

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA E
AMBIENTAL**

BEATRIZ ROHDEN BECKER

**PROPOSTA DE TESTE PARA VERIFICAÇÃO DA FORMAÇÃO
DE TRIALOMETANOS (TAM) EM ETAs**

**FLORIANÓPOLIS, (SC)
JULHO/2010**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA E
AMBIENTAL**

**PROPOSTA DE TESTE PARA VERIFICAÇÃO DA FORMAÇÃO
DE TRIALOMETANOS (TAM) EM ETAs**

**Trabalho apresentado à Universidade Federal de Santa
Catarina para Conclusão do Curso de Graduação
em Engenharia Sanitária e Ambiental**

BEATRIZ ROHDEN BECKER

**Orientador
Msc. Luis Guillermo Romero Esquivel**

**FLORIANÓPOLIS, (SC)
JULHO/2010**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA E
AMBIENTAL

PROPOSTA DE TESTE PARA VERIFICAÇÃO DA FORMAÇÃO
DE TRIALOMETANOS (TAM) EM ETAs

BEATRIZ ROHDEN BECKER

Trabalho submetido à Banca Examinadora como parte
dos requisitos para Conclusão do Curso de Graduação
em Engenharia Sanitária e Ambiental – TCC II

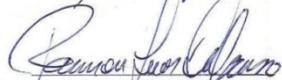
Banca Examinadora:



Msc. Luis Guillermo Romero Esquivel (Orientador)



Prof. Dr. Mauricio Luiz Sens (Co-Orientador)



Prof. Dr. Ramon Lucas Dalsasso
(Membro da Banca)



Eng. José Luciano Soares
(Membro da Banca)

FLORIANÓPOLIS, (SC)
JULHO/2010

Rohden Becker, Beatriz

Proposta de teste para verificação da formação de trialometanos (TAM) em ETAs

Beatriz Rohden Becker – Florianópolis, 2010.

x, 71p.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Título em inglês: Test proposal to verify the formation of trihalomethanes (THM) in water treatment plants

1. Trialometanos. 2. Cloração. 3. Teste de formação de TAM.

*Ao apoio incondicional dos meus pais
durante todos os momentos de minha vida.*

*Ao meu orientador Luis pelas valiosas
correções e sugestões.*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Luis Guillermo Romero Esquivel, pela orientação segura, paciência, dedicação e amizade. Sua constante ajuda me deixou “tranquila” ao realizar este trabalho e me fez acreditar em meu potencial ao escrevê-lo.

Aos meus pais, Sidnei e Edíthe, pelo amor e educação, que jamais faltaram em minha vida e que me fizeram sempre alcançar meus objetivos.

Ao meu escolhido irmão e eterno amigo Hugo, que esteve sempre ao meu lado.

Ao meu companheiro e amigo Rodrigo, pela ajuda e paciência.

Às minhas peruas lindas, que mesmo longe, sempre me incentivaram na realização deste trabalho. Ao meu amigo Mário, por todo o apoio e pelas sábias palavras.

Ao meu co-orientador Prof. Maurício Luiz Sens pela amizade e auxílio.

À toda a equipe do Laboratório LAPOÁ pelo apoio durante as análises.

À UFSC por todo o conhecimento adquirido durante a graduação.

RESUMO

BECKER, B. R. **Proposta de teste para verificação da formação de Trialometanos (TAM) em ETAs.** Florianópolis, 2010, 71 p. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

O processo de cloração realizado nas ETAs para desinfecção da água, pode gerar os chamados sub-produtos da desinfecção (SPDs), sendo os trialometanos (TAM) os mais conhecidos por apresentarem propriedades cancerígenas. A Portaria nº 518/2004 fixa em 0,1 mg/L o valor máximo de TAM presentes na água para consumo humano. O estudo a seguir tem por objetivo principal propor um teste de formação de TAM para aplicação em ETAs. Também conhecido como teste das condições uniformes de cloração, as constantes de cloração utilizadas (pH, temperatura, cloro residual e tempo de incubação) representam a média do que ocorre na maioria das ETAs do Brasil. Assim, foram definidas tais constantes através de um levantamento que determinou pH 7,0, temperatura de 20°C, tempo de incubação de 24h e residual de cloro de 1,0 mg/L após este tempo. O teste foi aplicado numa amostra de água da ETA da Lagoa do Peri, para avaliar a influência do pH e do tempo de incubação na formação de TAM e, também, analisar as constantes definidas pelo levantamento. Os resultados mostraram que a formação de TAM se eleva na medida em que se aumenta o tempo de incubação e o pH. O tempo de incubação de 24 horas se mostrou insuficiente, apresentando melhor resultado um tempo de 3 dias. Apesar do estudo mostrar a viabilidade na aplicação do teste proposto, ainda é necessário aprofundar a pesquisa bibliográfica para melhor definição das constantes de cloração e, analisar o teste em amostras de outras ETAs do Brasil.

Palavras-chave: trialometanos, cloração, teste de formação de TAM.

ABSTRACT

BECKER, B. R. Test proposal to verify the formation of trihalomethanes (THM) in Water Treatment Plants. Florianópolis, 2010, 71 p. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis

The chlorination process performed in water treatment plants (WTP) for disinfection may cause the formation of disinfection byproducts (DBP), being the trihalomethanes (THM) known for having carcinogenic properties. The most important law for potable water in Brazil (Portaria 518/2004) sets at 0.1 mg/L the maximum value of THM in drinking water. The purpose of this study is to propose a test to estimate the formation of THM in WTP, also known as a test of uniform conditions. The chlorination conditions (pH, temperature, chlorine residual and incubation period) that represent the average of what occurs in most of the WTP in Brazil have been defined through a survey. Further, a test was applied under pH 7.0, temperature of 20° C, incubation time of 24h and residual chlorine of 1.0 mg/L after 24h in a water sample of Lagoa do Peri's WTP to assess the influence of pH and incubation time in the formation of THM and analyze these chlorination parameters, defined by the survey. The results showed that the formation of THM rises when the incubation time and pH increase. The incubation time of 24 hours was insufficient, showing better results when a 3-day incubation time was reached. Although the study showed the application availability of the proposed test, it is still necessary to improve the survey for better definition of the constants of chlorination, and analyze the test samples in other WTP of Brazil.

Key Words: trihalomethanes, chlorination, THM formation test.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xii
LISTA DE SÍMBOLOS	xiii
1.INTRODUÇÃO	1
2.OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.1.1 <i>Objetivos específicos</i>	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 DESINFECÇÃO E USO DO CLORO	4
3.2 SUB-PRODUTOS DA DESINFECÇÃO (SPDs)	6
3.2.1 <i>Formação de trihalometanos (TAM)</i>	7
3.2.2 <i>Efeitos na Saúde causados pelos TAM</i>	9
3.2.3 <i>Legislação vigente sobre cloração e seus SPDs</i>	11
3.3 FATORES INFLUENCIADORES NA FORMAÇÃO DE TAM	11
3.3.1 <i>Efeito do pH e da temperatura</i>	11
3.3.2 <i>Efeito da dosagem de cloro</i>	13
3.3.3 <i>Efeito do tempo de contato</i>	13
3.3.4 <i>Concentração e tipo da matéria orgânica natural (MON)</i>	14
3.3.5 <i>Concentração de Brometos (Br⁻)</i>	15
3.3.6 <i>Concentração de Algas</i>	15
3.4 TESTES PARA ANÁLISE DE FORMAÇÃO DOS SPDs	16
3.5 ANÁLISE DE CLORO RESIDUAL E TAM POR ESPECTROFOTOMETRIA	18
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
4.1 LEVANTAMENTO DE PARÂMETROS DE CLORAÇÃO UTILIZADOS NO BRASIL.....	20
4.1.1 <i>Levantamento em bases de dados científicos e com pesquisadores</i>	20
4.1.2 <i>Levantamento em análises divulgadas pelas Companhias de Água</i>	20
4.2 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO PH E TEMPO DE INCUBAÇÃO EM UMA AMOSTRA DE ÁGUA.....	21
4.2.1 <i>Materiais</i>	22
4.2.1.1 <i>Equipamentos e Procedimentos</i>	22

4.2.2 <i>Análise experimental do teste proposto</i>	22
4.2.3 <i>Teste de demanda de cloro</i>	23
4.2.4 <i>Análise da variação de cloro livre e TAM com o tempo</i>	24
4.2.5 <i>Análise da variação de cloro livre e TAM com o pH</i>	25
4.3 ANÁLISE DAS VARIÁVEIS ADOTADAS PARA O TESTE PROPOSTO	25
4.4 DETECÇÃO DE CLORO LIVRE E TAM POR ESPECTROFOTOMETRIA ..	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
5.1 LEVANTAMENTO DOS PARÂMETROS DE CLORAÇÃO UTILIZADOS NO BRASIL.....	28
5.1.1 <i>Levantamento em bases de dados científicos e pesquisadores</i>	28
5.1.2 <i>Pesquisa em análises divulgadas pelas Companhias de Água</i>	29
5.1.3 <i>Definição dos valores dos parâmetros de cloração</i>	30
5.2 RESULTADOS DA INFLUÊNCIA DO PH E TEMPO DE INCUBAÇÃO	31
5.2.1 <i>Caracterização da água da ETA da Lagoa do Peri</i>	31
5.2.2 <i>Teste de demanda</i>	31
5.2.3 <i>Análise da variação de cloro livre e TAM com o tempo</i>	32
5.2.4 <i>Análise da variação de TAM com o pH</i>	35
5.3 ANÁLISE DAS VARIÁVEIS ADOTADAS PARA O TESTE PROPOSTO	35
6. CONCLUSÕES	37
7. RECOMENDAÇÕES	39
8. BIBLIOGRAFIA.....	40
ANEXO A.....	48
ANEXO B.....	53
APÊNDICE.....	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Produção de clorofórmio em três temperaturas diferentes de água natural, pH 7,0 e dosagem de cloro de 10mg/L.	12
Figura 3.2 Efeito da dosagem de cloro na formação de TAM totais.	13
Figura 4.1 Local de Coleta da Amostra.....	21
Figura 4.2 Frascos com a amostra, utilizados no experimento da variação de cloro de TAM com o tempo de incubação	24
Figura 4.3 Procedimentos utilizando a análise de TAM por espectrofotometria, através do método 10132 da HACH.....	27
Figura 5.1 Gráfico de valores da análise da variação do cloro residual com o tempo de incubação para a amostra UFC-L	33
Figura 5.2 Gráfico de valores da análise da variação dos trialometanos com o tempo de incubação para a amostra UFCL-2	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Principais precursores de TAM	7
Tabela 3.2 Tipos existentes de trialometanos	8
Tabela 3.3 Quantidade máxima de TAM permitida pela legislação em diferentes países	9
Tabela 3.4 Informação Toxicológica dos TAM	11
Tabela 3.5 Resultado do estudo da variação do pH e temperatura em função da dosagem de cloro e produção de TAM	12
Tabela 3.6 Variáveis do teste de Potencial de Formação (PFTAM)	16
Tabela 3.7 Variáveis do teste de Condições Uniformes de Formação (CFU)	17
Tabela 3.8 Principais interferentes e níveis máximos permitidos para o ensaio de detecção de trialometanos por espectrofotometria, na metodologia patenteada e desenvolvida pela Hach	19
Tabela 4.1 Parâmetros, procedimentos e equipamentos utilizados para caracterização da amostra de água da ETA da Lagoa do Peri	22
Tabela 4.2 Relação dos frascos e seu respectivo tempo de incubação ..	25
Tabela 5.1 Resultado da pesquisa bibliográfica feita em bases de dados científicos	28
Tabela 5.2 Resultado da pesquisa feita através da divulgação de dados de qualidade da água pelas Companhias de Água	30
Tabela 5.3 Valores dos parâmetros de cloração adotados após pesquisa bibliográfica	31
Tabela 5.4 Valores de pH, temperatura, COT e alcalinidade da amostra UFC-L	31
Tabela 5.5 Valores do teste de demanda de cloro realizado com a amostra UFC-L	32
Tabela 5.6 Valores da análise da variação dos trialometanos com o tempo de incubação para a amostra UFC-L	33
Tabela 5.7 Valores da análise da variação dos trialometanos com o pH para a amostra UFC-L	35

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APHA	American Public Health Association
AWWA	American Water Works Association
CASAN	Companhia Catarinense de Águas e Saneamento
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CFU	Condições de Formação Uniforme
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
CRL	Cloro Residual Livre
DPD	N,N-dietil-p-fenileno-diamina
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
ETA	Estações de Tratamento de Água
IARC	International Agency for Research on Cancer
MDL	Method Detection Level (Limite de Detecção)
MON	Matéria Orgânica Natural
OMS/WHO	Organização Mundial da Saúde (World Health Organization)
PFTAM	Potencial de Formação de Trialometanos
pH	Potencial Hidrogeniônico
ppb	parte por bilhão
ppm	parte por milhão
SDS	Sistema de Distribuição Simulado
SPDs	Sub-produtos da desinfecção
TAM	Trialometanos
TTAM	Total de Trialometanos
USEPA	United States Environmental Protection Agency

LISTA DE SÍMBOLOS

centímetro	cm
dia(s)	d
grama	g
°C	graus Celsius
hora	h
litro	L
metro	m
metros cúbicos	m ³
miligrama	mg
milímetro	mm
quilômetro quadrado	km ²

1. INTRODUÇÃO

A Organização Mundial da Saúde (OMS) define água potável como aquela que atende às seguintes exigências: apresenta aspecto límpido e transparente; não apresenta cheiro ou gosto objetável; não contém substâncias em concentrações que possam causar qualquer tipo de dano à saúde do ser humano e não contem nenhum tipo de microorganismo que possa causar doenças (GRAY, 1994; VICENTI, 2004). A maneira mais comum de destruir ou inativar estes microorganismos é através do uso de desinfetantes como o cloro.

