

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL**

**A UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA MIMS NA
DETERMINAÇÃO DE TRIALOMETANOS EM ÁGUAS
DE ABASTECIMENTO E A INFLUÊNCIA DO ÍON
BROMETO, DA AMÔNIA E DE ALGAS NA
FORMAÇÃO DESSES COMPOSTOS**

João Tito Borges

**CAMPINAS - SP
2003**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL**

**A UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA MIMS NA
DETERMINAÇÃO DE TRIALOMETANOS EM ÁGUAS
DE ABASTECIMENTO E A INFLUÊNCIA DO ÍON
BROMETO, DA AMÔNIA E DE ALGAS NA
FORMAÇÃO DESSES COMPOSTOS**

João Tito Borges

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Guimarães

Tese de doutorado apresentada à Comissão de pós-graduação da Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos pré-requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil, na área de Saneamento e Ambiente.

**CAMPINAS - SP
2003**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL**

**A UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA MIMS NA DETERMINAÇÃO DE
TRIALOMETANOS EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO E A INFLUÊNCIA DO
ÍON BROMETO, DA AMÔNIA E DE ALGAS NA FORMAÇÃO DESSES
COMPOSTOS**

João Tito Borges

Tese de doutorado aprovada pela Banca Examinadora constituída por:

**Dr. José Roberto Guimarães
FEC-UNICAMP**

**Dr. Luiz Antonio Daniel
EESC - USP**

**Dr. Carlos Gomes da Nave Mendes
FEC-UNICAMP**

**Dr. Ricardo de Lima Isaac
FEC-UNICAMP**

**Dra. Regina Sparrapan
IQ - UNICAMP**

**Dr. Pedro Sérgio Fadini
DQ - PUCCAMP**

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado saúde e disposição para me empenhar no estudo.

Aos meus pais, que me proporcionaram chegar até aqui.

À minha esposa Cássia.

Ao meu irmão Luiz Antonio Borges pelo apoio e estímulo.

Ao Professor Dr. José Roberto Guimarães que com profundo respeito e amizade me orientou neste trabalho.

Ao Professor Dr. Marcos Nogueira Eberlin (IQ-UNICAMP) que muito me entusiasmou e me ofereceu todos os recursos para que eu pudesse desenvolver e utilizar a técnica analítica para o estudo.

Aos amigos do Laboratório THOMSON (IQ-UNICAMP), à Lílían Rocha, pela amizade e voluntariedade, à Rosana Alberici pelo apoio no ensino da técnica MIMS, ao Renato, ao Fábio Gozzo e ao Eduardo Meurer pelas contribuições.

À Regina Sparrapan pelo apoio e pela sua humildade em colaborar para realizarmos trabalhos conjuntos.

Ao Instituto de Botânica da UFSCar que gentilmente cedeu as cepas das algas para o estudo (com algas), principalmente o Prof. Dr. Armando Vieira e o Sr. Antonio Luis Sartori.

À SABESP, unidade de Paulínia, na pessoa do Sr. Antonio Zampronio e operadores da ETA - Paulínia.

Ao Professor Nelson Duran e ao químico Francisco Adão Camargo do Laboratório de Química Biológica IQ-UNICAMP.

À CETESB - Campinas, na pessoa de Livia Fernanda Agujaro que muito me incentivou neste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Química Ambiental, nas pessoas de Prof. Dr. Wilson Jardim, Fernanda e Patrícia Donaire.

Aos funcionários e amigos do Departamento de Saneamento e Ambiente: Edmar Santos, Sérgio, Paula, Noêmia, Carolina Rittes Farah, Marcos Pires e Marta Siviero, Ivan e Ronaldo.

Aos meus amigos professores do Departamento de Saneamento e Ambiente, Ricardo de Lima Isaac, Bruno Coraucci Filho, Ruben Bresaola Jr., Eglé Novaes Teixeira, Edson Nour, Roberto Feijó, e aos Professores Carlos Gomes da Nave Mendes, Emília Rutkowisk e Rosely Ferreira dos Santos.

Às excelentes profissionais da Biblioteca da BAE - UNICAMP, Rose, Joana e pessoas que colaboraram para que eu terminasse este trabalho.

À FAPESP pela manutenção do estudo.

À minha cidade natal, Santa Rita de Cássia - MG, e meus familiares e amigos lá residentes, onde ia buscar as forças para realizar o intento.

