



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Ilha Solteira

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

“Avaliação em escala real da formação de THMs em águas de abastecimento”

DÉCIO DIAS CESCO

Orientador: Dr. Tsunao Matsumoto

Co-orientador: Dr. Edson Pereira Tangerino

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia - UNESP – Campus de Ilha Solteira, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Área de Conhecimento: Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais.

Ilha Solteira – SP
julho/2007

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

C421a	Cesco, Décio Dias Avaliação em escala real da formação de THMs em águas de abastecimento / Décio Dias Cesco. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2007 82 p. : il. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais, 2007 Orientador: Tsunao Matsumoto Bibliografia: p. 75-79 1. Trihalometano. 2. Subprodutos da cloração. 3. Cloração.
-------	--



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Avaliação em Escala Real da Formação de Trihalometanos em Águas de Abastecimento

AUTOR: DÉCIO DIAS CESCO
ORIENTADOR: Prof. Dr. TSUNAO MATSUMOTO
DATA DA REALIZAÇÃO: 16 DE AGOSTO DE 2007.

Aprovada com parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em ENGENHARIA CIVIL pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. TSUNAO MATSUMOTO - Presidente
Departamento de Engenharia Civil / Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira

Prof. Dr. MILTON DALL'AGLIO SOBRINHO
Departamento de Engenharia Civil / Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira

Prof. Dr. MARCELO LIBÂNIO
Departamento de Engenharia Hidráulica e Recursos Hídricos / Universidade Federal de Minas Gerais

Agradecimentos

Agradeço a Deus a oportunidade de voltar aos estudos e desenvolver este trabalho.

À minha esposa Márcia e meus filhos Gabriela e Gustavo pelo apoio, compreensão e paciência na minha ausência.

Aos meus familiares em especial aos meus pais Armando e Josefina que sempre me incentivaram.

Ao meu orientador Prof. Tsunao pela amizade e orientação.

À UNESP pela oportunidade em especial ao Departamento de Engenharia Civil e, os professores que me transmitiram seus conhecimentos.

À Direção da SABESP pelo apoio e incentivo em especial ao engenheiro Antero.

Aos colegas da SABESP Gilmar, Nicanor e Robinson com quem dividimos as aulas e experiências na realização deste trabalho.

Aos colegas dos Laboratórios de Controle Sanitário e Orgânica da SABESP Amélia, Regina, Sônia e em especial ao engenheiro Augusto pelo apoio nas análises.

Aos colegas e colaboradores da SABESP de Presidente Epitácio pela compreensão nas minhas ausências.

Sumário

Lista de Abreviaturas	4
Lista de Figuras	5
Lista de Tabelas	7
Resumo	8
Abstract	9
1. Introdução	10
2. Objetivos	12
3. Revisão Bibliográfica	13
3.1 Formação de THMs em água tratada	15
3.2 Aspectos toxicológicos	16
3.3 Fatores de influência na formação de subprodutos	20
3.3.1 Tempo de contato	21
3.3.2 Temperatura	22
3.3.3 pH	22
3.3.4 Características e concentração da MON	23
3.3.5 Dosagem de cloro e residual de cloro livre	23
3.3.6 Concentração de Brometos	24
3.4 Desinfecção e Oxidação	25
3.4.1 Efeitos da Pré-oxidação	27
3.5 Características da MON	28
3.5.1 Parâmetros para análises da MON	33
3.6 Controle da Formação de THM	37
3.6.1 Controle do manancial e na captação de água	37
3.6.2 Remoção de MON (precursores de THMs)	37
3.6.3 Uso de oxidantes e desinfetantes alternativos	40
3.6.4 Remoção de SPDs formados	42
4. Materiais e Métodos	44
4.1 Generalidades	44
4.2 Característica da Água Bruta	44
4.3 Descrição da ETA	44

4.4 Produtos Químicos	49
4.5 Análises Laboratoriais	50
4.6 Etapas de amostragem	54
5. Resultados	56
5.1 THM	56
5.2 MON	59
5.3 Correlação entre a MON e a formação de THM	60
5.4 Principais compostos de THMs formados	68
6. Conclusões e Recomendações	73
7. Referências	75
Anexo 01 – Planta da rede de água de Presidente Epitácio com os pontos de coletas	80
Anexo 02 – Croqui do sistema de abastecimento de água da SABESP de Presidente Epitácio	81
Anexo 03 – Tabela A1 - Características da água bruta e água final	82

Lista de Abreviaturas

AHAs – ácidos haloacéticos

AUVE – absorvância da radiação ultravioleta específica (UV254/COD)

CG/ECD – cromatógrafo gasoso com detector de captura de elétrons

CG/MS – cromatógrafo gasoso com detector de espectrômetro de massa

CH – cloral hidrato

COD – carbono orgânico dissolvido

CON – compostos orgânicos

COT – carbono orgânico total

EESC/USP – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo

EPA – Agência de proteção ambiental

ETA – estação de tratamento de água

ETAs – estações de tratamento de água

Gf – gradiente de velocidade médio

HANs – haloacetronitrilas

IARC – Instituto Americano de Pesquisas sobre o Câncer

MON – matéria orgânica natural

OMS – Organização Mundial da Saúde

PAC – hidróxido cloreto de alumínio

PFTHM – potencial de formação de trihalometano

PFTHMS – potencial de formação de trihalometanos

RUV – radiação ultravioleta

SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

SHA – substância húmica aquática

SPD – subproduto da desinfecção

SPDs – subprodutos da desinfecção

Tf – tempo de floculação

THM – trihalometano

THMs – trihalometanos

UNAERP – Universidade de Ribeirão Preto

USEPA – Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos

UV254 – absorvância à radiação ultravioleta no comprimento de onda de 254 nm

Vs – velocidade de sedimentação

Lista de Figuras

Figura 1 - Influência da temperatura e do tempo de contato na formação de clorofórmio.	21
Figura 2 – Influência do pH na reação halofórmica para tempo de contato de 4h a temperatura	22
Figura 3 – Efeito da dosagem de cloro na formação de trihalometanos totais	24
Figura 4 – Correlação entre UV254 e PFTHM	35
Figura 5 – Tamanho de partículas suspensas, colóides, organismos, moléculas de átomos presentes na água	38
Figura 6 – Cidade de Presidente Epitácio e o lago do rio Paraná	45
Figura 7 – Captação e ETA no rio Paraná	46
Figura 8 – Unidades da ETA de Presidente Epitácio – SP	46
Figura 9 - Cromatógrafo gasoso com detector de espectrômetro de massa	50
Figura 10 – Equipamentos da ETA utilizados na pesquisa	51
Figura 11 – Equipamentos da ETA utilizados na pesquisa	52
Figura 12 – Espectrofotômetro para análise de UV254	53
Figura 13 – Relação entre a MON (cm^{-1}) no efluente e a formação de THMs ($\mu\text{g/L}$) no efluente da ETA sem a pré	61
Figura 14 - Relação entre a MON (cm^{-1}) no efluente e a formação de THMs ($\mu\text{g/L}$) na rede sem a pré	62
Figura 15 – Relação entre a MON (cm^{-1}) na água bruta e a formação de THMs ($\mu\text{g/L}$) no efluente da ETA com a pré	63
Figura 16 - Relação entre a MON (cm^{-1}) na água bruta e a formação de THMs ($\mu\text{g/L}$) na rede com a pré-cloração	64
Figura 17 – Relação entre a formação de THMs ($\mu\text{g/L}$) no efluente da ETA e na ponta de rede com pré-cloração	65
Figura 18 - Relação entre a formação de THMs ($\mu\text{g/L}$) no efluente da ETA e na ponta de rede com pós-cloração	66
Figura 19 – Principais compostos na ETA, com pré-cloração e cloreto férrico	68
Figura 20 – Principais compostos na ETA, com pré-cloração e PAC	69
Figura 21 – Principais compostos na ETA, sem pré-cloração e PAC	69
Figura 22 – Principais compostos na rede, com pré-cloração, cloreto férrico e ponto de coleta aleatório na rede de distribuição	70

Figura 23 – Principais compostos na rede, com pré-cloração, PAC e ponto de coleta aleatório na rede de distribuição	70
Figura 24 – Principais compostos na rede, com pré-cloração, PAC e ponto de coleta mais distante da ETA	71
Figura 25 – Principais compostos na rede, sem pré-cloração, PAC e ponto de coleta mais distante da ETA	72

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Principais subprodutos decorrentes da cloração de água.	14
Tabela 2 – Fórmulas químicas e denominações dos trihalometanos	16
Tabela 3 – Classificação das substâncias húmicas.	30
Tabela 4 – Composição percentual média dos ácidos húmicos e fúlvicos.	30
Tabela 5 – Frações e grupos funcionais relacionados à MON	31
Tabela 6 – Principais precursores de SPDs.	32
Tabela 7 – Pontos de amostragem e tempo das etapas da ETA	35
Tabela 8 – Dados das análises de CON e THM para o período de estiagem	36
Tabela 9 – Dados das análises de CON e THM para o período chuvoso	36
Tabela 10 – Características da água de estudo	40
Tabela 11 – Comparação de custos para turbidez remanescente ≤ 5 uT	40
Tabela 12 – Características da água bruta do rio Paraná	44
Tabela 13 – Dimensões das unidades da ETA	49
Tabela 14 – Valores de cor aparente, pH e turbidez da água bruta e, THMs formados no efluente da ETA e na rede com o coagulante cloreto férrico e aplicação da pré-cloração	56
Tabela 15 – Valores de cor aparente, pH e turbidez da água bruta e, THMs formados no efluente da ETA e na rede com o coagulante PAC e aplicação da pré-cloração	56
Tabela 16 – Valores de cor aparente, pH e turbidez da água bruta e, THMs formados no efluente da ETA e na rede no ponto mais distante da ETA com o coagulante PAC e aplicação da pré-cloração	58
Tabela 17 – Valores de cor aparente, pH, turbidez da água bruta e da MON em UV254 com a porcentagem retida na ETA com aplicação da pré-cloração	59
Tabela 18 – Valores de cor aparente, pH, turbidez da água bruta e da MON em UV254 com a porcentagem retida na ETA com aplicação da pós-cloração	59
Tabela 19 – Valores de MON em UV254, cloro residual, temperatura e THM no efluente da ETA e na rede com aplicação da pós-cloração	60
Tabela 20 – Valores de MON em UV254, cloro residual, temperatura e THM no efluente da ETA e na rede com aplicação da pré-cloração	62

Resumo

A cloração das águas na presença de precursores da formação de SPDs, oriundos da MON forma entre estes os THMs, cujos principais compostos são o clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano e bromofórmio, potencialmente cancerígenos ao ser humano.

No ano de 1974, os THMs foram detectados na água potável nos Estados Unidos e estudos da época apresentaram as primeiras indicações da existência de correlação entre água de abastecimento, THMs e câncer e, estudos posteriores, levaram à fixação de valores limites dos mesmos.

No Brasil o valor máximo para os THMs está fixado em 100 µg/L na água para consumo humano, de acordo com a Portaria nº. 518/04 (BRASIL, 2004), mas estes valores limites são variáveis em outros países.

O presente estudo buscou identificar a formação de THMs, gerados a partir da reação do cloro com a MON, avaliando a formação com e sem a pré-oxidação com cloro na ETA da SABESP de Presidente Epitácio – SP, em escala real, onde as concentrações da MON foram reduzidas pelas etapas do processo de tratamento (coagulação, floculação, decantação e filtração), com a mudança do coagulante de cloreto férrico para PAC e, avaliou-se a formação de THM na rede de distribuição.

A quantificação de THM foi realizada pelas técnicas de cromatografia gasosa e da MON através da leitura da absorvância à radiação ultravioleta visível no comprimento de onda a 254 nm em espectrofotômetro UV254, parâmetro indireto com filtração da amostra.

As análises da MON mostraram que o sistema de tratamento de água não removeu todos compostos orgânicos naturais, que na presença do cloro residual disponível na rede, mostrou tendência de aumentar a formação de THM durante o seu percurso.

Palavras-Chave: trihalometano, formação de subprodutos, pré-oxidação, cloração.

Abstract

The chlorination of the water, when the presence of disinfections by-products are formed, resulting from Natural Organic Matter (NOM), forms among them the trihalomethanes (THMs), which is mainly composed by chloroform (CHCl_3), bromodichloromethane (CHBrCl_2), dibromochloromethane (CHBr_2Cl) and bromoform (CHBr_3), that are potentially cancerous to humans.

In 1974, the THMs were detected in the drinking water in the USA and studies, at the time, showed the first indications of the drinking water correlation, THMs and cancer disease and, further studies brought to fixation of limits for them.

In Brazil, the maximum value for the THMs is fixed in $100\mu\text{g/l}$ in the drinking water, according to government act n° 518/04 (BRASIL, 2004), however those limits varied from country to country.

The present research identified the formation of THMs, generated from the reaction of the chlorine with NOM, evaluating the formation with or without the pre-oxidation with chlorine in the SABESP Water Treatment Plant at the Presidente Epitacio city (São Paulo State), in full scale, where the concentrations of the NOM were reduced by the different phases of the treatment process (coagulation, flocculation, decantation and filtration), with the change of the coagulant from iron chloride to Poli Aluminum Chloride (PAC) and, the formation of THM was found at the distribution net.

The quantification of THM was made by the gas chromatography technique and NOM are reading in the 254 nm absorbance radiation wave length in an UV spectrophotometer, indirect sample with filtration.

The analysis of the NOM showed that the water treatment system did not remove all the natural organic compounds, that in the presence of residual chlorine available in the net, showed increasing tendency to form THM.

Key Words: trihalomethane, by-products formation, pre-oxidation, chlorination.

1. Introdução

O acesso do homem às águas com qualidade e quantidade para suprir suas necessidades têm exigido tratamentos cada vez mais criteriosos em decorrência da presença de contaminantes, principalmente provenientes dos efluentes industriais, compostos químicos de usos agrícolas e efluentes domésticos não tratados lançados em corpos d'água ou no solo. Técnicas recentes implicam na aplicação de substâncias químicas no tratamento de água que minimizam a formação de compostos nocivos ao ser humano.

O projeto de Estações de Tratamento de Água (ETAs) convencionais para águas de abastecimento tem considerado como principais objetivos a otimização dos processos de remoção da turbidez e cor aparente, bem como a produção de uma água segura do ponto de vista microbiológico e químico.

Dentre os agentes químicos utilizados na desinfecção, em geral, empregam-se oxidantes tais como: cloro gasoso, hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio, cloraminas (cloração mais amônia), ácido peracético, dióxido de cloro, ozônio, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio, peroxônio, radiação ultravioleta e, combinação destes.

O cloro é o agente mais usado, pois em qualquer dos seus diversos compostos, destrói ou inativa parcela significativa dos organismos causadores de enfermidades, sendo que esta ação se dá à temperatura ambiente e em tempo relativamente curto (MEYER, 1994).

Os mananciais superficiais utilizados para abastecimento público em geral possuem grande quantidade de matéria orgânica natural (MON) que pode reagir com o cloro livre levando à formação de diversos subprodutos, entre eles os trihalometanos (THMs).

No ano de 1974, os THMs foram detectados na água potável nos Estados Unidos e estudos da época apresentaram as primeiras indicações da existência de correlação entre água de abastecimento, THMs e câncer e, estudos posteriores, levaram à fixação de valores limites dos mesmos em vários países (SYMONS et al., 1981). A Organização Mundial da Saúde (OMS) a partir de 1984 recomenda valores guias para controle destes subprodutos da desinfecção (SPDs) (WORLD HEARTH ORGANIZATION, 2004).

Desde a sua constatação, tornou-se claro que os THMs são apenas alguns dos SPDs e, sua presença tem sido usada como um indicador da existência destas substâncias. Portanto, o controle dos THMs na água de abastecimento poderá auxiliar a reduzir os níveis de outros compostos originários da cloração (MILLER, 1993 *apud* BORGES, 2003).

Os principais fatores que influenciam a formação de trihalometano (THM) são: tempo de contato, temperatura, pH, característica e concentração da MON, dosagem de cloro aplicado, residual de cloro livre e concentração de brometos (SINGER, 1994).

Basicamente o controle da concentração de THMs na água tratada, é possível por 03 caminhos sem se perder de vista a preservação da eficiência do processo de desinfecção:

- o uso de desinfetantes alternativos que não contenham cloro livre;
- a remoção da MON antes da aplicação de cloro no processo;
- a remoção de THM e outros subprodutos da desinfecção após a sua formação.

A primeira medida visa ao uso de desinfetante que minimizem a formação ou a não formação de subprodutos indesejados. Porém, tais desinfetantes apresentam uma série de vantagens e desvantagens que devem ser ponderadas na substituição do cloro como desinfetante principal numa Estação de Tratamento de Água (ETA), devido ao maior uso e grande confiabilidade, além de custo acessível.

A segunda medida consiste na remoção de precursores de THMs antes da aplicação do cloro no processo de tratamento. Vários procedimentos e processos têm sido analisados para remoção de precursores, destacando-se a coagulação, floculação, decantação, filtração, aeração, oxidação, adsorção com carvão ativado, redução de pH e filtração em membranas.

A terceira medida consiste em remover os THMs e possivelmente outros subprodutos formados. Aparentemente apresenta vantagens sobre as demais, pois poderá aumentar a qualidade da água removendo os subprodutos indesejados, podendo apresentar custos maiores e algumas técnicas requerem cuidados especiais de operação. Estas estão no item 3.6.4.

A alternativa que se buscou neste estudo foi otimizar a operação da ETA avaliando a remoção da MON com a mudança do coagulante cloreto férrico pelo hidróxido cloreto de alumínio (PAC), bem como a formação de THMs com a mudança do ponto de aplicação do cloro.

2. Objetivos

O objetivo principal da pesquisa foi avaliar a formação de THMs em escala real e para tal:

- Avaliaram-se e compararam-se os valores de THM formados na ETA e na rede com a mudança do coagulante cloreto férrico para o PAC;
- Quantificaram-se a MON por meio da leitura da absorbância no comprimento de onda a 254nm em espectrofotômetro ultravioleta visível (UV254) e avaliaram-se a sua remoção no processo de tratamento com uso do coagulante PAC;
- Avaliaram-se e compararam-se os valores obtidos de MON e da formação de THM na ETA (com pré-cloração e pós-cloração) e na rede, determinando a correlação dos valores obtidos;
- Quantificaram-se os principais compostos dos THMs formados a partir da pré-cloração e pós-cloração.

3. Revisão Bibliográfica

A maior necessidade de ingestão de água pelo homem do que de todos os outros alimentos reunidos torna importante a qualidade deste produto e sua principal excreção. Um adulto ingere diariamente mais de dois litros de água o que representa cerca de 3% do seu peso corpóreo. O corpo humano de um adulto é constituído em média de 80% de água, sendo maior esta proporção quando mais jovem.

A água pode ser o caminho para parasitas, macro ou microscópicos, atingirem o homem e nele se desenvolverem, quando outros fatores coadjuvantes são favoráveis à sua sobrevivência, desenvolvimento ou multiplicação. A presença de parasitas pode ser agravada em decorrência de lançamentos de efluentes industriais, compostos químicos de uso agrícolas e efluentes domésticos lançados na água ou no solo que, posteriormente, atingem as águas (superficiais ou subterrâneas). Os contaminantes de origem química ou não necessitarão da aplicação de produtos químicos para sua remoção.

As transformações físicas e químicas ocorrem com esses compostos no ambiente natural e, a combinação com outros compostos químicos poderá provocar a toxicidade a seres humanos e organismos vivos. O uso de água potável cada vez mais precisa ser conferido para controle da exposição a todos estes fatores de risco. O tratamento de água para remover contaminantes e evitar que ocorram novas contaminações depende, por vezes, de técnicas mais modernas.

As técnicas modernas de tratamento da água nem sempre implicam na aplicação de substâncias químicas para garantir que os compostos que podem afetar a saúde tenham suas quantidades minimizadas.

O projeto de ETAs convencionais para o tratamento de águas de abastecimento tem considerado como principais objetivos a otimização dos processos de remoção de material particulado e cor aparente, bem como a produção de uma água segura do ponto de vista microbiológico e químico.