A cloração, aliada aos demais processos de tratamento, contribuiu enormemente para o declínio das doenças transmissíveis pela água, como no caso da febre tifóide, nos Estados Unidos (KONEMAN, 2001; AKIM ET AL., 1982; CLARK et al., 1981). Para evitar o recrescimento bacteriano, no Brasil, a Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde, especifica que, após a desinfecção por cloro, a água deve conter um teor mínimo de cloro residual livre (CRL) de 0,5 mg/L, sendo obrigatória a manutenção de, no mínimo, 0,2 mg/L em qualquer ponto da rede de distribuição, recomendando-se que a cloração seja realizada em pH menor que 8,0 e tempo de contato mínimo de 30 minutos (BRASIL, 2004). Porém, apesar da cloração ser o método de desinfecção mais utilizado, ele pode resultar na formação de vários subprodutos da desinfecção (SPDs), que incluem os ácidos haloacéticos, haloacetonas e trihalometanos (TAM). Dentro dos SPDs, os trihalometanos são os subprodutos mais comumente encontrados após a cloração e considerados carcinogênicos e potencialmente perigosos para a saúde humana (CARASEK, 2007).

Os trihalometanos encontrados na água de consumo humano são dos compostos organohalogenados e existem, ao total, dez diferentes tipos de trihalometanos como, por exemplo, o clorofórmio (CHCl_3). A principal fonte de clorofórmio e outros trihalometanos na água de consumo humano provém da reação química do cloro livre aplicado na desinfecção com a matéria orgânica natural (MON), resultante da decomposição orgânica ao redor do manancial ou do metabolismo da biota aquática (PARDO, 1996). A Portaria nº 518 preconiza como sendo de 0,1mg/L o valor máximo permitido de TAM em águas para consumo humano, sendo que este parâmetro deve ser controlado pelas ETAs (Estações de Tratamento de Água) em análises, no mínimo, trimestrais.

Ao redor do mundo, é grande o número de estudos feitos em laboratório relatando a formação de trihalometanos para determinar, entre

outros: 1) o potencial de formação de TAM de um tipo específico de água bruta (contendo MON característica), 2) a eficiência de um tipo de tratamento específico na remoção de MON (precursora de TAM), 3) a simulação de um sistema de distribuição de água específico, tentando comparar resultados entre as diferentes ETAs de uma região ou país.

No *Standard Methods* existem dois ensaios que auxiliam esses tipos de estudos: O PFTAM, ou Potencial de Formação de Trialometanos, e o Sistema de Distribuição Simulado (SDS). O PFTAM (pH 7,0; 25°C; 7 dias de incubação com 3-5 mg/L de CRL) é normalmente utilizado para comparar o potencial de formação de TAM entre mananciais ou sistemas de tratamento diferentes. Já o SDS é utilizado para representar com mais precisão a formação dos SPDs no sistema, ou seja, na rede de distribuição de água, no qual as amostras são cloradas nas condições específicas de pH, temperatura, tempo e residual de cloro da rede de distribuição a ser avaliada (AWWA, 2000).

Um outro tipo de teste de formação de TAM é conhecido como o teste das Condições de Formação Uniforme (*Uniform Formation Conditions - UFC*) (SUMMERS et al., 1996). Esse teste utiliza condições de cloração médias (pH: 8,0; 20°C; 24h de incubação com aproximadamente 1 mg/L de cloro residual) que foram encontradas através de uma pesquisa realizada nos sistemas de tratamento de água dos Estados Unidos ou, ainda, foram consideradas pelos autores do estudo, como mais apropriadas. Esse tipo de teste compara águas de diferentes locais e diversos sistemas de tratamento, utilizando condições uniformes de cloração, através da diferença do PFTAM (alta dosagem e tempo de incubação). Por tal razão, seus resultados se apresentam mais de acordo com a realidade e comparáveis com a legislação vigente.

Assim, como o teste apresentado por Summers et al. (1996) foi para condições norte-americanas de cloração, o objetivo deste trabalho é encontrar condições de cloração para um teste uniforme de formação de TAM para o sistema brasileiro. Para isso, o estudo a ser apresentado é fundamentado num levantamento bibliográfico para a determinação dos parâmetros constantes (pH, temperatura, tempo de incubação e residual de cloro) na realização do teste das condições de formação uniforme (CFU). Após essa determinação, foi realizado o teste proposto com uma amostra de água da ETA da Lagoa do Peri, com o objetivo de analisar as constantes de cloração definidas pelo levantamento e, também, avaliar a influência dos parâmetros de pH e de tempo de incubação na formação dos trialometanos.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O trabalho tem como objetivo principal propor um teste para verificação da formação de trihalometanos em Estações de Tratamento de Água (ETAs) do Brasil conforme legislação vigente (Portaria nº 518/2004 - MS).

2.1.1 Objetivos específicos

- Definir, através de um levantamento bibliográfico com pesquisa à literatura e consulta aos profissionais do tema, os parâmetros (pH, temperatura, tempo de incubação e residual de cloro) a serem adotados no teste;
- Avaliar a variação da formação de trihalometanos (TAM) pelas variáveis de tempo de reação e de pH numa amostra de água da ETA da Lagoa do Peri;
- Analisar e aplicar o teste proposto, para as condições de cloração encontradas pelo levantamento, numa amostra de água da ETA da Lagoa do Peri.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Desinfecção e uso do cloro

A desinfecção é um processo que usa um agente químico ou não químico e que tem por objetivo a inativação de microrganismos patogênicos presentes na água, incluindo bactérias, protozoários e vírus, além de algas, por meio da ocorrência de um ou mais dos seguintes mecanismos: destruição da estrutura celular; interferência no metabolismo com inativação de enzimas; interferência na biosíntese e no crescimento celular, evitando a síntese de proteínas, ácidos nucléicos e coenzimas. Considera-se que a eficiência da desinfecção resulte na oxidação ou da ruptura da parede celular, com conseqüente desintegração das células, e da difusão de um agente no interior da célula, o qual interfere na sua atividade. A desinfecção é um processo seletivo, isto é, não destrói todas as formas vivas e tampouco elimina todos os organismos patogênicos. A destruição completa das formas vivas é denominada esterilização (CESCO, 2007).

Dentre os agentes químicos utilizados na desinfecção destacam-se o cloro, bromo, iodo, dióxido de cloro, ozônio, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio, ácido peracético, ferrato de potássio e os íons metálicos prata e cobre. Dentre os agentes físicos destacam-se o calor e a radiação ultravioleta (CESCO, 2007).

A disseminação do cloro e seus compostos como desinfetantes, a partir do início do século passado, pode ser destacada por diversas razões (LIBÂNIO, 2005): inativação dos microrganismos presentes nas águas naturais, até então conhecidos, em tempo relativamente curto; não toxicidade do cloro aos seres humanos e o fato de não conferir odor ou sabor às águas, nas dosagens usualmente empregadas na desinfecção; custo razoável e a facilidade de transporte, manuseio, armazenamento e aplicação; produção de residuais relativamente estáveis; alta solubilidade em água, podendo atingir uma concentração de 10 mg/l a uma temperatura de 10°C.

A desinfecção pode ser o objetivo principal e mais comum da cloração, o que acarreta, muitas vezes, o uso das palavras desinfecção e cloração como sinônimos (MEYER, 1994). No entanto, quando as águas possuem alguma forma de contaminação, a cloração pode ser empregada com um objetivo adicional, aproveitando a ação oxidante do cloro. O cloro e seus compostos são fortes agentes oxidantes. Em geral, a reatividade do cloro diminui com o aumento do pH, e sua velocidade de reação

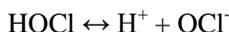
aumenta com a elevação da temperatura (ver item 3.3.1 abaixo) . As reações do cloro com compostos inorgânicos redutores, como sulfitos, sulfetos, íon ferroso e nitrito, são geralmente muito rápidas. Alguns compostos orgânicos dissolvidos também reagem rapidamente com o cloro, mas, em geral, são necessárias algumas horas para que a maioria das reações do cloro com compostos orgânicos se complete (MEYER, 1994).

Quando o cloro é adicionado a uma água quimicamente pura ocorre a seguinte reação (DE SALVO, 2002):



Na temperatura ambiente, o tempo de reação é de décimos de segundo (VAN BREMEN, 1984). Em solução diluída e pH acima de 4, o equilíbrio da reação é deslocado para a direita, ficando pouco Cl_2 em solução. Em valores de pH mais baixos, a reação predominante é no sentido de formação do cloro.

O ácido hipocloroso (HOCl), formado pela adição de cloro à água, se dissocia rapidamente (DEGRÉMONT, 1979):



As águas de abastecimento, em geral, apresentam valores de pH entre 5 e 10, quando as formas presentes são o ácido hipocloroso (HOCl) e o íon hipoclorito (OCl^-). O cloro existente na água sob as formas de ácido hipocloroso e de íon hipoclorito é definido como cloro residual livre (OPAS, 1987). Quando existem, na água, amônia e compostos amoniacais, com a adição de cloro são formados compostos clorados ativos, denominados cloraminas. O cloro presente sob a forma de cloraminas inorgânicas é denominado cloro residual combinado.

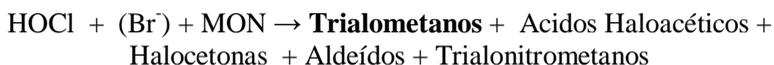
O cloro sob a forma de ácido hipocloroso em águas com presença de amônia, combina-se com estas formando monoclорamina (NH_2Cl), dicloramina (NHCl_2) e tricloramina ou tricloreto de nitrogênio (NCl_3). A dicloramina e a tricloramina não é desejável, pois conferem sabor e odor à água, dificultando sua ingestão pelo homem (OPAS, 1987).

Apesar do cloro atualmente ser o desinfetante mais empregado em Estações de Tratamento de Água (ETAs) no Brasil, ele pode, em contato com matéria orgânica, gerar trialometanos (TAM), considerados como um dos tipos de sub-produtos da desinfecção. Isso ocorre quando

a água contém os chamados “precursores de trialometanos” que são os ácidos fúlvicos, húmicos (fórmulas ainda não completamente conhecidas), resultantes da decomposição de folhas de vegetação (OPAS, 1987). Outro tipo de precursor de TAM já mostrado através de estudos são as algas e seus produtos extracelulares. Se o tratamento da água não remover completamente estes precursores eles estarão presentes mesmo após o tratamento, e, quando na aplicação do cloro formam os trialometanos que são considerados compostos carcinogênicos e sua presença na água deve ser evitada (item 3.2.2. e 3.3.4)

3.2 Sub-produtos da desinfecção (SPDs)

Durante o tratamento, a água potável é desinfetada com cloro, que pode reagir com matéria orgânica, na maioria em forma de ácidos húmicos e fúlvicos e/ou outros produtos de plantas aquáticas (algas), para produzir subprodutos voláteis (CARASEK, 2007). Porém, a cloração resulta na formação de vários subprodutos da desinfecção (SPDs), que inclui os ácidos haloacéticos, haloacetonas, aldeídos e trialometanos. A formação de subprodutos de desinfecção do cloro ocorre através da reação do cloro com a matéria orgânica natural (MON), também chamados de precursores de trialometanos (tabela 3.1). A reação de formação pode ocorrer na presença ou ausência de bromo, pela seguinte equação geral (CRITTENDEN et al., 2005; SINGER, 1999):



Atualmente, cerca de 500 tipos de SPDs são conhecidos, porém poucos foram investigados devido à sua ocorrência significativa e os efeitos que causam na saúde humana (CANCHO, 2005). Dentro dos sub-produtos da desinfecção, os trialometanos são os mais comumente encontrados após a cloração e considerados carcinogênicos e potencialmente perigosos para a saúde humana.

Tabela 3.1 Principais precursores de TAM

FONTE	Exemplos
Vegetais	Produtos da degradação: ácidos húmicos e fúlvicos (resorcinol, ácido vanílico, ácido siríngico, ácido 3,5-dihidroxibenzóico)
Algas	Biomassa de algas, aminoácidos, piridinas, exudados extracelulares e proteínas
Indústrias	Efluentes industriais (fenóis, metil, etil, cetona, etc)

Fonte: Isaac, 1993.

Para atendimento da Portaria nº 518/04 (BRASIL, 2004) aos limites de TAM no valor de 100 µg/l, o controle da formação de SPDs pode ser feito através de:

- controle do manancial e na captação de água;
- remoção dos precursores;
- uso de oxidantes e desinfetantes alternativos;
- remoção dos SPDs formados.

Os fatores que mais influenciam a formação dos SPDs são: pH; tempo de contato; temperatura; natureza e concentração da MON (matéria orgânica natural), especialmente de ácidos húmicos; dosagem de cloro e cloro residual, além da concentração do íon brometo (Br⁻) (DE SALVO, 2002). Neste trabalho, iremos analisar apenas um tipo de subproduto da desinfecção, que serão os trialometanos. Isto, pois são os únicos SPDs que estão presentes na legislação vigente (Portaria nº 518/04), que estabelece padrões de potabilidade para águas de consumo humano.

3.2.1 Formação de trialometanos (TAM)

De acordo com Pardo (1996), os precursores de trialometanos são compostos orgânicos, principalmente ácidos húmicos e fúlvicos, produzidos pela degradação da vegetação, chamados de matéria orgânica natural (MON).

Em geral, os precursores são provavelmente não tóxicos ou nocivos à saúde humana nas concentrações encontradas na água potável. Os compostos orgânicos halogenados, entretanto, através de reações com cloro, vêm preocupando os organismos sanitários internacionais,

devido à descoberta do grande potencial carcinogênico destes quando ingeridos por animais, em testes de laboratório (PARDO, 1996).

A reação de formação dos trialometanos se inicia quando há o contato entre os reagentes (cloro e precursores) e pode continuar ocorrendo por muito tempo, enquanto houver reagente disponível (principalmente o cloro livre). Segundo Perry (1983), o equilíbrio na cloração entre as reações de substituição envolvendo, inicialmente, a formação de ligações carbono-cloro, ou nitrogênio-cloro, e reações gerais de oxidação é importante na formação dos TAM.