*Ofereço à minha Mãe, Maria de Lourdes Veiga,
aos meus filhos Thales Tito Borges e Túlio Tito Borges
e, em especial, à Cássia (minha esposa) e ao meu sobrinho
Elgim Tito Borges Junior (in memoriam).*

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	i
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	ix
RESUMO	xi
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 A formação e os riscos associados à presença de trialometanos em águas de abastecimento	5
3.2 Desinfetantes alternativos para tratamento de água e a geração de subprodutos de desinfecção	16
3.3 Os ácidos húmicos como precursores da formação de trialometanos	19
3.4 As algas nos mananciais e suas aplicações na formação de trialometanos	24
3.5 Determinação de trialometanos	31
3.5.1 Técnicas cromatográficas para a determinação de trialometanos	31
3.5.1.1 Extração Líquido-Líquido	31
3.5.1.2 Headspace	31
3.5.1.3 Purge and Trap	32
3.5.2 A espectrometria de massas e a técnica MIMS na determinação de trialometanos	32
4 MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1 Descrição do Sistema MIMS (Membrane Introduction Mass Spectrometry)	38
4.2 Manutenção de Cultura Algais	42
4.2.1 Montagem dos biensaíais	42
4.2.2 Preparação do meio de cultura WWC (GUILLARD e LORENZEN, 1972)	43
4.2.3 Preparação do meio de cultura ASMI (GORHAM et al 1964)	45

4.2.4 Procedimentos para Manutenção e Cultivo de Algas	46
4.2.5 Procedimentos para a determinação da clorofila (GOLTERMAN et al 1977)	47
4.3 Parâmetro de qualidade das águas utilizados no estudo	48
4.3.1 Preparação da solução de hipoclorito de sódio	49
4.3.2 Determinação de cloro na solução de hipoclorito de sódio(APHA, 1995)	50
4.3.2.1 Preparo da solução de hipoclorito de sódio estoque	50
4.3.2.2 Padronização do tiosulfato de sódio(método do Dicromato)	51
4.3.3 Determinação do cloro livre e cloro total	51
4.3.4 Procedimento para a determinação do potencial de formação de trialometanos	51
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1 Determinação de trialometanos nas águas da rede de abastecimento dos municípios de Campinas e Paulínia	53
5.2 Estudo do potencial de formação de trialometanos em amostras de águas naturais coletadas em rios e lagos - A influência dos parâmetros TOC, dosagem de cloro, tempo de contato e absorção em UV a 254 nm na formação de trialometanos	57
5.2.1 Influência da dose de cloro, do TOC e da absorção em UV a 254 nm de amostras de origem natural na formação de TTHM	57
5.2.2 Cloração de amostra de água de lagos com várias dosagens de cloro	61
5.2.3 Influência das proporções cloro/TOC e cloro/DUV na formação de TTHM	63
5.2.4 Influência do tempo de contato com o cloro na formação de TTHM	65
5.2.5 Estudo da Influência do carvão ativado na redução do potencial de formação de trialometanos em amostra de águas naturais	69
5.3 Estudo da influência da relação dosagem de cloro pela concentração de ácido húmico no potencial de formação de trialometanos utilizando-se amostras de ácido húmico comercial	72
5.4 Estudo da influência do íon brometo no potencial de formação de trialometanos em amostras de soluções de ácido húmico	75
5.4.1 Estudo sobre a influência do aumento da concentração do íon brometo	75
5.4.2 Estudo sobre a influência do aumento da concentração de ácido húmico em presença de íon brometo na formação de trialometanos	82
5.5 Estudo da influência do íon amônio no potencial de formação de trialometanos	83
5.6 Estudo da influência do pH e da temperatura no potencial de formação de trialometanos em amostras de soluções de ácido húmico comercial	87

5.7 Correlação entre a concentração algal e o potencial de formação de trialometanos	94
5.7.1 Estudo com a alga cianoficea <i>Myrocystis panniformis</i>	94
5.7.2 Comparação entre ácido húmico e as algas <i>Monoraphidium sp.</i> 10% (cepa 354) e <i>Microcystis panniformis</i> a 10% na formação de TTHM ao clorar as amostras com a mesma dosagem de cloro	102
5.7.3 Influência da dosagem de cloro na formação de TTHM, ao clorar amostras das algas (suspensão a 5%) da família das clorofíceas	106
5.7.4 Comparação sobre a formação de TTHM ao clorar amostras das algas da família das clorofíceas com a amostra bruta e após filtração das amostras	109
5.7.5 Estudo da influência do tempo de incubação sobre a formação dos trialometanos para amostras de ácido húmico e suspensões algais	113
5.8 Estudos sobre o limite de detecção, recuperação do analito, frequência e repetibilidade do método MIMS para a determinação dos TTHM	122
6 CONCLUSÕES	127
7 RECOMENDAÇÕES	129
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131
ANEXOS	139
ABSTRACT	151

