



Revista AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica

Volúmen 1, número 3, año 2007 ISSN 0718-378X
PP

O EFEITO DA COAGULAÇÃO COM O USO DE PRÉ-OXIDANTES ALTERNATIVOS AO CLORO NO POTENCIAL DE FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS ORGÂNICOS HALOGENADOS EM ÁGUA CONTENDO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

THE COAGULATION EFFECT USING ALTERNATIVE PRE-OXIDANTS TO THE CHLORINE IN THE
FORMATION POTENTIAL OF ORGÂNIC HALOGENATED BYPRODUCTS IN
WATER WITH HUMIC SUBSTANCES

Cristina F. Pereira Rosa Paschoalato
Giovana Katie Wiecheteck
Rodrigo Latanze
Márcio Resende Trimailovas
Luiz Di Bernardo

ABSTRACT

The presence of humic substances in water supply has brought many problems, resulting from the formation of halogenated organic byproducts, which are expected to be carcinogenic, especially when pre-oxidation with chlorine is adopted. The main halogenated organic compounds that can be found in treated water, are trihalomethanes, haloacetic acids, haloaldehyde, haloaketones, halophenols, and halopicrin. The use of pre-oxidation with chlorine contributes for the formation of such byproducts in water treatment plants (WTP). This research was carried out to evaluate the potential formation of the following substances: trihalomethanes, haloacetic acids, haloaldehydes, haloaketones, halophenols, halopicrins and chloral hidrate by gas chromatography with electron capture detector in a water prepared with addition of humic substances extracted from peat soil, pre-oxidated with chroline, chlorine dioxide, potassium permanganate, hydrogen peroxide, ozone and peroxone, followed by coagulation, filtration, and post-chlorination. The results obtained showed that the use of alternative pre-oxidants, such as: potassium permanganate, chlorine dioxide, hydrogen peroxide, ozone and peroxone, associated with coagulation, filtration, and post-chlorination produce significant amounts of byproducts, with attention for the substances not cited in the current legislation.

Key words: humic substances; pre-oxidation; byproducts formation; halogenated compounds, ozone, peroxone.

O EFEITO DA COAGULAÇÃO COM O USO DE PRÉ-OXIDANTES ALTERNATIVOS AO CLORO NO POTENCIAL DE FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS ORGÂNICOS HALOGENADOS EM ÁGUA CONTENDO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

Cristina F. Pereira Rosa Paschoalato^(*)

Engenheira Química pela Universidade de Mogi da Cruzes. Mestre e Doutora em Hidráulica e Saneamento na EESC/USP. Professora da Universidade da Associação de Ensino de Ribeirão Preto (UNAERP).

Giovana Katie Wiecheteck

Engenheira Civil, professora assistente da Universidade Estadual de Ponta Grossa, Mestre em Hidráulica e Saneamento Escola de Engenharia de São Carlos-USP e Doutora em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos-USP. giovana@uepg.br

Rodrigo Latanze

Professor Adjunto da Universidade da Associação de Ensino de Ribeirão Preto (UNAERP) SP-Brasil. Mestre em Tecnologia Ambiental pela UNAERP.

Márcio Resende Trimailovas

Aluno de iniciação científica do curso de Engenharia Química da UNAERP.

Luiz Di Bernardo

Professor Titular do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo (EESC-USP).



^(*) **Endereço:** Rua Argeu Fuliotto, 419, Bairro Ribeirão CEP:14096-520 Ribeirão Preto- SP Brasil.

E-mail: LRH@unaerp.br telefone: 0xx (16) 3624 07 32 ou 0xx (16) 3603 67 18.

RESUMO

A presença de substâncias húmicas em águas destinadas ao abastecimento ocorre a formação de subprodutos orgânicos halogenados, muitos deles potencialmente carcinogênicos, principalmente quando se emprega a pré-oxidação com cloro. Dentre os compostos orgânicos halogenados que podem ser encontrados na água distribuída à população, destacam-se: trialometanos, ácidos haloacéticos, haloaldeídos, halocetonas, halofenóis e halopicrinas. Nas estações de tratamento de água para abastecimento (ETA), a utilização da etapa de pré-oxidação da água bruta com cloro contribui para a formação desses subprodutos. O presente trabalho teve como objetivo estudar o potencial de formação dos seguintes subprodutos: trialometanos, haloacetoneitrilas, halocetonas, cloropicrina, cloro hidrato e ácidos haloacéticos por cromatografia gasosa com detetor de captura de elétrons em uma água preparada com adição de substância húmica extraída de solo turfoso e pré-oxidada com cloro, dióxido de cloro, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio, ozônio e peroxônio, seguido de presença e ausência de coagulação, filtração e pós-cloração. Os subprodutos foram quantificados por cromatografia gasosa com detetor de captura de elétrons. Os resultados obtidos mostraram que o uso de pré-oxidantes alternativos, tais como: permanganato de potássio; dióxido de cloro; peróxido de hidrogênio; ozônio e peroxônio, na presença de coagulação, filtração e

pós-cloração formam quantidades significativas de subprodutos com destaque para os compostos não citados na atual legislação.

Palavras Chave: pré-oxidação, substâncias húmicas, subprodutos, cromatografia a gás.

