentrações dos reagentes e a taxa a que colidem.

Vale ressaltar, que temperaturas maiores favorecem o crescimento da população de bactérias, e consequente aumento do consumo de cloro por essa via.

O grupo 3, água bruta com menor valor de oxidabilidade (2,7 mg $O_2.L^{-1}$) e ensaios realizados à temperatura de 20ºC, o modelo que melhor ajustou os dados experimentais foi o de Primeira Ordem Paralela. Apenas na experiência AM11 outro modelo, o de Ordem n, ajustou melhor os dados, mas vale ressaltar que o modelo de

Primeira ordem Paralela também descreveu a amostra em questão de modo satisfatório.

Quando comparados os ensaios dos grupos 1 e 3, observa-se que o valor da oxidabilidade da água altera o comportamento do consumo de cloro para concentração de cloro inicial baixa, alterando o valor residual de cloro no final da reação, conforme mostram os resultados das Tabelas 4 e 6. No grupo 1 com valor de oxidabilidade maior, as concentrações de cloro no final dos ensaios foram genericamente menores, o que equivale a um maior consumo do cloro por parte da matéria orgânica presente na água. Contudo, tal tendência não se verificou para o maior valor testado para a concentração inicial de cloro, 2,5 $mg.L^{-1}$.

Por se tratar da mesma água superficial recolhida em períodos e locais diferentes, apenas com concentrações de matéria orgânica diferentes (diferente oxidabilidade), uma análise global dos resultados das 12 experiências, permitir concluir que em 8 dos ensaios, o decaimento do cloro foi melhor descrito pelo modelo de Primeira Ordem Paralela. Essa conclusão é corroborada pelos resultados de Vieira (2002), Beleza (2005) e Martins e Boaventura (2014), isto é, que se obtém normalmente melhores parâmetros de decaimento do cloro na água bruta para o modelo de Primeira Ordem Paralela.

Isso significa que quando o cloro entra em contato com a água acontecem duas etapas distintas. A primeira, chamada de fase rápida, que é determinada pela cinética de decaimento k_1, responsável o decaimento do cloro por um pequeno período inicial. E uma segunda etapa, chamada de fase lenta, que é caracterizada pela cinética de decaimento k_2, que é menor que a k_1, mas que determina o decaimento no tempo restante. Pode afirmar-se que a fração do cloro (x) é a fração do cloro que reage com as espécies mais reativas, como a amónia e o ferro, e a fração (1-x) reage com a espécies menos reativas, como a matéria orgânica.

5. CONCLUSÃO

O presente estudo tem como objetivo contribuir para o conhecimento do decaimento do cloro em águas superficiais, principalmente da água superficial afluente à ETA de França-Bragança e modelar esse decaimento face às características da água bruta.

Nos ensaios laboratoriais podemos perceber que o cloro residual decai ao longo do tempo devido a interações que ocorrem no seio do líquido.

Concluiu-se que a reação do cloro no seio da água é caracterizada por duas fases: uma rápida e a segunda mais lenta. Na primeira fase reagem com o cloro as espécies mais reativas, como a amônia e alguns compostos orgânicos, já na segunda o cloro reagem com as espécies menos reativas, como determinados compostos orgânicos e animais.

A concentração inicial de cloro influencia na cinética de decaimento do cloro. Verificou-se, de acordo com o modelo de primeira ordem, que quanto maior a concentração inicial menor a cinética de decaimento.

O modelo de primeira ordem paralela representa bem a cinética de decaimento do cloro no seio líquido, considerando as duas fases que caracterizam a reação de cloro na água, a primeira fase mais rápida e depois uma fase mais lenta.

A temperatura e a quantidade de matéria orgânica existente na água interferem na cinética de decaimento do cloro no seio líquido. Mas esses fatores não afetam o comportamento do cloro no seio líquido, visto que todos os grupos se ajustaram melhor ao modelo de Primeira Ordem Paralela.

Este trabalho pretende ser um contributo para a compreensaõ sobre o consumo de cloro por águas superficiais, estabelecendo relação com os fatores que determinam a cinética de decaimento do cloro no seio líquido. Os resultados obtidos podem também ajudar processo de tratamento de água numa ETA.

Sugere-se que o próximo trabalho faça além das análises das cinéticas de decaimento no seio líquido, faça também uma análise das cinéticas de decaimento

de parede, onde analisam as interações do cloro com a parede das tubagens para uma melhor determinação do decaimento do cloro na água distribuída.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGÁFICAS

APHA/AWWA/WEF. (2012). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Standard Methods, 541.

Beleza J. (2005). Simulação das Concentrações de Cloro Residual e Trihalometanos em Redes de Distribuição de Água para Consumo Humano. (Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente), Universidade de Porto. Acedido em 20 de junho de 2018. Disponível em: https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/12898/2/Texto%20integral.pdf.

Cacheira C., Santos J., Faria J., Varandas M., Silvia M. e Costa M. (2012). Processo de Coagulação-Floculação. (Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente), Universidade do Porto. Acedido em: 07/10/2017. Disponível em: https://paginas.fe.up.pt/~projfeup/cd_2012_13/files/REL_MIEA102_02.PDF.