Os trialometanos encontrados na água de consumo humano são membros da família dos compostos organohalogenados, como genericamente designados os derivados do metano, onde três dos quatro átomos de hidrogênio são substituídos por átomos cloro, bromo ou iodo. Combinando esses átomos, são possíveis dez diferentes compostos (Tabela 3.2). O clorofórmio (CHCl_3), o bromodichlorometano (CHBrCl_2), o dibromochlorometano (CHBr_2Cl) e o bromofórmio (CHBr_3) são os compostos que possuem concentração mais significativa em água potável, segundo Santos (1987).

Tabela 3.2 Tipos existentes de trialometanos

Fórmula Química	Denominações
CHCl_3	Triclorometano, clorofórmio
CHBrCl_2	Bromodichlorometano
CHBr_2Cl	Dibromochlorometano
CHBr_3	Tribromometano, bromofórmio
CHCl_2I	Dicloroiodometano
CHClBrI	Bromocloroiodometano
CHClI_2	Clorodiiiodometano
CHBr_2I	Dibromoiodometano
CHBrI_2	Bromodiiiodometano
CHI_3	Triiodometano, Iodofórmio

Fonte: Symons, 1981

Porém, alguns estudos apontaram que a formação de trialometanos também pode ocorrer na água sem cloro, ou seja, na água do manancial, de forma natural. Mondardo et al. (2006) durante um estudo sobre a remoção de cianobactérias com pré-tratamento com cloro e ozônio utilizando água da Lagoa do Peri encontraram concentrações de TTAM (trialometanos totais) no valor de 39 $\mu\text{g/L}$. Outros estudos como o de Gribble (2003), que reportou mais de 3800 compostos orgânicos

halogenados, principalmente contendo cloro e bromo de origem natural confirmam a hipótese deste tipo de formação. Gribble (2003) identificou fontes bióticas (algas marinhas, esponjas, corais, bactérias, cianobactérias, plantas terrestres, fungos, bactérias, insetos e alguns animais) e abióticas (incêndios na mata, vulcões e outros processos geotérmicos) que formam estes tipos de compostos.

No Brasil, a Portaria nº 518/04 preconiza como sendo de 100µg/l a máxima concentração de trihalometanos em águas para consumo humano. Neste caso, representa o total de trihalometanos (TTAM), ou seja, não há divisão dos tipos existentes. Este valor foi adotado seguindo normas norte-americanas da Agência de Proteção Ambiental (USEPA).

Porém, este valor máximo de TAM varia muito entre os países, como mostra a Tabela 3.3, indicando que existem países bem restritivos (França) quanto aos TAM e outros menos exigentes (Canadá). Essa diferença indica que os estudos referentes aos efeitos destes compostos no organismo do ser humano é de extrema importância para que, no futuro, todos cheguem a uma mesma conclusão quanto à quantidade máxima permitida de TAM em águas para abastecimento.

Tabela 3.3 Quantidade máxima de TAM permitida pela legislação em diferentes países

País	Quantidade máxima de TAM permitida pela legislação (µg/L)
Canadá	350
Estados Unidos	100
Brasil	100
Holanda	75
Alemanha	25
França	10

Fonte: Braga, 2000

3.2.2 Efeitos na Saúde causados pelos TAM

Estudos epidemiológicos referentes a efeitos adversos na saúde, associados à exposição à água clorada, tiveram como marco o trabalho de Rook (1974), que demonstrou a produção de compostos orgânicos halogenados a partir da combinação do cloro com compostos orgânicos na água potável (NAS, 1987).

Em 1975, uma pesquisa nos Estados Unidos feita por Symons, verificou que os subprodutos da cloração eram a contaminação mais importante da água clorada. Este estudo mostrou também que a concentração de clorofórmio se correlaciona altamente com as concentrações de outros hidrocarbonetos halogenados e, portanto, é um marcador útil da presença destes compostos (Symons, 1975).

Os seres humanos podem entrar em contato com TAM, não só através da ingestão de água e alimentos que usam a água com TAM, mas também, por inalação e absorção cutânea. Por exemplo, quando tomam banho, lavam roupa ou louça, usam uma piscina, produtos clorados domésticos, em contato com o ar de indústrias produtoras de papel, clorofórmio, estações de tratamento e processamento de água potável ou esgoto, etc. (RODRIGUEZ et al., 2007; TOMINAGA, 1999).

Vários estudos epidemiológicos apontaram a associação de cânceres como o da bexiga, reto, cólon, estômago, cérebro, pâncreas, pulmões e fígado com a ingestão de água tratada por cloração (GOPAL et al, 2007; RODRIGUEZ, 2007). Porém, a Agência Internacional para Pesquisas sobre o Câncer (IARC), após a avaliação de vários estudos como estes, concluiu que não é possível afirmar que o consumo de água clorada pode levar ao câncer em seres humanos (OPS/OMS, 1999). Independente desta comprovação, os países adotaram valores máximos de TAM para águas de consumo humano, como descrito na Tabela 3.3, do item acima.

A USEPA (1999) classificou os seguintes TAM como prováveis carcinógenos humanos: clorofórmio, bromofórmio e bromodiclorometano (após evidência laboratorial suficiente) e, para o dibromoclorometano como um possível carcinógeno humano. A USEPA também classifica os quatro principais TAM quanto aos seus efeitos nocivos, sendo B2 os carcinogênicos prováveis e o C o carcinogênico possível, conforme tabela 3.4.

Tabela 3.4 Informação Toxicológica dos TAM

Tipo de TAM	Classificação USEPA	Efeitos nocivos
Clorofórmio	B2	Câncer, fígado, rins, efeitos sobre a reprodução
Dibromoclorometano	C	Efeitos sobre a reprodução, sistema nervoso, fígado, rins.
Bromodiclorometano	B2	Câncer, efeitos sobre fígado, rins e efeitos reprodutivos.
Bromofórmio	B2	Câncer, efeitos sobre o fígado, rins e efeitos reprodutivos.

Fonte: Rodriguez et al., 2007

3.2.3 Legislação vigente sobre cloração e seus SPDs

A Portaria nº 518/04 (BRASIL, 2004) estabelece em seu Artigo 13 que, após a desinfecção, a água deve conter um teor mínimo de cloro residual livre de 0,5 mg/L, sendo obrigatória a manutenção de, no mínimo, 0,2 mg/l em qualquer ponto da rede de distribuição, recomendando-se que a cloração seja realizada em pH inferior a 8,0 e tempo de contato mínimo de 30 minutos. O teor máximo de cloro residual livre, em qualquer ponto do sistema de abastecimento, recomenda que seja de 2,0 mg/l.

Já a Resolução CONAMA 357/05 (BRASIL, 2005), que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, estabelece valores máximos de cloro residual total (combinado + livre) que podem ser encontrados nas diferentes classes de águas doces, salobras e salinas. O clorofórmio (tipo de trihalometano) também está presente na Resolução (Art. 34), tendo como valor máximo permitido de 1,0mg/L no efluente a ser lançado.

3.3 Fatores influenciadores na formação de TAM

3.3.1 Efeito do pH e da temperatura

Em relação à influência do pH, Rook (1974) comprovou que a taxa de TAM é maior para valores de pH mais altos. Já Borges (2002) realizou ensaios investigando o efeito da variação do valor do pH em

amostras de soluções de ácido húmico comercial. As condições do experimento indicaram dosagens de cloro variando entre 5,0 e 15,0 mg/l, valores de pH iguais a 6,0 e 9,0 e tempo de contato de 7 dias, com temperaturas da água variando entre 20 e 25°C. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 3.5, abaixo, podem ser observadas as diferenças na formação de TAM, quando aumentou-se o valor do pH de 6,0 para 9,0.

Tabela 3.5 Resultado do estudo da variação do pH e temperatura em função da dosagem de cloro e produção de TAM

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

Fonte: Borges, 2002

Geralmente, o aumento da temperatura também resulta em maior taxa de formação de TAM devido ao aumento da taxa de reação dos precursores orgânicos com o cloro. Estudos de laboratórios realizados por Stevens et al. (1976) comprovaram essa afirmação, conforme ilustração (Figura 3.1). A tabela 3.5, acima, também mostra o aumento dos valores de TAM com o aumento da temperatura, bem como do pH.

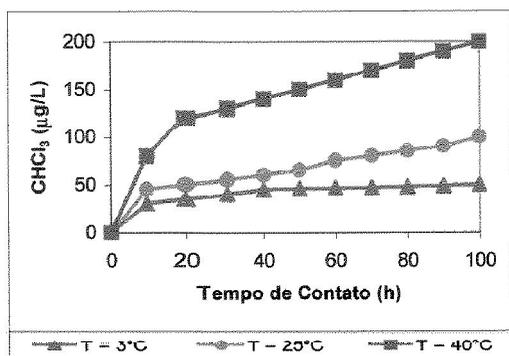


Figura 3.1 Produção de clorofórmio em três temperaturas diferentes de água natural, pH 7,0 e dosagem de cloro de 10mg/L.

Fonte: Stevens et al., 1976

3.3.2 Efeito da dosagem de cloro

A formação de TAM varia em função da dosagem de cloro, como indica o estudo realizado por Mohamed e Ali (1995), onde foi utilizada uma solução estoque de 20,0 mgCl₂/l preparada pelo borbulhamento de gás cloro em água bidestilada livre de orgânicos. A produção de TAM aumentou conforme ocorreram incrementos na dosagem de cloro, entretanto, sua formação não foi proporcional à aplicação do oxidante, conforme pode ser observado na Figura 3.2, abaixo. A partir de certa dosagem de cloro, não há concentração suficiente de precursor para que a reação continue aumentando linearmente. Os ensaios de cloração foram realizados com a mesma amostra de água, tendo, portanto, limitada a sua quantidade de matéria orgânica natural (MOHAMED e ALI, 1995). A Tabela 3.5, do item 3.3.1, também mostra o aumento na concentração de TAM com o aumento na dosagem de cloro.

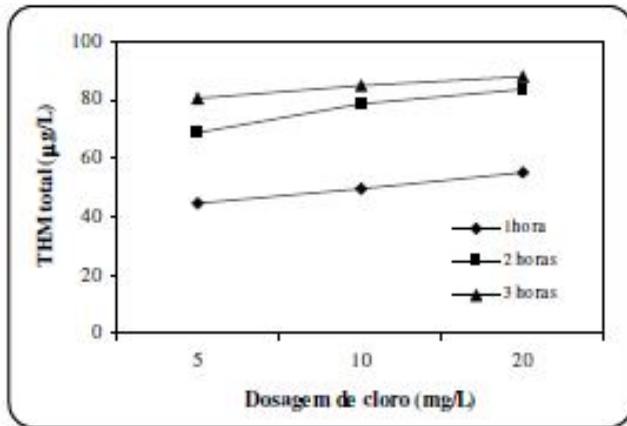


Figura 3.2 Efeito da dosagem de cloro na formação de TAM totais.
Fonte: Mohamed e Alli, 1995

3.3.3 Efeito do tempo de contato

O tempo de contato é outro fator que influencia significativamente a formação de SPDs. Estudos feitos por Kym et al. (2002) verificaram que, quanto maior o tempo de contato, maior a quantidade de TAM formados. Amostras cloradas com 48 horas de tempo de contato apresentaram incrementos de concentração de TAM da ordem de 225% quando comparadas com um tempo de 6 horas. Tal informação é impor-

tante pois há necessidade de monitoramento da qualidade da água na saída da estação de tratamento, mas também, nas pontas das redes de distribuição, onde o tempo de reação torna-se, de uma maneira geral, cada vez maior.

3.3.4 Concentração e tipo da matéria orgânica natural (MON)

A matéria orgânica natural é proveniente da decomposição de plantas e tecidos animais e seu tamanho, massa molecular, composição elementar, estrutura química, número e posição dos grupos funcionais dependem da origem e da idade do material (GAFFNEY et al., 1996).

A MON está formada por duas frações, uma hidrofóbica (ácidos húmicos e fúlvicos) e outra hidrofílica (proteína, carboidratos e aminoácidos) (RODRIGUEZ et al., 2007). Os aminoácidos e carboidratos, estão relacionados à biomassa de algas e seus produtos extracelulares que facilmente podem reagir com o cloro para produzir produtos de cloração (HOEHN et al., 1980). Budziak e Carasek (2007) atribuem um nível muito elevado da TAM na estação de tratamento de água (ETA) na Lagoa do Peri (Santa Catarina, Brasil), devido à alta presença de algas e de algas verde azuladas (cianofíceas) no manancial. Segundo Rebhun e Lurie (1993), em águas doces superficiais os compostos húmicos representam cerca de 40 a 60% do carbono orgânico dissolvido (COD), nelas presentes.

As pesquisas de WESTERHOFF et al. (2004) evidenciaram que os ácidos húmicos, possuindo um conteúdo aromático maior que os ácidos fúlvicos, produzem maiores quantidades de SPDs. Os autores investigaram e compararam a produção de TAM, em reações de cloração, com esses dois diferentes ácidos, na presença e na ausência do íon brometo (MARMO, 2005).

Segundo Garcia (2005), a formação de TAM é afetada pela concentração e característica da MON de duas formas. Primeiro, um aumento na concentração de MON, aumenta o nível de precursores de TAM e, conseqüentemente, eleva a concentração dos trihalometanos. Segundo, um aumento da MON implica numa maior demanda de cloro. Com isso, uma alta demanda de cloro será necessária para mandar o residual de cloro ideal no sistema, que levará à uma maior formação de TAM.