1 INTRODUÇÃO

Em 1976, o Instituto Nacional de Câncer dos Estados Unidos identificou o clorofórmio como substância carcinogênica. De acordo com as normas e padrão de potabilidade de água para consumo humano atualmente em vigência no Brasil Portaria nº518 (2004), o valor máximo permissível de trialometanos totais é de 0,1 mg/L. Quando há necessidade da pré-oxidação com cloro e a água apresenta matéria orgânica natural originada de substâncias húmicas, existe a probabilidade de ocorrer à formação de compostos de cloro e bromo, que são os principais halogênios responsáveis pela formação de TAM (STEVENS *et al.*, 1976).

Nas estações de tratamento de água para abastecimento (ETA), a utilização da etapa de pré-oxidação da água bruta com cloro contribui para a formação de diversos subprodutos orgânicos halogenados.

Algumas alternativas têm sido propostas para evitar a formação desses subprodutos, destacando-se o uso de oxidantes e desinfetantes alternativos tais como: ácido peracético; permanganato de potássio; peróxido de hidrogênio; dióxido de cloro; ozônio; monocloramina e radiação ultravioleta.

A presente pesquisa teve como objetivo avaliar o potencial de formação de 24h (PF 24h) de 22 subprodutos, sendo: trialometanos, ácidos haloacéticos, haloaldeídos, halocetonas, clorohidrato e halopicrinas, com a utilização dos seguintes pré-oxidantes: cloro, dióxido de cloro, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio, ozônio e peroxônio. Os resultados obtidos mostraram que o uso de pré-oxidantes alternativos, tais como: permanganato de potássio; dióxido de cloro; peróxido de hidrogênio; ozônio e peroxônio, na presença de coagulação, filtração e pós-cloração formam quantidades significativas de subprodutos com destaque para os compostos não citados na atual legislação.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo principal estudar o potencial de formação de 24h dos seguintes subprodutos: trialometanos, haloacetoneitrilas, halocetonas, cloropicrina, cloro hidrato e ácidos haloacéticos por cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons em uma água preparada com adição de substância húmica extraída de solo turfoso e pré-oxidada com cloro, dióxido de cloro, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio, ozônio e peroxônio, seguido de presença e ausência de coagulação, filtração e pós-cloração.

3 METODOLOGIA

A água de estudo contendo substância húmica foi preparada utilizando-se água subterrânea de um poço artesiano coletada antes da adição de cloro, à qual foram adicionadas substâncias húmicas (SH), extraídas de solo turfoso (ROCHA *et al.* 2000). Esta água foi caracterizada conforme métodos da APHA (1998), pelos seguintes parâmetros: pH, cor aparente, turbidez, carbono orgânico dissolvido (COD), UV 254nm, alcalinidade total, oxigênio consumido, DQO, nitrogênio amoniacal, dureza total, brometos, nitrato, sólidos totais, cloretos e metais (Cu, Cr, Fe, Mn, Pb e Zn).

Foram realizados ensaios preliminares em equipamento de jarteste para determinação da demanda pré-oxidante. O procedimento utilizado para a realização dos ensaios baseou-se nas recomendações de Di Bernardo, *et.al.* (2002), sendo a água, em todos ensaios, mantida à temperatura de 25 ± 1 °C. Os produtos utilizados foram: hipoclorito de cálcio 70% p/p, permanganato de potássio, dióxido de cloro, gerado a partir de uma solução diluída de ácido clorídrico e clorito de sódio, peróxido de hidrogênio e ozônio gerado em um sistema piloto. Posteriormente, para cada pré-oxidante utilizado, foram realizados ensaios em equipamento de jarteste para determinação da dosagem de sulfato de alumínio (produto comercial líquido, com massa específica de 1,330 g/L e concentração de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14 \text{H}_2\text{O}$ igual a 675,6 g/L. Quando necessário, o pH de coagulação foi corrigido com auxílio de uma solução de ácido clorídrico. O parâmetro utilizado para determinação da dosagem ótima de coagulante foi a obtenção de cor remanescente máxima de 5 uH após filtração em papel Whatman 40.

Foram mantidas as seguintes condições: cor aparente da água em estudo, tempo de contato na pré-oxidação, dosagem de coagulante, tempo de mistura rápida, dosagem da pós-cloração, pH do meio, temperatura de incubação.

Os ensaios finais de formação de subprodutos foram realizados em equipamento de jarteste, utilizando-se um volume total de 12 L da amostra de água com cor verdadeira de 200 uH, a qual foi pré-oxidada por 30 min, coagulada com sulfato de alumínio e filtrada em papel. Um volume de 4 L foi recolhido, ao qual adicionou-se uma solução tampão de fosfato para correção do pH em 7,0 e, em seguida, foi aplicada uma dosagem 5,0 mg de cloro (pós-cloração). O frasco foi lacrado e mantido a uma temperatura de 25 °C.

Após o decorrer os tempos de 0,5, e 24 h, o frasco foi aberto e recolhida uma alíquota de 100 mL em um frasco contendo ácido ascórbico para descloração, os quais foram imediatamente armazenados em temperatura de 4°C. Depois de 24 h, o conteúdo de todos os frascos foram extraídos por dois processos distintos para determinação dos compostos orgânicos halogenados, foi utilizado água de poço sem adição de extrato de SH foi processada paralelamente para controle e verificação de possíveis contaminações. O Potencial de formação de 24 h foi calculado pela diferença entre o resultado obtido no tempo de 0,5h e 24h.

Os compostos orgânicos halogenados foram determinados por cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons (CG-ECD), de acordo com a metodologia utilizada recomendada pelos métodos 551.1 e 552 da USEPA (Agência Norte-americana de Proteção do Ambiente).