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1.1	- Tipo de manancial, sistema de distribuição e número de amostras de trialometanos totais (BRASIL, 2000)	15
Tabela 3.2.1	- Subprodutos inorgânicos produzidos ou que permanecem como residual (USEPA, 1998)	18
Tabela 3.2.2	- Valores máximos permitidos para os residuais de desinfetantes e produtos secundários da desinfecção segundo Portaria 1469 de 29/12/2000 (BRASIL, 2000).....	18
Tabela 4.3.1	- Parâmetros analisados, método analítico e equipamentos utilizados nos diversos estudos	49
Tabela 5.1.1	- Valores de trialometanos totais ($\mu\text{g/L}$) obtidos nas amostras de Paulínia e Campinas	55
Tabela 5.1.2	- Valores de cloro total e cloro livre (mg/L) obtidos nas amostras de Paulínia e Campinas	55
Tabela 5.2.1.1	- Resultados obtidos para as amostras de água do lago da FEAGRI, do Rio Jaguari e do Lago Chico Mendes	57
Tabela 5.2.1.2	- Resultados de THMFP obtidos da cloração das amostras de água do Lago Chico Mendes, da FEAGRI e do Rio Jaguari	58
Tabela 5.2.2.1	- Resultados obtidos nas análises das águas do Lago FEAGRI, Lagoa Chico Mendes, Lago da Biologia, Lago da Medicina, Lagoa Velha de Jundiaí, Lagoa do Taquaral e Rio Jaguari	61
Tabela 5.2.2.2	- Resultados de trialometanos totais (THMFP em unidade $\mu\text{g/L}$) obtidos da cloração das águas bruta das diversas origens	62
Tabela 5.2.3.1	- Valores de THMFP obtidos na cloração das amostras dos diversos lagos sob as mesmas condições de dosagem em relação à absorção em UV a 254 nm.....	64

Tabela 5.2.3.2	- Valores de potencial de formação de trialometanos (THMFP) obtidos após cloração das amostras dos diversos lagos sob as mesmas condições de dosagem em relação à concentração em TOC (relação 3:1)	64
Tabela 5.2.4.1	- Valores de TTHM formados após três e sete dias de incubação em função do cloro dosado	68
Tabela 5.2.5.1	- Condições gerais de ensaios de testes de jarros realizados com as amostras do lago FEAGRI e do Rio Jaguari	69
Tabela 5.2.5.2	- Resultados obtidos da análise das águas bruta e águas tratadas em testes de jarros para a amostra de água do lago da FEAGRI e do Rio Jaguari	70
Tabela 5.3.1	- Amostras de água (Milli-Q) com adição de ácidos húmicos e parâmetros analisados	73
Tabela 5.4.1.1	- Valores de absorção em UV a 254 nm para as soluções de ácido húmico	75
Tabela 5.4.1.2	- Resultados das variações das concentrações dos íons individuais em função da concentração de ácidos húmicos e ausência do íon brometo para a mesma dosagem de cloro	76
Tabela 5.4.1.3	- Resultados das variações das concentrações dos íons individuais em função da concentração de ácidos húmicos para uma proporção em massa de 40:1 em cloro:bromo	76
Tabela 5.4.1.4	- Resultados das variações das concentrações dos íons individuais em função da concentração de ácidos húmicos para uma proporção em massa de 20:1 em cloro:bromo	77
Tabela 5.4.1.5	- Resultados das variações das concentrações dos íons individuais em função da concentração de ácidos húmicos para uma proporção em massa de 10:1 em cloro:bromo	77
Tabela 5.4.1.6	- Resultados das variações das concentrações dos íons individuais em função da concentração de ácidos húmicos para uma proporção em massa de 5:1 em cloro:bromo	77
Tabela 5.4.1.7	- Potencial de formação de trialometanos em função da variação do íon brometo para uma relação cloro/ ácido húmico de 1/1	80
Tabela 5.4.2.1	- Potencial de formação de trialometanos em função da variação do íon brometo para relações cloro/ ácido húmico de 1/1 e 1/2	83
Tabela 5.6.1	- Dosagem de cloro e os valores de trialometanos totais obtidos no final dos sete dias a pH 7,0	87