A desinfecção é a etapa responsável pela segurança do ponto de vista microbiológico onde o cloro é o agente mais usado na maioria das ETAs no Brasil. A adoção da desinfecção com o

uso de derivados clorados, aliada aos demais processos de tratamento de água foi o grande responsável pelo declínio das doenças transmissíveis pela água.

Estudos realizados em 1974 nos EUA detectaram os THMs pela primeira vez. Os THMs não aparecem em níveis significativos na água bruta, são formados pela reação dos compostos orgânicos com o derivado clorado. (SYMONS et al., 1981).

Outras substâncias halogenadas vêm sendo identificadas nas águas potáveis previamente cloradas e, segundo Singer (1993) *apud* Tominaga e Midio (1999) as principais estão agrupadas na Tabela 1:

Tabela 1 – Principais subprodutos decorrentes da cloração de água.

Trihalometanos	Ácidos haloacéticos
Clorofórmio	Ácido monocloroacético
Bromodiclorometano	Ácido dicloroacético
Dibromoclorometano	Ácido tricloroacético
Bromofórmio	Ácido monobromoacético
	Ácido dibromoacético
	Ácido bromocloroacético
Haleto de cianogênio	
Cloreto de cianogênio	Haloacetoneitrilas
Brometo de cianogênio	Dicloroacetoneitrilas
	Tricloroacetoneitrila
Halopictinas	Dibromoacetoneitrila
Cloropictina	Tribromoacetoneitrila
Bromopictina	Bromocloroacetoneitrila
Hidratos de cloral	Haloacetonas, haloaldeídos
	Halofenóis
MX [3-cloro-4-(diclorometil)-5-hidroxi-2(5H)-furanona]	

Fonte: Adaptado de Singer (1993) *apud* Tominaga e Midio (1999).

Os THMs vêm sendo utilizados como indicadores da presença deste grupo mais extenso de subprodutos da desinfecção formados na cloração da água e muitos destes ainda não foram caracterizados com respeito a suas toxicidades (MILLER, 1993 *apud* BORGES, 2003). Um estudo extenso sobre a ocorrência de SPD em 35 estações de tratamento de água revelou que os THMs se encontravam numa proporção de 50% de todos os subprodutos, os ácidos haloacéticos em 25% e aldeídos em 7% (KRASNER, 1989).

Paschoalato (2005), usando águas de poço artesiano da Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP) de Ribeirão Preto – SP, com adição de substâncias húmicas e corrigindo a cor para 200 uC, calculou através de ensaios de bancada em *jar-test* com pré-cloração, filtração em papel, pós-cloração e temperatura a 25°C o potencial de formação dos subprodutos em 24 horas. Os resultados apontaram a formação de ácidos haloacéticos (AHAs) 59% do total, os THMs 29%, cloral hidrato (CH) 6% e haloacetoneitrilas (HANs) com 6%.

Nas mesmas condições acrescentando a coagulação com sulfato de alumínio, os valores de formação de subprodutos foram menores, mas a proporção ficou de 74% para AHAs, 19% para THMs, 4% para CH, 2% para HANs e 1% para halocetonas que anteriormente não foi detectado.

Como recomendação em seu trabalho a autora sugere que o Ministério da Saúde estabeleça uma regulamentação incluindo os AHAs e CH nos padrões de qualidade de água de abastecimento para consumo humano.

No presente trabalho foi considerado apenas estudo dos THMs, uma vez que estes constam dos padrões de qualidade de água na Portaria 518/04 para consumo humano.

3.1 Formação de THMs em água tratada

Os THMs possuem a fórmula geral CHX_3 , onde X pode ser cloro, bromo, possivelmente iodo, ou suas combinações a partir dos mesmos, como mostra a Tabela 2.

Os THMs aparecem, principalmente na água potável, como produtos resultantes da reação entre substâncias químicas que se utilizam no tratamento oxidativo (cloro livre) e matérias orgânicas (ácidos húmicos e fúlvicos) naturalmente presentes na água. A formação de THM está relacionada ao uso do cloro.

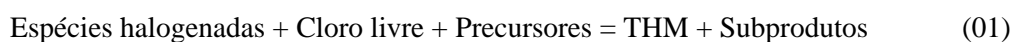
Os ácidos húmicos e fúlvicos também são denominados de precursores dos THMs e resultantes da decomposição da vegetação. A maioria destes ácidos contém radicais cetona, que podem produzir halofórmios após a reação com o cloro.

Tabela 2 – Fórmulas químicas e denominações dos trihalometanos

Fórmula química	Denominações
1. CHCl_3	Triclorometano ou clorofórmio
2. CHBrCl_2	Bromodiclorometano
3. CHBr_2Cl	Dibromoclorometano
4. CHBr_3	Tribromometano ou Bromofórmio
5. CHCl_2I	Dicloroiodometano
6. CHClBrI	Bromocloroiodometano
7. CHClI_2	Clorodiodometano
8. CHBr_2I	Dibromoiodometano
9. CHBrI_2	Bromodiodometano
10. CHI_3	Triiodometano ou Iodofórmio

Fonte: Adaptado de Symons et al. (1981).

Assim, os THMs resultam de uma reação que pode ser demonstrada pela Equação 01:



Segundo Symons et al. (1981), normalmente os THMs encontrados na água de abastecimento cloradas são as espécies cloradas e bromadas (Tabela 2). Os compostos predominantes são 1 e 2, seguidos com menor frequência pelos compostos 3 e 4. Os compostos 5 e 6 foram detectados mas são raros, assim como os demais. Portanto, quando se faz referência aos THMs, na realidade estão sendo mencionados apenas os quatro primeiros compostos.

O controle sobre a formação destes quatro compostos encontrados na água clorada poderá auxiliar na redução das concentrações dos outros subprodutos da cloração.

3.2 Aspectos toxicológicos

As primeiras indicações de correlação entre água de abastecimento, THMs e câncer foram apresentadas em pesquisas realizadas em Nova Orleans em 1974, onde a taxa de mortalidade por câncer era uma das mais altas dos EUA. (BELLAR et al., 1974). Estudos posteriores levaram à fixação de valores limites.

Os efeitos tóxicos decorrentes da exposição aos THMs através da água de abastecimento tratada por cloração em virtude da alta frequência, tempo prolongado e baixas concentrações ($\mu\text{g/L}$) tende a trazer efeitos sistêmicos (TOMINAGA; MÍDIO, 1999).

Os THMs foram encontrados em várias bebidas como *coca-cola* (44,8 $\mu\text{g/L}$), *pepsi-cola* (36,2 $\mu\text{g/L}$), *Dr. Peper* (27,7 $\mu\text{g/L}$), *tab* (25,2 $\mu\text{g/L}$), *sprite* (7,4 $\mu\text{g/L}$) e *7 up* (3,2 $\mu\text{g/L}$) por Abdel-Rahman (1982). Os níveis menores do *sprite* e *7 up* foram relacionados com a ausência do corante caramelo.

O potencial de carcinogenicidade das substâncias químicas é fixado nas categorias de acordo com os parâmetros do Instituto Americano de Pesquisas sobre o Câncer (IARC) (WORLD HEARTH ORGANIZATION, 1996):

- Grupo 1: O agente é carcinogênico para humanos;
- Grupo 2 A: O agente provavelmente é carcinogênico;
- Grupo 2 B: O agente possivelmente é carcinogênico;
- Grupo 3: O agente não é classificado como carcinogênico;
- Grupo 4: O agente provavelmente não é carcinogênico.

O IARC classificou o clorofórmio como 2B, onde há evidências de carcinogenicidade em experiências com animais, mas em seres humanos as evidências são limitadas. Em ratos há evidência de tumores no mecanismo de indução, mas na base de dados há algumas limitações.

Os danos observados universalmente em ratos se restringem à região central do fígado e, a severidade dos efeitos depende da espécie, do veículo e do método ao qual o clorofórmio é administrado. O clorofórmio é o composto formado em maior proporção e existe um questionamento se o mesmo apresenta genotoxicidade ou induz tumores por meio de um mecanismo não genotóxico.

O segundo composto que se forma em maior proporção é o bromodiclorometano. O IARC classificou este composto como 2B. Em vários estudos sobre carcinogenicidade, o bromodiclorometano causou um aumento de tumores nos rins de ratos machos, fígado de ratas fêmeas, e fígado e intestino grosso de ratos de ambos os sexos.

O IARC classificou tanto o dibromoclorometano quanto o bromofórmio como grupo 3. Para o dibromoclorometano não há dados conclusivos sobre a indução de tumores hepáticos nas fêmeas e o bromofórmio provoca aumento pequeno em tumores relativamente raros no intestino, não sendo portanto classificados como carcinogênicos.

A correlação entre as evidências toxicológicas e epidemiológicas sobre os efeitos da exposição aos THMs na reprodução humana tem sido buscada em vários trabalhos. Gallagher et al. (1998) avaliaram problemas no sistema reprodutivo. Waller et al. (1998) avaliaram em abortos espontâneos. Graves et al. (2001) com anomalias congênitas, especificamente do sistema nervoso central, com abortos espontâneos e morte pré-natal. Os levantamentos não provaram a evidência com relação a deficiências de crescimento do feto e deformações do sistema urológico com a exposição aos subprodutos da desinfecção, porque seria preciso considerar a quantidade de água consumida por estas gestantes, assim como a concentração destes subprodutos na água.

Vários fatores são necessários para avaliar a exposição aos subprodutos da desinfecção: o tamanho da população exposta ao risco, o método de tratamento utilizado, o consumo de água e a concentração destes produtos na água servida à população (CALDERON, 2000 *apud* BORGES, 2003).

Com o objetivo de se obter a resposta em pequenos grupos de animais a um período de tempo curto, os experimentos utilizam altas dosagens, às vezes, muito maiores que aquelas encontradas na água tratada ou noutra fonte de exposição, assim como o veículo utilizado para a diluição do composto muitas vezes é um óleo, o que acentua a toxicidade do composto (FAWELL, 2000).

Neste sentido, são feitas extrapolações para se prever o risco à saúde humana, baseando-se nestes estudos toxicológicos. Estas extrapolações objetivam prever o que ocorre quando se administram baixas doses e avaliar as diferenças no comportamento fisiológico e bioquímico entre os seres humanos e o animal em estudo. Tais modelos utilizados devem ser revistos para a avaliação mais precisa dos riscos associados a esta classe de compostos (GLAZE et al. 1993).

Lee, S. et al. (2004) *apud* Marmo (2005), estudando a ocorrência de problemas de saúde pública em 19 localidades na região de Hong Kong calcularam as probabilidades de desenvolvimento de câncer em 1 caso para cada 10.000 pessoas, na ingestão de água com concentrações de THM da ordem de 66 µg/L. A contribuição para o desenvolvimento de câncer foi de 59% para o bromodiclorometano, 24% para o clorofórmio, 17% para o bromodiclorometano e nula para o bromofórmio. A água potável não era somente utilizada para ingestão, mas também para cozimento de alimentos, banho, limpeza e outros fins. Desta forma, haveria um alto potencial de contato com os contaminantes, principalmente pela ingestão, mas também pelo contato dérmico e inalação nos múltiplos usos da água. Os THMs são compostos voláteis, principalmente o clorofórmio, este presente em maior concentração nas amostras cloradas.

Tokmak et al. (2004) *apud* Marmo (2005) avaliaram a ocorrência de THMs e os riscos de desenvolvimento de câncer em 22 distritos na Turquia. A cidade de Ankara possui 3 estações de tratamento de água do tipo convencional dotadas de pré-oxidação, coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção. A concentração média de THMs obtida na água na seção da saída da estação de tratamento foi de 35 µg/L. Os resultados da avaliação do risco de câncer no consumo de água potável, para homens e mulheres, residentes em Ankara, ilustram que o maior fator de risco no desenvolvimento de câncer por THMs se dá por via oral, sendo superior a 1 caso a cada 1 milhão de pessoas em todas as cidades analisadas. Apesar dos níveis de THM serem inferiores ao estipulado pela ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA) de 80 µg/L, existem riscos aproximados de desenvolvimento, a cada ano, de 1 caso de câncer num universo de 5 milhões de pessoas que vivem em Ankara e mantém contato com a água distribuída pela concessionária local.

Tominaga e Mídio (1999), em revisão sobre os efeitos dos THMs à saúde humana, concluíram que o clorofórmio ocorre em maior proporções e sua absorção não se dá apenas pela ingestão mas pelo contato ao lavar roupas, tomar banho, entre outros devido sua alta volatilidade. Um banho de ducha por 8 minutos poderá ser absorvido por inalação até 6 vezes mais do que pela ingestão da mesma água num período de 24 horas. A água da piscina clorada é outra importante fonte de exposição.

Devido ao fato de os THMs ocorrerem juntos, tem sido uma prática comum considerar a soma destes compostos como um grupo e estabelecendo-se um valor limite para a soma dos quatro componentes principais.

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), em 1979, fixou o limite máximo de THM em 100 µg/L e posteriormente, o valor foi reduzido para 80 µg/L em 1998 (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2000). Outros países seguiram os Estados Unidos em relação à legislação, sendo adotados os limites de 350 µg/L no Canadá, 25 µg/L na Alemanha, 75 µg/L na Holanda e 10 µg/L na França (MEYER, 1994). No Canadá em 2005 o limite foi reduzido para 100 µg/L (LIBÂNIO, 2005).

No Brasil, o valor máximo permitido para os THMs foi fixado em 100 µg/L pela Portaria 36 em 1990, valor este mantido pelas Portarias do Ministério da Saúde 1469/2000 e 518/2004, o último, vigente até o momento.

Na primeira edição em 1984 a OMS recomendava o valor máximo de clorofórmio de 30 µg/L. Na terceira edição em 2004 recomendou que a soma das frações da concentração dos quatro principais THMs dividido pelo seu valor guia seja inferior a 1. Sendo fixados os valores guias em 0,2 mg/L para o clorofórmio, 0,1 mg/L para bromofórmio e dibromoclorometano e 0,06 mg/L para bromodibromoclorometano, considerado um adulto com 60 kg de peso e consumo de 2 litros de água por dia (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2004).

O processo de desinfecção tem importância primordial no sistema de abastecimento público e a possibilidade de formação de subprodutos químicos submete aos responsáveis pela operação de estações de tratamento de água que este fato não pode ser ignorado. Estudos que possam trazer maiores condições de controle para as ETAs precisam ser incentivados em especial para facilitar a detecção e superar dificuldades financeiras quase sempre necessárias para remover os subprodutos ou seus precursores.

3.3 Fatores de influência na formação de subprodutos

Vários fatores podem influenciar a reação de formação de subprodutos, destacando-se: tempo de contato, temperatura, pH do meio, característica e concentração de matéria orgânica

natural, dosagem de cloro aplicada, residual de cloro livre e concentração de brometos (SINGER, 1994).

3.3.1 Tempo de contato

A velocidade da reação de formação de THMs é lenta, podendo levar de uma hora a vários dias até atingir a produção máxima de subprodutos. O princípio de que quanto maior o tempo de contato maior será a probabilidade de formação de THMs é aceito (SYMONS et al., 1981; SANTOS, 1988).

A Figura 1 mostra o aumento na formação de clorofórmio com o aumento do tempo de contato segundo pesquisa de Stevens et al. (1976) no rio Ohio – EUA, onde a temperatura variou de 2°C a 28°C entre o inverno e o verão e as concentrações de clorofórmio medidas até a rede atingiram valores de 200 µg/L.

Como a estrutura dos precursores é complexa e pouco conhecida, o tempo de contato entre o oxidante e os precursores tem um aumento proporcional à formação de THMs. A necessidade do monitoramento da qualidade da água torna-se importante na saída da estação de tratamento como também nas pontas das redes de distribuição, onde o tempo de reação é maior.

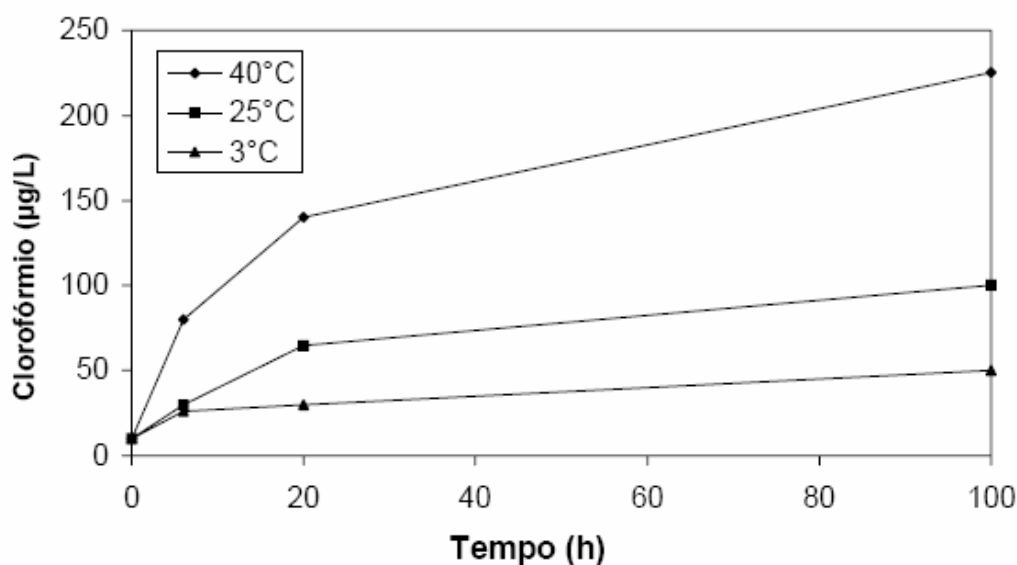


Figura 1 - Influência da temperatura e do tempo de contato na formação de clorofórmio.

Fonte: Adaptado de Stevens et al. (1976).

3.3.2 Temperatura

O aumento da temperatura influencia diretamente na reação do aumento da formação de THMs (SYMONS et al., 1981; SANTOS, 1988). A Figura 1 mostrou pesquisa realizada por Stevens et al. (1976), onde houve aumento de THMs a partir do aumento da temperatura entre o inverno e verão em Ohio – EUA.

Mohamed e Ali (1995) *apud* Marmo (2005) no estudo da formação de THMs para as águas do Rio Negro, no Egito, observaram que o aumento da temperatura da água nas reações químicas de oxidação com cloro indicaram aumento na formação de THMs. Acréscimos de 20°C para uma água com temperatura inicial de 10°C, fizeram com a que a concentração de THMs quadruplicasse num tempo de contato de 2 horas.

3.3.3 pH

Com o aumento do pH espera-se uma formação de THM, em função de a reação halofórmica ser catalizada por uma base. (SYMONS et al., 1981). Segundo Rook e Evans (1979) em experimento realizado com ácidos fúlvicos em presença de cloro, com tempo de contato de 4h e a 10°C, os resultados obtidos mostraram um aumento na concentração de clorofórmio em função do pH conforme Figura 2.

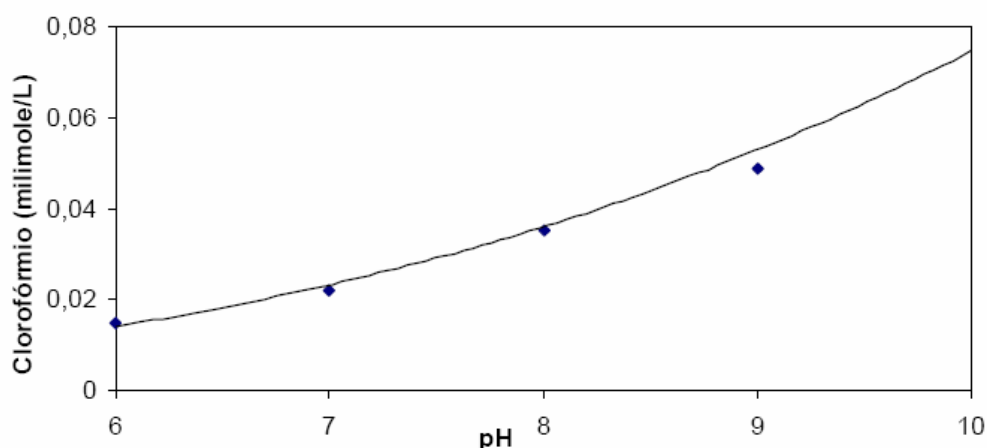


Figura 2 – Influência do pH na reação halofórmica para tempo de contato de 4h a temperatura de 10° C. Fonte: Adaptado de Rook e Evans (1979).