Os seguintes subprodutos foram investigados: (i) trihalometanos (TAM): clorofórmio, bromodichlorometano, dibromoclorometano, bromofórmio; (ii) haloacetoneitrilas (HAN): dicloroacetoneitrila, trichloroacetoneitrila, dibromoacetoneitrila, tribromoacetoneitrila, bromocloroacetoneitrila; (iii) halopictinas (HP): cloropictina; (iv) haloacetonas (HK): 1,1-dicloropropanona, 1,1,1-trichloropropanona; (v) clorohidrato; (vi) ácidos haloacéticos (AHA): monocloro ácido acético, monobromo ácido acético, dicloro ácido acético, trichloro ácido acético, bromocloro ácido acético, bromodichloro ácido acético, dibromo ácido acético, clorodibromo ácido acético, tribromo ácido acético.

3.1 Análises cromatográficas

As análises cromatográficas foram realizadas no laboratório de Recursos Hídricos da UNAERP, em Ribeirão Preto. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo a gás (CG), da marca Varian, modelo 3600CX, com detetor de captura de elétrons (DCE).

3.1.1 Determinação de trialometanos, cloro hidrato, cloropicrinas haloacetoneitrilas e haloacetonas

O método utilizado para esta determinação cromatográfica, foi baseado nas recomendações da USEPA 551.1, porém as condições de operação do equipamento não são idênticas e podem apresentar variações de um equipamento para outro. Devido a este fato, houve a necessidade de se adequar diversas condições na metodologia referenciada.

As condições otimizadas para a operação do cromatógrafo foram as seguintes:

- Coluna J&W-DB-1, 30m x 0,32mm ID e 5 μ m filme;
- Gás de arraste nitrogênio 5.0 ECD com fluxo de 3,6 mL/min, 74 cm/s com pressão de 15 psi (1,071 atm);
- Temperatura do injetor a 160°C e temperatura do detetor a 290°C;
- Temperatura inicial de 40°C por 1 min, rampa de aquecimento até 125°C numa razão de 5°C/min 2 min, rampa de aquecimento até 150°C numa razão de 35°C/min e permanece em 150°C por 10 min;
- Com fluxo de divisão de amostra em 2mL/min e sensibilidade 10;
- Tempo total aproximado de 25 min para cada análise;
- Volume de extrato injetado 1 μ L.

O composto utilizado como padrão interno (PI) foi o diclorometano grau cromatográfico, marca J.T. Baker e foram utilizados os seguintes padrões para calibração: Padrão misto de trialometanos, marca Supelco (48140-U) para TAM; Padrão puro de grau cromatográfico de bromofórmio, marca MERCK. Padrão misto de halogenados voláteis (EPA 551 B), marca Supelco (48046), para haloacetoneitrilas, cloropicrina e haloacetonas e Padrão puro de cloro hidrato, marca Supelco (47335-U).

Como a concentração original dos padrões é elevada, uma diluição e mistura foi efetuada com acetona de pureza grau cromatográfica (J.T. Baker). A partir dessa diluição e mistura, foram preparadas as diluições para elaboração de uma curva analítica de calibração.

- A curva analítica de calibração foi diluída em meio aquoso utilizando-se balões volumétricos aferidos de 10 mL. A água utilizada para diluição dos padrões (meio aquoso), foi previamente purificada partindo de um volume de 5 litros de água ultrapura. Em cada balão foram adicionados volumes excedentes de 10 μ L de padrão interno, diclorometano 1%, inclusive em um branco, seguido de uma leve agitação. Posteriormente um volume de 5mL de MTBE (a 4°C) foi adicionado

para extração líquido-líquido, seguido de forte agitação por 5 minutos e decantação a temperatura de -4°C .

Durante todo o procedimento de manipulação com padrões e solventes para diluição e preparo da curva de calibração, teve-se o cuidado de colocar gelo em uma bandeja plástica onde os reagentes e vidrarias em uso permanecerão apoiados para evitar perdas por evaporação.

Na Tabela 3.1 está apresentado um resumo da curva de calibração do método 551.1 USEPA para determinação de trialometanos, clorohidrato, haloacetoneitras, halocetonas e cloropicrina.

Tabela 3.1 - Resumo da curva de calibração para trialometanos, haloacetoneitras, halocetonas, clorohidrato e cloropicrina em $\mu\text{g/L}$.

Compostos	Pontos da curva de calibração					
	1	2	3	4	5	6
Padrão Interno (PI)	10 μL	10 μL	10 μL	10 μL	10 μL	10 μL
Clorofórmio	20	40	60	80	100	120
Tricloroacetoneitral	10	20	30	40	50	60
Dicloroacetoneitral	10	20	30	40	50	60
Bromodiclorometano	20	40	60	80	100	120
Cloro hidrato	20	50	80	100	120	150
1,1-Dicloropropanona	10	20	30	40	50	60
Cloropicrina	10	20	30	40	50	60
Dibromoclorometano	20	40	60	80	100	120
1,1,1-Tricloropropanona	10	20	30	40	50	60
Bromocloroacetoneitral	10	20	30	40	50	60
Dibromoacetoneitral	10	20	30	40	50	60
Bromofórmio	60	80	100	120	140	160

3.2 Determinação de ácidos haloacéticos e extração com derivatização

As extrações utilizadas para as determinações dos ácidos haloacéticos foram adaptadas do método USEPA 552.2; uma reação de derivatização foi necessária para transformar os ácidos em ésteres, e o procedimento foi efetuado por uma metilação ácida.