Tabela 5.6.2	- Dosagem de cloro e os valores de trialometanos totais obtidos no final dos sete dias de incubação a 20 °C	90
Tabela 5.6.3	- Dosagem de cloro e os valores de trialometanos totais obtidos no final dos sete dias de incubação a 25 °C	91
Tabela 5.7.1.1	- Valores de absorção a 665 nm, TOC, clorofila <u>a</u> , e THMFP para as várias diluições realizadas com a alga <i>Microcystis panniformis</i>	94
Tabela 5.7.1.2	- Valores THMFP para as várias dosagens de cloro com a alga <i>Microcystis panniformis</i> quando incubadas por 7 dias a 20 e 25 °C	97
Tabela 5.7.1.3	- Formação de triclorometano em função do aumento da temperatura para duas espécies de algas com uma dosagem de 20 mg/L em cloro, por 24 h. [adaptado de WACHTER E ANDELMAN (1984)	100
Tabela 5.7.1.4	- Resultados de THMFP obtidos da cloração da cepa de <i>Microcystis panniformis</i> a pH 6,0 e a pH 9,0 a três dosagens de cloro	100
Tabela 5.7.1.5	- Formação dos TTHM em função do pH com uma dosagem de 20 mg/L de cloro, incubação a 24 °C por 24 h. (WACHTER e ANDELMAN, 1984)	102
Tabela 5.7.2.1	- Valores de absorção a 254 nm, absorção a 665 nm, TOC, clorofila <u>a</u> , e pH para ácido húmico a 10 mg/L, <i>Microcystis panniformis</i> e <i>Monoraphidium sp.</i> (cepa 354)	103
Tabela 5.7.2.2	- Valores THMFP para uma dosagem de cloro de 15 mg/L, sobre amostras de ácido húmico a 10 mg/L e as algas <i>Monoraphidium sp.</i> (cepa 354) e <i>Microcystis panniformis</i> quando incubadas por 7 dias 25 °C	103
Tabela 5.7.2.3	- Valores de cloro livre residual após 7 dias de incubação a 25 °C	104
Tabela 5.7.3.1	- Valores de absorção a 665 nm, TOC, clorofila <u>a</u> , e pH para as algas <i>Selenastrum sp.</i> , <i>Scenedesmus sp.</i> , <i>Monoraphidium sp.</i> , <i>Monoraphidium sp.</i> , <i>Staurastrum sp.</i>	106
Tabela 5.7.3.2	- Valores de THMFP para a dosagem de cloro de 6,5 mg/L e cloro consumido para as amostras de algas incubadas por 7 dias a 25 °C	107
Tabela 5.7.3.3	- Valores de THMFP para a dosagem de cloro de 13,0 mg/L e cloro consumido para as amostras de algas incubadas por 7 dias a 25 °C	107
Tabela 5.7.3.4	- Valores de cloro livre residual após 7 dias de incubação a 25 °C	108
Tabela 5.7.4.1	- Valores de absorção a 665 nm, TOC, clorofila <u>a</u> , e pH para as algas <i>Selenastrum sp.</i> , <i>Scenedesmus sp.</i> , <i>Monoraphidium sp.</i> , <i>Monoraphidium sp.</i> , <i>Staurastrum sp.</i> , antes da infiltração	109

Tabela 5.7.4.2	- Valores de TOC e clorofila a, para as algas <i>Selenastrum</i> sp., <i>Scenedesmus</i> sp., <i>Monoraphidium</i> sp., <i>Monoraphidium</i> sp., <i>Staurastrum</i> sp., após da filtração	110
Tabela 5.7.4.3	- Valores de THMFP das suspensões algais a 2,5 %	110
Tabela 5.7.4.4	- Concentração de cloro livre residual após 7 dias de incubação a 25 °C	111
Tabela 5.7.5.1	- Resultados da análise de ácidos húmicos a 10 mg/L	113
Tabela 5.7.5.2	- Valores de absorção a 665 nm, TOC, clorofila a, e pH para as algas <i>Selenastrum</i> sp., <i>Scenedesmus</i> sp., <i>Monoraphidium</i> sp. (cepa 960), <i>Monoraphidium</i> sp. (cepa 354) e <i>Staurastrum</i> sp.....	114
Tabela 5.7.5.3	- Influência do tempo na formação de TTHM para amostras de ácido húmico a 10 mg/L e para as amostras das algas (suspensão a 2,5 %) de <i>Monoraphidium</i> sp. (cepa 354), e <i>Staurastrum</i> sp., <i>Selenastrum</i> sp., <i>Scenedesmus</i> sp., e <i>Monoraphidium</i> sp. (cepa 960)	115
Tabela 5.7.5.4	- Valores de concentração de cloro livre residual após 90 horas	121
Tabela 5.7.5.5	- Formação de triclorometano em função do tempo de contato com o cloro conforme WACHTER E ANDELMAN (1984)	122
Tabela A	- Data e local das coletas de águas da rede de abastecimento realizadas em Campinas no período de setembro de 2000 a junho de 2001.....	140
Tabela B	- Data e local das coletas de águas da rede de abastecimento realizadas em Paulínia no período de setembro de 2000 a junho de 2001.....	143