3.3.4 Características e concentração da MON

Os precursores de formação de THMs nos corpos d'água utilizados como mananciais para o abastecimento podem variar sazonalmente e dependem do tipo de manancial (rios, lagos, reservatórios ou represas), tipo de solo, vegetação predominante, mata ciliar, ocupação urbana, industrial e agrícola (PARDO, 1996). Os ácidos húmicos e fúlvicos são as MONs encontradas em concentrações mais representativas, porém, outras formas de precursores podem eventualmente também estar presente nas águas superficiais.

Segundo Trussell e Umpheres (1978), a estrutura das moléculas das substâncias húmicas pode ser representada de forma simplificada como uma grande massa amorfa de poliheteros condensados com alguns grupos funcionais estendendo-se a partir de sua superfície que reagem com o cloro para formar os THMs. O mecanismo para a reação de formação de THMs consiste em etapas alternadas de hidrólise e halogenação, sendo a etapa de ionização determinante para a cinética da reação. Segundo os referidos pesquisadores, esta condição parece prevalecer também para a halogenação do húmus aquático natural.

Segundo Muttamara et al. (1995) *apud* Paschoalato (2005), o cloro pode formar THMs quando em contato com substâncias húmicas, que incluem ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e ácidos himatomelânicos, com materiais de algas, principalmente a clorofila, sua biomassa, produtos extracelulares e com uma variedade de substâncias aromáticas que ocorrem naturalmente em águas.

Na pesquisa de Westerhoff et al. (2004) *apud* Marmo (2005) a formação de THMs em reações de cloração com ácidos húmicos foi maior que os ácidos fúlvicos na presença e na ausência do íon brometo. Quanto maior a concentração de ácidos húmicos maior será a formação de THMs (SYMONS et al., 1981).

3.3.5 Dosagem de cloro e residual de cloro livre

Segundo Trussell e Umphres (1978), conforme Figura 3 teoricamente a formação de THMs pode ocorrer em três regiões. A primeira região é a fase em que ocorre a demanda imediata de cloro aplicado devido à oxidação de compostos inorgânicos como, por exemplo, sulfeto, ferro

e amônia, Esta reação vai consumir rapidamente uma determinada quantidade de cloro e os THMs formados são apenas traços. Na segunda região, depois de satisfeita a demanda imediata, o cloro adicional começa a reagir com a MON numa reação que tende à linearidade entre a dosagem e a concentração de THMs formado. Na terceira região, depois de satisfeitas as duas primeiras demandas, se houver um residual de cloro livre, ocorrerá pequena formação adicional de THMs.

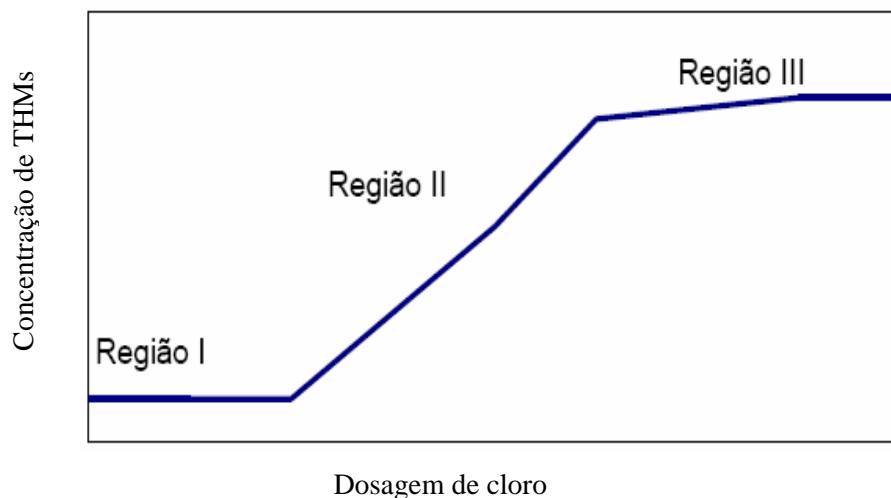


Figura 3 – Efeito da dosagem de cloro na formação de trihalometanos totais

Fonte: Adaptado de Trussell e Umphres (1978).

Mohamed e Ali (1995) *apud* Marmo (2005), em estudo de formação de THM constataram que a formação de THM aumentou conforme incremento na dosagem de cloro, entretanto sua formação não foi proporcional à aplicação do cloro, pois a partir de uma dosagem de cloro, não houve concentração de precursor para que a reação continuasse aumentando linearmente.

3.3.6 Concentração de brometos

A relação entre a concentração do íon brometo (Br^-) e o cloro afeta a formação dos THMs, 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 bromodiclorometano (16%) e do dibromoclorometano (3%). O bromofórmio não tem sido detectado (SANTOS, 1988; MACEDO, 2001).

3.4 Desinfecção e oxidação

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 nucleicos e co-enzimas.

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.

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.

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 10 mg/L a temperatura de 10°C;
- facilidade de determinação pelo método iodo métrico disponível à época.

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. 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.

Quando o cloro é adicionado a uma água quimicamente pura ocorre a seguinte reação (Equação 02):



Na temperatura ambiente, o tempo de reação é de décimos de segundo. 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 (Equação 03):



A ação desinfetante e oxidante do cloro é controlada pelo ácido hipocloroso, um ácido fraco. Em solução aquosa e valores de pH inferiores a 6, a dissociação do ácido hipocloroso é fraca, sendo predominante a forma não dissociada (HOCl).

Em soluções de pH menor que 2, a forma predominante é o Cl_2 ; para valores de pH próximo a 5, a predominância é do HOCl , tendo o Cl_2 desaparecido. A forma ClO^- predomina em pH 10 (BAZZOLI, 1993 *apud* MEYER, 1994).

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. 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 monocloramina (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.

A Portaria nº 518/04 (BRASIL, 2004) indica 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.

3.4.1 Efeitos da pré-oxidação

O forte poder oxidante do cloro torna-se útil para outras finalidades, como remoção de sabor e odor, remoção de sulfeto de hidrogênio, ferro e manganês, remoção de cor, controle de moluscos e microrganismos. Problemas operacionais associados ao crescimento das bactérias e algas nas unidades de uma ETA podem ser minimizados com o uso da pré-cloração.

Segundo Richter e Azevedo Neto (2002), as sensações de sabor e odor estão geralmente associadas e provenientes da mesma fonte, quase sempre um composto orgânico volátil. Alguns sais minerais, entre eles compostos de ferro e manganês, sulfatos e cloreto de sódio,

causam somente sabor. O sabor que se apresenta na água, com exceção do produzido pelos sais citados, é praticamente indistinguível dos odores correspondentes, e podem ser causados por:

- gases em dissolução como o sulfeto de hidrogênio;
- matéria orgânica proveniente de algas tanto vivas como em decomposição;
- matéria orgânica vegetal em decomposição;
- resíduos industriais;
- o cloro, como residual ou em combinação (tricloroamina, cloro fenóis).

Quando se utiliza o cloro em uma ETA para controle de sabor e odor, a aplicação é feita antes dos demais produtos químicos, também denominada pré-cloração. A remoção de ferro e manganês pode ser feita oxidando o composto solúvel ferroso ou manganoso na forma insolúvel férrica e mangânica pelo cloro livre ou combinado podendo ser removido por sedimentação e/ou filtração.

As vantagens da pré-cloração estão em converter a maioria das substâncias aromáticas em forma que possam ser removidas nos processos seguintes como decantação e filtração, além de inibir o crescimento de algas e outros organismos. Recentes estudos indicam a pré-cloração como uma possibilidade na degradação de hormônios estrógenos dotados de anéis fenólicos em suas moléculas (LEE, B. et al., 2004).

As desvantagens referem-se à maior formação de subprodutos na presença de precursores na água bruta e a possibilidade do aparecimento de organoclorados tanto no material algal bruto como no intracelular, conforme estudo de Borges (2003) avaliando o efeito da pré-cloração de algas na formação de THMs.

3.5 Características da MON

A MON consiste de substâncias húmicas, aminoácidos, açúcares, ácidos alifáticos, ácidos aromáticos e um grande número de outras moléculas orgânicas, sendo encontrada em fontes de águas subterrâneas e superficiais. A remoção da MON presente nas águas pelas ETAs é necessária pois além das reações entre ela e os desinfetantes químicos, a presença de metais pesados e compostos orgânicos sintéticos, podem permanecer durante o tratamento gerando

uma demanda adicional de desinfetante, levando as ETAs a usarem altas dosagens desse produto para manter um residual adequado nos sistemas de distribuição.

As características da MON variam consideravelmente e têm implicações importantes para o tratamento de água de abastecimento. A constituição da MON, na maioria das pesquisas está relacionada às substâncias húmicas, que compreendem cerca de 50% do carbono orgânico dissolvido (COD) das águas superficiais, podendo atingir 80% em águas fortemente coloridas. Essas substâncias são formadas da biodegradação de tecidos vegetais e animais em ambientes aquáticos e podem ser fracionadas em ácidos húmicos e ácidos fúlvicos.

Segundo Rocha e Rosa (2003), há relatos de pesquisadores com cerca de 200 anos sobre as características e propriedades das substâncias húmicas presentes no solo. Entretanto, apenas nos últimos 30 anos aumentou o interesse pelo estudo das substâncias húmicas aquáticas (SHA), principalmente em razão da conscientização sobre a importância da qualidade química da água para consumo humano. Nesse contexto, o entendimento do mecanismo pelo qual as SHA interferem no processo de tratamento de água foi associado ao transporte, a instabilidade e a complexação de espécies metálico-pesticidas no sistema aquático e são relevantes do ponto de vista ambiental.

As SHA podem ser de origem alóctone (levadas por lixiviação e/ou erosão dos solos e transportadas aos lagos, rios e oceanos pelas águas das chuvas, pequenos cursos de água e águas subterrâneas) ou autóctone (derivadas dos constituintes celulares e da degradação de organismos aquáticos nativos). Embora haja alguma similaridade entre substâncias húmicas presentes no solo e na água, o ambiente de formação e os compostos de origem são diferentes (CHENG, 1977 *apud* ROCHA; ROSA, 2003). A natureza da água (rios, lagos ou mar) e a estação do ano também são fatores determinantes nos processos de formação e de humificação das SHA.

A classificação das substâncias húmicas de acordo com sua solubilidade em diferentes condições é mostrada na Tabela 3, segundo Oden (1919) *apud* De Salvo (2002).

Tabela 3 – Classificação das substâncias húmicas.

Fração	Características
Ácido Húmico	Fração solúvel em NaOH e insolúvel em álcool e ácidos minerais
Ácido Fúlvico	Fração solúvel em NaOH e ácidos minerais e insolúvel em álcool
Ácido Himatomelânico	Fração solúvel em NaOH a álcool e insolúvel em ácidos minerais
Humina	Resíduo da separação dos compostos anteriores, insolúvel em NaOH e água

Fonte: Adaptado de Oden (1919) *apud* De Salvo (2002).

A porcentagem dos principais elementos químicos constituintes dos ácidos húmicos e fúlvicos está apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 – Composição percentual média dos ácidos húmicos e fúlvicos.

Elemento	USEPA (1999)		SPARKS (1995)	
	Ácidos Húmicos (%)	Ácidos Fúlvicos (%)	Ácidos Húmicos (%)	Ácidos Fúlvicos (%)
Carbono (C)	50-60	40-50	54-59	41-51
Hidrogênio (H)	3-6	4-6	3-6	4-7
Oxigênio (O)	30-50	30-50	33-38	40-50
Nitrogênio (N)	1-4	1-4	1-4	1-3
Enxofre (S)	0-2	0-2	0-2	0-4

Fonte: Adaptado de De Salvo (2002).

Estudos de Stevenson (1998) *apud* De Salvo (2002) corroboraram com estes resultados tendo encontrado para os ácidos fúlvicos teores de carbono e oxigênio nas faixas de 45% e 48%, para os ácidos húmicos valores intermediários e, as huminas valores na faixa de 62% de carbono e 30% de oxigênio.

As substâncias húmicas contribuem para a cor das águas, com aumento da intensidade da cor quando há maior presença de ácidos húmicos e humina. As huminas possuem cor preta, os ácidos húmicos cor entre marron escuro e preto esverdeado, e os ácidos fúlvicos cor entre amarelo claro e escuro. O peso molecular é menor para os ácidos fúlvicos podendo chegar à ordem de 100.000 daltons nas huminas.

Enquanto as substâncias húmicas presentes no solo são ácidos polieletrólíticos determinados por isolamento com solução 0,1 molar de hidróxido de sódio (NaOH), as SHA são isoladas por adsorção em resina iônica de base fraca XAD. Os ácidos polieletrólíticos não são voláteis

e têm peso molecular variando de 500 a 5.000 daltons. As SHA se originam por lixiviação de plantas e de solos carreados para rios e córregos e, em lagos e mares, a produção de algas contribui muito fortemente para o seu aparecimento (THURMAN, 1985).

Edzwald (1993) determinou as frações hidrofóbicas e hidrofílicas de acordo com os grupos funcionais presentes, como podem ser visto na Tabela 5. Os ácidos orgânicos retidos pela resina XAD denominam-se hidrofóbicos e os que não são retidos pela resina, em pH igual a 2, hidrofílicos.

Tabela 5 – Frações e grupos funcionais relacionados à MON

FRAÇÃO	GRUPOS FUNCIONAIS
HIDROFÓBICA	
ÁCIDO FORTE	Ácidos húmicos e fúlvicos, ácidos aromáticos e ácidos carboxílicos com alto peso molecular.
ÁCIDO FRACO	Fenóis, tanino e ácidos carboxílicos com peso molecular intermediário.
BASE	Proteínas, aminas aromáticas e aminas alquílicas com alto peso molecular.
NEUTRA	Hidrocarbonetos, aldeídos, cetonas, álcoois, éteres e furanos de alto peso molecular.
HIDROFÍLICA	
ÁCIDO	Ácidos hidroxílicos e ácidos carboxílicos com baixo peso molecular
BASE	Aminoácidos, piridinas e aminas de baixo peso molecular.
NEUTRA	Polissacarídeos, álcoois, aldeídos e cetonas com baixo peso molecular.

Fonte: Adaptado de EDZWALD (1993).

Os estudos de Edzwald (1993) demonstraram que os coagulantes metálicos são mais efetivos na remoção da fração hidrofóbica com alto peso molecular. Os ácidos hidrofóbicos fortes são precursores de SPDs e apresentam múltiplas características, devido à sua natureza heterogênea e complexa.

Os ácidos húmicos têm peso molecular superior a 2.000 daltons e estão, na maioria das vezes, presentes na forma de dispersão coloidal. Algumas frações de ácidos húmicos podem estar associadas com argila mineral e óxidos de ferro e de alumínio. A combinação de moléculas de grande peso molecular e argila é a razão pela qual ocorre a precipitação dos ácidos húmicos. Os ácidos fúlvicos são mais solúveis em água porque têm baixo peso molecular, da ordem de 800 a 2.000 daltons, e contêm mais grupos funcionais carboxílicos e hidroxílicos na estrutura da molécula.

Na Tabela 6, estão resumidas as principais fontes de compostos orgânicos presentes em mananciais, que atuam na formação dos SPDs.

Tabela 6 – Principais precursores de SPDs.

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

Fonte: ISAAC (1993).

As substâncias húmicas têm carga negativa geralmente nos valores de pH encontrados em águas naturais e dimensão de 3,5 a 10,0 nm. Essa carga negativa é resultante da presença de grupos funcionais do tipo fenol e carboxílico que se dissociam com o aumento do pH, o que aumenta a estabilização das cargas das macromoléculas causadoras de cor e interferem nas reações com coagulantes metálicos (EDZWALD, 1993).

Os ácidos húmicos em concentrações muito altas, podem causar cor desagradável às águas, ser substrato para o crescimento biológico e formarem SPDs. Nas concentrações encontradas nas águas naturais e na forma de precursores não são nocivos à saúde.

As substâncias húmicas são caracterizadas por parâmetros baseados na sua capacidade de absorverem luz ultravioleta, pela sua contribuição na determinação da concentração do COD ou pelo seu potencial de formação de THMs (PFTHMs).

Di Bernardo e Dantas (2005) efetuaram levantamento de trabalhos entre a relação de alguns indicadores do crescimento algal em lagos e precursores de SPDs como concentração de

fósforo, clorofila-a, transparência e taxa de redução de oxigênio no hipólímnio. Estudo em 38 lagos nos Estados Unidos o carbono orgânico total (COT) aumentou com a maior concentração média de fósforo. No Lago de Occoquan nos Estados Unidos a maior concentração média de clorofila-a trouxe aumento de COT e a concentração de THMs aumentou com a idade das culturas e maior concentração de clorofila-a.

Na literatura há indícios de que a formação de SPDs depende da quantidade, dos gêneros e das espécies de algas presentes na água, razão pela qual se torna difícil prever se há formação significativa de SPDs quando um lago se encontra eutrofizado. Somente com a realização de estudos é possível avaliar se os gêneros de algas existentes na água do lago são precursores de SPDs.

3.5.1 Parâmetros para análises da MON

Como as características físicas e químicas da MON variam largamente, nenhuma técnica analítica está disponível para caracterizar diretamente a MON. Por isso, são usados parâmetros substitutos para descrever suas características gerais. Os parâmetros substitutos são usados para monitorar a MON e os precursores dos SPDs nas águas naturais e para determinar o desempenho do tratamento na remoção dos mesmos.

Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), os parâmetros indiretos que podem fornecer informações importantes sobre a MON, mesmo embora tendo suas limitações são:

- COT ou COD;
- absorvância da radiação ultravioleta específica (AUVE), absorvância medida no comprimento de onda de 254 nm (UV254) dividida pela concentração de COD, sendo UV254 em m^{-1} e COD em mg/L;
- potencial de formação de THMs (ensaio realizado com dosagem de cloro em excesso para obter concentração residual superior a 3,5 mg/L e tempo de 7 dias);
- THMs de amostras coletadas em diferentes pontos do sistema de abastecimento de água;
- oxigênio consumido.

O uso de UV254 e COT para monitoramento da concentração de compostos orgânicos presentes em águas naturais não é recente e tem sido utilizado desde a década de 1970 (FOSTER et al., 1971; DOBBS et al., 1972 *apud* FERREIRA FILHO, 2001). Acredita-se que o seu uso em conjunto com demais parâmetros pode ser de grande importância na otimização do processo de tratamento de água.

Dentre estes parâmetros o que tem sido mais comumente usado nas pesquisas de água de abastecimento tem sido a absorvância a luz ultravioleta no comprimento de onda de 254 nm (EDZWALD, 1993). O UV254 é usado na Europa para monitorar a remoção de MON nas ETAs e nos EUA como parâmetro substituto no controle do COT, precursores de THMs, compostos organohalogenados, na adsorção do COT por CAG e na remoção do COT e precursores de THMs em ETAs que operam por filtração direta.

Estudos de Gallard e Von Gunten (2002), De Salvo (2002) e Andreola et al. (2005) demonstraram que existe uma forte correlação entre a formação de THMs e o UV254.

Gallard e Von Gunten (2002), usando água do rio Limmat – Suíça (afluente do lago Zurique) avaliando a cinética das reações de formação de THMs, determinaram entre outros parâmetros UV254 e formação de THMs. Para determinação de UV254 filtraram a amostra em membrana de 0,45 µm e para a correlação com THM utilizaram o PFTHM medido após 3 horas da adição de 10 mg/L de cloro na amostra mantida fechada. As amostras foram coletadas no inverno, primavera e verão e, não houve diferenças significativas nas constantes entre os 3 períodos, apenas observaram que no verão ocorreu maior demanda de cloro. A correlação encontrada foi por regressão linear conforme Equação 04:

$$\text{PFTHM} = -18 + 12,4 * \text{UV254} \quad (04)$$
$$R^2 = 0,956$$

De Salvo (2002), utilizando água proveniente do Sistema Alto Cotia em São Paulo (SABESP), fez análises da água bruta semanalmente entre os meses de setembro de 2001 e maio de 2002, utilizando métodos indiretos para caracterizar a MON como: cor verdadeira, turbidez, COD, UV254 e o potencial de formação de THM (PFTHM). Para as análises de UV254 filtrou a amostra em membrana de 0,45 µm corrigindo o pH para 7,6 com auxílio de HCl e NaOH. Para a determinação do PFTHM foi ajustado o pH para 7, a temperatura para

25°C, mantendo um residual de cloro de 3 a 5 mg/L ao final dos 7 dias da determinação. Determinou várias correlações entre os parâmetros analisados com forte correlação entre UV254 e THM conforme Figura 4. A melhor correlação obtida com THM foi com AUVE (UV254 / COD) com fator $R^2 = 0,9849$.