Uma alíquota de 50 mL foi retirada do frasco de 250 mL contendo a amostra desclorada e transferida para um balão volumétrico de 50 mL, imediatamente foi adicionado um volume de 50 μL de padrão Interno (2,3-ácido dibromopropiônico, 10mg/L). Em seguida, a amostra foi acidificada com 1mL de ácido sulfúrico concentrado e acrescentou-se 2g de sulfato de cobre e 16g de sulfato de sódio, o frasco foi tampado e agitado por 10 min em seguida, resfriado em geladeira até temperatura de 4°C .

Como este procedimento gera uma reação exotérmica, o resfriamento é muito importante para evitar perdas dos compostos voláteis. Após completa dissolução e resfriamento da amostra, foram adicionados 5mL de MTBE (gelado), manteve-se uma agitação por 10 min seguido de repouso para separação das fases, com auxílio de uma pipeta transferiu-se 3mL da fase orgânica para um tubo de vidro com tampa rosqueável, no qual foi adicionado 1 mL de solução ácida de metanol 10%. Após

fechamento do frasco, o mesmo foi mantido sob aquecimento imerso em banho de água à 50°C por 2h. Finalmente, o frasco foi resfriado e adicionaram-se 4mL de solução saturada de bicarbonato de sódio em incrementos de 1mL.

O extrato obtido foi transferido para um frasco *vial* de 4mL e armazenado em temperatura de -4°C; esse extrato tem validade analítica de 14 dias; um volume de 1µL foi injetado no cromatografo.

O método utilizado para esta determinação cromatográfica, foi baseado nas recomendações da USEPA 552.2, porém as condições de operação do equipamento não são idênticas e podem variar de um equipamento para outro equipamento. Devido a este fato, houve a necessidade de se adequar diversas condições que são variáveis na metodologia.

As condições cromatográficas otimizadas foram as seguintes:

- Coluna capilar DB-1701, 30m, 0,32mm ID, 0,25µm de filme;
- Gás de arraste nitrogênio;
- Temperatura do injetor 250°C, temperatura do detetor 300°C;
- Fluxo de 1,4 mL/min, velocidade de 29cm/s em 6 psi (0,428 atm);
- Sem divisão de amostras, sensibilidade 10;
- Temperatura isoterma de 40°C por 3 min, aquecimento a 130°C numa razão de 4°C/min durante 5 min, aquecimento a 180°C numa razão de 20°C/min durante 3 min;
- Tempo total aproximado de corrida analítica 36,10 min.

Para elaboração da curva de calibração foi utilizada uma mistura de padrões da marca Supelco (4-7787), originalmente dissolvida em meio MTBE, com os seguintes compostos de ácidos haloacéticos (AHA): ácido monocloroacético, ácido dicloroacético, ácido tricloroacético, ácido monobromoacético, ácido dibromoacético, ácido tribromoacético, ácido bromocloroacético, ácido bromodicloroacético, ácido dibromocloroacético. A concentração original de cada composto da mistura padrão e a variação de concentração obtida esta apresentada na Tabela 3.2

As soluções com concentrações variadas foram obtidas a partir de diluição da mistura original em meio MTBE. A seguir, seis balões volumétricos e aferidos foram utilizados para elaboração de 6 pontos de diferentes concentrações e 1 branco de calibração. A curva analítica foi diluída em meio aquoso com água isenta de compostos orgânicos voláteis, e cada ponto da curva foi derivatizado por metilação ácida. Na Tabela 3.2 está apresentado um resumo da curva analítica 552 de calibração.

Tabela 3.2 Resumo da curva analítica de calibração para ácidos haloacéticos.

Compostos	Concentração original (mg/L)	Curva de Calibração (µg/L)					
		Ponto1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6
Ac. Monocloroacético	600	6	9	12	15	24	30
Ac. Monobromoacético	400	4	6	8	10	16	20
Ac. Dicloroacético	600	6	9	12	15	24	30
Ac. Tricloroacético	200	2	3	4	5	8	10
Ac. Bromocloroacético	400	4	6	8	10	16	20
Ac. Bromodicloroacético	400	4	6	8	10	16	20
Ac. Dibromoacético	200	2	3	4	5	8	10

Ac.							
Clorodibromoacético	1000	10	15	20	25	40	50
Ac. Tribromoacético	2000	20	30	40	50	80	100
2,3-Dibromopropiônico	10	50 μ L					

4 RESULTADOS E CONCLUSÕES

Na Tabela 4.1 estão apresentados os principais resultados obtidos por análises físico-químicas da água do poço e da água de estudo.

Tabela 4.1-Principais características físicas e químicas das águas utilizadas.

Parâmetro	Unidade	Água poço	Água de estudo
pH	adimensional	6,22	7,60
Cor aparente	uH (PtCo)	2	202
Turbidez	uT	0,21	2,5
Carbono orgânico total	mg/L C	<1	6,078
UV 254nm	cm ⁻¹	0,013	0,264
Alcalinidade de bicarbonatos	mg/L CaCO ₃	12,5	13
Oxigênio consumido	mg/L O ₂	<0,1	5,3
DQO	mg/L O ₂	<5	17
Nitrogênio amoniacal	mg/L N-NH ₃	<0,01	<0,01
Dureza Total	mg/L CaCO ₃	5	10
Cloretos	mg/L Cl ⁻	1	10,1
Brometo	mg/L	<0,1	<0,1
Nitrato	mg/L N-NO ₃	0,686	1,668
Sólidos totais	mg/L	17	65
Cobre	mg/L Cu	0,012	0,154
Cromo	mg/L Cr	0,002	0,027
Ferro	mg/L Fe	<0,001	0,590
Manganês	mg/L Mn	0,002	0,020
Chumbo	μ g/L Pb	0,108	0,625
Zinco	mg/L Zn	0,102	0,257

A água de estudo foi preparada com adição de substância húmica extraída de turfa e apresentou cor aparente de 202 uH, carbono orgânico total de 6,078 mg C/L e ferro 0,59mg Fe/L. Estes valores foram considerados satisfatórios para um estudo de avaliação da formação de subprodutos em água com cor elevada .