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	- Mecanismo de formação de subprodutos da desinfecção com cloro segundo proposta de ROOK (1977)	9
Figura 3.3.1	- Curva generalizada obtida durante a cloração com “breakpoint” Fonte: adaptado de METCALF & EDDY, 1991	24
Figura 3.5.1	- Componentes do espectrômetro de massas (Fonte: SKOOG, et al. 2002)	33
Figura 4.1.1	- Esquema simplificado do sistema MIMS	38
Figura 4.1.2	- Fotos do sistema MIMS	39
Figura 4.1.3	- Espectro de massas do triclorometano (Fonte: NIST/EPA/NIH)	40
Figura 4.1.4	- Espectro de massas do bromodiclorometano (Fonte: NIST/EPA/NIH)	40
Figura 4.1.5	- Espectro de massas do dibromoclorometano (Fonte: NIST/EPA/NIH)	41
Figura 4.1.6	- Espectro de massas do tribromometano (Fonte: NIST/EPA/NIH)	41
Figura 4.2.1	- Sistema para manutenção de culturas de algas	47
Figura 5.1.1	- Determinação da concentração de trialometanos totais na rede de abastecimento de Campinas - SP	54
Figura 5.1.2	- Determinação da concentração de trialometanos totais na rede de abastecimento de Paulínia - SP	54
Figura 5.2.1.1	- TTHM formados em função da dosagem de cloro para amostras do Lago Chico Mendes, Lago da FEAGRI e Rio Jaguari.	59
Figura 5.2.2.1	- Potenciais de formação de trialometanos obtido em função da dosagem de cloro para amostras de diferentes mananciais.....	63
Figura 5.2.4.1	- Sequência de injeções de padrões e amostras da lagoa do taquaral - Campinas SP, cloradas a pH neutro e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 83, após três dias de incubação	66

Figura 5.2.4.2	- Sequências de injeções de padrões e amostras da lagoa do taquaral - Campinas SP, cloradas a pH neutro e suas intensidades no modo SIM , para o íon m/z 83, após sete dias de incubação	67
Figura 5.2.4.3	- Efeito do tempo de incubação sobre a formação de TTHM conforme SUMMERS, et al. (1996)	68
Figura 5.2.5.1	- Potencial de formação de trialometanos para as amostras obtidas no Lago Feagri na água bruta e águas tratadas em testes de jarros com e sem a adição de carvão ativado	71
Figura 5.2.5.2	- Potencial de formação de trialometanos para as amostras do Rio Jaguari obtidas na água bruta e águas tratadas em testes de jarros com e sem a adição de carvão ativado	71
Figura 5.3.1	- Valores de THMFP em função da cloração de soluções de ácidos húmicos, aumentando-se a relação cloro/TOC	74
Figura 5.4.1.1	- Influência do íon brometo na especiação dos TTHM. Fonte: adaptado de AIZAWA, et al (1989)	79
Figura 5.4.1.2	- THMFP em função da variação da concentração do íon brometo	82
Figura 5.5.1	- Potencial de formação de trialometanos com o aumento da concentração de íon amônia	84
Figura 5.5.2	- THMFP com o aumento da concentração de amônia na ausência do íon brometo	84
Figura 5.5.3	- Potencial de formação de trialometanos com o aumento da concentração de íon brometo	85
Figura 5.5.4	- Potencial de formação de trialometanos com o aumento da concentração de amônia na presença do íon brometo	86
Figura 5.6.1	- Perfil analítico dos resultados das intensidades das amostras de ácido húmico a 5 mg/L cloradas a várias concentrações de cloro e incubadas a 20 e 25 °C e dos padrões de TTHM.	88
Figura 5.6.2	- Efeito da temperatura na formação dos TTHM conforme SUMMERS, et al. (1996)	89
Figura 5.6.3	- Perfil analítico dos resultados das intensidades (alturas dos picos) das amostras de ácidos húmico a 5 mg/l (a pH 6,0 e ph 9,0) cloradas a várias concentrações de cloro e incubadas a 20 ⁰ C e dos padrões TTHM	91
Figura 5.6.4	- Efeito do pH na formação dos TTHM segundo SUMMERS, et al. (1996)	92