3.3.5 Concentração de Brometos (Br^-)

A relação entre a concentração do íon brometo (Br^-) e o cloro afeta a formação dos TAM, com a substituição do cloro pelo bromo. Na reação de substituição com compostos orgânicos, o bromo leva vantagem sobre o cloro, com produção de mais espécies bromatadas, mesmo que o cloro esteja presente em excesso, quando comparado com a concentração inicial de bromo (BLACK et al., 1996). Em águas brasileiras, a maior contribuição tem sido do bromodichlorometano (16%) e do dibromochlorometano (3%). O bromofórmio não tem sido detectado (SANTOS, 1987)

3.3.6 Concentração de Algas

A biomassa das algas e os produtos extracelulares das mesmas podem facilmente reagir com o cloro e produzir precursores de TAM. Hoehn et al. (1980) observou que os produtos extracelulares das algas, ao reagir com o cloro, atingiram uma maior quantidade de clorofórmio do COT disponível quando comparado apenas com a biomassa das algas. Eles também observaram que as algas liberaram grande quantidade de precursores de TAM durante a fase exponencial de crescimento em relação a outro período do ciclo de vida da alga. Trehy and Bieber (1981) descobriram que a cloração de certos aminoácidos (de algas) e ácidos húmicos formaram haloacetonas, que também são SPDs.

Normalmente a análise de clorofila a é utilizada para caracterizar reservatórios com presença de algas o qual gera interesse em determinar algum tipo de correlação entre este parâmetro e o PFTAM. Crane et al. (1980) e Nguyen et al. (2005) não encontraram relação com a geração de TAM em cultivos das algas dos estudos mencionados acima. Num estudo em água do rio Ohio nos Estados Unidos Jack, Sellers e Bukaveckas (2002) encontraram um aumento de PFTAM com o conteúdo de clorofila, mas não foi uma correlação linear, por exemplo, um aumento de clorofila de 5-25 $\mu\text{g/L}$ gerou um aumento de 40-50 % de PFTAM. Assim, um comportamento diferente deverá ser avaliado segundo a espécie.

3.4 Testes para análise de formação dos SPDs

Segundo CETESB (2010), a utilização do potencial de formação de trialometanos, como um parâmetro não específico da medida de precursores de TAM, pode ser usado para comparar a qualidade de vários mananciais de água bruta com potencial para abastecimento, com a possibilidade de produção de concentrações elevadas de TAM em água tratada durante os processos de tratamento e na distribuição.

Atualmente, dois testes (STANDARD METHODS, 2000 – 5710B e 5710C) são utilizados para avaliar a formação de sub-produtos da desinfecção: o teste de Potencial de Formação de Trialometanos – PFTAM (em inglês, Formation Potential - THMF), e o teste Sistema de Distribuição Simulado (em inglês, Simulated Distribution System – SDS-THM).

O método de PFTAM consiste na determinação inicial da concentração total de TAM na amostra de água (TTAM0) mediante o método 10132 da Hach (HACH, 1999). Posteriormente uma nova porção da mesma amostra será clorada a pH $7,0 \pm 0,2$ e incubada por 7 dias a $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Após os 7 dias, as amostras com cloro residual entre 3 e 5 mg/L serão analisadas em termos de TTAM seguindo o mesmo procedimento inicial, a concentração será TTAMf. Assim o PFTAM será igual a diferença entre a concentração inicial de TTAM e concentração de TTAM após os 7 dias de incubação ($\text{PFTAM} = \text{TTAMf} - \text{TTAM0}$).

A quantidade de cloro a adicionar as amostras está determinada pela demanda de cloro (D). Essa será determinada fortificando cada amostra com uma concentração de cloro 5 vezes a concentração de COT na amostra (modificação proposta por Weiss et al. (2003). D será calculada como a diferença entre a concentração inicial e final de cloro após dois dias de reação a 25°C . O teste PFTAM será realizado utilizando três doses de cloro baseados na demanda de cloro (D, D+3 e D+6 mg/L). A análise de TAM será realizado através das amostras com cloro livre residual dentre 3 a 5 (ou 2 a 5 mg/L; Weiss et al 2003) após 7 dias de incubação. s concentrações de cloro serão estimadas utilizando o método colorimétrico 8021, da HACH.]

Tabela 3.6 Variáveis do teste de Potencial de Formação (PFTAM)

Potencial de Formação (PFTAM)	pH	Temperatura	Tempo de incubação	Residual de cloro (em 7d)
		7,0	25°C	7 dias

Fonte: *Standard Methods* – 5710B, 1999

O teste Sistema de Distribuição Simulado (SDS) é utilizado para representar com mais precisão a formação dos SPDs no sistema, ou seja, na rede de distribuição de água, no qual as amostras são cloradas nas condições específicas de pH, temperatura, tempo e residual de cloro do local a ser avaliado. Este teste representa de maneira satisfatória a formação dos SPDs de um determinado sistema de distribuição, porém, impede que comparações entre diferentes sistemas sejam feitas, visto que, para isso, seriam diferentes as condições para cada rede de distribuição (STANDARD METHODS, 2000 – 5710 C)

Já o teste das condições de formação uniforme (*Uniform Formation Conditions - UFC*) não consta no Standard Methods e foi proposto por Summers et.al (1996) com o objetivo de comparar águas de diferentes locais, utilizando condições constantes de cloração porém, que representam a média do que ocorre na maioria dos sistemas de água existentes. O teste foi desenvolvido para as condições norte-americanas de sistemas de tratamento e abastecimento de água para consumo humano. Após uma pesquisa feita com pesquisadores e técnicos que aplicavam os testes PFTAM e SDS, o autor do estudo coletou dados de pH, temperatura, tempo de incubação e residual de cloro de diferentes sistemas e determinou uma média para cada parâmetro. Os valores encontrados seriam utilizados no teste e, por serem constantes, servem para qualquer tipo de água e/ou tipo de tratamento. As condições determinadas pro teste das condições de formação uniforme (CFU) estão descritas na tabela 3.7, abaixo (SUMMERS et al., 1996):

Tabela 3.7 Variáveis do teste de Condições Uniformes de Formação (CFU)

Condições de Formação Uniforme (CFU)	pH	Temperatura	Tempo de incubação	Residual de cloro (em 24h)
	8,0±0,2	20,0± 1,0°C	24±1h	1,0 ± 0,4mg/L

No estudo, o teste foi realizado em águas de três diferentes estações de tratamento de água e os resultados foram satisfatórios apontando que o teste pode ser aplicado como maneira de verificar a formação de SPDs e, também, comparar os três sistemas, neste caso, ou mais sistemas.

3.5 Análise de Cloro Residual e TAM por espectrofotometria

O cloro livre foi analisado através do Método 8021 da Hach (HACH, 1999) que utiliza “pillows” (sachês) com reagentes de DPD. O DPD (N,N-dietil-p-fenileno-diamina), na ausência de íons iodeto, reage com cloro livre, produzindo uma coloração róseo-avermelhada. Nesta reação, a intensidade da cor varia proporcionalmente à concentração de cloro presente, respeitando a Lei de Beer, que fala sobre uma relação exponencial entre a transmissão de luz através de uma substância e a concentração da mesma. Um estudo feito por Noll (2000) indica que o método DPD é mais exato e preciso que o método da o-toluidina na detecção de cloro livre em amostras de água.

O método 8021 da Hach consiste em utilizar, para cada amostra de 10mL, um “pillow” de reagente DPD e após agitação para dissolver o reagente na amostra, realiza-se a leitura no espectrofotômetro a um comprimento de onda de 530nm. O resultado em mg/L é o valor de cloro livre (residual) presente na amostra.

No método espectrofotométrico registrado pela Hach, os TAM presentes na amostra irão reagir com o composto N, N,-dietilnicotinamida sob condições aquecidas e alcalinas para formar um dialdeído intermediário. A amostra é então resfriada e acidificada a pH 2,5. O dialdeído intermediário formado reage com 7-naftilamida-1,3 ácido disulfônico para formar uma base colorida Schiff que absorve cor a um comprimento de onda igual a 515 nm. A cor formada é diretamente proporcional à quantidade de TAM presente na amostra. Os resultados são reportados, na forma de clorofórmio, na faixa de 0 a 200 ppb ($\mu\text{g/L}$) (HACH, 1999). A análise de trialometas pelo método espectrofotométrico é baseada nas reações de Fujiwara (ESPIGARES et al., 2003; HUANG e SMITH, 1984). Os principais interferentes ao método, conforme testes realizados pela Hach, são descritos na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 Principais interferentes e níveis máximos permitidos para o ensaio de detecção de trihalometanos por espectrofotometria, na metodologia patenteada e desenvolvida pela Hach

Interferente	Níveis máximos (ppm)
Cloro	10
Cobre	1000
Dureza, Ca	1000 CaCO ₃
Dureza, Mg	1000 CaCO ₃
Ferro	10
Chumbo	2
Mercúrio	10
Monocloramina	20
Níquel	10
Bissulfito de sódio	100
EDTA	Interfere negativamente em todos os sentidos

Fonte: HACH, 1999

Segundo um estudo feito por Marmo (2006), a análise espectrofotométrica (ou colorimétrica), quando comparada à análise cromatográfica, detectou menores quantidades de TAM para uma mesma amostra. Uma das explicativas é que as análises de cromatografia foram realizadas em média 7 dias após a coleta, enquanto que as amostras analisadas no espectrofotômetro foram lidas logo após a mesma. Nas leituras espectrofotométricas, não houve muito tempo para o cloro reagir com os ácidos húmicos presentes na amostra, enquanto que na cromatografia, ocorreu o contrário, favorecendo assim, uma maior formação de trihalometanos. No ano de 1996, a Agência Ambiental Norte-Americana (USEPA), com a finalidade de auxiliar estações de tratamento de água no país, publicaram uma lista com os métodos analíticos aprovados pela “D-DBP Rule” para determinação dos SPDs (CANCHO, 2005). Nesse estudo foram propostos métodos diferentes dos apresentados pela USEPA, mais otimizados na determinação dos sub-produtos da desinfecção. Em relação à análise de espectrofotometria, os autores indicaram métodos semelhantes aos 524.2, 551.1 e 552.2 da USEPA (USEPA, 1994). No presente trabalho, a espectrofotometria foi adotada devido à utilização do kit THM Plus® da Hach, que exige este tipo de método.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Levantamento de Parâmetros de Cloração utilizados no Brasil

Antes da análise do teste proposto por este estudo, foi necessário fazer um levantamento para definir os parâmetros de pH, temperatura, tempo de incubação e residual de cloro a serem adotados.

4.1.1 Levantamento em bases de dados científicos e com pesquisadores

Num primeiro momento, a pesquisa se limitou a procurar valores dos parâmetros em estudos realizados na área de tratamento de água, mais especificamente, na formação de trihalometanos. Tais estudos foram localizados em bases de dados científicos como Scielo (SCIELO, 2010), Capes (CAPES, 2010), Scopus (SCOPUS, 2010) e, também, diretamente com alguns pesquisadores através do envio de mensagem eletrônica (e-mail), explicando o objetivo do estudo (Anexo B).

4.1.2 Levantamento em análises divulgadas pelas Companhias de Água

A pesquisa do levantamento dos parâmetros de cloração utilizados no Brasil foi realizada também através de informações divulgadas pelas Companhias de Água nos resultados das análises feitas em períodos mensais, trimestrais ou semestrais, conforme indica a Portaria nº 518/04. Essas análises normalmente trazem informações a respeito do pH, temperatura e cloro residual na amostra de água tratada. Porém, é mais difícil encontrar valores relacionados ao tempo de incubação, ou seja, aos valores de cloro residual nos diferentes pontos da rede de abastecimento de água.

A pesquisa foi feita nos endereços eletrônicos das seguintes Companhias: CASAN, CEDAE, SABESP e SANEPAR, onde são encontrados os resultados das análises de água realizadas. Lembrando que no Brasil não há informações disponíveis a respeito dos parâmetros de cloração utilizados nas ETAs, ficando essas informações restritas apenas às Companhias de Água.

4.2 Avaliação da influência do pH e tempo de incubação em uma amostra de água

Foi analisada numa amostra de água da ETA da Lagoa do Peri, as influências das variáveis pH e tempo de incubação na formação dos trihalometanos. Juntamente com a avaliação da influência do tempo de incubação, foi possível analisar o teste proposto pois os parâmetros de temperatura e residual de cloro que foram utilizados são os indicados pelo teste proposto.

A amostra foi coletada na Estação de Tratamento de Água (ETA) da Lagoa do Peri, que está situada no município de Florianópolis, Santa Catarina. A Lagoa do Peri, localizada no sul da Ilha, é o manancial utilizado na captação de água para tratamento e distribuição do sistema Costa Leste/Sul da Ilha de Florianópolis e pertence à Bacia Hidrográfica da Lagoa do Peri. A ETA da Lagoa do Peri realiza tratamento por filtração direta. (CASAN, 2010).

A Lagoa do Peri está rodeada por colinas nos bordes Sul e Norte e limitada por uma estreita franja de 500 a 800 m de grossura que a separa do mar. A vegetação ao redor é típica da mata atlântica formada por árvores de tamanho médio e arbustos, o qual faz supor a influência de material alóctone na MON da água da Lagoa do Peri. A MON autóctone também deve ser importante na água da lagoa devido à presença de algas, principalmente *Cylindrospermopsis raciborskii* em concentrações de 10^6 células/mL durante o ano todo (MONDARDO, 2004; MONDARDO; ROMERO; SENS, 2009).



Figura 4.1 Local de Coleta da Amostra

Na ETA da Lagoa do Peri, a água é tratada, passando primeiramente pelo processo de coagulação. Após este processo a água passa por uma bateria de filtros descendentes que são formados por camadas de areia e pedra (seixos). Durante a filtração são retidos os flocos formados no processo de coagulação. A limpeza dos filtros é feita por retrolavagem a contra corrente e o efluente resultante deste processo é tratado antes de ser devolvido ao canal que leva ao mar. Após a filtração, para completar o processo de tratamento, são adicionados à água, o cloro (desinfecção) e o flúor (prevenção de cáries).

A água já tratada é então bombeada para os diversos reservatórios localizados na Região da Costa Leste Sul, para ser distribuída à população. A produção da estação varia de acordo com a demanda, em média 178 l/s no inverno, atendendo até 102.000 habitantes, e no verão, em média 197 l/s, atendendo aproximadamente 113.000 habitantes (CASAN, 2010).