4.1 Resultados de calibração para análises cromatográficas

As análises por cromatografia (CG-DCE) foram utilizadas para identificação e quantificação de 22 compostos orgânicos halogenados.

Os resultados analíticos obtidos de concentração por cromatografia foram expressos em µg/L; essa sensibilidade elevada requer padronizações dos procedimentos de extração e calibrações analíticas com soluções validadas. Para uma confiabilidade analítica é aceitável um desvio padrão de até 20%. Foi necessária a elaboração de duas curvas analíticas de calibração para identificação de 22 compostos orgânicos halogenados. As curvas foram denominadas de curva EPA 551 para TAM, CH, CP, HAN e HK e curva EPA 552 para determinações de AHA.

Na Tabela 4.2 e na Figura 1 estão apresentados os resultados obtidos da validação, desvio padrão e o cromatograma referente a um ponto da curva que foi analisado como verificação para curva EPA 551.

Tabela 4.2- Resumo da validação do método EPA 551 obtido para o ponto 3.

Compostos EPA 551.1	Tempo de retenção (min)	Expectativa (µg/L)	Resultado (µg/L)	Desvio Padrão (%)
Padrão interno (PI)	4,262	----	----	0
Clorofórmio	6,748	60	69,99	16,7
Tricloroacetoneitrila	8,901	30	31,92	6,4
Dicloroacetoneitrila	9,374	30	32,63	8,8
Bromodichlorometano	9,895	60	64,45	7,4
Cloro hidrato	10,257	80	91,61	14,5
1,1-Dicloropropanona	10,839	30	30,55	1,8
Cloropicrina	13,101	30	30,88	2,9
Dibromoclorometano	13,467	60	62,42	4,0
Bromocloroacetoneitrila	14,453	30	29,19	2,7
1,1,1-tricloropropanona	15,516	30	32,57	8,6
Dibromoacetoneitrila	17,003	30	31,45	4,8
Bromofórmio	17,164	100	108,89	8,9

Nota:

Método 551.MTH - cromatograma reppf005.run - ponto 3

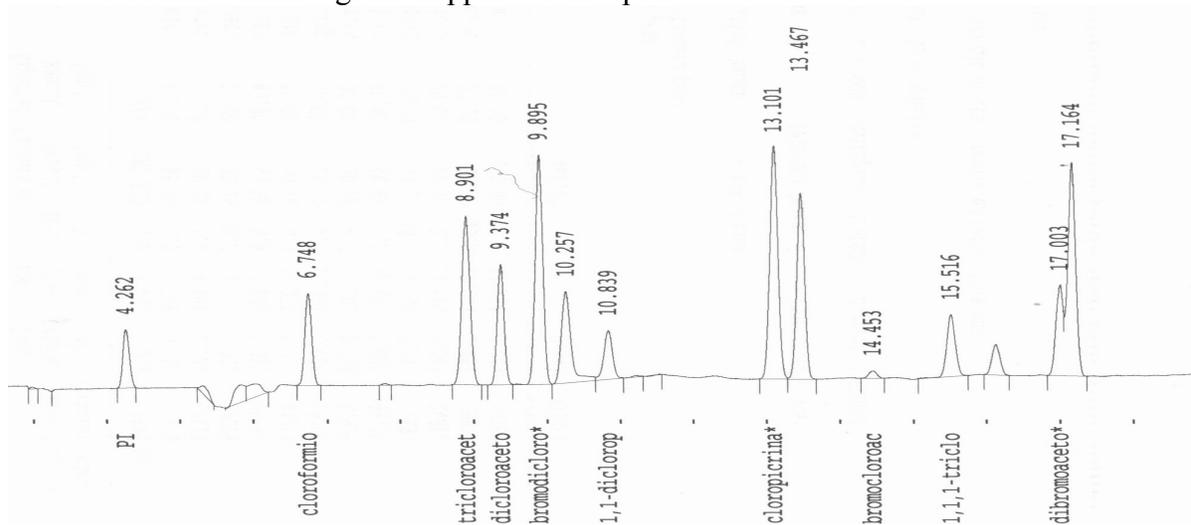


Figura 1 - Cromatograma de calibração do ponto 3 da curva EPA 551

Tabela 4.3 e na Figura 2 estão apresentados os resultados obtidos da calibração, desvio padrão e o cromatograma referente a um ponto da curva que foi analisado como verificação.

Tabela 4.3- Resumo de validação do método 552 obtido no ponto 2.