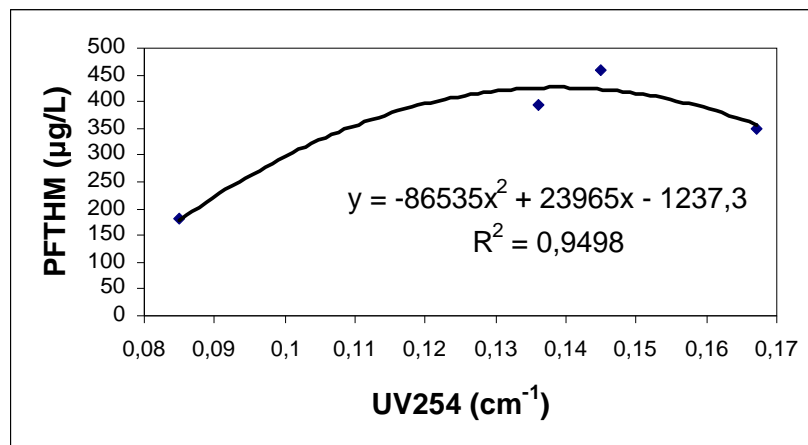


Figura 4 – Correlação entre UV254 e PFTHM. Fonte: De Salvo (2002)

Andreola et al. (2005), em estudo na ETA de Maringá – PR, usando a pré-cloração e correção final do cloro determinaram a quantidade de MON retida em cada etapa do processo de tratamento correlacionando com a formação de THM. Os pontos de amostragem estão na Tabela 7.

Tabela 7 – Pontos de amostragem e tempo das etapas da ETA

Ponto de amostragem	Descrição do ponto de amostragem	Tempo
1	Água in-natura	0
2	Água coagulada	1min40s
3	Água floculada 1	12min54s
4	Água floculada 2	29min9s
5	Água decantada	50min21s
6	Água filtrada	11min9s
7	Água após a pós-cloração e correção de pH	60s
8	Água dos reservatórios subterrâneos	8h23min

Fonte: Andreola et al. (2005)

Para determinação da MON utilizaram o COT e UV254. Para as análises de UV254 filtraram a amostra em membrana de 0,45 µm e denominaram o resultado como composto orgânico natural (CON). Os resultados de CON e THM foram determinados para o período chuvoso e o período de estiagem separadamente, conforme tabelas 8 e 9.

Tabela 8 – Dados das análises de CON e THM para o período de estiagem

Ponto de amostragem	Variável X CON (cm ⁻¹)	Variável Y THM (µg/L)
P3	0,070	0,2
P4	0,040	0,5
P5	0,023	1,6
P6	0,022	2,8
P7	0,019	3,9
P8	0,017	5,0

Fonte: Andreola et al. (2005)

Tabela 9 – Dados das análises de CON e THM para o período chuvoso

Ponto de amostragem	Variável X CON (cm ⁻¹)	Variável Y THM (µg/L)
P2	1,311	7,0
P3	0,573	8,4
P4	0,173	8,5
P5	0,041	15,4
P6	0,033	27,2
P7	0,023	53,0
P8	0,023	57,8

Fonte: Andreola et al. (2005)

As correlações obtidas por regressão linear apresentaram $R^2 = 0,9859$ e $R^2 = 0,884$ respectivamente para os períodos de estiagem e chuvoso, mostrando melhor correlação no período de estiagem provavelmente pela maior concentração de MON e sua rápida sedimentação interferindo nas leituras segundo o autor.

Algumas limitações podem afetar o uso do UV254 como indicador de desempenho do processo unitário para a remoção de precursores de SPDs. Interferências como pH (usar medidas de pH igual a 7,0), turbidez (sendo recomendado a filtração em membrana de 0,45 µm para remover a matéria orgânica particulada), presença de íons nitrato, íons brometo e de espécies inorgânicas como monoclорamina e ozônio que também absorvem luz ultravioleta em comprimento de onda próximos a 254 nm devem ser consideradas.

As vantagens dos métodos substitutos estão em não requerer equipamentos sofisticados, treinamentos especiais para os operadores, fornecer resultados rápidos e permitir uma estimativa boa do parâmetro alvo com custos relativamente econômicos. Nesta pesquisa

foram utilizados os parâmetros UV254 e THM de amostras em diversos pontos do sistema de abastecimento.

3.6 Controle da formação de THMs

Para atendimento da Portaria 518/04 aos limites de THMs de 100 µg/L o controle da formação destes 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.

3.6.1 Controle do manancial e na captação de água

Como apresentado no item 3.5 o florescimento de algas contribui para a formação de THMs. O controle de florescimentos algais pode ser feito através do monitoramento e controle de nutrientes, impedindo acesso de águas pluviais superficiais e subterrâneas contaminadas, lançamentos de despejos domésticos, industriais ou aplicando algicidas e coagulantes para atenuar a ocorrência destes florescimentos algais.

O monitoramento e controle de brometos, principalmente oriundos de águas salinas, tendo em vista que quanto maior a presença deste halogênio maior a tendência de formação de SPDs (apresentado no item 3.3.6).

A captação considerando a qualidade da água em determinadas épocas do ano, poderá ser feita em diferentes profundidades, ou a insuflação de ar no poço da captação poderão contribuir para reduzir a concentração de algas que é bombeada para a ETA. Outra possibilidade de menor aplicação é captação e o tratamento da água em períodos que apresenta menor quantidade de contaminantes e seu armazenamento para uso posterior.

3.6.2 Remoção de MON (precursores de THMs)

A remoção de precursores pode ser obtida por meio da coagulação/floculação, adsorção em carvão ativado e filtração em membranas. Na Figura 5 estão apresentados os tamanhos das partículas suspensas, coloidais, moléculas e átomos comumente existentes na água e os tipos de filtração (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

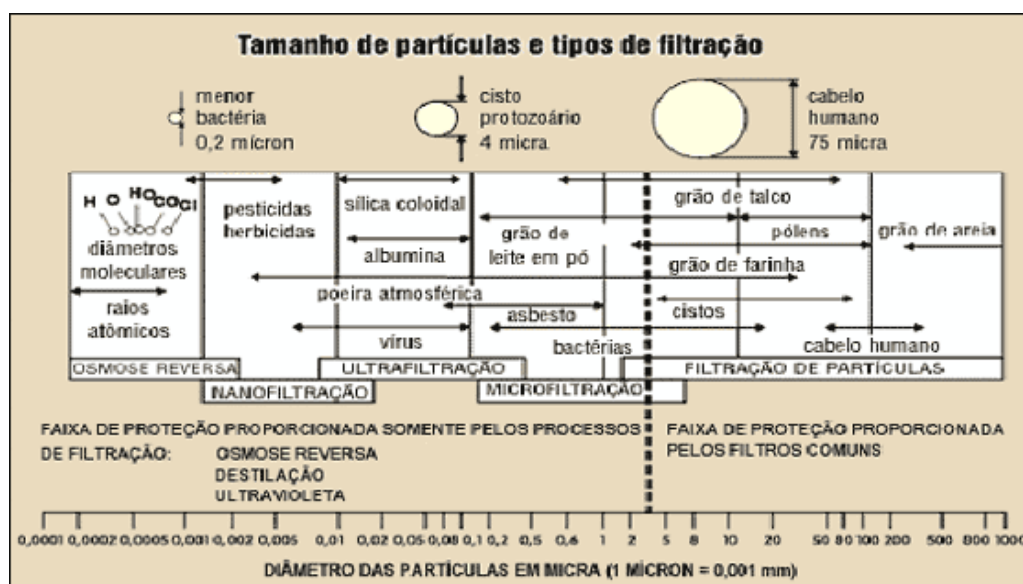


Figura 5 – Tamanho de partículas suspensas, colóides, organismos, moléculas de átomos presentes na água. Fonte: Di Bernardo e Dantas (2005).

A água pode conter uma variedade de impurezas, destacando-se partículas em suspensão, coloidais, substâncias húmicas e microrganismos na água. Estas possuem cargas negativas que impedem que as mesmas se aproximem e se aglutinem formando flocos de modo a serem removidas por processos físicos tais como a sedimentação. A alteração das características eletrostáticas naturais das partículas e os mecanismos para a sua aproximação e futura remoção fazem parte da coagulação-floculação (DI BERNARDO et al., 2002).

Essas partículas na água têm origens minerais (argilas, silicatos, hidróxidos de alumínio e ferro oxidado, asbestos, etc.) ou orgânicas (vírus, bactérias, algas, cistos de protozoários), sendo de fundamental importância o seu conhecimento para o desenvolvimento de processos de tratamento de água (EDZWALD, 1993).

Segundo Di Bernardo et al. (2002), a coagulação é o resultado da ação de quatro mecanismos distintos: compressão da camada difusa, adsorção neutralização de cargas, varredura e adsorção-formação de pontes. Existem algumas espécies químicas capazes de serem adsorvidas na superfície das partículas coloidais e, se estas possuírem carga contrária à da superfície dos colóides, poderá haver uma desestabilização dos mesmos. Tal mecanismo é muito importante quando o tratamento é realizado por meio das tecnologias de filtração direta, pois não há a necessidade da produção de flocos para posterior sedimentação e sim de partículas desestabilizadas removidas no meio filtrante.

O sulfato de alumínio, cloreto férrico, sulfato ferroso clorado, sulfato férrico e PAC, de acordo com a qualidade da água e tecnologia de tratamento aplicada, têm sido efetivos na remoção de MON, principal precursor de SPDs. Para águas com alcalinidade não elevada (20 mg/L quando usada filtração direta e 30 mg/L quando usado tratamento em ciclo completo) o sulfato de alumínio tem sido eficiente seja por adsorção-neutralização de cargas ou por varredura de partículas coloidais suspensas e substâncias húmicas.

O cloreto férrico, o sulfato ferroso clorado, o sulfato férrico e o PAC têm sido empregados com sucesso quando a alcalinidade e o pH da água são relativamente altos ou quando se deseja remover metais presentes (por exemplo, ferro e manganês). As espécies hidrolisadas de ferro são eficientes em ampla faixa de coagulante e, respectivo pH de coagulação (geralmente de 5 a 10), ao contrário do sulfato de alumínio, cujo pH de coagulação para remoção de substâncias húmicas é geralmente inferior a 6. Com o PAC em valores de pH às vezes superiores aos de coagulação com sulfato de alumínio consegue-se remoção satisfatória de MON.

Quando a coagulação é realizada para posterior floculação e remoção de flocos por sedimentação ou flotação, o mecanismo de varredura é sem dúvida, o mais apropriado, pois a remoção é significativamente maior que aquela obtida no mecanismo de adsorção e neutralização de carga (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Pavanelli (2001) estudou dosagens adequadas dos principais coagulantes utilizados em ETAs, entre eles o cloreto férrico e o PAC avaliando a remoção para uma turbidez remanescente menor ou igual a 5 uT, através de ensaio de *jar-test*. A água no estudo apresentava valores de cor verdadeira baixa e turbidez elevada, obtidos artificialmente de um poço artesiano da

Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da Universidade de São Paulo (USP) conforme Tabela 10.

Tabela 10 – Características da água de estudo

Característica	Valor
Cor verdadeira (uC)	5 a 6
Turbidez (uT)	98 a 102
pH com agitação	7,6
pH sem agitação	7,75
Alcalinidade (mg/L de CaCO ₃)	30
Condutividade (µS/cm)	50
Dureza (mg/L de CaCO ₃)	15,2
Temperatura (°C)	24 a 26

Fonte: Adaptado de Pavanelli (2001).

Através de diagramas de coagulação para turbidez remanescente igual ou inferior a 5 uT obteve os valores do pH de coagulação e dosagem de cada coagulante com velocidade de sedimentação (Vs) de 2 cm/min e 4 cm/min conforme Tabela 11 e, efetuou comparação dos custos.

Tabela 11 – Comparação de custos para turbidez remanescente ≤ 5 uT.

Coagulante	Vs (cm/min)	pH de coagulação	Dosagem (mg/L) coagulante	Dosagem (mg/L) alcalinizante	Custo (US\$) por 1000 m ³
Cloreto férrico líquido	2 cm/min	6,9	25	0	3,64
	4 cm/min	6,5	35	0	5,10
PAC	2 cm/min	7,1	15	0	4,52
	4 cm/min	7,1	20	1,5	6,53

Fonte: Adaptado de Pavanelli (2001).

3.6.3 Uso de oxidantes e desinfetantes alternativos

O desinfetante alternativo deverá apresentar as seguintes características:

- ser efetivo na inativação de bactérias, vírus, protozoários e outros organismos patogênicos;
- sua aplicação ser confiável e feita por meio de equipamentos não complexos;
- não produzir qualquer composto secundário que cause risco à saúde pública;
- apresentar atributos semelhantes ao cloro, como fornecer residual na água, ser facilmente determinada sua concentração, não trazer sabor e odor na água e estar disponível no mercado a preços razoáveis.

A monocloramina não forma quantidades apreciáveis de SPDs, embora ácido dicloroacético e cloreto cianogênio possam ser formados em concentrações mais elevadas que as decorrentes do uso do cloro livre. O valor de CT (C é a concentração residual do agente desinfetante aplicado em mg/L e T é o tempo em minutos) para cloraminas é bem maior que os demais desinfetantes. Por ser oxidante fraco raramente é usado como pré-oxidante, sendo mais desejável após a filtração para garantir o residual de cloro na rede de distribuição. Uma solução que vem sendo adotada no Brasil, quando há precursores de SPDs é a pré-cloração com tempo de contato de 5 a 10 minutos, seguida da amoniação (usando amônia gasosa ou líquida ou um sal de amônia).

O dióxido de cloro é um oxidante efetivo para o controle de sabor, odor, oxidação de ferro e manganês e não há maior demanda desse composto se a água bruta contiver amônia. O valor de CT é baixo. O dióxido de cloro não produz quantidades significativas de SPDs, sendo formado apenas clorito e clorato. Além dos efeitos tóxicos dos íons clorito e clorato, o dióxido de cloro é explosivo em níveis superiores a 10% em ar. O nível máximo de desinfetante residual para o dióxido do cloro deve ser de 0,8 mg/L, e o nível máximo contaminante para os íons clorito e clorato deve ser de 1,0 mg/L.

O ozônio é o oxidante e o desinfetante mais efetivo usado em tratamento de água. O valor de CT é baixo, porém sua ação desinfetante se dá por meio do residual de oxigênio molecular remanescente, o qual é instável e raramente encontrado na água após alguns minutos do ozônio ter sido aplicado. A combinação de ozônio como desinfetante primário e monocloramina como desinfetante secundário tem sido recomendada nos Estados Unidos. Produz uma variedade de subprodutos decorrentes da oxidação da MON: aldeídos, ácidos pirúvico, oxálico, succínico e acético, peróxido de hidrogênio e, se existir brometos na água bruta, poderá formar bromatos, bromofórmio, acetonitrilas brominadas entre outros. Sua produção é relativamente complexa e, por ser um gás tóxico as instalações de produção e aplicação devem ser controladas por pessoal especializado.

O permanganato de potássio é um oxidante eficiente para o controle de sabor e odore para oxidação de ferro e manganês. Sua aplicação no pré-tratamento em combinação com pós-cloração normalmente resultará em menores formações de SPDs do que com a pré-cloração tradicional.

O peroxônio é um processo oxidativo avançado onde se adiciona peróxido de hidrogênio à água ozonizada, gerando radicais livres altamente reativos capazes de controlar compostos orgânicos e compostos causadores de sabor e odor, além de fornecer níveis suficientes de O₃ molecular capaz de garantir a desinfecção. Os principais SPDs associados ao peroxônio são semelhantes ao da ozonização.

A radiação ultravioleta (RUV) é um desinfetante eficiente para eliminar vírus e bactérias, porém é preciso que a turbidez da água e a concentração de matéria orgânica absorvida pela RUV sejam baixas (baixa cor verdadeira) para permitir a penetração dos raios da RUV. Produz somente formaldeído em pequena quantidade como subproduto da desinfecção (SPD). Não produz residuais sendo usado somente no pré-tratamento. Recomendada apenas para água subterrânea ou água superficial após a filtração por ser ineficiente na inativação de cistos de *Giardia* e *Cryptosporidium*.

Nos últimos anos o uso de desinfetantes combinados tem aumentado, porque a aplicação de desinfetantes seqüenciais é mais efetiva do que a adição individual dos mesmos. Neste processo, ocorre a produção de um efeito sinérgico entre dois ou mais desinfetantes, a fim de se obter uma inativação mais efetiva de patógenos e redução da formação de SPDs. As concentrações e os tipos de SPDs formados dependem, da combinação dos desinfetantes usados.

3.6.4 Remoção de SPDs formados

A remoção de SPDs pode ser feita com emprego do carvão ativado granular, carvão ativado em pó, arraste com ar e filtração em membranas. Estas técnicas apresentam custos elevados em relação aos processos anteriores de controle dos SPDs em águas de abastecimento.

O arraste com ar é usado para reduzir a concentração de substâncias voláteis que causam sabor e odor, remoção de dióxido de carbono (CO₂) das águas subterrâneas e para oxidação de ferro e manganês. Esse processo pode ser realizado por ar difuso, ar superficial e arraste com ar em contracorrente em torres de aeração com enchimento.

Os sistemas de membranas são caracterizados pelo tamanho de seus poros e pela pressão requerida para o tratamento. Existem quatro tipos:

- micro filtração cujo tamanho dos poros varia entre 0,05 e 5 μm , com pressão operacional na faixa de 0,5 a 7,0 bar.

- ultra filtração onde a membrana tem uma larga faixa de peso molecular de corte variando de 1.000 a 50.000 daltons e tamanho dos poros até 0,01 μm , com pressão variando de 0,5 a 7,0 bar.

- nano filtração cujas membranas tem peso molecular variando entre 250 e 1.000 daltons e operam com pressões entre 5,0 e 9,0 bar.

- osmose reversa com pressões variando entre 10 e 100 bar pode ser empregada para remoção de compostos químicos sintéticos selecionados, compostos químicos inorgânicos e MON.

4. Materiais e Métodos

4.1 Generalidades

A pesquisa foi realizada no sistema de abastecimento de água da SABESP na cidade de Presidente Epitácio - SP. O controle operacional da ETA atende a Portaria 518/04 e para quantificar a MON e a formação de THM foram levantadas as características de operação da ETA e dividida a pesquisa em 3 fases conforme descrito no item 4.6.

4.2 Característica da Água Bruta

A água bruta aduzida do reservatório do lago da UHE Eng. Sérgio Mota é típica de mananciais represados, com baixa turbidez, cor mediana, pH neutro, com algumas características oriundas da contaminação da bacia por efluentes industriais, domésticos e defensivos agrícolas.

As principais características da água bruta afluyente à ETA no período de abril/2003 a março/2006 são apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12 – Características da água bruta do rio Paraná

Água Bruta			
Parâmetros	pH	Cor	Turbidez
		uC	uT
máximo	7,70	135,00	17,00
médio	7,39	41,58	5,77
mínimo	7,10	20,00	2,00

Fonte: Boletim interno da SABESP

4.3 Descrição da ETA

A ETA da SABESP na cidade de Presidente Epitácio – SP se encontra instalada na margem esquerda do rio Paraná. Neste rio a partir de 1998 com a construção da Usina Hidrelétrica (UHE) Engenheiro Sérgio Mota em Rosana – SP houve a formação do lago que foi represado

em duas etapas concluídas em 2001. A captação e a ETA estão a montante da cidade e distante do rio Caiuazinho a 200 m. O rio Caiuazinho deságua no rio Paraná trazendo os esgotos brutos do município de Caiuá. A distância percorrida até desaguar no rio Paraná é em torno de 20 km após o recebimento dos esgotos desta cidade.

A Figura 6 mostra o lago formado no rio Paraná e a cidade de Presidente Epitácio - SP.