4.2.1 Materiais

4.2.1.1 Equipamentos e Procedimentos

Os parâmetros e equipamentos utilizados nas análises da água, bem como marca e modelos estão indicados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Parâmetros, procedimentos e equipamentos utilizados para caracterização da amostra de água da ETA da Lagoa do Peri.

Parâmetro	Procedimento	Equipamento
pH, temperatura	Leitura <i>in situ</i> através de sonda.	pHmetro da HACH, modelo HQ40d
Alcalinidade	Titulação de acordo com o método 2320B (Standard Methods) (APHA; AWWA; WEF, 2005)	
Cloro Residual	Método 8021 da HACH	Espectrofotômetro da HACH, modelo DR/2010
Trialometanos	Método 10132 da HACH	

4.2.2 Análise experimental do teste proposto

A metodologia desta etapa foi baseada no estudo de Summers et. al (1996) onde é proposto o teste UFC (do inglês, *Uniform Format-*

on Conditions) para analisar a formação de sub-produtos da desinfecção. Para isso, foram coletados 5 litros de água após a etapa de filtração na ETA da Lagoa do Peri, ou seja, antes da etapa de desinfecção com cloro. A coleta foi realizada no dia 19/02/2010 e, para tal, foram utilizados vidros âmbar de 1L, limpos previamente com solução de água ultrapura e alvejante comercial (1mL para cada litro de água), segundo indica o método da Hach (HACH, 1999). A utilização de frascos de vidro e a limpeza com alvejante foram feitos para evitar qualquer demanda de cloro imprevista durante o experimento.

Após a coleta na ETA, *in situ*, mediu-se o pH e a temperatura e, em seguida, a amostra foi transferida ao Laboratório Integrado do Meio Ambiente (LIMA), no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC, para a realização das análises e do experimento propriamente dito. Foram feitas análises de alcalinidade e COT (Carbono Orgânico Total). Denominou-se esta amostra de água de UFC-L, referenciando o teste de Summers

4.2.3 Teste de demanda de cloro

O teste de demanda serve para verificar qual relação Cl_2 :COT resulta num residual de cloro desejado. O valor encontrado será a concentração de cloro utilizada nos experimentos e depende do valor de COT. Para o teste foram utilizados frascos âmbar de 118mL, limpos da mesma maneira que para a coleta, onde a amostra foi tamponada e adicionou-se, em três frascos, as seguintes relações de cloro-carbono (Cl_2 :COT): 1,2:1; 1,8:1; 2,5:1, que representam a cinética de decaimento do cloro livre em meio que contém matéria orgânica (SUMMERS et al., 1996). A sequência de preenchimento dos frascos foi: 1) aproximadamente 100 mL de amostra, 2), 2 mL de tampão fosfato (como indica o *Standard Methods*, 1mL para cada 50 mL de amostra) e, 3) volume (em mL) de cloro calculado através da relação Cl_2 :COT. Depois da adição do cloro, o frasco foi tampado e misturado por cerca de 3 vezes sem agitação, para evitar a volatilização do cloro. Após, o frasco foi reaberto e preenchido até o topo (sem transbordar) com amostra, sendo tampado novamente e, dessa vez, agitado vigorosamente por 10 vezes para homogeneização.

Os frascos foram então acondicionados na incubadora até o tempo que fora determinado pela pesquisa bibliográfica e, após, foram feitas análises de espectrofotometria de cloro livre. Para determinação do cloro livre foi utilizado o Método 8021 da Hach e as leituras foram

feitas no Espectrofotômetro DR/2010, também da Hach (HACH, 1999). Com o teste de demanda foi definida qual a relação Cl_2 :COT resultou num residual de cloro “x” após o tempo de incubação “y”, sendo que ambos os parâmetros (residual de cloro e tempo de incubação) foram definidos inicialmente após o levantamento. Assim, para os experimentos seguintes, esta relação determinou a concentração de cloro a ser utilizada.

4.2.4 Análise da variação de cloro livre e TAM com o tempo

Na etapa seguinte, foram preparados 10 frascos âmbar de 118mL, todos com a amostra tamponada num mesmo valor de pH e volume de cloro determinada no teste de demanda (Figura 4.2). Os frascos com a amostra foram preparados na mesma sequência realizada no teste de demanda e após, foram colocados na incubadora até o tempo de leitura. A Tabela 4.2, abaixo, mostra o tempo de incubação de cada frasco, bem como a relação de duplicatas de cada um.



Figura 4.2 Frascos com a amostra, utilizados no experimento da variação de cloro de TAM com o tempo de incubação

No tempo de incubação pré-determinado, os frascos correspondentes foram retirados da incubadora e foram feitas análises de cloro livre e trihalometanos, respectivamente.

Tabela 4.2 Relação dos frascos e seu respectivo tempo de incubação

Amostra	Tempo de Incubação (dia)	Duplicata
UFC-L	0	
UFC-L.a	1	amostra
UFC-L.b	3	amostra
UFC-L.c	5	amostra
UFC-L.d	7	amostra
Branco	5	análise
Branco	7	

*Nota: Duplicata de análise significa que a mesma amostra foi lida duas vezes no espectrofotômetro. Já a duplicata de amostra significa dois frascos que foram lidos no mesmo tempo de incubação.

Após 7 dias, com os resultados de cloro livre e trialometanos de cada frasco, foi analisado: tempo de incubação x cloro livre e tempo de incubação x trialometanos.

4.2.5 Análise da variação de cloro livre e TAM com o pH

Em outra etapa do experimento, foram preparados 4 frascos âmbar com a amostra, sendo três deles com pHs variáveis, em escala crescente de valor, e um frasco foi preenchido com água ultrapura e tamponado com o menor valor de pH da variância (branco). Os frascos foram incubados na temperatura e no tempo de incubação do item anterior (item 4.2.4). Após, foram feitas leituras de trialometanos, para todos os frascos. Assim, analisou-se a influência do pH na formação dos trialometanos.

4.3 Análise das variáveis adotadas para o teste proposto

Através dos resultados da análise do tempo de incubação com a formação de trialometanos, foi possível avaliar as condições de cloração determinadas. Isto pois o experimento foi realizado com as constantes determinadas após o levantamento bibliográfico, que são as mesmas a serem adotadas no teste proposto por este estudo.

4.4 Detecção de Cloro Livre e TAM por espectrofotometria

O cloro livre foi analisado através do Método 8021 da Hach (HACH, 1999) que utiliza “pillows” (sachês) com reagentes de DPD e as leituras foram feitas no Espectrofotômetro modelo DR/2010, também da Hach. O resultado, após leitura no espectrofotômetro, é dado em mg/L e representa o valor de cloro livre (residual) presente na amostra.

O MDL (Method Detection Level), ou seja, a concentração que produz um sinal com uma probabilidade de 99% que será diferente do branco, foi analisado antes das leituras com o reagente, ou seja, antes da utilização do kit na leitura dos experimentos. Para determinação do MDL foi utilizada uma ampola de cloro da HACH com concentração de 1.205 mgCl₂/L. Com isso, foram preparadas 7 amostras de concentração cinco vezes maior que o EDL (*Estimated Detection Limit*, determinado pela HACH) através da diluição da ampola, de concentração conhecida. Após as amostras estarem prontas, foram acrescentados sachês com DPD e lidas no espectrofotômetro, conforme indica o procedimento da Hach. Com os valores encontrados, determinou-se a média e o desvio padrão (S), onde: MDL= 3,143xS. O valor de MDL encontrado foi de 0,02mg/L (Anexo A), para o método 8021.

As análises de trialometanos foram feitas com a utilização do kit THM Plus® da Hach (Método 10132) e lidas no espectrofotômetro DR/2010 (HACH, 1999). O resultado encontrado representa o total de trialometanos (TTAM) em cada frasco, ou seja, na leitura espectrofotométrica, não há como separar os diferentes tipos de trialometanos existentes. O procedimento do método 10132 está detalhado na Figura 4.3 e um valor de MDL também foi analisado para este método. Para determinação do MDL, utilizou-se uma ampola padrão de clorofórmio, de 10 ppm, onde foi diluída com água ultrapura para alcançar uma concentração de 30 ppb, que é cinco vezes o valor do EDL (*Estimated Detection Limit*), segundo indica o método da HACH (HACH, 2000). Assim, foram preparadas 7 amostras de 30ppb e, após procedimento de colorimetria indicado pelo método (Figura 4.3), as amostras foram lidas no espectrofotômetro. Com os resultados, foi determinada a média e o desvio padrão (S), onde: MDL= 3,143xS. O valor de MDL encontrado foi de 9,8 ppb (µg/L) (Anexo A).

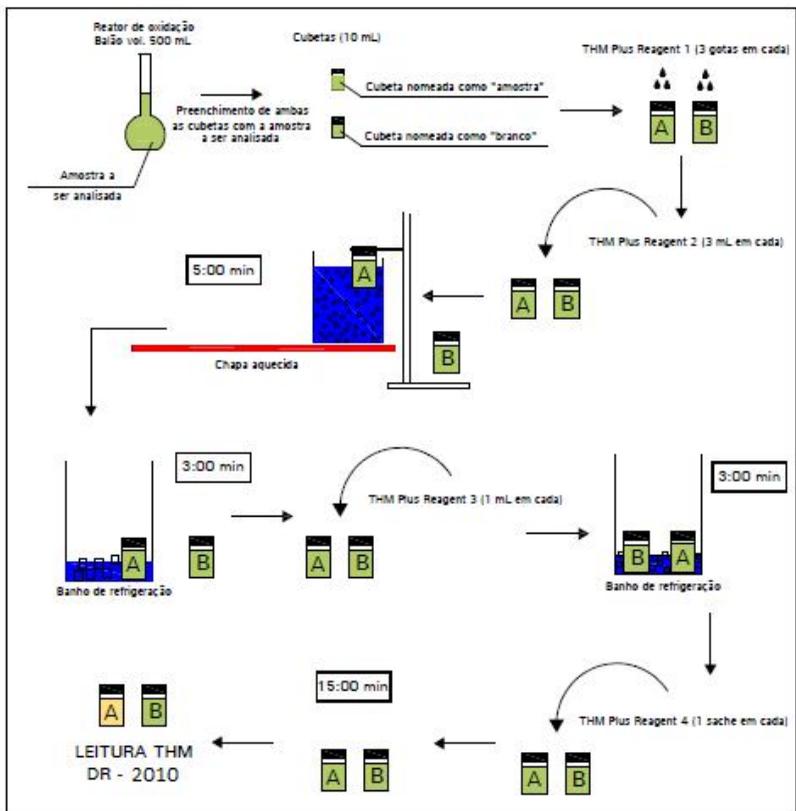


Figura 4.3 Procedimentos utilizando a análise de TAM por espectrofotometria, através do método 10132 da HACH.

Fonte: (MARMO, 2005)

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Levantamento dos parâmetros de cloração utilizados no Brasil

5.1.1 Levantamento em bases de dados científicos e pesquisadores

A pesquisa feita inicialmente em bases de dados científicos, com a finalidade de identificar os parâmetros de cloração analisados nos estudos, teve como resultado a Tabela 5.1 abaixo.

Tabela 5.1 Resultado da pesquisa bibliográfica feita em bases de dados científicos

	Fonte	pH	Temperatura (°C)	Tempo de Incubação	Cloro residual livre (mg/L)
1	Pardo (1996)	em torno de 7,0	em torno de 22,0	13h	0,3
2**	Rosalém (2007)	7,0	25,0 ± 2	7 dias	n.d.*
3	Cesco (2007)	7,0	26,0 (efluente) e 29,0 (rede)	0,9 a 1,2 dias	1,9 (saída da ETA) e 0,6 (rede)
4	Troli et al. (2002)	6,9	*n.d., ambiente	5h	0,53
5	Paschoalato, et al. (2008)	7,6	25,0	24h	2,78 (pré-oxidação)
6**	Borges (2000)	6,85	25,0	7 dias	n.d.*

*n.d. = não determinado

**estudos que utilizaram o método PFTAM (*Standard Methods*) para determinar a formação de TAM.

Com isso, observou-se que o pH variou em 7,0 e que a temperatura ficou próxima de 25°C para todos os estudos analisados. Já o tempo de incubação variou significativamente, de 5 horas a 7 dias. Os estudos de número 2 e 6 adotaram um tempo de incubação correspondente a 7 dias devido à utilização do método PFTAM (descrito no item 3.4), que apresenta tais características constantes de cloração. Enquanto isso, os outros estudos utilizaram valores próximos a 12h ou a 24h, representando o tempo que a água leva até chegar a ponta da rede de distribuição. O cloro residual livre (CRL) também apresentou significativas variações

entre os estudos, porém, no caso do estudo número 5, foi apenas analisado CRL na etapa de pré-oxidação, não servindo, nesse caso, como exemplo para nosso estudo. O estudo número 3 mostra o consumo de cloro livre que ocorre durante a distribuição, fazendo com que a concentração do cloro caia para mais da metade da quantidade que sai do tratamento, durante o transporte pela rede. Outros estudos semelhantes foram utilizados na revisão bibliográfica deste trabalho, porém não são estudos realizados no Brasil e, portanto, não representam nossa realidade quanto aos parâmetros de cloração.

Como complemento à pesquisa, foram enviadas mensagens eletrônicas (*e-mail*) para pesquisadores que realizaram estudos na área de tratamento de água, mais especificamente relacionados à formação de trihalometanos. Porém, das 6 mensagens enviadas, apenas 2 respostas foram obtidas, sendo que ambas indicaram que os pesquisadores optam por não determinar parâmetros constantes de cloração que representem uma média do que ocorre no Brasil. O Prof. Rubens Bresaola Jr., da UNICAMP (e-mail: bresaola@fec.unicamp.br), respondeu dizendo que: “Falar em termos de média nunca será uma verdade. A matemática nos diz que a porcentagem de ocorrência de um evento, poderá dar uma probabilidade que ele ocorra, mas nunca afirmativamente. Sempre haverá uma diferença (desvio padrão, variância, etc, etc.) para fugir da verdade” (ver Apêndice A). O outro pesquisador, Carlos Renato Marmo, que respondeu à pesquisa (e-mail: renatomarmo@yahoo.com.br), também preferiu não indicar médias de parâmetros de cloração a serem adotadas como constantes no teste proposto pelo estudo. Assim, nenhum dado numérico foi obtido na pesquisa feita com especialistas da área, porém suas opiniões foram importantes para mostrar a complexidade envolvida no assunto e, também, compreender a influência de vários fatores na formação de trihalometanos.