Curva EPA 552 Ácidos Haloacéticos	Sigla	Tempo de retenção (min)	Expectativa (µg/L)	Resultado (µg/L)	Desvio Padrão (%)
Ac. Monocloroacético	MCAA	8,652	9,00	9,27	3,0
Ac. Monobromoacético	MBAA	10,561	6,00	6,38	6,4
Ac. Dicloroacético	DCAA	10,986	9,00	8,76	2,6
Ac. Tricloroacético	TCAA	12,961	3,00	3,06	2,1
Ac. Bromocloroacético	BCAA	14,291	6,00	6,77	12,9
Ac. Bromodicloroacético	BDCAA	16,845	6,00	6,16	2,7
Ac. Dibromoacético	DBAA	17,506	3,00	3,24	7,9
Ac. Clorodibromoacético	CDBAA	17,947	15,00	14,11	5,9
Ac. Tribromoacético	TBAA	20,695	30,00	30,32	1,1
2,3-Dibromopropiônico	PI	21,157	---	---	0

Cromatograma: Método HAAO3.mth, HAAOZ016.run.

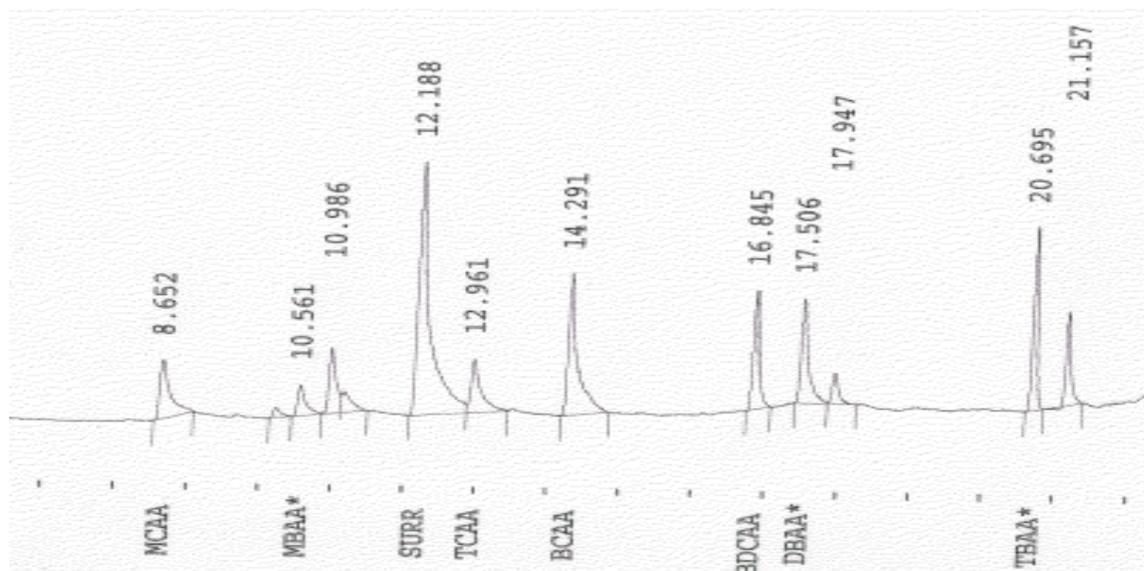


Figura 2- Cromatograma de calibração do ponto 2 da curva EPA 552.

Na Tabela 4.4 está apresentado um resumo dos resultados obtidos nos ensaios de demanda com os pré-oxidantes em estudo e das dosagens de coagulante.

Tabela 4.4- Resumo dos resultados obtidos nos ensaios em jarreste e das dosagens de diferentes pré-oxidantes e dosagem de sulfato de alumínio e pH de coagulação em função da cor aparente remanescente.

Tipo de pré-oxidante	Dosagem pré-oxidante (mg/L)	Dosagem coagulante (mg/L)	pH de coagulação	Cor após Filtração (uH)	Pós-cloração (mg/L Cl ₂)
Cloro	5,0	14	5,70	4	5
Dióxido de cloro	1,2	10	5,82	4	5
Permanganato	3,5	12	6,12	3	5
Peróxido de hidrogênio	35,0	12	6,43	<1	5
Ozônio	3,92	20	5,63	4	5
Peroxônio	4,3 : 8,6	18	5,61	3	5

Na Figura 3 estão apresentados os resultados de PF de 24h de trialometanos em função dos pré-oxidantes aplicados na presença e ausência de coagulação. Em todos os ensaios os valores de TAM ficaram abaixo de 100µg/L.

Os ensaios com ausência de coagulação formaram maior quantidade de TAM, exceto para o uso de H₂O₂, porém os valores foram relativamente baixos considerando a unidade em µg/L.

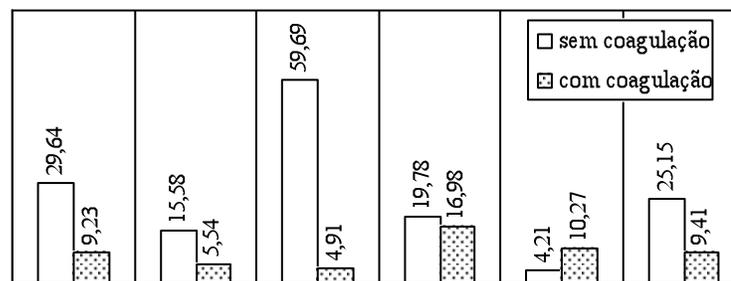


Figura 3 - Resultados de PF de 24h de trialometanos em presença e ausência de coagulação, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25°C em função dos pré-oxidantes aplicados.

O maior PF 24h de TAM ocorreu com o uso de dióxido de cloro na pré-oxidação e com a ausência de coagulação, obtendo-se 59,69µg/L de TAM, em seguida o cloro com 29,64µg/L, o peroxônio com 25,15µg/L e o ozônio com 19,78µg/L. O ensaio que forneceu a menor formação de TAM foi com a pré-oxidação com dióxido de cloro, coagulação, filtração em papel e pós-cloração.