Figura 6 – Cidade de Presidente Epitácio e o lago do rio Paraná.

Fonte: SABESP (2006).

A ETA foi construída em 1.959 e com o crescimento da cidade existe ocupação do bairro Village Lagoinha a montante da captação. Neste bairro além de lotes residenciais, estão: Thermas de Águas Quentes, Thermas Hotel Fazenda, Marina Porto Príncipe e o Parque Novo Figueiral. A ETA e a captação estão mostradas na Figura 7.

A ETA trabalha em média 18 h/d e sua vazão média foi de 140 L/s no período do estudo. O sistema de tratamento convencional atende o estabelecido na Resolução do Conama 357/05 para águas destinadas ao abastecimento para consumo humano para rios classe 2. A Figura 8 mostra as unidades da ETA.



Figura 7 – Captação e ETA no rio Paraná. Fonte: SABESP (2006).

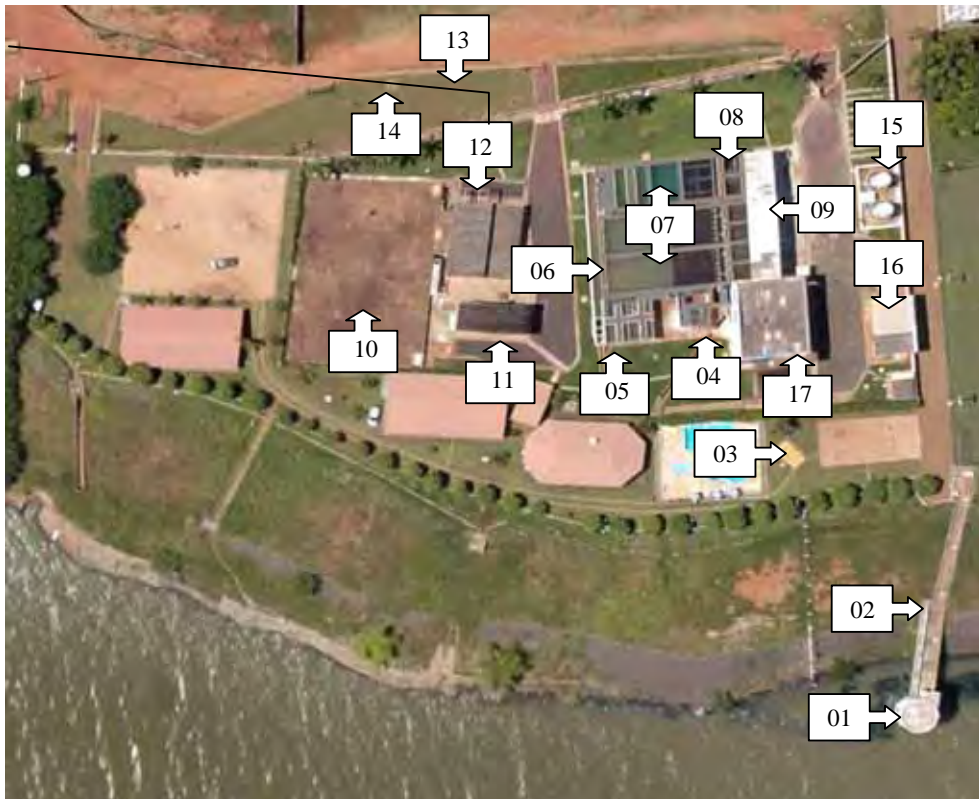


Figura 8 – Unidades da ETA de Presidente Epitácio - SP. Fonte: SABESP (2006).

As unidades que constituem a ETA apresentadas na Figura 8 são:

- 1 - Captação e estação elevatória de água bruta;
- 2 - Adutora de água bruta;
- 3 - Medição de vazão afluente;
- 4 - Estrutura de chegada de água bruta, mistura rápida e canal de água coagulada;
- 5 - Floculadores;
- 6 - Canal de Água Floculada;
- 7 - Decantadores;
- 8 - Filtros e Galerias de Serviços;
- 9 - Canais de Água Filtrada, Reservatório de Água Tratada para Lavagem dos Filtros;
- 10 - Reservatório de Água Tratada;
- 11 - Cabine de Alta Tensão;
- 12 - Estação Elevatória de Água Tratada;
- 13 - Adutora de Água Tratada;
- 14 - Medição de Vazão Efluente;
- 15 - Reservatórios de PAC;
- 16 - Casa de cloro gás e ácido fluossilícico;
- 17 - Prédio administrativo e laboratório de operação.

Na área entorno da ETA existe a Colônia de Férias da Associação dos Funcionários da SABESP com áreas de lazer e alojamento. Na captação é feita aplicação de cloro (baixa concentração com residual de 0,1 ppm) para controle do mexilhão dourado, molusco que na fase larval não resiste ao cloro e na fase adulta adere aos substratos como paredes de concreto e tubulações provocando entupimentos. Na captação há 02 bombas de eixo vertical que conduzem a água pela adutora até a caixa de chegada, onde são aplicados o ácido fluossilícico, PAC e efetuada a pré-cloração.

A partir da caixa de chegada a água bruta é conduzida para a mistura rápida, pelo canal de água coagulada para os floculadores. A ETA possui 1 floculador com 4 câmaras. Cada câmara possui 1 agitador mecânico que se encontra desligado, operando apenas com a agitação hidráulica com tempo de floculação (T_f) de 18 minutos e gradiente de velocidade médio (G_f) de 20 s^{-1} .

As águas floculadas através do canal de água floculada chegam aos decantadores que possuem uma cortina difusora. A ETA possui três decantadores, dos quais dois possuem canaletas no fundo para limpeza manual e um possui limpeza mecanizada de lodo, dispondo de removedor de lodo com tubos em paralelo. Esse removedor se desloca sobre rodas puxado por cabos de aço.

O painel automático do equipamento se localiza na laje superior e controla a abertura e fechamento da válvula do material drenado. A remoção é efetuada no sentido de ida por sucção com a válvula aberta, no retorno a válvula é fechada. O tempo de deslocamento do raspador é 12 minutos nos sentidos de ida e retorno. O lodo removido dos três decantadores é descartado a jusante da ETA no rio Paraná.

A SABESP está elaborando estudos para instalação de removedores de lodo nos outros dois decantadores para facilitar a construção de sistema de desidratação e disposição final adequada dos lodos. Os três decantadores dispõem de módulos tubulares de alta taxa instalados a 1/3 do final para aumentar sua eficiência. Um decantador possui 3 calhas para coleta de água decantada e os outros dois possuem apenas a calha da parede do canal. A taxa de escoamento superficial é de $19 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{dia}$. As águas coletadas através do canal são conduzidas aos filtros.

Os filtros da ETA são descendentes do tipo taxa e nível constantes, com camada dupla de areia e antracito com taxa de $119 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{dia}$. A lavagem dos filtros é realizada com a introdução de água no sentido ascendente ao meio filtrante, proveniente do reservatório enterrado de água tratada para lavagem utilizando conjunto moto-bomba. A demanda de água prevista para a lavagem de cada filtro é 50 m^3 por carreira, o que implica em uma taxa de consumo de 2% a 3% da produção de água tratada da ETA. O processo de lavagem é feito preferencialmente à noite alternando os filtros pares e ímpares. A lavagem de cada filtro dura em média 10 minutos. A água de lavagem é lançada no rio Paraná a jusante da ETA. A SABESP está elaborando estudo para construção de tanque de reaproveitamento das águas de lavagem dos filtros.

A ETA dispõe de dois reservatórios semi-enterrados de água tratada com capacidade de 1.500 m^3 cada, que alimentam o poço de sucção da estação elevatória de água tratada onde há quatro conjuntos moto-bomba.

4.4 Produtos Químicos

O coagulante utilizado até dezembro de 2005 era o cloreto férrico e a partir de janeiro de 2006 está em uso o PAC. A cal foi utilizada para a correção da alcalinidade com o cloreto férrico e, com o PAC, pelas características apresentadas pela água bruta, não tem sido usada. A SABESP mantém os equipamentos para aplicação de alcalinizante instalados para eventualidades.

A cal quando usada é na forma de suspensão de Ca(OH)_2 , produzida a partir da cal virgem. A produção da suspensão de cal hidratada é efetuada em etapas, que se inicia com o recebimento do produto na forma da cal virgem em sacos de papel e se desenvolve através de operações de transferência, estocagem, dosagem a seco, extinção e aplicação do leite de cal produzido na caixa de chegada da ETA.

O cloro é usado na forma gasosa em cilindros de 900 kg dosados por meio de cloradores automáticos na água bruta e na água final. O flúor (ácido fluossilícico) é aplicado no canal de chegada através de bombas dosadoras automatizadas. A Tabela 13 apresenta as dimensões das unidades da ETA.

Tabela 13 – Dimensões das unidades da ETA

Vazão tratada	140 l/s	
Floculadores	02 câmaras	02 câmaras
Dimensões	(3,66x3,66) m	(3,66x2,86) m
Profundidade	3,20 m	
Decantadores	03 módulos	
Dimensões	(7,00x20,00) m	
Profundidade	4,00 m	
Filtros	04 módulos	02 módulos
Dimensões	(3,40x3,35) m	(4,35x2,60) m
Reservatório semi-enterrado	2 x 1.500 m ³	
Tanque de PAC	2 x 25 m ³	
Tanque de Ácido Fluossilícico	2.500 L	
Tanque de Econox (polifosfato)	200 L	
Cloro gás	Cilindros de 900 kg	

4.5 Análises laboratoriais

O laboratório que executou as análises de THMs foi o Laboratório de Orgânica da SABESP, localizado no Mirante de Santana em São Paulo - SP. Neste laboratório existem condições físicas adequadas de segurança, para a execução das análises, uma vez que ele está equipado com cromatógrafos automatizados de última geração, sendo que há 5 cromatógrafos, sendo 3 com detector de espectrômetro de massa (CG/MS) e 2 com detector de captura de elétrons (CG/ECD). A Figura 9 mostra o cromatógrafo gasoso com detector de espectrômetro de massa, com amostrador Tekmar 50 e concentrador utilizado para as análises de THMs.



Figura 9 - Cromatógrafo gasoso com detector de espectrômetro de massa.

Fonte: SABESP (2006).

Para a execução das análises dos compostos THMs foram necessários:

- preparação individual dos padrões dos compostos THMs, em concentrações aproximada de 2000 mg/L;
- preparação da mistura destes padrões, em concentrações diferentes, em valores detectáveis;
- preparação da curva de calibração para cada padrão, seguindo a metodologia do EPA 502.2;

- preparação de brancos e brancos com fortificação dos padrões (adição de padrões de THMs), seguindo a metodologia do EPA 502.2;
- execução das análises nos equipamentos especificados acima;
- verificações dos resultados das análises e avaliando o processo analítico;
- avaliação da recuperação das fortificações;
- validação do método analítico.

Os parâmetros cor, pH, turbidez e residual de cloro foram executados no próprio Laboratório da ETA de Presidente Epitácio – SP. Os equipamentos existentes na ETA estão mostrados nas figuras 10 e 11.

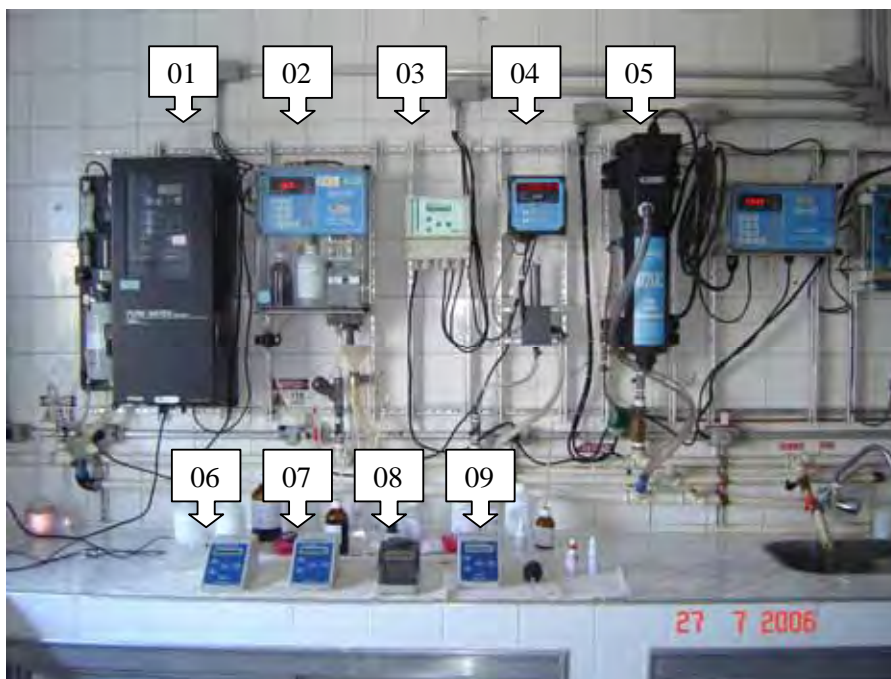


Figura 10 – Equipamentos da ETA utilizados na pesquisa. Fonte: SABESP (2006).

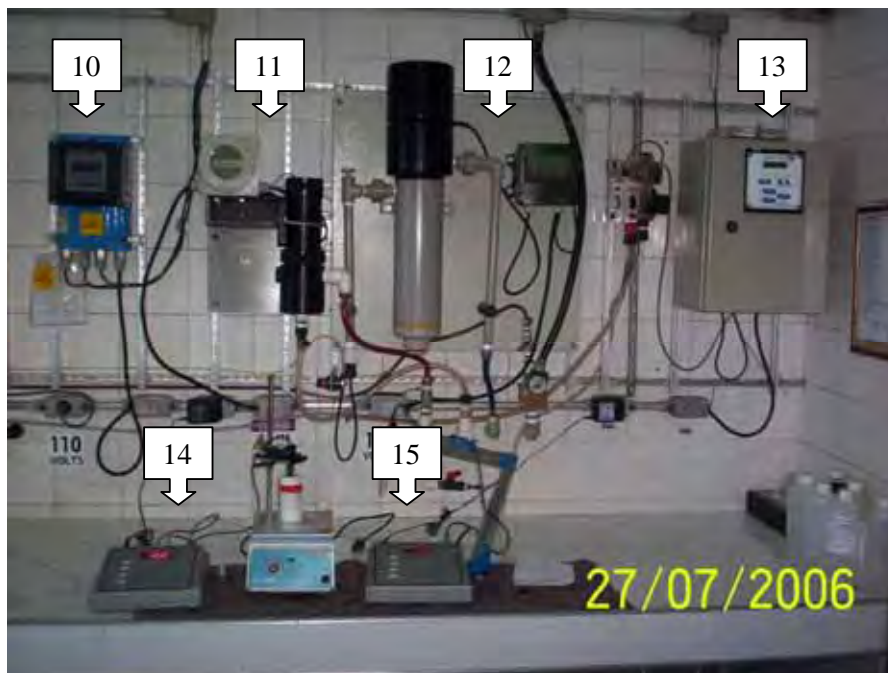


Figura 11 – Equipamentos da ETA utilizados na pesquisa. Fonte: SABESP (2006).

Os equipamentos existentes na ETA e mostrados nas figuras 10 e 11 são:

- 01 – analisador on-line de flúor da Orion;
- 02 – analisador de residual de cloro on-line da Hach;
- 03 – detector de vazamentos de gás cloro da Aldos;
- 04 – analisador de pH on-line da Hach;
- 05 – analisador de turbidez on-line da Hach;
- 06 – analisador de cloro de bancada da Policontrol;
- 07 – analisador de turbidez de bancada da Policontrol;
- 08 – analisador de cor de bancada da Digimed;
- 09 – analisador de flúor de bancada da Policontrol;
- 10 – medidor de vazão da água bruta da Krohne;
- 11 – analisador de pH on-line da Digimed;
- 12 – analisador de turbidez on-line da Digimed;
- 13 – analisador de cloro on-line da Sodi Scientifica;
- 14 – analisador de pH de bancada da Analyser;
- 15 – analisador de flúor de bancada da Analyser.

As características da MON foram quantificadas através do parâmetro indireto UV254 para cada amostra coletada para análise de THM. O laboratório que executou as análises de UV254 foi o Laboratório de Controle Sanitário da SABESP, localizado em Presidente Prudente – SP. O equipamento utilizado para análise de UV254 foi o espectrofotômetro da Micronal modelo B382 que consta na Figura 12.

Para a execução das análises de UV254 foram necessários:

- uso de cubetas de quartzo, com caminho ótico de 20 mm;
- filtração da amostra em filtro Whatman 934AH (um dos filtros especificados no método);
- usar para a amostra “branco” água livre de compostos orgânicos naturais (purificada pelo Processo Milli-Q: destilada, deionizada, ultra filtrada)
- ajustar a leitura a 254 nm.



Figura 12 – Espectrofotômetro para análise de UV254. Fonte: SABESP (2006).

Os métodos utilizados para as análises foram as sugeridas pelo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA; AWWA; WEF, 1999)

4.6 Etapas de amostragem

1ª Fase

Nesta etapa inicial que compreendeu o período de abril/2003 a março/2006 foi usado:

- coagulante cloreto férrico no período de abril/2003 a dezembro/2005, mudando para o PAC a partir de janeiro/2006, este coagulante foi mantido na operação da ETA até o final da pesquisa;
- amostragem com frequência trimestral (Portaria 518/04) da formação de THM no efluente da ETA e na rede em pontos aleatórios (conforme indicação no Anexo do mapa da cidade);
- desinfecção usando a pré-cloração;

2ª Fase

Nesta fase que compreendeu o período de abril/2006 a agosto/2006 para avaliação da formação de THM iniciaram a quantificação da MON com:

- análises de UV254 para a água bruta, filtrada e no efluente da ETA, avaliando quanto fica retido na ETA da MON;
- frequência mensal para as amostras de UV254 e THM;
- mudança do ponto de coleta na rede para a portaria do Portal do Lago que representa o ponto mais distante da ETA;
- avaliação da correlação da MON e THM.

3ª Fase

Na fase final que compreendeu o período de setembro/2006 a abril/2007:

- frequência de 2 vezes por mês para os parâmetros UV254 e THM, alternando o uso da pré-cloração;
- manutenção do ponto na rede na portaria do Portal do Lago (conforme indicação no Anexo do mapa da cidade);
- avaliação do tempo de permanência da água na rede para avaliação da amostra na ponta da rede com a parada da pré-cloração.

Nos dias 06 e 07 de abril de 2007 suspendeu-se a aplicação de flúor na ETA para avaliação do tempo de permanência da água na rede até o ponto mais distante da ETA, ou seja, usou-se o flúor como traçador e mediu-se o tempo que levou para que sua concentração diminuísse na ponta da rede, para confirmação do tempo teórico calculado pelos volumes das unidades da ETA e da rede até o ponto considerado para as coletas do estudo. No teste com flúor foi obtido um tempo médio de 1 dia para percurso da água da ETA até o ponto mais distante.

O volume produzido na ETA variou de 6.000 a 8.000 m³/d e as redes de distribuição incluindo os ramais totalizaram um volume de 3.810 m³, acrescidos dos volumes dos reservatórios (3.550 m³) totalizaram 7.360 m³, o que representou um tempo teórico do percurso da água da ETA até o ponto mais distante de 0,9 a 1,2 dias respectivamente para os dias de maiores e menores volumes produzidos. Foi adotado parar a pré-cloração na ETA pelo menos 3 dias antes das coletas para análises de formação de THMs.

Outro teste foi através da descarga da rede no ponto mais distante para eliminar eventuais residuais das águas pré-cloradas na ETA, o que não foi confirmado nos resultados de THMs no mês de abril/07, garantindo que o tempo de parada de 3 dias da pré-cloração na ETA antes da coleta no ponto mais distante foi suficiente.

5. Resultados

5.1 THM

Os resultados das características da água bruta (cor, pH e turbidez) e dos valores de THM com o coagulante cloreto férrico apresentados na Tabela 14 foram determinados no efluente da ETA e em pontos aleatórios da rede de distribuição com a aplicação da pré-cloração.

No período correspondente à Tabela 14, foi efetuada a pré-cloração na ETA e a pós-cloração para eventual correção final, ou seja, a dosagem de cloro na pré-cloração garantia o residual de cloro da água final na ponta de rede.