5.1.2 Pesquisa em análises divulgadas pelas Companhias de Água

A pesquisa realizada através dos dados de qualidade da água divulgados pelas Companhias foi apresentada através da Tabela 5.2, onde, para cada parâmetro, foi relatada a presença ou não dos valores dos mesmos nos endereços eletrônicos das Companhias em questão. Como se pode observar através da tabela, nem todos os valores de todos os parâmetros são divulgados. E, na grande maioria, apenas é informado se as análises estão em conformidade ou não, segundo a Portaria nº 518,

sem apresentar o resultado numericamente. Portanto, apenas em poucos casos foi possível a utilização dos valores das análises, ou seja, apenas nos relatórios de qualidade da água que apresentaram os resultados numéricos dos parâmetros. Desta forma, os valores encontrados no relatórios foram utilizados para auxiliar na definição das constantes de cloração que foram aplicadas no teste proposto (item 5.1.3).

Tabela 5.2 Resultado da pesquisa feita através da divulgação de dados de qualidade da água pelas Companhias de Água

Companhia de Água	pH	Temperatura	Tempo de Incubação*	Cloro residual livre	TAM
CASAN	não	não	não	sim, conformidade	não
CEDAE	sim, valor	não	não	sim, conformidade	sim, valor. Na saída do tratamento e na rede, com localização
SABESP	não	não	não	sim, conformidade	não
SANEPAR	sim, valor	não	não	sim, valor	sim, conformidade

*neste caso, significa o tempo que, em média, a água leva para chegar na ponta da rede de distribuição.

5.1.3 Definição dos valores dos parâmetros de cloração

Após realizada o levantamento, foram definidos os valores das constantes a serem utilizados no teste proposto pelo estudo. Tais constantes representaram, de modo geral, uma médias dos valores encontrados para os parâmetros de pH, temperatura, tempo de incubação e cloro residual. O parâmetro de tempo de incubação foi o que menos se obteve informações a respeito e, portanto, o valor adotado pode não representar a média do que ocorre nos sistemas analisados pela pesquisa.

Além disso, apesar de temperaturas mais altas serem encontradas nos diferentes resultados analisados pela pesquisa bibliográfica, a temperatura de 20°C foi adotada pois assim, é possível realizar o teste em incubadoras de DBO, quase sempre presentes em laboratórios de análises de água.

Os valores das constantes definidos estão apresentados na Tabela 5.3 e os mesmos foram utilizados no teste de demanda de cloro e, após, no experimento com a amostra de água da ETA da Lagoa do Peri.

Tabela 5.3 Valores dos parâmetros de cloração adotados após pesquisa bibliográfica

PARÂMETRO	pH	Temperatura	Tempo de Incubação	Cloro residual livre (após 24h)
Valor Adotado	7,0	20°C	24 horas	aprox.1,0 mg/L

5.2 Resultados da influência do pH e tempo de incubação

5.2.1 Caracterização da água da ETA da Lagoa do Peri

Antes de realizar os experimentos com a amostra da ETA da Lagoa, foi feita a leitura do pH e da temperatura (*in situ*), bem como análises de COT e alcalinidade, conforme mostra a Tabela 5.4.

Tabela 5.4 Valores de pH, temperatura, COT e alcalinidade da amostra UFC-L

Amostra UFC-L	
pH	6,81
Temperatura (°C)	27,8
COT (mg/L)	3,81
Alcalinidade (mgCaCO₃/L)	13,4

Os resultados apontam que a água tratada na ETA da Lagoa do Peri possui um pH levemente ácido devido ao fato de apresentar quantidades significativas de cianobactérias e, por isso, deve ser evitado um ambiente alcalino. O estudo de Giraldez-Ruiz et al. (1999) mostra que esses organismos têm aptidão de assimilar bicarbonato como fonte de carbono, dessa forma um pH entre 7,5 a 10 está numa faixa de grande disponibilidade de bicarbonato, o que favorece as cianobactérias. Assim, os operadores da ETA controlam o pH da água tratada para impedir ou minimizar a formação desses organismos.

5.2.2 Teste de demanda

Com o valor de COT (3,81) da água tratada realizou-se o teste de demanda de cloro, segundo as seguintes relações de Cl₂:COT: 1,2:1; 1,8:1; 2,5:1 e os resultados encontram-se na Tabela 5.5. O teste de demanda foi realizado para um período de incubação de 24h e mantido em

temperatura constante de 20°C (utilizou-se para isso uma incubadora de DBO), como definido previamente (item 5.1.3). Ainda, as amostras foram tamponadas em pH 7,0 com o uso de um tampão de fosfato, preparado antes da montagem dos experimentos.

Tabela 5.5 Valores do teste de demanda de cloro realizado com a amostra UFC-L

			Cloro Residual (mgCl ₂ /L)		
	Relação Cl ₂ :COT	Demanda Cloro (mg/L)		Duplicata*	Valor Adotado
UFC-L.1	1,2:1	4,58	0,04		0,04
UFC-L.2	1,8:1	6,87	0,68		0,68
UFC-L.3	2,5:1	9,54	1,16	1,16	1,16
UFC-L.4 Duplicata	2,5:1	9,54	1,67	1,59	1,63
UFC-L.5 Branco	1,8:1	6,87	3,15	2,95	3,05

*Duplicata de análise, ou seja, a amostra do mesmo frasco foi lida duas vezes no espectrofotômetro.

Como a relação que mais se aproximou de um residual de cloro de 1,0mg/L (após 24h e a 20°C) foi a de Cl₂:COT - 2,5:1, esta foi adotada para a realização dos experimentos seguintes.

O branco, por ser preparado com água ultrapura apresentou o maior valor de residual das amostras analisadas. Porém, foi observado um consumo de cloro nesta amostra, pois a água ultrapura utilizada não estava totalmente isenta de matéria orgânica. Na análise do COT, antes do teste de demanda, a água ultrapura apresentou um COT de aproximadamente 1,54 ao invés de zero, o que justifica os resultados encontrados.

5.2.3 Análise da variação de cloro livre e TAM com o tempo

Assim, uma demanda de 9,54 mg/L de cloro foi utilizada na realização das análises da variação de cloro livre e TAM com o tempo. Nesta etapa foram analisados os parâmetros de tempo de incubação e cloro residual e tempo de incubação e trialometanos e, para tal, foram utilizados 11 frascos âmbar, como descrito na metodologia (item 4.5.2).

Os valores encontrados para a análise do cloro residual estão no gráfico (Figura 5.1).

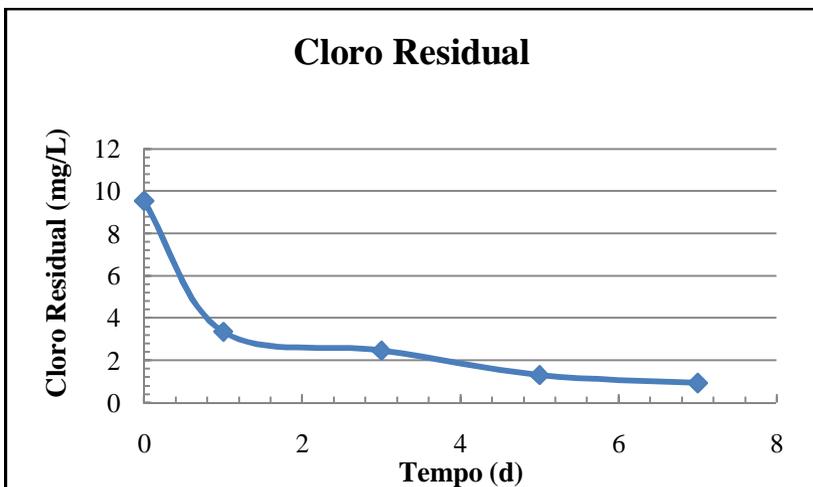


Figura 5.1 Gráfico de valores da análise da variação do cloro residual com o tempo de incubação para a amostra UFC-L

Os valores de cloro residual livre decaem com o tempo de incubação das amostras, conforme esperado. Isso ocorre pois o cloro é consumido pela matéria orgânica presente, mesmo após o tratamento da água.

Para os valores encontrados na variação do tempo de incubação com a formação de trialometanos, os resultados estão apresentados na Tabela 5.6 e na Figura 5.2.

Tabela 5.6 Valores da análise da variação dos trialometanos com o tempo de incubação para a amostra UFC-L

Amostra	Tempo (d)	TTAMtempo	TTAMtempo (µg/L)	PFTAM (µg/L)
UFC-L	0	TTAM0	13	0
UFC-L.a	1	TTAM1	97	84
UFC-L.b	3	TTAM3	144	131
UFC-L.c	5	TTAM5	161	148
UFC-L.d	7	TTAM7	192	179
Branco	5	-	-2	-
Branco	7	-	9	-

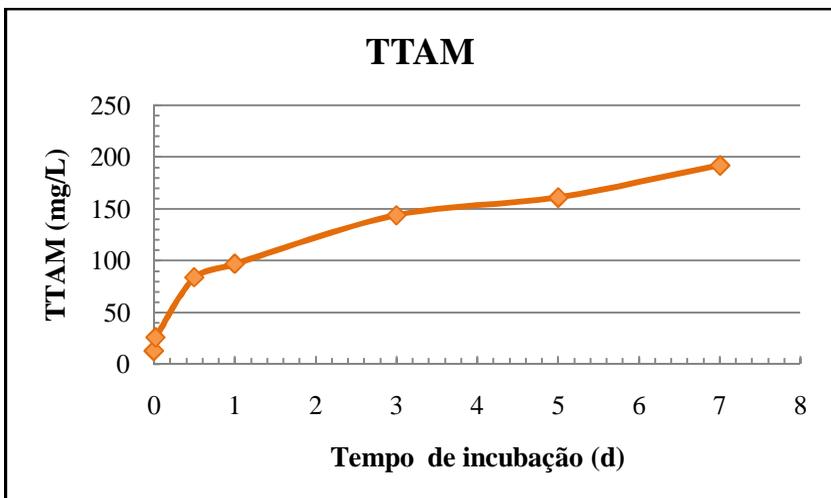


Figura 5.2 Gráfico de valores da análise da variação dos trialometanos com o tempo de incubação para a amostra UFCL-2

O valor de 13 mg/L é referente aos TAM encontrados na água coletada após a filtração, sem a presença de cloro. Isso confirma a hipótese de que a água da Lagoa do Peri apresenta TAM de origem natural, como outros estudos já apontaram (MONDARDO et al., 2006). E, mostra ainda, que o tratamento realizado pela ETA não elimina totalmente estes compostos. Tal valor, de 13 ppb é definido como o PFTAM0, ou seja, o total de formação de trialometanos no tempo zero. E os valores lidos para as amostras nos tempos correspondentes a 1,3,5 e 7 dias correspondem respectivamente a TTAM1, TTAM3, TTAM5 e TTAM7. Sendo assim, os valores reais de formação de trialometanos encontrados será a diferença entre o TTAM0 com o TTAM do tempo desejado, que está representado como PFTAM na Tabela 5.7.

Nos resultados encontrados na análise dos trialometanos, ocorreu também o esperado. Os valores de TAM aumentaram a medida que o cloro reage com a matéria orgânica presente. Assim, observou-se que em apenas 1 dia de tempo de incubação, o valor de trialometanos quase atinge o máximo permitido pela legislação (100µg/l). E, no sétimo dia, este valor dobrou de quantidade.

5.2.4 Análise da variação de TAM com o pH

Após o experimento anterior, realizou-se outro experimento para analisar a influência do pH na formação de TAM. Os frascos foram preparados com 3 variações de pH: 6,0; 7,0 e 8,0 e analisados após tempo de incubação de 24h, sob temperatura constante de 20°C, a mesma já utilizada anteriormente. Os valores estão apresentados na Tabela 5.7

Tabela 5.7 Valores da análise da variação dos trihalometanos com o pH para a amostra UFC-L

Amostra	pH	TAM (µg/L)
UFC-L.e	6,0	84
UFC-L.f	7,0	91
UFC-L.g	8,0	119
Branco	6,0	6

Os resultados indicaram que o valor de TAM aumenta a medida que aumenta-se o pH, apresentando a influência deste parâmetro, como já descrito anteriormente. O branco, que foi preparado com água ultrapura, apresentou 6 ppb de TTAM, o que indica novamente que a água utilizada não se encontrava isenta de matéria orgânica.

5.3 Análise das variáveis adotadas para o teste proposto

Através dos resultados obtidos na análise da variação do cloro e TAM com o tempo, foi possível avaliar se as constantes de cloração definidas pelo levantamento podem ser de fato utilizadas no teste proposto por este estudo.

Quanto ao tempo de incubação, é possível observar que, neste caso, não seria adequado prever a formação dos TAM com apenas 24 horas de tempo de incubação na elaboração do teste UFC, pois estes valores não representariam a realidade ao subestimar a quantidade de TAM no sistema de distribuição. Porém, no tempo de 3 dias, já foi atingido um valor equivalente a 75% do valor máximo observado, fazendo com que tais resultados sejam mais representativos quanto à formação dos TAM na rede.

Os outros valores definidos, para pH, cloro residual e temperatura, acredita-se serem ideais para o teste proposto. Porém, um levanta-

mento mais aprofundado deve ser feito, bem como mais análises para comprovar tais constantes adotadas.