Figura 5.6.5	- Perfil analítico dos padrões de TTHM a 20, 40, 80 e 120 ppb, das amostras de ácido húmico a 5 mg/L (a pH 6,0 e pH 9,0) cloradas a concentrações de cloro (5, 10 e 15 mg/L) e incubadas a 25 ⁰ C	93
Figura 5.7.1.1	- Sequência de injeções de padrões e amostras suspensões da alga <i>Microcystis panniformis</i> clorada a pH 7,0 e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 83	95
Figura 5.7.1.2	- Sequência de injeções de padrões e amostras de suspensões da alga <i>Microcystis panniformis</i> cloradas a pH 7,0 e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 129	96
Figura 5.7.1.3	- Sequência de injeções de padrões e amostras de suspensões da alga <i>Microcystis panniformis</i> cloradas a pH 7,0 suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 173	96
Figura 5.7.1.4	- Sequência de injeções de padrões e amostras da alga <i>Microcystis panniformis</i> cloradas e incubadas a 20 e 25 °C e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 83	98
Figura 5.7.1.5	- Sequência de injeções de amostras e de padrões da alga <i>Microcystis panniformis</i> cloradas e incubadas a 20 e 25 °C e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 129	98
Figura 5.7.1.6	- Sequência de injeções de padrões e amostras da alga <i>Microcystis panniformis</i> cloradas a pH neutro e incubadas a 20 e 25 °C e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 173	99
Figura 5.7.1.7	- Sequência de injeções de padrões e amostras da alga <i>Microcystis panniformis</i> cloradas a pH 6,0 e 9,0 incubada a 25 °C e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 83	101
Figura 5.7.2.1	- Sequência de injeções de padrões e amostras de ácido húmico (A) alga <i>Microcystis panniformis</i> (B) e <i>Monoraphidium</i> sp. – cepa 354 (C) cloradas a 15 mg/L de cloro e incubadas a 25 °C e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 83	104
Figura 5.7.2.2	- Sequência de injeções de padrões e amostras de ácido húmico (A) alga <i>Microcystis panniformis</i> (B) e <i>Monoraphidium</i> sp. – cepa 354 (C) cloradas a 15 mg/L e incubadas a 25 °C e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 129	105
Figura 5.7.2.3	- Sequência de injeções de padrões e amostras de ácido húmico (A) alga <i>Microcystis panniformis</i> (B) e <i>Monoraphidium</i> sp. – cepa 354 (C) cloradas e incubadas a 25 °C e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 173	105

Figura 5.7.3.1	- Sequência de injeções de padrões e para as algas (suspensão a 5 %) de selenastrum sp., Scenedesmus sp., Monoraphidium sp. (cepa 354), Monoraphidium sp. (cepa 960), Staurastrum sp. cloradas e incubadas a 25 °C e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 83	108
Figura 5.7.4.1	- Sequência de injeções de padrões e para as algas (suspensão a 2,5 %) de, Monoraphidium sp. (cepa 960), selenastrum sp., Staurastrum sp., Scenedesmus sp. Monoraphidium sp. (cepa 354), cloradas e incubadas a 25 °C e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 83	112
Figura 5.7.5.1	- Sequência de injeções de padrões e amostras cloradas e incubadas a 25 °C e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 83 após 1:20 h da cloração	116
Figura 5.7.5.2	- Sequência de injeções de padrões e amostras cloradas e incubadas a 25 °C e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 83 após 20 h da cloração	117
Figura 5.7.5.3	- Sequência de injeções de padrões e amostras cloradas e incubadas a 25 °C e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 83 após 25 h da cloração	118
Figura 5.7.5.4	- Sequência de injeções de padrões e amostras cloradas e incubadas a 25 °C e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 83 após 66 h da cloração	119
Figura 5.7.5.5	- Sequência de injeções dos padrões e da amostra I clorada e incubada a 25 °C e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 83 após 66 h da cloração	120
Figura 5.7.5.6	- Sequência de injeções de padrões e amostras cloradas e incubadas a 25 °C e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 83 após 90 h da cloração	121
Figura 5.8.1	- Perfil representando o íon m/z 83 para um valor de 0,5 mg/L.....	123
Figura 5.8.2	- Perfil representando o íon m/z 129 para um valor de 0,5 mg/L	123
Figura 5.8.3	- Perfil representando o íon m/z 173 para um valor de 0,5 mg/L	124
Figura 5.8.4	- Perfil analítico apresentando amostras em duplicata dos padrões 20, 40, 60, 80, 120 e 160 mg/L (ppb em m/v)	125

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

DBP = sigla inglesa mais amplamente usada pela comunidade científica para subprodutos da desinfecção.

MIMS = Membrane Introduction Mass Spectrophotometry – técnica analítica derivada da espectrometria de massas, onde se utiliza uma membrana para separar o analítico da amostra.

m/z = massa molar sobre carga (íon)

TTHM = soma das concentrações dos trialometanos. As quatro espécies de trialometanos, que são formados em maior proporção, são: triclorometano (CHCl_3), bromodiclorometano (CHBrCl_2), dibromoclorometano (CHBr_2Cl) e tribromometano (CHBr_3). Em muitos textos são chamados de trihalometanos (com a letra h, de halogênios entre duas vogais).