Tabela 14 – Valores de cor aparente, pH e turbidez da água bruta e, THMs formados no efluente da ETA e na rede com o coagulante cloreto férrico e aplicação da pré-cloração.

Data	Água Bruta			Coagulante	THM (µg/L)		Cloro na ETA(residual)	
	Cor(uC)	Turbidez(uT)	pH	FeCl ₃ (mg/L)	Efluente	Rede	pré (mg/L)	pós (mg/L)
14/04/03	50	2,2	7,1	17	20,0	49,0	3,80	2,30
21/08/03	20	3,0	7,3	6	14,0		2,50	1,60
13/10/03	20	3,0	7,3	8	24,5	34,0	2,70	1,80
07/04/04	41	6,0	7,3	14	37,7	34,0	3,50	2,10
07/07/04	30	3,0	7,3	11	17,0		2,90	2,00
06/10/04	20	2,0	7,4	10	21,0	29,0	2,40	1,60
05/01/05	35	3,0	7,6	10	20,0	41,0	3,00	1,90
08/04/05	50	9,0	7,3	12	26,0	38,0	3,70	1,80
04/07/05	20	3,0	7,5	11	15,0	25,0	2,40	1,60
Média	32	3,8	7,3	11	21,7	35,7	2,99	1,86
Desvio	13	2,3	0,1	3	7,2	7,9	0,55	0,25

Os resultados da característica da água bruta e do THM com a mudança do coagulante para o PAC no período de janeiro a março de 2006 estão apresentados na Tabela 15. Os valores de THM na ETA referem-se à pré-cloração e os pontos de coletas na rede de distribuição foram aleatórios.

A mudança do coagulante para o PAC avaliada através de ensaios de *jar-test* se deu por questões de custo e otimização da aplicação de produtos químicos com a parada da aplicação da cal para a correção final de pH. Na Tabela A1 - Anexo 03 estão apresentados os valores de remoção de cor aparente e turbidez onde ambos apresentaram bons resultados. Na remoção de cor aparente o PAC atingiu 90,64% e o cloreto férrico 81,87%. O menor valor de remoção

com o cloreto férrico se deu por problemas de precisão do aparelho (por método comparativo) usado na ETA até janeiro de 2006 cuja menor leitura era 5 uC. Na remoção de turbidez o PAC atingiu 96,54% e o cloreto férrico 97,72%, com valores remanescentes inferiores a 0,5 uT.

Tabela 15 – Valores de cor aparente, pH e turbidez da água bruta, e THMs formados no efluente da ETA e na rede com o coagulante PAC e aplicação da pré-cloração.

Data	Água Bruta			Coagulante	THM (µg/L)		Cloro na ETA(residual)	
	cor (uC)	Turbidez (uT)	pH	PAC (mg/L)	Efluente	Rede	pré (mg/L)	Pós (mg/L)
06/01/06	30	9,0	7,7	6	20,0	30,0	2,60	1,50
09/02/06	48	9,0	7,5	5	25,0	40,0	3,00	1,60
08/03/06	135	17,0	7,4	12	29,0	51,0	3,40	1,75
Média	71	11,7	7,5	8	24,7	40,3	3,00	1,62
Desvio	56	4,6	0,2	4	4,5	10,5	0,40	0,13

A formação de THM, na presença de MON e cloro, é lenta, podendo levar vários dias até a produção máxima (SYMONS et al., 1981; SANTOS, 1988). Ainda neste período, correspondente à Tabela 15, os pontos de coletas na rede de distribuição eram aleatórios e distribuídos por toda a rede.

Analisando a formação de THMs com o coagulante cloreto férrico no período de abril/2003 a julho/2005 com valores médios da cor aparente (32), turbidez (3,8), pH (7,3), THM efluente (21,7) e THM rede (35,7) comparados com os valores de formação no período de janeiro/2006 a março/2006 com o coagulante PAC com valores médios da cor aparente (71), turbidez (11,7), pH (7,5), THM efluente (24,7) e THM rede (40,3), observamos que as médias de aplicação de cloro foram mantidas e não houve aumento significativo na formação de THMs com o PAC mesmo com o aumento da cor aparente e turbidez.

A partir de abril de 2006, o ponto de coleta foi transferido para um ponto da rede mais distante da ETA, portanto de condições mais desfavoráveis e propícios para a verificação da efetividade da desinfecção. Na Tabela 16, os valores referem-se ao coagulante PAC com a mudança da coleta na rede para o ponto mais distante da ETA onde a tendência é a maior formação de THM, devido à presença de residual de cloro e da MON não removidos nos processos da ETA e ao maior tempo de contato entre ambos.

Analisando os valores de formação de THMs no período de agosto/06 a fevereiro/2007 com o coagulante PAC com valores médios da cor aparente (34), turbidez (6,5), pH (7,5), THM

efluente (16,3) e THM rede (41,8) em comparação ao período de abril/2003 a julho/2005 com o cloreto férrico ocorreu também a tendência de menor formação com o PAC destacando que o ponto da rede neste último é mais distante onde pelo maior tempo de contato a formação de THM tende a ser maior.

Tabela 16 – Valores de cor aparente, pH e turbidez da água bruta, e THMs formados no efluente da ETA e na rede no ponto mais distante com o coagulante PAC e aplicação da pré-cloração.

Data	Água Bruta			Coagulante PAC (mg/L)	THM (µg/L)		Cloro na ETA(residual)	
	cor (uC)	Turbidez (uT)	pH		Efluente	Rede	pré (mg/L)	Pós (mg/L)
03/08/06	16	3,0	7,4	8	9,0	17,0	2,73	1,84
05/09/06	22	5,0	7,4	9	13,0	29,0	2,59	1,40
11/09/06	7	4,0	7,5	8	13,0	27,0	2,84	1,66
16/10/06	11	4,6	7,4	10	14,0	34,0	3,96	1,50
23/11/06	12	2,7	7,8	9	15,0	38,0	2,38	1,08
04/12/06	9	3,0	7,5	8	16,0	44,0	3,16	1,58
04/01/07	75	7,0	7,6	8	18,0	60,0	3,22	1,30
05/02/07	123	23,0	7,5	15	32,0	85,0	2,96	1,01
Média	34	6,5	7,5	9	16,3	41,8	2,98	1,42
Desvio	42	6,8	0,1	2	6,9	21,6	0,48	0,28

Os resultados com o PAC são melhores, mas estatisticamente não podemos afirmar que houve menor formação de THM com 95% de confiança dos dados obtidos. A amostragem precisa ser maior para demonstrar que o efeito existe e não foi por acaso.

Esses melhores resultados com PAC em águas com pH superiores a 7 foram verificados em estudo de Pavanelli (2001) em ensaios com *jar-test* utilizando entre os coagulantes o PAC e cloreto férrico, através de diagramas de coagulação para turbidez remanescente menor ou igual a 5 uT. No estudo obteve para o PAC o pH de coagulação superior a 7 (7,1) e, com o cloreto férrico o pH de coagulação foi inferior a 7 (6,5 – 6,9), mesmo variando a velocidade de sedimentação. A autora, conforme Tabela 11 obteve maiores custos com o PAC em relação ao cloreto férrico, não havendo necessidade de uso de alcalinizante para o cloreto férrico, o que não se confirmou na mudança do coagulante na ETA da SABESP de Presidente Epitácio, onde para o cloreto férrico houve a necessidade de uso do alcalinizante elevando os custos em relação ao PAC.

5.2 MON

A MON foi determinada através do método indireto UV254 nas águas: bruta, filtrada e no efluente avaliando-se a porcentagem retida na ETA conforme mostra a Tabela 17.

O percentual de remoção da MON na ETA foi de 64,94% a 89,31% quando efetuada a pré-cloração.

Tabela 17 – Valores de cor aparente, pH, turbidez da água bruta e da MON em UV254 com a porcentagem retida na ETA com aplicação da pré-cloração.

Data	Água Bruta			UV- 254 nm VIS (cm ⁻¹)			
	Cor(uC)	Turbidez(uT)	pH	A.Bruta	Filtrada	Efluente	%Ret.ETA
03/08/06	16,0	3,0	7,4	0,042	0,012	0,011	73,81
05/09/06	22,0	5,0	7,4	0,036	0,011	0,011	69,01
16/10/06	11,0	4,6	7,4	0,040	0,009	0,011	73,75
23/11/06	12,0	2,7	7,8	0,028	0,009	0,008	70,91
04/12/06	9,0	3,0	7,5	0,039	0,013	0,014	64,94
04/01/07	75,0	7,0	7,6	0,089	0,019	0,018	79,78
05/02/07	123,0	23,0	7,5	0,145	0,016	0,016	89,31

Na Tabela 18, a remoção da MON pelos processos da ETA com aplicação da pós-cloração foi de 54,93% a 89,47%.

Tabela 18 – Valores de cor aparente, pH, turbidez da água bruta e da MON em UV254 com a porcentagem retida na ETA com aplicação da pós-cloração.

Data	Água Bruta			UV- 254 nm VIS (cm ⁻¹)			
	Cor(uC)	Turbidez(uT)	pH	A.Bruta	Filtrada	Efluente	%Ret.ETA
05/04/06	108,0	18,0	7,3	0,145	0,035	0,029	80,00
03/05/06	82,0	12,0	7,3	0,098	0,026	0,022	77,55
05/06/06	64,0	5,0	7,4	0,075	0,025	0,020	73,33
03/07/06	34,0	3,0	7,4	0,053	0,022	0,019	64,15
04/10/06	15,3	3,8	7,3	0,036	0,018	0,016	54,93
08/11/06	8,0	3,2	7,4	0,037	0,017	0,013	65,75
20/12/06	37,0	6,0	7,6	0,061	0,026	0,020	66,94
15/01/07	161,0	27,0	7,5	0,200	0,027	0,021	89,47
22/02/07	141,0	19,0	7,5	0,169	0,029	0,021	87,83

Quando efetuada a aplicação da pré-cloração apresentou tendência de maior remoção de MON do que quando efetuada somente a pós-cloração, provavelmente pelo efeito oxidativo do cloro na água bruta. A maior porcentagem de remoção ocorreu nos períodos em que a

quantidade da MON na água bruta foi maior, ou seja, nos períodos chuvosos devido a maior arraste de matéria orgânica pelo aumento da vazão nos tributários da represa.

Os resultados obtidos vêm corroborar com os valores encontrados por Andreola et al. (2005) em estudo na ETA de Maringá-Pr, onde foi usada pré-cloração e pós-cloração e obtiveram remoções na ordem de 77% no período de estiagem e 90% no período chuvoso. Este autor citou o trabalho de Garcia-Villanova et al. (1997) que obtiveram valores de remoção de MON medidos em UV254 na ETA da cidade de Salamanca na Espanha na ordem de 75,8 % no período de estiagem, onde se tem a pré-cloração e a pós-cloração.

5.3 Correlação entre a MON e a formação de THM

A formação de THM teve influência direta da MON com interferência do cloro aplicado e da temperatura. O pH natural da água como mostrado nas tabelas 17 e 18 com a aplicação do PAC não houve alteração significativa, e não foi correlacionado seu efeito na formação de THM. O tempo de contato não foi considerado nas equações de correlações, por outro lado comparando os 2 pontos da amostragem: efluente da ETA e ponta da rede, a formação de THM na ponta da rede foi maior pela presença da MON, do residual de cloro e maior tempo de contato corroborando com os valores encontrados por Symons et al. (1981) e Santos (1988).

Os valores da MON, do cloro e temperatura na formação dos THMs no efluente da ETA e na rede com aplicação da pós-cloração estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 – Valores de MON em UV254, cloro residual, temperatura e THM no efluente da ETA e na rede com aplicação da pós-cloração.

Data	UV254 (cm ⁻¹)			THM (µg/l)		Cloro residual (Cl) (mg/L)		Temperatura (T) (°C)	
	A.Bruta	Filtrada	Efluente	Efluente	Rede	Efluente	Rede	Efluente	Rede
05/04/06	0,145	0,035	0,029	5,4	58,0	2,09	0,63	27	31
03/05/06	0,098	0,026	0,022	3,0	32,2	1,91	0,48	25	29
05/06/06	0,075	0,025	0,020	3,0	29,8	1,52	0,86	24	25
03/07/06	0,053	0,022	0,019	2,0	29,2	1,30	0,80	21	22
04/10/06	0,036	0,018	0,016	2,1		1,49	0,77	25	28
08/11/06	0,037	0,017	0,013	2,1	25,0	1,23	0,83	28	33
20/12/06	0,061	0,026	0,020	4,1	40,0	1,66	0,64	26	28
15/01/07	0,200	0,027	0,021	3,6	28,0	1,27	0,21	26	28
22/02/07	0,169	0,029	0,021	3,7	39,2	1,44	0,06	26	27

Conforme mostra a Figura 13 a correlação entre a MON no efluente da ETA medida em UV254 e a formação de THM no efluente da ETA com aplicação da pós-cloração apresentou coeficiente de determinação na faixa de 0,72, e Andreola et al. (2005) obteve na ETA de Maringá correlação entre a MON medida em UV254 e a formação de THM em vários pontos da ETA na ordem de 0,98 para o período de estiagem e na faixa de 0,88 para o período chuvoso.

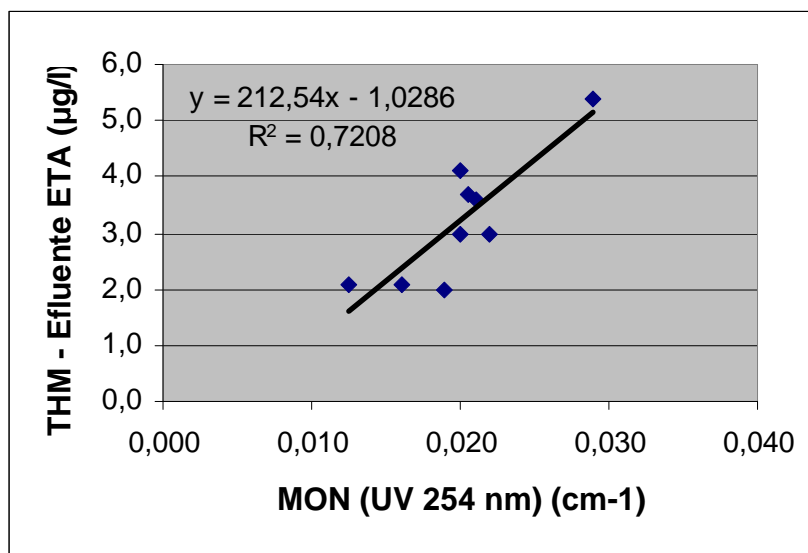


Figura 13 – Relação entre a MON (cm⁻¹) no efluente e a formação de THMs (µg/L) no efluente da ETA com a pós-cloração.

Para os dados da Tabela 19 relativos ao efluente da ETA com aplicação da pós-cloração, considerando além da MON e THM os valores de temperatura e cloro residual aplicando a regressão múltipla linear e exponencial através de planilha eletrônica, obtiveram-se com melhor correlação a Equação 05:

$$\text{THM} = 241,65*(\text{UV}254) - 0,60*(\text{Cl}) + 0,25*(\text{T}) - 7,11 \quad (05)$$

$$R^2 = 0,9117 \text{ (por regressão múltipla linear)}$$

A equação de regressão para a formação de THM no efluente da ETA considerando a temperatura e residual de cloro apresentou melhor correlação do que somente com a MON em UV254. Analisando as parcelas da equação temos que a referente ao cloro livre está diminuindo o THM formado o que está contraditório, pois na presença de MON e cloro residual continua a formação de THM. Esta parcela deve ter sido afetada pela oxidação da MON pelo cloro. A amostragem precisa ser maior para provar o efeito do resultado e que não foi por acaso.

Na Figura 14 a correlação entre a MON no efluente da ETA e a formação de THM na rede mantido o ponto mais distante da ETA apresentou coeficiente de determinação na faixa de 0,68.

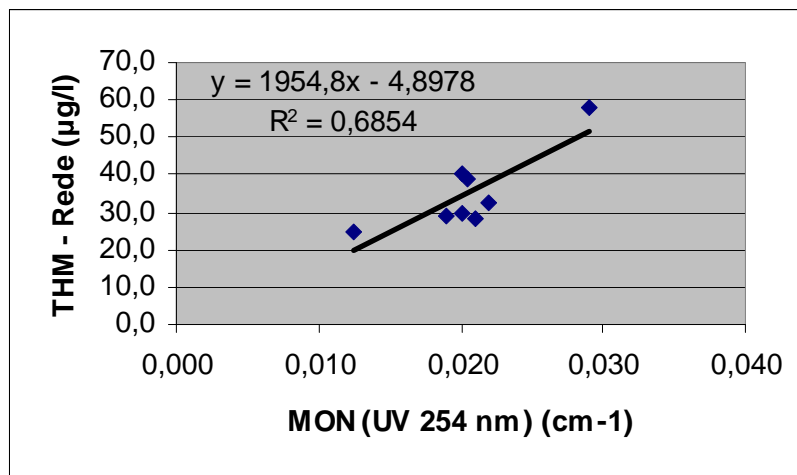


Figura 14 - Relação entre a MON (cm⁻¹) no efluente e a formação de THMs (µg/L) na rede com a pós-cloração.

Com os dados da Tabela 19 relativos a formação de THM na rede com a pós-cloração na ETA, considerando além da MON no efluente da ETA e THM na rede os valores de temperatura e cloro residual na rede, usando a regressão múltipla linear e exponencial através de planilha eletrônica, obtiveram-se com melhor correlação a Equação 06:

$$\text{THM} = 2028,95 * (\text{UV}254) + 3,47 * (\text{Cl}) + 0,85 * (\text{T}) - 32,11 \quad (06)$$

$$R^2 = 0,7654 \text{ (por regressão múltipla linear)}$$

A melhor correlação observada considerando os dados de temperatura e cloro residual no efluente da ETA se confirmou também na rede. O menor fator de determinação na rede em relação ao efluente da ETA se deu provavelmente pela influência de incrustações, permanência da água na ponta da rede e oscilações em virtude das manutenções no sistema de distribuição. Por outro lado se manteve a tendência de aumento de THM na rede.

Os valores da MON, do cloro e temperatura na formação dos THMs no efluente da ETA e na rede com aplicação da pré-cloração estão apresentados na Tabela 20. Com a pré-cloração houve a redução do UV254 entre a água bruta e o efluente da ETA pelo efeito da oxidação da MON pelo cloro, sendo usado em virtude disto na correlação da MON com a formação de THM os valores da MON na água bruta.

Tabela 20 – Valores de MON em UV254, cloro residual, temperatura e THM no efluente da ETA e na rede com aplicação da pré-cloração.

Data	UV254 (cm ⁻¹)			THM (µg/l)		Cloro residual (Cl) (mg/L)		Temperatura (T) (°C)	
	A.Bruta	Filtrada	Efluente	Efluente	Rede	Efluente	Rede	Efluente	Rede
03/08/06	0,042	0,012	0,011	9,0	17,0	1,84	1,44	22	24
05/09/06	0,036	0,011	0,011	13,0	29,0	1,80	1,02	24	24
16/10/06	0,040	0,009	0,011	14,0	34,0	1,50	0,60	29	28
23/11/06	0,028	0,009	0,008	15,0	38,0	1,08	0,61	30	33
04/12/06	0,039	0,013	0,014	16,0	44,0	1,58	0,87	28	33
04/01/07	0,089	0,019	0,018	18,0	60,0	1,30	0,90	24	28
05/02/07	0,145	0,016	0,016	32,0	85,0	1,01	0,47	31	34

Na Figura 15 a correlação entre a MON na água bruta e a formação de THM na ETA mantido o ponto mais distante da ETA apresentou coeficiente de correlação na faixa de 0,82.