6. CONCLUSÕES

A Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde (MS) limita o valor dos trihalometanos em, no máximo, 0,1 mg/L nas águas tratadas para consumo humano. Devido à isso, consegue-se perceber a influência destes compostos halogenados na saúde dos seres humanos que, segundo alguns estudos já provaram, são considerados cancerígenos. No Brasil não existem ainda muitas pesquisas que abordam essa questão, porém, o cenário vem mudando significativamente nos últimos anos, com o surgimento de novas técnicas para a remoção e a prevenção da formação de TAM. Essas técnicas ainda são pouco aplicadas nas Estações de Tratamento de Água, estando presentes, na grande maioria dos casos, apenas na teoria, em estudos sobre o tema. As ETAs devem realizar, trimestralmente, análises de TAM para verificar se atendem ou não à Portaria do MS, porém, em poucos casos é feita alguma análise para avaliar a formação de tais compostos.

Neste estudo, observou-se a complexidade que existe na formação dos TAM, devido à influência de diversos fatores, como o pH, a temperatura, a quantidade de brometo e de matéria orgânica natural (MON) presentes, a quantidade de cloro aplicada, o tempo que o cloro leva para reagir com a água.

Como primeiro passo para realização do teste proposto, era necessário saber quais condições médias de cloração são utilizadas no Brasil, através de um levantamento a respeito destes dados. Assim, os resultados mostraram as dificuldades em se encontrar tais valores, relatando também, que não existem informações disponíveis a respeito do que as Companhias de Água fazem para avaliar a formação dos TAM. Os estudos encontrados também variam muito a metodologia para análise da formação de TAM, sendo que alguns usam o método PFTAM e outros utilizam outra metodologia, sendo difícil comparar os resultados destes estudos.

A partir do levantamento, determinou-se que as constantes a serem usadas no teste seriam: pH 7,0; temperatura de 20°C (que seria atingida com o auxílio de uma incubadora de análises de DBO); um tempo de incubação de 24h que, após este tempo, resultaria num residual de cloro de aproximadamente 1,0 mg/L.

Na avaliação da influência do tempo de incubação com as variáveis de cloro residual e TAM, o teste com a amostra de água da ETA da Lagoa do Peri mostrou que o cloro residual decaiu ao longo do tempo

pois é consumido, devido à matéria orgânica presente e, ao mesmo tempo em que isso ocorre, a concentração de TAM se eleva. Em 3 dias, o equivalente a 75% do total dos trihalometanos já foi formado. Isso demonstra que o tempo de incubação de 24 horas proposto para o teste deve ser reavaliado. Já o cloro residual no início do experimento, era de 9,54 mg/L e, após 7 dias, resultou apenas 0,93 mg/L do cloro livre inicial.

Os kits da HACH (determinação do cloro livre e dos TAM) utilizados foram de boa aceitação para a realização do teste e, por serem de fácil utilização e apresentarem resultados confiáveis, são os mais indicados para utilização das ETAs na realização do teste de formação dos TAM.

Com isso, o estudo mostrou a possibilidade de se aplicar o teste proposto em ETAs com a finalidade de prever a formação de TAM da água tratada, otimizando o tratamento da água e melhorando a saúde da população atendida por estes sistemas. A aplicabilidade e a viabilidade do teste proposto devem ser melhor estudadas, porém, a exemplo de Summers et al. (1996), acredita-se potencialmente na sua aplicação nas ETAs do Brasil, como forma de prever a formação de TAM, contribuindo para a melhoria do tratamento das águas para consumo humano e, conseqüentemente, a saúde de toda a população que dependem desses sistemas.

7. RECOMENDAÇÕES

- a) Aprofundamento no levantamento a respeito dos parâmetros de cloração utilizados em ETAs do Brasil;
- b) Realização de mais testes com amostras de águas de outras ETAs, de modo a confirmar as constantes adotadas;
- c) Elaboração de um banco de dados, com informações disponíveis referentes aos valores de cloração utilizados nas ETAs do Brasil

8. BIBLIOGRAFIA

AKIN, E.W.; HOFFT, J.C.; LIPPY, E.C. **Waterborne Outbreak Control: Which Disinfectant?** Environmental Health Perspectives. 1982;46

APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21. ed. Washington: 2005

BLACK, B.D.; HARRINGTON, G. W.; SINGER, P. C. **Reducing Cancer Risks by improving organic carbon removal**. Journal AWWA, 88 (6): 40 – 52, 1996

BORGES, J.T. **A utilização da técnica MIMS na determinação de trihalometanos em águas de abastecimento e a influência do íon brometo, da amônia e de algas na formação desses compostos**. Campinas: 2002. (Tese de Doutorado), Faculdade de Engenharia Civil, Unicamp, 2002

BRAGA, F.M.G; ARAÚJO, J.C.; SALES, M.V.; NASCIMENTO, R.F.; PÁDUA, V.L. **Diagnóstico de ocorrência de trihalometanos na rede de abastecimento de água de Fortaleza – CE**, Brasil, 2000

BRASIL. Ministério da Saúde – **Portaria n.º 518, de 25 março 2004**. Disponível em: http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_518.pdf Acesso em: 21 março 2010

BRASIL. **Resolução nº 357 de 17 de Março de 2005**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf> Acesso em: 20 abril 2010

CANCHO, V.; VENTURA, B. **Optimization of methods for the determination of DBPs**. Global NEST Journal, Vol 7, No 1, pp 72-94, 2005

CAPES. **Portal de Periódicos**. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br/portugues/index.jsp> Acesso em: 25 janeiro 2010

CARASEK, E ; BUDZIAK, D. **Determination of trihalomethanes in drinking water of three different water sources of Florianopolis, Brazil using Purgue & Trap and Gas Chromatography.** Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 18, p. 741-747, 2007

CASAN – **Companhia Catarinense de Águas e Saneamento.** Disponível em: http://www.casan.com.br/docs/relatorios_agua/gde_florianopolis/Folder%20Resumo%20Anual%20Costa%20LesteSul.pdf. Acesso em: 20 março 2010

CEDAE. **Companhia Estadual de Águas e Esgoto.** Rio de Janeiro. Disponível em: <http://www.cedae.com.br/> Acesso em: 17 maio 2010.

CESCO, D.D. **Avaliação em escala real da formação de THMs em águas de abastecimento.** Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira: [s.n.], 2007 82 p

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Variáveis de qualidade das águas. Potencial de formação de trihalometanos.** Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp>. Acesso em: 06 maio 2010

CRANE, M.A.; STANTON, J.E.; HAWKINS, C.E. **Contribution of marine algae to trihalomethane production in chlorinated estuarine water.** Estuarine and Coastal Marine Science, v.11, p 239-249. 1980

CLARK, R.M. **Evaluating costs and benefits of alternative disinfectants.** Journal of American Water Works Association. 1981;73

CRITTENDEN, J.C.; TRUSSELL, R.R.; HAND, D.W.; HOWE, K.J.; TCHOBANOGLIOUS, G. **Water Treatment - Principles and Design.** 2. Ed. USA: John Wiley & Sons, 2005

DEGRÉMONT. **Water Treatment Handbook.** New York: John Wiley & Sons. 1979

DE SALVO, M.T. **Redução de precursores de trihalometanos por coagulação otimizada**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil. Campinas, SP: [s.n], 2002

GAFFNEY, J.S. (Ed); MARLEY, N.A. (Ed); CLARK, S.B. (Ed). **Humic and fulvic acids: isolation, structure and environmental role**. Washington DC: American Chemical Society, 1996, 338 p

GARCIA, I. **Removal of natural organic matter by enhanced coagulation in Nicaragua**. Tese (Licenciatura em Engenharia Química e Tecnologia) – Curso de Engenharia Química e Tecnologia, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2005

GIRALDEZ-RUIZ, N.; BONILLA, I.; FERNANDEZ-PIÑAS, F. 1999. **Role of external calcium in homeostasis of intracellular pH in the cyanobacterium *Anabaena sp.* strain PCC7120 exposed to low pH**. *New Phytologist*, 141: 225-230

GOPAL, K.; TRIPATHY, S.S.; BERSILLON, J.L.; DUBEY, S.P. **Chlorination byproducts, their toxicodynamics and removal from drinking water**. *Journal of Hazardous Materials* ,, v. 140, n. 1-2, p. 1–6, 9 fev., 2007

GRAY, N. F. **Calidade del água potable**. Zaragoza: Acribia; 1994

GRIBBLE, G.W. **The diversity of naturally produced organohalogen**s. *Chemosphere*, v. 52, n. 2, p. 289-297, jul. 2003

HACH. DR/2010. **Spectrophotometer Procedures**. Manual da Hach, 1999

HOEHN, R.C.; BARNES, D.B.; THOMPSON, B.C.; RANDALL, C.W.; GRIZZARD, T.J.; SHAFFER, P.T.B. **Algae as sources of trihalomethane precursors**. *J. American Water Works Association*, v. 72, n. 6, p. 344–349, jun. 1980

ISAAC, R. I. **Controle de Trihalometanos em Sistemas de Abastecimento: Remoção por Adsorção em Colunas de Carvão Ativado Granular em Estação de Tratamento de Água**. Dissertação de Mestrado, Engenharia Hidráulica, USP, 1993

JACK, J.; SELLERS, T.; BUKAVECKAS, P.A. **Algal production and trihalomethane formation potential: an experimental assessment and inter river comparison.** Can. J. Fish. Aquat. Sci., v. 59, p 1482-1491, 2002.

KYM, J.; CHUNG, Y.; SHIN, D.; KIM, M.; LEE, Y.; LIM, Y.; LEE, D. **Chlorination by-products in surface water treatment process.** Desalination, v.15, p. 1-9, 2002

KONEMAN, E.W. **Diagnóstico microbiológico.** 5. Ed. Rio de Janeiro: Medsi; 2001

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água.** Campinas/SP. Editora Átomo, 2005. 444p.

MARMO, C.R.; SANTOS, B.V.A. P; BRESAOLA, R. **Comparação entre os métodos cromatográfico e espectrofotométrico na detecção de trihalometanos em águas de abastecimento.** Artigo do XXI CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL. 2006. Uruguay – Punta Del Leste

MARMO, C.R. **Formação e remoção de trihalometanos em águas de abastecimento tratadas, na pré-oxidação, com cloro.** 2005. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil. Campinas, SP

MEYER, S. T. **O uso do cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública.** Caderno Saúde Pública, v. 10, n. 1, p. 99-110, jan/mar. 1994

MOHAMED, A. E. D.; RIZKA, K. A. **THMs formation during chlorination of raw Nile river water.** Water research, 29 (10): 375 – 378., 1995

MONDARDO, R. I.; SENS, M. L.; de MELO, L. C. **Pré-tratamento com cloro e ozônio para remoção de cianobactérias.** Artigo ABES Vol.11 - Nº 4 - out/dez 2006, 337-342

NAS. National Academy of Sciences. **Drinking Water and health.** Washington (DC). 1987;7

NGUYEN, M.L.; WESTERHOFF, P.; BAKER, L.; HU, Q.; ESPARZA-SOTO, M.; SOMMERFELD, M. **Characteristics and reactivity of algae-produced dissolved organic carbon**. Journal of Environmental Engineering, p.1574-1582, Nov. 2005.

NOLL, R.; Oliveira, I.L.; Pescador, J. XI-019 **Avaliação de dois métodos concorrentes usados na determinação do cloro em água tratada**. Artigo do XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2000. Disponível em: <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/saneab/xi-019.pdf>. Acesso em: 12/04/2010

OPAS (Organización Panamericana de la Salud), 1987. **Guías para La Calidad del Agua Potable**. Volumes I, II e III. Genebra: Opas.

OPS/OMS. **Desinfecção del agua**. Washington, D.C. 1999. 20 p. Disponível em: <http://bases.bireme.br/cgi-bin/wxislind.exe/iah/online/?IsisScript=iah/iah.xis&src=google&base=REPIDISCA&lang=p&nextAction=lnk&exprSearch=43545&indexSearch=ID>. Acesso em: 13 maio 2010

PARDO, S.D.A. **Avaliação do potencial da formação de trihalometanos em sistemas de abastecimento de água**. 1996. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Campinas

PASCHOALATO, C.F.P; Trimailoovas, M.R., Di Bernardo, L. **Formação de subprodutos orgânicos halogenados nas operações de pré-oxidação com cloro, ozônio e peroxônio e pós-cloração em água contendo substância húmica**. Eng. Sanit. Ambient. vol.13. no.3. Rio de Janeiro. Julho/Setembro 2008.

PERRY, R. **Materiais Orgânicos Importantes no Ciclo da Água – Escoamento de Resíduos Industriais**. I Seminário Anglo-Brasileiro de Controle Ambiental, 1983. São Paulo: British Council. (Mimeo.)