THMFP = teste do potencial de formação de trialometanos

THMSDS = teste que simula a formação de trialometanos na rede de abastecimento.

TOC = sigla inglesa mais amplamente usada pela comunidade científica para carbono orgânico total

DOC = sigla inglesa mais amplamente usada pela comunidade científica para carbono orgânico dissolvido

Cl/N = proporção entre cloro dosado e amônia presente na amostra.

SUVA = (specific ultraviolet absorbance) como um parâmetro operacional que indica a natureza da composição da matéria orgânica de origem natural.

MON = Matéria orgânica de origem natural. Na literatura inglesa esta sigla é mencionada como NOM.

SIM = sigla do inglês “selected ion monitoring”, utilizada em espectrometria de massas para designar o íon selecionado que será monitorizado na análise.

$\text{M} + e^- \rightarrow \text{M}^+ + 2e^-$ = equação que representa a formação do íon na espectrometria de massas.

mg/L = unidade de concentração que expressa a massa em miligramas de um componente em um volume de um litro de solução. Pode ser designado como ppm (m/v).

$\mu\text{g/L}$ = unidade de concentração que expressa a massa em microgramas de um componente em um volume de um litro de solução. Pode ser designado como ppb (m/v).

ppt = partes por trilhão (m/v).

VOC = compostos orgânicos voláteis.

pH = potencial hidrogeniônico, medida da concentração do íon H^+ numa solução aquosa.

uT = unidade de turbidez.

uC = unidade de cor.

μm = unidade métrica igual à milionésima parte do metro = 10^{-6} m.

nm = unidade métrica igual à nanonésima parte do metro = 10^{-9} m.

CG/EM = cromatografia gasosa acoplada com espectrômetro de massas.

RESUMO

No presente trabalho foi realizado um estudo para a monitorização e determinação da concentração de trialometanos totais (TTHM) bem como ensaios para se avaliar o potencial de formação dessa classe de compostos em diferentes amostras de água, em distintas condições, inclusive na presença de algas. A técnica utilizada para quantificação dos TTHM foi a técnica MIMS (espectrometria de massas com introdução via membrana).

A média de concentração dos TTHM na rede de abastecimento de água de Paulínia, Estado de São Paulo, que recebe cloro, foi 39 µg/L (n = 106), enquanto que na cidade de Campinas, Estado de São Paulo, que utiliza a cloroamoniação, o valor foi de 15 µg/L (n = 91). Em ambos os casos, a concentração média encontra-se abaixo daquela permitida pela Portaria 1469 do Ministério da Saúde de 29 de dezembro de 2000, publicada em 02 de janeiro de 2001 (100 µg/L).

Observando-se os resultados dos testes de potencial de formação de trialometanos (THMFP), sugere-se que a presença da amônia provocou uma redução nesse parâmetro, enquanto que houve um aumento na formação de TTHM quando elevou-se a proporção entre cloro e matéria orgânica (cloro/TOC), tanto para ácido húmico como para algas. Com o aumento do tempo de contato entre o cloro e matéria orgânica, houve um aumento na formação dos compostos analisados, o mesmo efeito foi notado para a variação da temperatura, bem como do pH.

Com o acréscimo da concentração do íon brometo, verificou-se uma significativa redução na formação do íon m/z 83 (triclorometano e bromodiclorometano) e um acréscimo seguido de redução gradual do m/z 129 (dibromoclorometano), concomitantemente a um aumento contínuo do íon m/z 173 (tribromometano).

Ficou evidenciado que existe um potencial de formação de TTHM nas amostras contendo algas (*Microcystis panniformis*, *Monoraphidium* sp., *Staurastrum* sp., *Selenastrum* sp., *Scenedesmus* sp.), bem como no material extracelular (suspensões de algas filtradas). Na técnica utilizada para quantificação foram obtidos os seguintes parâmetros de otimização:

limite de detecção (0,5 µg/L), com uma frequência analítica de 11 amostras por hora, sem necessidade de pré-concentração do analito e excelente recuperação do analito em meio de soluções de algas e de ácido húmico.

1 INTRODUÇÃO

As águas dos mananciais que abastecem os grandes centros consumidores, incluindo a região metropolitana de Campinas, no Estado de São Paulo, vêm sendo degradadas pelo lançamento de efluentes líquidos provenientes das indústrias, da agricultura e, principalmente, aqueles de origem doméstica. A presença de material orgânico, nutrientes, e conseqüentemente de algas, tem sido um problema constante para a operação das estações de tratamento de águas da região.