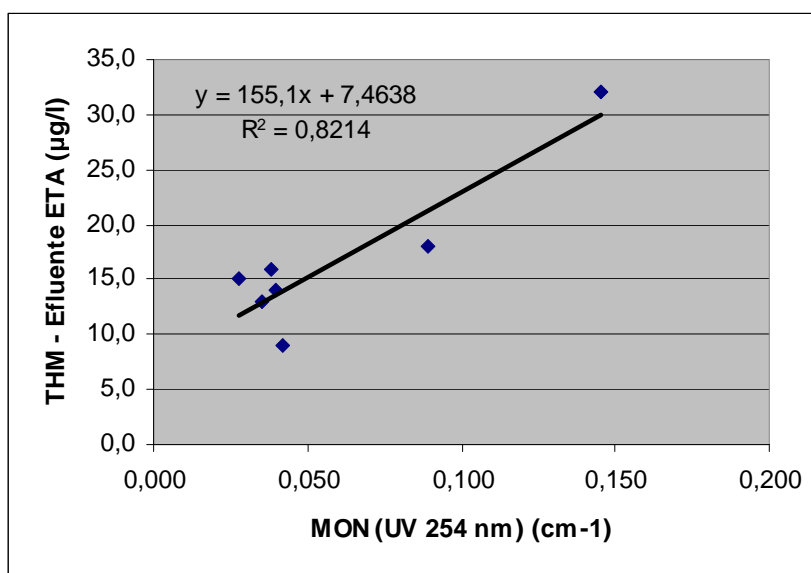


Figura 15 – Relação entre a MON (cm⁻¹) na água bruta e a formação de THMs (µg/L) no efluente da ETA com a pré.

Para os dados da Tabela 20 com a pré-cloração, considerando os dados da MON na água bruta, THM, temperatura e cloro residual no efluente da ETA e aplicando a regressão múltipla linear e exponencial através de planilha eletrônica, obtiveram-se com melhor correlação a Equação 07:

$$\text{THM} = 138,33 \cdot (\text{UV254}) + 0,95 \cdot (\text{Cl}) + 0,89 \cdot (\text{T}) - 16,91 \quad (07)$$

$$R^2 = 0,9681 \text{ (por regressão múltipla linear)}$$

A regressão na formação de THM considerando a variação dos residuais de cloro e da temperatura apresentou melhor correlação do que somente com a MON em UV254.

Na Figura 16 a correlação entre a MON na água bruta e a formação de THM na rede mantido o ponto mais distante da ETA apresentou coeficiente de determinação na faixa de 0,82.

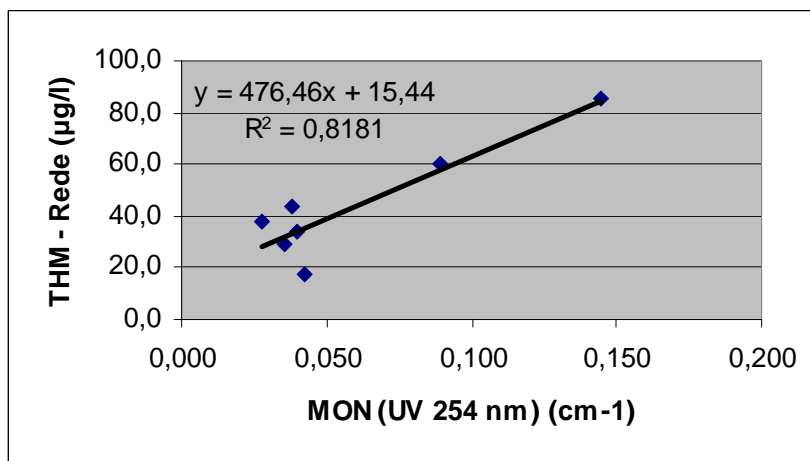


Figura 16 - Relação entre a MON (cm⁻¹) na água bruta e a formação de THMs (µg/L) na rede com a pré-cloração.

Os melhores resultados com a pré-cloração nas regressões entre a MON e THM do que com a pós-cloração provavelmente ocorreram em virtude da menor variação dos residuais de cloro observados entre o efluente da ETA e na rede.

Para os dados da Tabela 20 com a pré-cloração, considerando os dados da MON na água bruta, THM, temperatura e cloro residual na rede e aplicando a regressão múltipla linear e exponencial através de planilha eletrônica, obtiveram-se com melhor correlação a Equação 08:

$$\text{THM} = 388,31*(\text{UV}254) + 11,95*(\text{Cl}) + 1,36*(\text{T}) - 9,01 \quad (08)$$

$$R^2 = 0,9563 \text{ (por regressão múltipla linear)}$$

A regressão na formação de THM considerando a variação dos residuais de cloro e da temperatura apresentou melhor correlação do que somente com a MON em UV254 também na rede usando a pré-cloração.

Na Figura 17 a correlação entre a formação de THM no efluente da ETA e a formação de THM na rede com a pré-cloração apresentou coeficiente de correlação na faixa de 0,93.

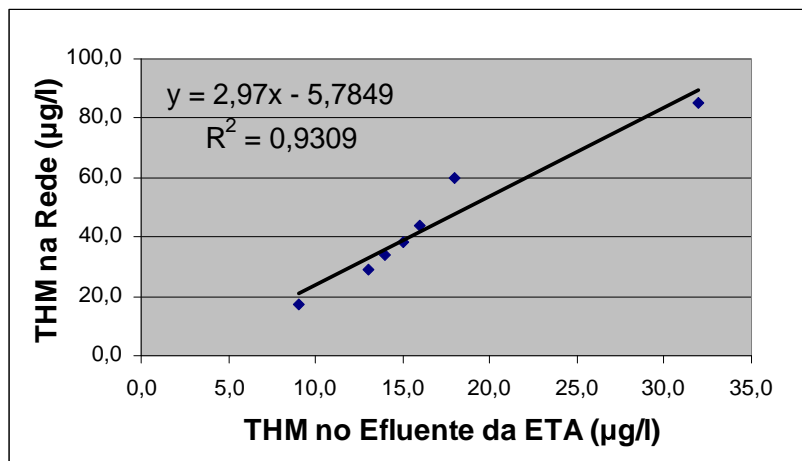


Figura 17 – Relação entre a formação de THMs (µg/L) no efluente da ETA e na ponta de rede com pré-cloração.

Para os dados da Tabela 20 com a pré-cloração, considerando os dados de THMs no efluente e na rede, temperatura e cloro residual na rede e aplicando a regressão múltipla linear e exponencial através de planilha eletrônica, obtiveram-se com melhor correlação a Equação 09:

$$\text{THM}(\text{rede}) = 9,43 * (\text{THM}(\text{efluente})) + 7,19 * (\text{Cl}) - 0,17 * (\text{T}) + 4,14 \quad (09)$$

$R^2 = 0,8398$ (por regressão múltipla linear)

A correlação, utilizando os dados de temperatura e residual de cloro na rede que variaram bastante provavelmente pela influência de incrustações, permanência da água na ponta da rede e oscilações em virtude das manutenções no sistema de distribuição, apresentou valor menor do que no ajuste com apenas as formações de THMs no efluente da ETA e na rede com a pré-cloração.

Analisando as parcelas da equação temos que a referente à temperatura está diminuindo o total de THM formado na rede o que está contraditório, pois na presença de MON e cloro residual com o aumento da temperatura há tendência de aceleração da velocidade da reação com conseqüente aumento da formação de THM na rede. Esta parcela deve ter sido afetada pelas profundidades das redes que na presença do sol aumentaram a temperatura da água. A amostragem precisa ser maior para provar o efeito do resultado e que não foi por acaso.

Na Figura 18 a correlação entre a formação de THM no efluente da ETA e a formação de THM na rede com pós-cloração apresentou coeficiente de determinação na faixa de 0,80.

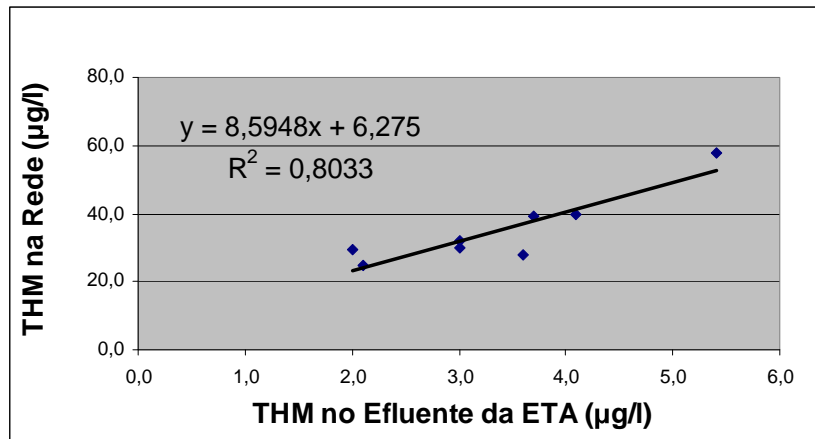


Figura 18 - Relação entre a formação de THMs (µg/L) no efluente da ETA e na ponta de rede com pós-cloração.

Para os dados da Tabela 20 com a pós-cloração, considerando os dados de THMs no efluente e na rede, temperatura e residual de cloro na rede e aplicando a regressão múltipla linear e exponencial através de planilha eletrônica, obtiveram-se com melhor correlação a Equação 10:

$$\text{THM}(\text{rede}) = 2,91 * (\text{THM}(\text{efluente})) + 2,05 * (\text{Cl}) + 0,30 * (\text{T}) - 15,45 \quad (10)$$

$$R^2 = 0,9322 \text{ (por regressão múltipla linear)}$$

A regressão apresentou melhor correlação com os dados de temperatura e residual de cloro na rede com a pós-cloração do que no ajuste considerando apenas as formações de THMs no efluente da ETA e na rede, em virtude das menores variações da temperatura e residual de cloro observadas.

A mudança do coagulante cloreto férrico para o PAC apresentou tendência de menor formação de THM, agregando vantagens às justificativas da SABESP uma vez que a mudança de coagulante para o PAC trouxe a otimização do processo permitindo a parada de aplicação do alcalinizante (cal) na correção final do pH e a redução nos custos operacionais.

A maior formação de THM no efluente da ETA com a aplicação da pré-cloração ocorreu pela presença de maior quantidade de MON medida em UV254 na água bruta. A MON não é

totalmente oxidada na ETA, ficando uma parcela que adentra a rede e na presença do cloro residual propicia a continuidade da formação de THM.

Os resultados obtidos da formação de THM podem ser observados como apresentados nas figuras 13 e 14 com aplicação da pós-cloração e nas figuras 15 e 16 com a aplicação da pré-cloração, através das curvas de ajuste da correlação entre a MON e a quantidade de THM formado no efluente da ETA e na ponta de rede. A influência da temperatura e residuais de cloro foram ajustadas através das equações de regressões múltiplas lineares.

A maior formação de THM na rede com a aplicação da pré-cloração apresentou uma boa correlação com a formação de THM no efluente da ETA. Este fato se repete com aplicação da pós-cloração, porém com proporção de aumento bem maior, ou seja, a formação de THM na rede é bem maior a partir da água final da ETA quando se realiza apenas a pós-cloração.

A Portaria 518 estabelece que na saída da ETA a água deva conter um teor mínimo de cloro residual livre de 0,5 mg/L, após ter permanecido em contato com o cloro por um período mínimo de 30 minutos nos reservatórios de contato e deverá ser mantido um residual mínimo de 0,2 mg/L na rede.

Os valores de saída de concentração de cloro residual, após os reservatórios de contato, encontram-se bem acima do valor mínimo estabelecido. Isto por um lado garante a concentração mínima exigível na rede, mas, por outro, propicia uma maior formação em THM. Nesse contexto, pode-se concluir que a tendência é o aumento lento e progressivo em THM na água distribuída, até a residência do usuário.

A maior remoção da MON na ETA ocorreu nos períodos de chuva quando há maior quantidade de MON na água bruta, porém a formação de THM é maior pela maior demanda de cloro e a parcela que vai para a rede também ser maior.

Através dos resultados de MON da água bruta e no efluente da ETA pode-se por meio das correlações realizadas estimarem os valores de THM no efluente da ETA e na rede, bem como a partir dos valores de THM na saída da ETA com e sem a pré-cloração projetar o total de THM na rede.

A expectativa de que realizando somente a pós-cloração os valores de THM seriam menores se confirmaram no efluente da ETA, com tendência também na rede, mesmo considerando-se o número pequeno de amostragem para as análises realizadas.

5.4 Principais compostos de THMs formados

A Figura 19 mostra os principais compostos de THMs formados na ETA com o coagulante cloreto férrico usando a pré-cloração.

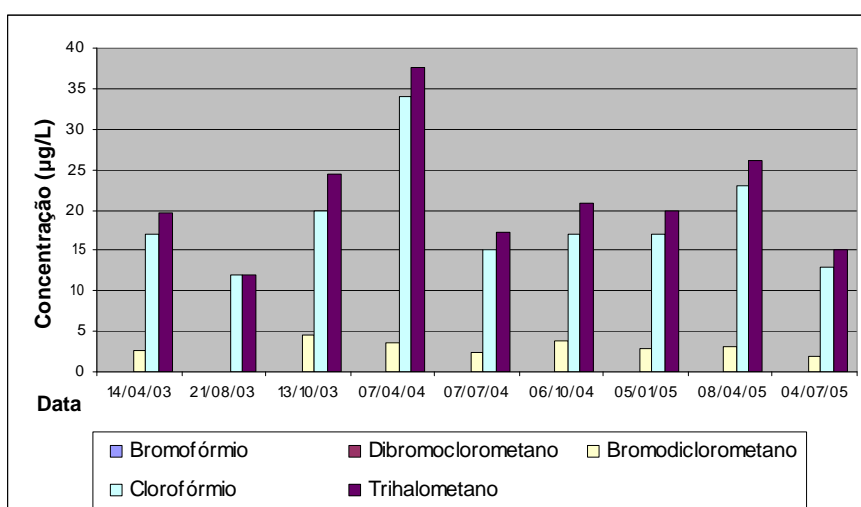


Figura 19 – Principais compostos na ETA, com pré-cloração e cloreto férrico.

Os principais compostos formados foram os clorofórmios, seguido pelo bromodiclorometano com menor freqüência e, os compostos dibromoclorometano e bromofórmio não foram detectados. Segundo Symons et al. (1981) o clorofórmio é o composto mais encontrado e em maior proporção em águas de abastecimento.

A Figura 20 mostra os principais compostos de THMs formados na ETA com o coagulante PAC usando a pré-cloração.

A maior formação de THMs nos meses de fevereiro, março e abril de 2007 se deu pela maior quantidade de MON no período chuvoso, sendo maior a proporção de aumento do clorofórmio.

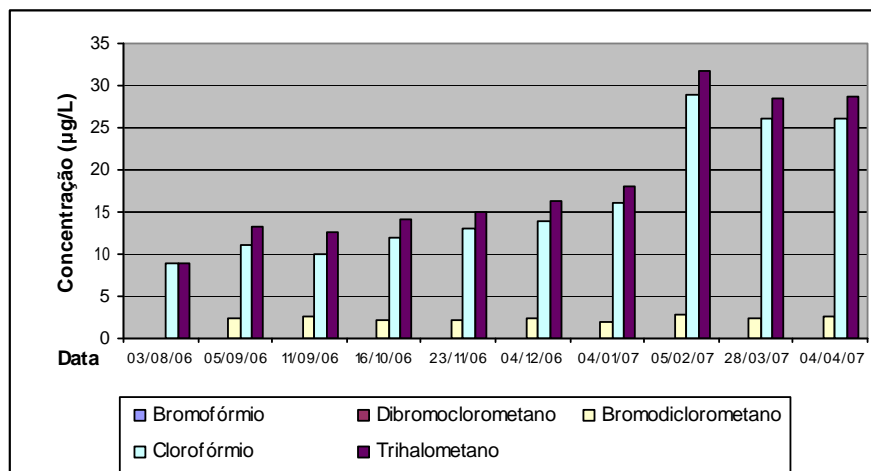


Figura 20 – Principais compostos na ETA, com pré-cloração e PAC.

A Figura 21 mostra os principais compostos de THMs formados na ETA com o coagulante PAC usando a pós-cloração, sem a pré-cloração.

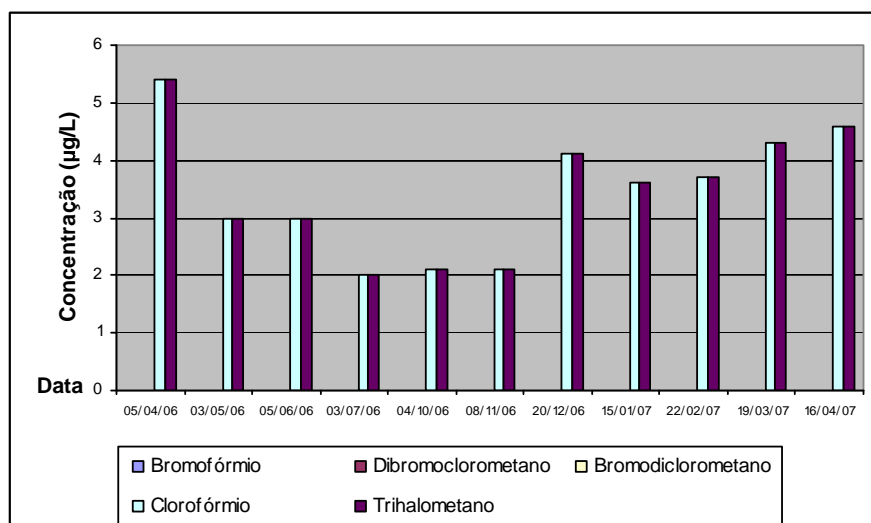


Figura 21 – Principais compostos na ETA, sem pré-cloração e PAC.

Na ETA sem pré-cloração os valores de bromodiclorometano, dibromoclorometano e bromofórmio não foram detectados, havendo apenas o clorofórmio, cujos valores ficaram baixos se comparados aos valores obtidos com a pré-cloração.

A Figura 22 mostra os principais compostos de THMs formados na rede de distribuição utilizando o coagulante cloreto férrico com pré-cloração e o ponto de coleta aleatório na rede.

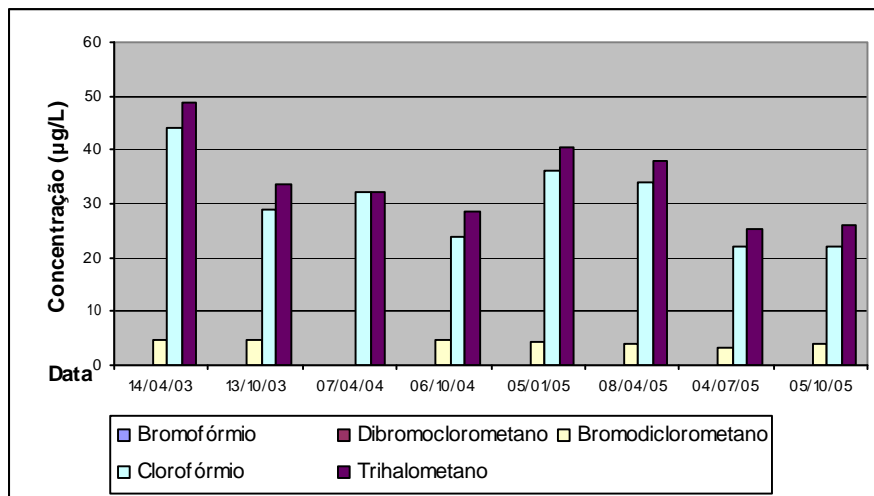


Figura 22 – Principais compostos na rede, com pré-cloração, cloreto férrico e ponto de coleta aleatório na rede de distribuição.

Os compostos encontrados na rede apresentaram também maior proporção do clorofórmio, seguido do bromodichlorometano em menor proporção e, dibromoclorometano e bromofórmio não foram detectados nos pontos aleatórios de coletas.

A Figura 23 mostra os principais compostos de THMs formados na rede de distribuição utilizando o PAC e o ponto de coleta aleatório na rede.

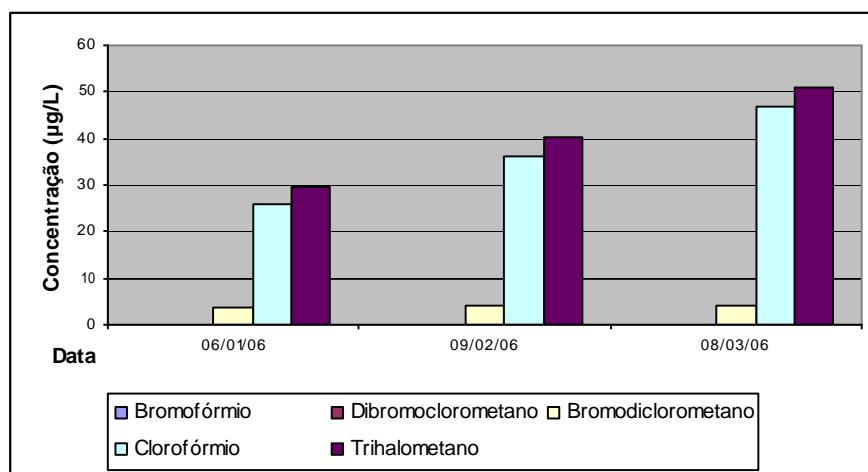


Figura 23 – Principais compostos na rede, com pré-cloração, PAC e ponto de coleta aleatório na rede de distribuição.