REBHUN, M.; LURIE, M. **Control of organic matter by coagulation and floc separation**. Water Science & Technology, v. 27, n. 11, p. 1-20, 1993

RODRÍGUEZ, M.J.; RODRÍGUEZ, G.; SÉRODES, J.; SADIQ, R. **Subproductos De La Desinfección Del Agua Potable: Formación, Aspectos Sanitarios Y Reglamentación.** Interciencia, v. 32, n. 11, p. 749-756, nov. 2007

ROOK, J.J. **Formation of haloforms during chlorination of natural waters.** Journal of Society for Water, Treatment and Examination. 1974;23

ROSALÉM, S.F. **Estudo de Identificação e Quantificação de THMs em águas de abastecimento.** 2007. UFES. 97p. Dissertação de Mestrado

SANEPAR(a). **Companhia Saneamento do Paraná.** Disponível em: <http://www.sanepar.com.br/>. Acesso em: 10 maio 2010

SANEPAR(b). **Companhia Saneamento do Paraná. Análises de Água.** Disponível em:

<http://www.sanepar.com.br/sanepar/calandrakbx/calandra.nsf/0/57FF94A->

[A0931DF258325703E004400C9?OpenDocument&pub=T&proj=InternetSanepar&gen=GDOC_AnalisesAgua](http://www.sanepar.com.br/sanepar/calandrakbx/calandra.nsf/0/57FF94A-A0931DF258325703E004400C9?OpenDocument&pub=T&proj=InternetSanepar&gen=GDOC_AnalisesAgua). Acesso em 13 março 2010

SANTOS, C.L., 1987. Trihalometanos Resumo Atual. Engenharia Sanitária, 26: 190-194. **O Controle de Trihalometanos (THM) nas Águas de Abastecimento Público.** Tese de Mestrado, São Paulo: Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo

SCIELO. **Scientific Electronic Library Online.** Disponível em: <http://www.scielo.org/php/index.php> Acesso em: 20 janeiro 2010

SCOPUS. **Database of peer-reviewed literature and quality web sources.** Disponível em: <http://info.scopus.com/> Acesso em: 3 fevereiro 2010

SUMMERS, R.S.; HOOPER, S.M.; SHUKAIRY, H.M.; SOLARIK, G.; OWEN, D. **Assessing DBP yield: Uniform Formation Conditions.** Journal AWWA, Vol. 88, Issue 6, June 1996, Page Range 80-93, 14 pages

STEVENS, A. A.; SLOCUM, C. J.; SEEGER, D. R. & ROBECK, G. G. **Chlorination of Organics in Drinking Water**. Journal AWWA, 8 (11): 615-620, 1976

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

SYMONS, J. M.; Stevens A.A.; Clark R.M.; Geldreich E.E.; Love O.T.; De Marco, J. **Treatment techniques for controlling trihalomethanes in drinking water**. Cincinnati: EPA; 1981. p.10-22. [EPA/600/2-81/156]

SYMONS, J.M. **National organics reconnaissance survey for halogenated organics**. Journal of American Water Works Association (AWWA). 1975:634

TOMINAGA, M.; Mídio, A. **Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada**. Revista de Saúde Pública, São Paulo, v. 33, n. 4, 1999

TREHY, M.L., Bieber, T.I. (1981). **Detection, identification and quantitative analysis of dihaloacetoniles in chlorinated natural waters and advances in the identification and analysis of organic pollutants in water**. Vol 2. Ann Arbor Science Publishers.

TROLI, A.C., Ide, C.N., Palhano, F.M.M.S., Matta, M.H.R. **Trihalometanos em água tratada, após cloração com hipoclorito de cálcio, cloro gasoso e dicloroisocianurato de sódio, utilizando cromatógrafo gasoso acoplado a espectômetro de massa, sistema purge and trap**. 13p. Artigo do II Simpósio de Recursos Hídricos do Centro Oeste Campo Grande - 2002

USEPA. U.S. Environmental Protection Agency. **Enhanced Coagulation and Enhanced Precipitative Softening Guidance Manual EPA-815-R-99-012. MDBP Technical Guidances**. Office of Water. p. 237, 1999. Disponível em: <http://www.epa.gov/safewater/mdbp/mdbptg.html>. Acesso em: 23 março 2010.

USEPA. U.S. Environmental Protection Agency. (1994) National **Primary drinking Water Regulations: Disinfectants and Disinfection By-products**; Proposed Rule, Fed. Reg. 59 (145) 38668.

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

VICENTI, A. M.; Fantuzzi, G.; Monici, L.; Cassinadri, M.; Predieri, G.; Aggazzotti, G. A. **Restrospective cohort study of trihalomethane exposue through drinking water and câncer moi-italy in northern Italy**. Science of The Total Environment. 2004; (1-3)

WESTERHOFF, P.; Chao, P.; Mash, H. 2004. **Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromine**. Water Research, v. 38, n. 6, p. 1502-1513, mar. 2004

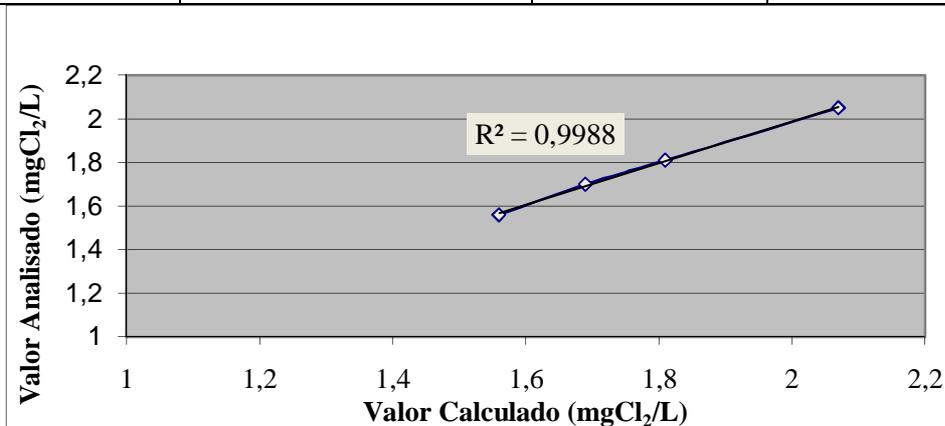
WEISS, W.J.; Bouwer, E.J.; Ball, W.P.; O'melia, C.R.; Arora, H.; Speth, T.E. **Reductions in disinfection by products precursors and pathogens during riverbank filtration at three midwestern United States drinking water utilities**. In: RAY, Chittaranjan; MELIN, Gina; LINSKY, Ronald B. (eds). Riverbank Filtration- Improving source-water quality. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2003a. p. 147-175

ANEXO A

Resultados das análises para determinação do MDL e dos testes de precisão

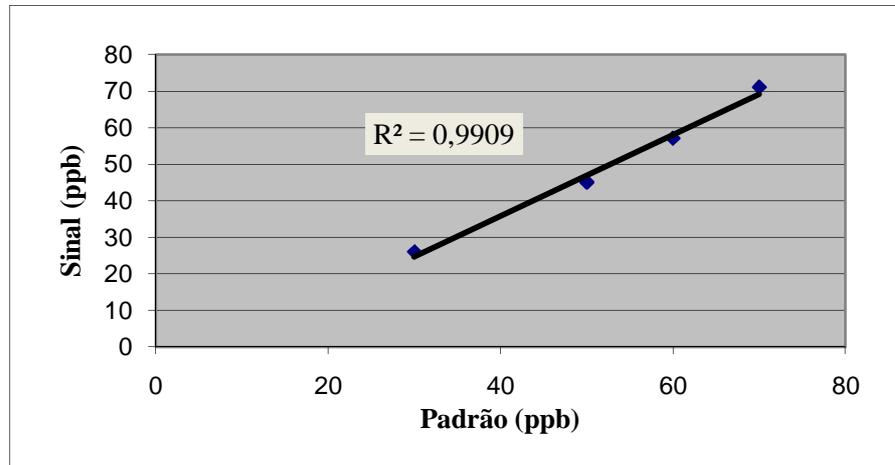
Determinação MDL para o Método 8021 (Chlorine, Free) - HACH	
Data: 08.02.2010	
Parâmetro	Cloro Livre (mg Cl₂/L)
1	0,05
2	0,05
3	0,05
4	0,04
5	0,05
6	0,04
7	0,04
media	0,046
S	0,005
cv	11%
MDL	0,016

Teste de Precisão (Accuracy Test) para o Método 8021 (Chlorine, Free) - HACH			
Data: 05.02.2010			
Amostra	Quantidade (mL) de cloro adicionada (concentração: 26,5mgCl₂/L)	Valor analisado (mgCl₂/L)	Valor Calculado (mgCl₂/L)
1	0,1	1,56	1,56
2	0,15	1,7	1,69
3	0,2	1,81	1,81
4	0,3	2,05	2,07



Determinação MDL para o Método 10132 (THM Plus®) - HACH				
Data: 06.11.2009				
AMOSTRA	Padrão (ppb)	Sinal (ppb)	Sinal (ABS)	Concentração (ppb)
1	30	25	0,012	30,23213964
2	30	26	0,012	31,1319057
3	30	30	0,014	34,73096995
4	30	27	0,013	32,03167177
5	30	34	0,016	38,33003419
6	30	28	0,014	32,93143783
7	30	33	0,016	37,43026813
	media	29	media	33,83120389
	S	3,464101615	S	3,116881065
	cv	11,94517798	cv	9,21303621
	MDL	10,88767138	MDL	9,796357186
				MDL: 9,8 ppb

Teste de Precisão (Accuracy Test) para o Método 10132 (THM Plus®) - HACH			
Data: 06.11.2009			
AMOSTRA	Padrão (ppb)	Sinal (ppb)	Sinal (ABS)
1	30	26	0,012
2	50	45	0,022
3	60	57	0,027
4	70	71	0,034



ANEXO B

Carta (via correio eletrônico) enviada aos Pesquisadores

Prezado(a) Senhor(a),

sou Beatriz, aluna da 10^a fase de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC. Para a conclusão do curso, é necessária a realização do TCC (Trabalho de Conclusão de Curso) que compreende uma pesquisa em qualquer tema da área sanitária-ambiental. Meu TCC será na área de Tratamento de Águas de Abastecimento, mais precisamente a questão da formação dos trihalometanos após a desinfecção por cloro, com a coordenação do Professor Maurício Luiz Sens. Baseado num artigo que mostra um método de formação de trihalometanos chamado, em inglês, UFC (*Uniform Formation Conditions*) que foi aplicado em diferentes águas nos EUA, minha idéia é adaptar este teste (UFC) para as condições médias de cloração no Brasil (ph, temperatura, cloro residual,...) para que o mesmo seja utilizado nas ETAs como maneira de prever a formação dos trihalometanos e verificar se o tratamento realizado e o tipo de água, bem como os parâmetros, garantem a eficiência quanto à Portaria 518 (que estabelece em 100µg/L a concentração de THMs).

Com isso, peço a colaboração do Senhor para me auxiliar na determinação dos parâmetros que influenciam a formação dos THMs (pH, temperatura, cloro residual, tempo de incubação) de acordo com seu conhecimento a respeito do assunto. Minha intenção é padronizar esses parâmetros para assim, definir um método único para ser utilizado nas ETAs do Brasil.

Parâmetro	UFC (Summers et al., 1996)*	Sugerido para o Brasil	Comentários
pH	8,0 ± 0,2		
Temperatura (°C)	20,0 ± 1,0		
Tempo de incubação (h)	24 ± 1		
Cloro residual (mg/L)	1,0 ± 0,4 (como cloro livre depois de 24h)		
COT água tratada	baixo 1,3; moderado 2,2; alto 4,1	-	
Br-	baixo 35; moderado 89; alto 110	-	
Alcalinidade	baixo 12; moderado 60; moderado 110	-	

*UFC = Uniform Formation Conditions. FONTE: Summers, R. Scott; Hooper, Stuart M.; Shukairy, Hiba M. ; Solarik, Gabriele; Owen, Douglas. Journal AWWA, Vol. 88, Issue 6, June 1996, Page Range 80 - 93, 14 pages.

Agradeço muito pela colaboração.

Atenciosamente,
Beatriz Rohden Becker

APÊNDICE

Resposta do Prof. Rubens Bresaola Jr. à entrevista feita aos pesquisadores a respeito dos parâmetros de cloração no Brasil



Beatriz R. Becker <beatrizrbecker@gmail.com>

Pesquisa Trialometanos

Ruben Bresaola Junior <bresaola.fec@gmail.com>

29 de abril de 2010 16:42

Para: "Beatriz R. Becker" <beatrizrbecker@gmail.com>

Cc: rubesaolajr@gmail.com, Ruben Bresaola Junior <bresaola@fec.unicamp.br>

Cara Beatriz, boa tarde.

Peço desculpas em só lhe responder este mail agora, nesta data. Tenho estado ocupado com uma série de problemas, havia marcado seu mail com estrela para resposta mais cuidadosa e no final, voce me perdoe, somente agora na procura de outro, achei o seu.

Vou tentar colocar minhas experiências pessoais. A questão deste assunto é tão importante que venho estudando o há mais de dez anos. Já desenvolvi uma série de cinco mestrados e publicamos uns dez a doze trabalhos. E olhando o seu questionário (espero que voce me de licença para dizer que, quanto mais estudei, mais fatores intervinientes encontrei e seus questionamentos ficaram dificilimos de serem respondidos de um modo geral) acredito que o mais honesto é dizer lhe que falar em termos de média nunca será uma verdade não é mesmo? A matemática nos diz que a % de ocorrência de um evento, poderá dar uma probabilidade que ele ocorra, mas nunca afirmativamente. Sempre haverá um diferença (desvio padrão, variância, etc, etc.) para fugir da verdade. Em relação aos THMs, parafraseando Sócrates, quanto mais estudo mais verifico que nada sei. Se voce quize 'posso lhe passar material de teses e publicações para que voce, lendo, pudesse sentir as dificuldades - que eu teria - em afirmar premissas que estariam contidas em seu questionário. Nesta área ainda estou programando o desenvolvimento de mais pesquisas, para talvez responder com mais possibilidades de acerto sobre suas perguntas. Acredito que para um TCC, voce possa mudar a ênfase do seu conteúdo e apresente resumos de trabalhos que enfoquem estas considerações. Voce vai verificar o quanto de contraditório existe em pesquisas: a qualidade da água, a influência da cor verdadeira, os diferentes métodos para determinação de THM (colorimétricos e cromatográficos), conseqüentes diferenças de resultados, o tipo de oxidante utilizado, o tempo de reação, temperatura, sub-produtos formados juntamente com os THMs, etc, etc.

Estou à sua disposição para envio de trabalhos que pude desenvolver com meus colaboradores para contribuir para seu trabalho, mas não me sentiria confortável em mandar e assumir valores que tenho certeza ser muito variáveis e não temos pesquisas suficientes para falarmos em valores médios.

Um abraço,

Prof. Bresaola

P.S: desculpes os erros da linguagem e digitação porque não tenho muito tempo, no momento.

Em 6 de abril de 2010 16:04, Beatriz R. Becker <beatrizrbecker@gmail.com> escreveu:

[Texto das mensagens anteriores oculto]

--

Prof. Dr. Ruben Bresaola Junior
Departamento de Saneamento e Ambiente/
Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo -FEC
UNICAMP
fone +55 19 3521 2360
Barão Geraldo, Campinas, SP