O maior PF 24h de TAM ocorreu com o uso de dióxido de cloro na pré-oxidação e com a ausência de coagulação, obtendo-se 59,69µg/L de TAM, em seguida o cloro com 29,64µg/L, o ozônio com 19,78µg/L e o peroxônio com 25,15µg/L. O ensaio que forneceu a menor formação de TAM foi com a pré-oxidação com dióxido de cloro, coagulação, filtração em papel e pós-cloração.

Na Figura 4 estão apresentados os resultados de PF de 24h de cloro hidratado em função dos pré-oxidantes aplicados na presença e ausência de coagulação. No ensaio realizado com o uso do ozônio na pré-oxidação e na ausência de coagulação obteve-se o maior potencial formação de cloro hidratado, 23,13 $\mu\text{g/L}$, seguido de 17,43 $\mu\text{g/L}$, 15,69 $\mu\text{g/L}$ para o uso de dióxido de cloro, 6,56 $\mu\text{g/L}$ para o uso do cloro e 2,18 $\mu\text{g/L}$ para o uso do permanganato de potássio. O PF 24h de CH com uso de peróxido de hidrogênio obtido foi $<0,1\mu\text{g/L}$.

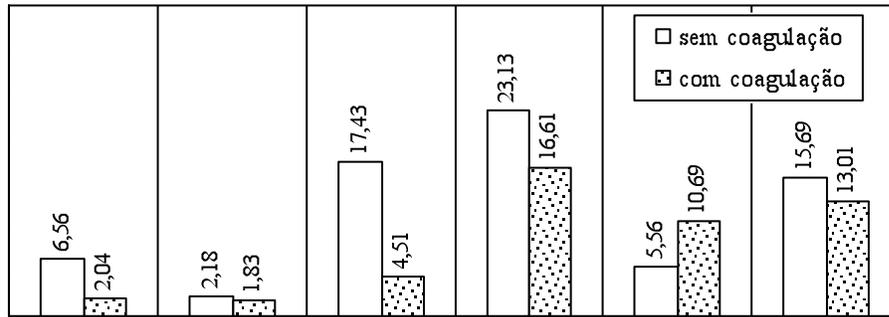


Figura 4 - Resultados de PF de 24h de cloro hidratado em presença e ausência de coagulação, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25°C em função dos pré-oxidantes aplicados.

O menor PF 24h de CH ocorreu nos ensaios com o uso da coagulação, o pré-oxidante permanganato de potássio com 1,83 $\mu\text{g/L}$, o cloro com 2,04 $\mu\text{g/L}$, o dióxido de cloro com 4,51 $\mu\text{g/L}$, ozônio com 16,61 $\mu\text{g/L}$. Observou-se que para o pré-oxidante peroxônio, a presença ou ausência de coagulação resultou valores próximos de PF 24h de CH.

Na Figura 5 estão apresentados os resultados de PF de 24h de ácidos haloacéticos em função dos pré-oxidantes aplicados na presença e ausência de coagulação

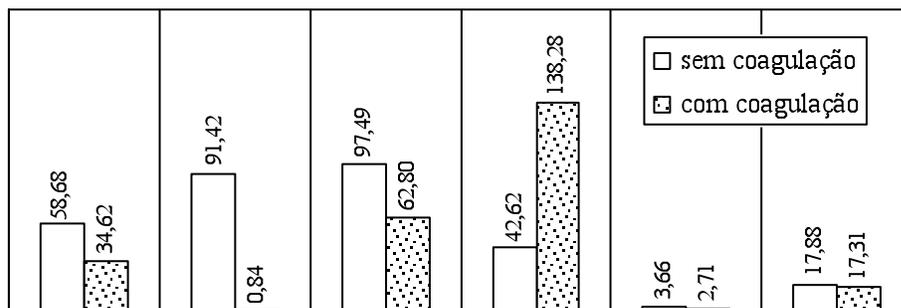


Figura 5 - Resultados de PF de 24h de ácidos haloacéticos em presença e ausência de coagulação, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25°C em função dos pré-oxidantes aplicados.

O maior valor obtido de PF 24h de AHA foi de 138,28 μ g/L no ensaio com o uso de ozônio na pré-oxidação e na presença de coagulação. Na ausência de coagulação, o maior valor obtido foi de dióxido de cloro com 97,49 μ g/L, permanganato de potássio com 91,42 μ g/L e cloro com 58,68 μ g/L. A presença e a ausência de coagulação não resultaram alterações significativas quando os pré-oxidantes utilizados foram: cloro, peróxido de hidrogênio e peroxônio.

Na Figura 6 estão apresentados os resultados de PF de 24h de haloacetoneitrilas em função dos pré-oxidantes aplicados na presença e ausência de coagulação.

Todos os resultados de haloacetoneitrilas ficaram abaixo de 11,5 μ g/L. O maior valor obtido foi de 11,03 μ g/L para o uso de ozônio na pré-oxidação e na presença de coagulação.