Com a mudança do coagulante para o PAC o principal THM foi o clorofórmio, seguido do bromodiclorometano em menor proporção e os demais não foram detectados nos pontos aleatórios de coletas.

A Figura 24 mostra os principais compostos de THMs formados na rede de distribuição utilizando o PAC com pré-cloração e o ponto de coleta mais distante da ETA.

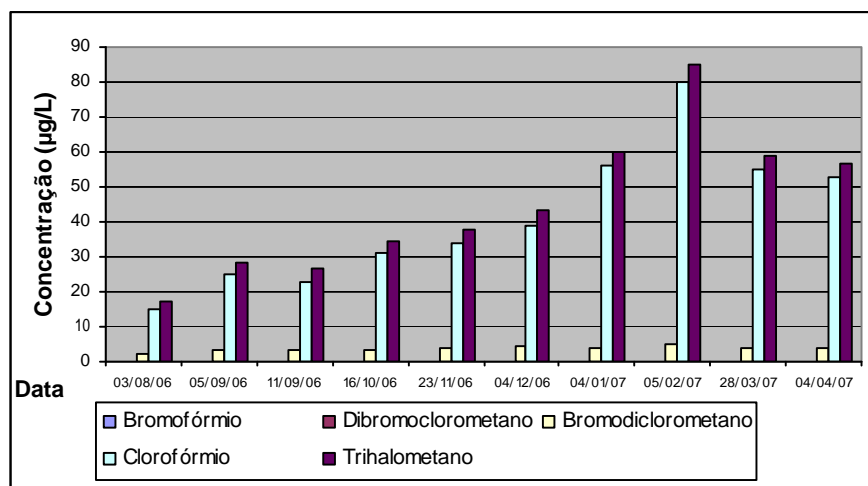


Figura 24 – Principais compostos na rede, com pré-cloração, PAC e ponto de coleta mais distante da ETA.

Com a mudança da coleta para o ponto mais distante da ETA o valor do clorofórmio aumentou no período chuvoso, mantendo os demais THMs nas mesmas faixas encontradas anteriormente.

A Figura 25 mostra os principais compostos de THMs formados na rede de distribuição utilizando o PAC sem pré-cloração e o ponto de coleta mais distante da ETA.

Com a mudança do ponto de aplicação do cloro na ETA parando a pré-cloração ocorreu redução na formação de THM na rede sendo o clorofórmio o THM que apresentou maior formação, com os demais basicamente não variando. A formação na rede a partir do THM formado no efluente foi maior do que a formação na rede quando efetuada a pré-cloração.

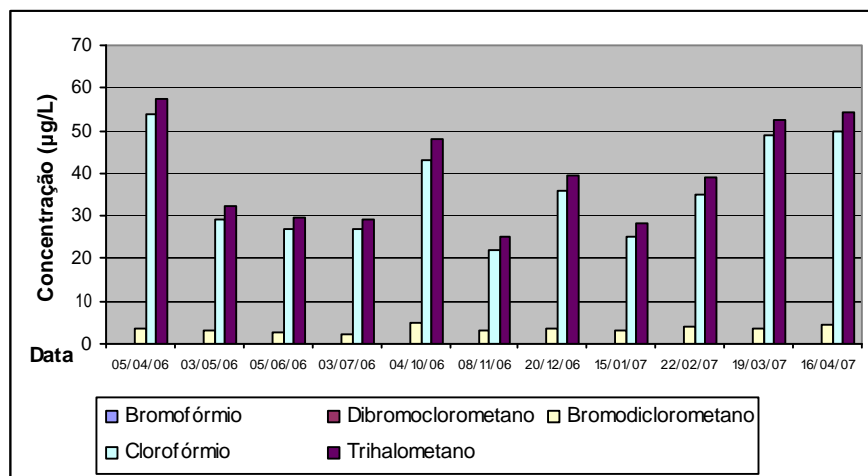


Figura 25 – Principais compostos na rede, sem pré-cloração, PAC e ponto de coleta mais distante da ETA.

Os resultados obtidos vem corroborar com os valores encontrados por Diniz (2005) em estudo nas ETAs da Região Metropolitana de São Paulo encontrou o clorofórmio como o composto com maior concentração dos THMs, tendo na ETA Alto Tietê na ordem de 80% do valor de THMs e, na ETA Casa Grande na ordem de 100% do valor de THMs.

6. Conclusões e Recomendações

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- As análises de MON mostraram que o sistema de tratamento de água remove uma quantidade maior quando se realiza apenas a pré-cloração do que somente a pós-cloração.

- A parcela de MON que adentra a rede de distribuição reage com o cloro residual livre existente na rede, proporcionando o aumento dos níveis de THM na mesma, sendo a maior formação a partir do efluente da ETA quando se aplica a pós-cloração.

- A determinação da MON, por meio de método indireto pela análise de absorvância UV254, pela facilidade de determinação e baixos custos comparados com as análises de THM por cromatografia, pode ser de grande utilidade para otimizar a operação das ETAs e auxiliar os operadores a evitarem as possíveis formações de THM fora dos limites fixados pela legislação, tomando as medidas de correção com antecedência.

- As concentrações de THMs variam sazonalmente durante o ano, sendo maior nos meses em que a temperatura é mais elevada e nos meses com maior incidência de chuvas. O clorofórmio foi o composto que apresentou maior concentração entre os THMs.

Como recomendações:

- para manter os valores de THMs dentro do limite da Portaria 518/04, de 100 µg/L, há possibilidade de trabalhar com os residuais de cloro na saída da ETA em valores próximos a 0,5 mg/L, e na operação da ETA trabalhar com aplicação somente da pós-cloração ou em conjunto com aplicação da pré-cloração;

- para que as correlações entre a MON e a formação de THM apresentem melhores coeficientes de determinação será necessário avaliar os efeitos na formação de THM com a presença de brometos, os quais não foram analisados na presente investigação, bem como avaliar os efeitos na rede de distribuição.

- para atendimento aos padrões de THMs fixados pela Portaria 518/04 em face de tendência de crescimento dos precursores na água bruta com a formação do lago, estudos de coagulação/floculação poderão definir os melhores valores de pH e dosagem de coagulante para a maior remoção da MON antes da cloração, com adição de alcalinizante se preciso.

7. Referências

ABDEL-RAHMAN, M. S. The presence of trihalomethanes in soft drinks. **Journal of Applied Toxicology**, Chichester, v.2, n.3, p.165-166, 1982.

ANDREOLA, R. et al. Análise da formação de trihalometanos em uma estação de tratamento de água com base nas quantidades máxima e mínima de matéria orgânica presentes na água *in-natura*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23, 2005, Campo Grande. **Anais...** Campo Grande: Abes, 2005. 18p. CD/ROM.

APHA; AWWA; WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20. ed. Washington: American Public Health Association, 1999. p.555-568.

BELLAR, T. A. et al. The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters. **Journal AWWA**, EUA, v.66, n.12, p.703-706, 1974.

BLACK, B. D. et al. Reducing cancer risks by improving organic carbon removal. **Journal AWWA**, EUA, v.88, n.6, p.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**. 2003. 151f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Civil. Universidade de Campinas, Campinas, 2003.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria 518. **Normas e padrão de potabilidade das águas destinadas ao consumo humano**. Brasília, 2004.

DE SALVO, M. T. **Redução de precursores de trihalometanos por coagulação otimizada**. 2002, 186f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade de Campinas, Campinas, 2002.

DI BERNARDO, L. et al. **Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. São Carlos: Rima, 2002. 237 p.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. Desinfecção e oxidação. In: _____. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. São Carlos: Rima, 2005. v.2, p.1163-1205.

DINIZ, S. **Controle da formação de sub-produtos da desinfecção (THMs) em águas de abastecimento**. 2005. 194f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

EDZWALD, J. K. Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulants. **Water Science & Technology**, Great Britain, v.27, n.11, p.21-35, 1993.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Drinking water standards and health advisors**. Washington: EPA, 2000. 12p.

FAWELL, J. Risk assessment case study - chloroform and related substances. **Food and chemical toxicology**, Oxford, v.38, p.91-95, 2000.

FERREIRA FILHO, S. S. Remoção de compostos orgânicos precursores de subprodutos da desinfecção e seu impacto na formação de trihalometanos em águas de abastecimento. **Abes**, Rio de Janeiro, v.6, n.2, p.53–60, 2001.

GALLAGHER, M. D. et al. Exposure to trihalomethanes and adverse pregnancy outcomes. **Epidemiology Resources**, Colorado, v.9, n.5, p.484-489, 1998.

GALLARD, H.; VON GUNTEN, U. Chlorination of natural organic matter: kinetics of chlorination and THM formation. **Water Research**, Suíça, v.36, p.65-74, 2002.

GLAZE, W. H. et al. Determining health risks associated with disinfectants and disinfection by-products: research needs. **Journal AWWA**, EUA, v.85. n.3, p.53-56, 1993.

GRAVES, C. G. et al. Weight of evidence for an association between adverse reproductive and developmental effects and exposure to disinfection by products: a review. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, Maryland, v.34, p.103-124, 2001.

ISAAC, R. L. **Controle de trihalometanos em sistemas de abastecimento: remoção por adsorção em colunas de carvão ativado granular em estação de tratamento de água.** 1993. 215f. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

KRASNER, S. W. et al. The occurrence of disinfection byproducts in US drinking water **Journal AWWA.**, EUA, v.81, n.8, p.41-53, 1989.

LEE, B. et. al. Effects of chlorine on the decrease of estrogenic chemicals. **Water Research**, Japan, v.38, n.3, p.733-739, 2004.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água.** Campinas: Editora Átomo, 2005. p.66, 190-226, 387.

MACÊDO, J. A. B. **Subprodutos do processo de desinfecção de água pelo uso de derivados clorados (Disinfection Byproducts – DBP).** Juiz de Fora: Macêdo, 2001. p.2-14.

MARMO, R. M. **Formação e remoção de trihalometanos em águas de abastecimento tratadas, na pré-oxidação, com cloro livre.** 2005. 224f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade de Campinas, Campinas, 2005. .

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

PARDO, S. D. A. **Avaliação do potencial de formação de trihalometanos em sistemas de abastecimento de água.** 1996. 119f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade de Campinas, Campinas, 1996.

PASCHOALATO, C. F. P. R. **Efeito da pré-oxidação, coagulação, filtração e pós-cloração na formação de subprodutos orgânicos halogenados.** 2005. 154f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

PAVANELLI, G. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada.** 2001. 205f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

RICHTER, C. A.; AZEVEDO NETO, J. M. **Tratamento de água: tecnologia apropriada.** São Paulo: Edgard Blücher, 2002. p.280-288.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. **Substâncias húmicas aquáticas: interações com espécies metálicas.** São Paulo: Editora Unesp, 2003. p.41-43.

ROOK, J.; EVANS, S. Removal of trihalomethanes precursors from surface waters using weak resins. **Journal AWWA**, Philadelphia, v.9, p.520-524, 1979.

SANTOS, C. L. **O controle de trihalometanos – THMs nas águas de abastecimento público.** 1988. 217f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1988.

SINGER, P.C. Control of disinfection by-products in drinking water. **Journal of Environmental Engineering**, EUA, v.120, n.4, p.727-741, 1994.

STEVENS, A. A. et al. Chlorination of organics in drinking water. **Journal AWWA**, Cincinnati-Ohio, v.8, p.615-620, 1976.

SYMONS, J. M. et al. **Treatment techniques for controlling trihalomethanes in drinking water.** Cincinnati: USEPA, 1981. 289p.

THURMAN, E. M. **Humic substances in groundwater.** New York: John Wiley & Sons, 1985. p.87-104.

TOMINAGA, M. Y.; MIDIO, A. F. Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada. **Revista Saúde Pública**, São Paulo, v.33, n.4, p.421-434, 1999.

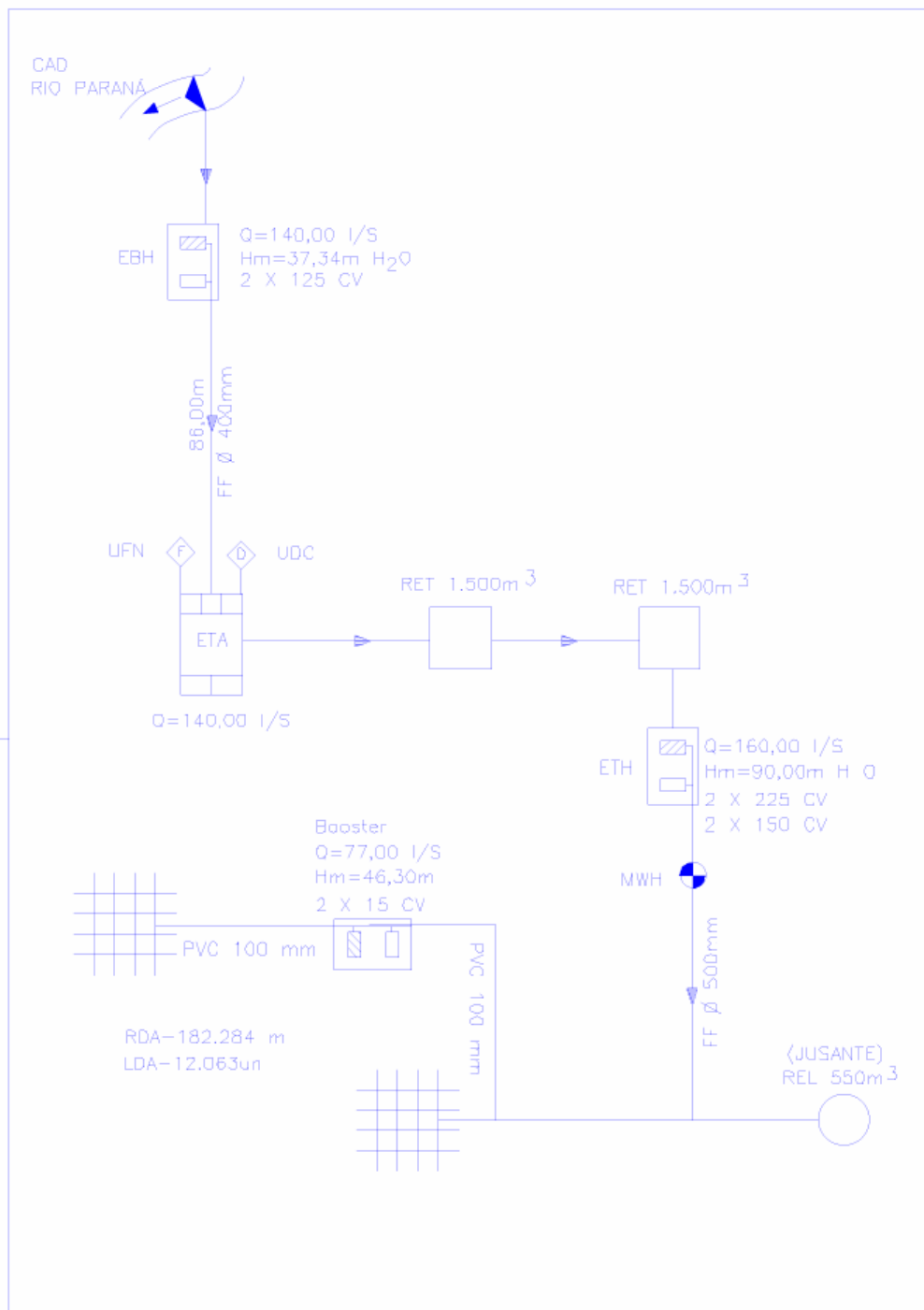
TRUSSELL, R. R.; UMPHRES, M. D. The Formation of trihalomethanes. **Journal AWWA**, EUA, v.70, n.11, p.604-612, 1978.

WALLER, K. et. al. Trihalomethanes in drinking water and spontaneous abortion. **Epidemiology Resources**, EUA, v.9. n.2, p.134-140, 1998.

WORLD HEARTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking-water quality**. 2.ed. Geneva: WHO Press, 1996. v.2, p.849-872.

WORLD HEARTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking-water quality**. 3.ed. Geneva: WHO Press, 2004. p.451-454.





SABESP - visto e aceito		companhia de saneamento basico do estado de sao paulo				N. ANEXO 02	
ANALISADO	/ / /	CROQUI DO SISTEMA DE AGUA				REV.	PL.
ACEITO	/ / /	AREA PROJ. PRESIDENTE EPITACIO				N CONTRATADA	
VISTO	/ / /	SUB-AREA PROJ.				ESCALA S/ESC.	
EXECUTADO / ATUALIZADO		DES.	/ / /	APROVADO POR			
RBBP 10	Julho/06	PROJ.	/ / /	ASS.	CREA	/ / /	



Anexo 03 - Tabela A1 - Características da água bruta e água final
 Estação de tratamento de água de Presidente Epitácio - SABESP

Cloreto Férrico	Água Bruta			Água Final			
Data	cor	turbidez	pH	Cor	remoção	turbidez	remoção
14/04/03	50	2,2	7,1	5	90,00	0,2	97,18
21/08/03	20	3,0	7,3	5	75,00	0,1	98,63
13/10/03	20	3,0	7,3	5	75,00	0,1	98,63
07/04/04	41	6,0	7,3	5	87,80	0,3	95,89
07/07/04	30	3,0	7,3	5	83,33	0,1	98,63
06/10/04	20	2,0	7,4	5	75,00	0,3	95,95
05/01/05	35	3,0	7,6	5	85,71	0,1	98,68
08/04/05	50	9,0	7,3	5	90,00	0,2	97,26
04/07/05	20	3,0	7,5	5	75,00	0,1	98,67
Média	31,78	3,80	7,34	5,00	81,87	0,17	97,72
PAC	Água Bruta			Água Final			
Data	cor	turbidez	pH	Cor	remoção	turbidez	remoção
06/01/06	30	9,0	7,7	5	83,33	0,1	98,70
09/02/06	48	9,0	7,5	1,4	97,08	0,2	97,33
08/03/06	135	17,0	7,4	3	97,78	0,5	93,24
05/04/06	108	18,0	7,3	3	97,22	0,1	98,63
03/05/06	82	12,0	7,3	1	98,78	0,1	98,63
05/06/06	64	5,0	7,4	1	98,44	0,1	98,65
03/07/06	34	3,0	7,4	1	97,06	0,1	98,65
03/08/06	16	3,0	7,4	2	87,50	0,5	93,24
05/09/06	22	5,0	7,4	4	81,82	0,4	94,59
11/09/06	7	4,0	7,5	2	71,43	0,4	94,67
04/10/06	15,3	3,8	7,3	2	86,93	0,3	95,89
16/10/06	11,0	4,6	7,4	2	81,82	0,2	97,30
08/11/06	8,0	3,2	7,4	2	75,00	0,2	97,30
23/11/06	12,0	2,7	7,8	2	83,33	0,2	97,44
04/12/06	9,0	3,0	7,5	2	77,78	0,2	97,33
20/12/06	37,0	6,0	7,6	2	94,59	0,2	97,37
04/01/07	75,0	7,0	7,6	2	97,33	0,2	97,37
15/01/07	161,0	27,0	7,5	2	98,76	0,2	97,33
05/02/07	123,0	23,0	7,5	5	95,93	0,5	93,33
22/02/07	141,0	19,0	7,5	5	96,45	0,3	96,00
07/03/07	100,0	25,0	7,5	5	95,00	0,3	96,00
19/03/07	98,0	12,4	7,5	5	94,90	0,3	96,00
04/04/07	83,0	8,0	7,5	5	93,98	0,3	96,00
16/04/07	72,0	6,4	7,5	5	93,06	0,3	96,00
Média	62,14	9,84	7,48	2,89	90,64	0,26	96,54