COMUSA - Companhia Municipal de Saneamento. (2017) Serviços de Água e Esgoto de Novo Hamburgo. Tratamento de Água. Acedido em 10/12/2017. Disponível em http://www.comusa.rs.gov.br/index.php/saneamento/tratamentoagua.

Decreto-Lei n.º 306/2007. de 27 de agosto do Ministério Do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional Diário da República, Governo de Portugal: 1.ª série: 5747. Acedido em: 25/11/2017. Disponível em: https://dre.pt/application/conteudo/640931.

Figueiredo D. (2014). Modelação do decaimento do cloro em sistemas de abastecimento de água. (Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente), Instituto Superior Técnico. Acedido em: 25/10/2017. Disponível em: https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/281870113701945/dissertacao.pdf.

Filho C. (2009). Abastecimento de Água. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande. Acesso disponível em: http://www.ebah.pt/content/ABAAABsZMAB/apostila-sobre-abastecimento-agua

Fisher I., Kastl G. e Sathasivan A. (2011). Evaluation of suitable chlorine bulk-decay models for water distribution systems. Water Research, v: 45, p. 4896–4908.

Hallan N., Hua F., West J., Foster C. e Simms J. (2003). Bulk decay of chlorine in water distribution systems. Journal of water resources planning and management, v.129, p. 78 - 81.

Jalba D. I., Cromar N. J., Pollard S. J. T., Charrois J. W., Bradshaw R. e Hrudey S. E. (2010). Safe drinking water: Critical components of effective inter-agency relationships. Environment International, v 36, p. 51–59.

Kastl G., Fisher I. e Jegatheesan V. (1999). Evaluation of chlorine decay kinetics expressions for drinking water distribution systems modelling. Journal Water Supply Res. Technol, v. 48, p. 219-226.

Liebmann H. (1979). Terra, um planeta inabitável? Da antiguidade até os nossos dias, toda a trajetória poluidora da humanidade. In Biblioteca do Exército (Ed.).Rio de Janeiro.

Lu W., Kiéné L., e Lévi Y. (1999). Chlorine demand of biofilms in water distribution systems. Water Research, v. 33, p. 827–835.

Martins R. (2004) Acumulação e libertação de metais pesados por briófitas aquáticas. (Tese de doutoramento em Engenharia Química), Universidade do Porto. Acedido em 20/06/2018. Disponível em: http://hdl.handle.net/10198/2004.

Martins R. e Boaventura R. (2014) - Modelação do consumo de cloro na oxidação de matéria orgânica presente em águas superficiais com diferentes origens (Portugal e Angola). XX Congresso de Engenharia Química - Florianópolis, Brasil. p. 7127-7135.

Ozdermir O. e Ucak, A. (2002). Simulation of chlorine decay in drinking-water distribution systems. Journal os Environmental Engineering, v. 128, p.31-39.

Powell J., West J., Hallam N., Forster C. e Simms J. (2000). Performance of varius kinetics models for cholrine decay. Journal of Water Resources Planning and Management, v. 126, p.13-21.

Ramos H. M., Loureiro D., Lopes A., Fernandes C., Covas D., Reis L. F. e Cunha M. C. (2010). Evaluation of chlorine decay in drinking water systems for different flow conditions: From theory to practice. Water Resources Management, v. 24, p. 815–834.

Resende C. e Heller L. (2002). O saneamento no Brasil: políticas e interfaces. Belo Horizonte: UFMG - Escola de Engenharia.

Rossman L. e Boulos P. (1996). Numerical methods dor modeling water quality in distribution systems: A comparison. Journal of warter resources planning an management, v. 122, p. 137-146.

Rossman, L. A. (2006). The effect of advanced treatment on chlorine decay in metallic pipes. Water Research, v. 40, p. 2493–2502.

Salgado S. (2008). Estudo dos parâmetros do decaimento do cloro residual em sistema de distribuição de água tratada considerando vazamento. (Dissertação de Pós Graduação em Hidráulica e Saneamento), Universidade de São Paulo. Acedido em: 20/11/2017. Disponível em: http://www.teses.usp.br/teses/disponíveis/18/18138/tde-15052008-205535/es.php.

Santana F., Almeida G. e Martins S. (1998). Metodologia de Avaliação do Funcionamento de Estações de Tratamento de Águas para Abastecimento Público. Ministério do Ambiente e Universidade Nova de Lisboa. Acedido em 15/11/2017. Disponível em: https://snirh.apambiente.pt/snirh/download/relatórios/eta_avaliacao.pdf.

Silva F. (2007). Análise integrada de uso de água superficial e subterrânea em macro-escala numa bacia hidrográfica: O caso do alto rio Paranaíba. (Dissertação de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental), Universidade

Federal do Rio Grande do Sul). Acedido em: 09/07/2018. Disponível em: http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/12689/000606033.pdf?sequence=1
.

Snow J. (1999). Sobre a maneira de transmissão da cólera. São Paulo: Hucitec; Rio de Janeiro: Abrasco.

Takeda T. (2009). A evolução histórica do uso da água. Jurisway. Acesso disponível em: https://www.jurisway.org.br/v2/dhall.asp?id_dh=1447.

Vieira P., Coelho S. e Loureiro D. (2004). Accounting for the influence of initial chlorine concentration, TOC, iron and temperature when modelling chlorine decay in water supply. Journal Water Supply Res. Technol. – AQUA, v. 53, p. 453-467.