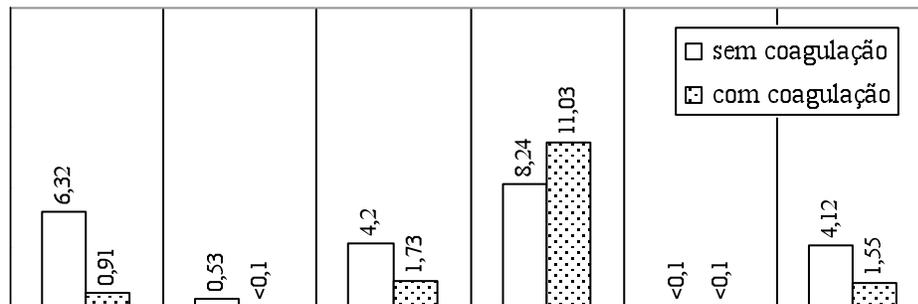


Figura 6 - Resultados de PF de 24h de haloacetoneitrilas em presença e ausência de coagulação, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25°C em função dos pré-oxidantes aplicados.

Na Figura 7 estão apresentados os resultados de PF de 24h de haloacetonas em função dos pré-oxidantes aplicados na presença e ausência de coagulação. O maior valor de PF 24h de HK foi obtido no ensaio com uso de pré-oxidação com peroxônio em presença de coagulação, seguido do ozônio com 13,23 μ g/L e cloro com 0,54 μ g/L. Nos ensaios realizados em ausência de coagulação, o maior PF 24h de HK foi de peroxônio, com 11,32 μ g/L, seguido de dióxido de cloro com 9,63 μ g/L e ozônio com 6,59 μ g/L.

Os valores de PF 24h de HK obtidos nos ensaios com cloro e permanganato de potássio podem ser considerados desprezíveis. Não houve a formação de HK quando o peróxido de hidrogênio foi utilizado como pré-oxidante.

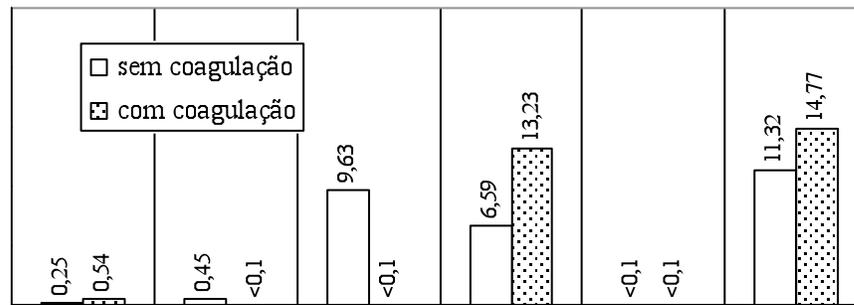


Figura 7 - Resultados de PF de 24h de halocetonas em presença e ausência de coagulação, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25°C em função dos pré-oxidantes aplicados.

Nas condições em que os ensaios experimentais foram realizados, as cloropicrinas não foram formadas ou ficaram abaixo do limite de quantificação do método analítico empregado (<0,1µg/L).

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

- Os ensaios que foram empregados a coagulação com sulfato de alumínio proporcionaram uma redução na formação de trialometanos, cloro hidrato, haloacetnitrilas e ácidos haloacéticos.
- A formação de ácidos haloacéticos é superior à formação de trialometanos, cloro hidrato, haloacetnitrilas e halocetonas.
- A pré-oxidação com ozônio reduz a formação de subprodutos exceto para AHA, porém o ozônio foi o pré-oxidante que apresentou maior potencial de formação de trialometanos em 24 horas.
- A pré-oxidação com permanganato de potássio, coagulação, filtração em papel, pós-cloração pode ser uma alternativa muito interessante em ETA, tendo-se o cuidado de se efetuar ensaios de demanda para evitar tonalidade rósea na água distribuída.
- O dióxido de cloro é um pré-oxidante eficiente na presença de coagulação, filtração em papel e pós-cloração, porém ocorreu uma formação considerável de ácidos haloacéticos.
- O peróxido de hidrogênio formou valores baixos de trialometanos, cloro hidrato e traços de ácidos haloacéticos e não houve a formação de haloacetnitrilas e halocetonas.
- O uso do peroxônio mostrou-se uma alternativa interessante, tendo sido obtido o potencial de formação de 25,15 µg/L de trialometanos.
- O peróxido de hidrogênio e o peroxônio foram os pré-oxidantes que apresentaram um menor potencial de formação de ácidos haloacéticos.

Em função dos resultados obtidos nesta investigação, recomenda-se:

- A realização de ensaios com pré-oxidantes alternativos para água contendo substâncias húmicas de origem aquática.

- b. Sugere-se que o Ministério da Saúde estabeleça uma regulamentação incluindo ácidos haloacéticos e cloro hidrato nos padrões de qualidade de água para consumo humano.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA, AWWA, WPCF (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th edition, Washington, USA.

BRASIL, Leis Decretos, etc. Ministério da Saúde. Portaria 518/GM. 25 de março de 2004, Brasília, Brasil.

Di BERNARDO, L.; Di BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO, P.L. (2002). Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água. São Carlos, SP. RiMa.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; FURLAN, M. (2000). *Substâncias Húmicas de turfa: Estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina*. Química Nova, SBQ, v.23, n.4, p.471.

STEVENS, A. A.; SLOCUM, C. J.; SEEGER, D. R.; ROBECK, G. G. (1976). *Chlorination of organics in drinking water*. Journal American Water Works Association, n.68, p. 615-620.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY-USEPA (1995). Method 551.1. *Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection*. CD-ROM Revisão 1. Set.1995, Ohio, USA.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY-USEPA (1995). Method 552. *Determination of haloacetic acids and dalapon in, in drinking water by liquid-liquid extraction, derivatization and gas chromatography with electron-capture detection*. CD-ROM Revisão 1. Set.1995, Ohio, USA.