As águas captadas de rios e lagos, quando utilizadas para abastecimento público, necessitam que sejam submetidas a um processo de desinfecção. A cloração (com cloro gasoso ou com hipoclorito de sódio) é o método mais utilizado na desinfecção de águas para fins de abastecimento público no Brasil. Na região de Campinas, a maioria das estações de tratamento de água utiliza a cloração para a desinfecção das águas servidas à população.

O cloro utilizado nas estações de tratamento para a desinfecção reage oxidando o material orgânico presente nas águas, formando uma série de subprodutos halogenados, dentre os quais os trialometanos (TTHM). As quatro espécies de trialometanos formados em maior proporção são: triclorometano (CHCl_3), bromodiclorometano (CHBrCl_2), dibromoclorometano (CHBr_2Cl) e tribromometano (CHBr_3).

Um estudo detalhado sobre a concentração destes produtos nas redes de abastecimento e sobre os vários fatores que contribuem para a sua formação, incluindo as algas, se faz necessário, principalmente pela carência de estudos dessa natureza no Brasil. Outro fator que deve ser ressaltado é a aplicação de uma técnica confiável, de alta frequência analítica, baixo limite de detecção e que evita a necessidade da extração prévia do analito para a determinação dos trialometanos. Todos esses pontos são contemplados pela técnica MIMS (Membrane Introduction Mass Spectrometry), que efetivamente é uma alternativa à tradicional cromatografia gasosa para a análise de compostos orgânicos em águas. A técnica MIMS propicia investigar os diversos fatores que influem na formação de trialometanos, tais como, a influência da concentração de

matéria orgânica, de brometo, de amônia, da biomassa algal, do pH, bem como da temperatura, devido à alta frequência analítica proporcionada pela técnica.

2 OBJETIVOS

Objetivo Geral:

Avaliar a influência de vários fatores químicos e físicos, bem como de algas no potencial de formação de trialometanos (THMFP) em amostras de águas naturais, utilizando-se a técnica analítica MIMS (Membrane Introduction Mass Spectrometry) para a determinação da concentração desta classe de compostos halogenados.

Objetivos Específicos:

- Adaptar e otimizar a técnica MIMS para a determinação dos trialometanos totais (TTHM), verificando o limite de detecção, a frequência analítica e a repetibilidade do método analítico;
- Determinar a concentração de TTHM em amostras de água coletadas em redes de abastecimento de duas cidades, que possuem distintos processos de tratamento (desinfecção).
- Verificar a influência da concentração de ácido húmico, do tempo de contato da água com o agente desinfetante, do íon brometo, da amônia, do cloro dosado, do pH e da temperatura no potencial de formação de trialometanos para soluções preparadas em laboratório;
- Avaliar o THMFP em águas coletadas de rios e lagos e correlacionar com os parâmetros TOC e absorção em UV a 254 nm;
- Avaliar o THMFP em águas com diferentes espécies e concentrações de algas cultivadas em laboratório.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A FORMAÇÃO E OS RISCOS ASSOCIADOS À PRESENÇA DE TRIALOMETANOS EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO

A desinfecção é o processo em que se usa um agente químico ou físico, com o objetivo de eliminar os microrganismos patogênicos presentes na água, incluindo bactérias, protozoários e vírus, além de algas, por meio da ocorrência dos mecanismos de destruição da estrutura celular, evitando-se a síntese de proteínas, de ácidos nucleicos e coenzimas (WHITE, 1999).

Os desinfetantes devem destruir os organismos patogênicos, não devem ser tóxicos aos seres humanos e animais domésticos e também não devem causar cheiro ou sabor nas águas. Além disso, devem ser disponíveis a baixo custo e oferecer condições seguras de transporte, aplicação, manuseio e armazenamento. A determinação de suas concentrações em amostras de água deve ser obtida por meio de métodos analíticos simples e os desinfetantes devem produzir residuais persistentes na água, assegurando desse modo a qualidade da água contra eventuais contaminações nas diferentes partes do sistema de abastecimento (DI BERNARDO, 1993).

Dentre os agentes químicos utilizados na desinfecção, em geral, emprega-se oxidantes tais como: cloro gasoso, cal clorada, hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio, cloraminas (cloração mais amônia), ácido peracético, dióxido de cloro, ozônio, permanganato de potássio e peróxido de hidrogênio; e dentre os agentes físicos destacam-se o calor e a radiação ultravioleta (WHITE, 1999).

A primeira vez em que o cloro foi usado correntemente num processo de tratamento de água foi numa cidade da Bélgica, aproximadamente em 1900. Nos Estados Unidos da América, um dos primeiros usos contínuos da prática da cloração foi realizado na cidade de Jersey City, no Estado de Nova Jersey em 1908. Logo após, outras cidades grandes em todos os países começaram a usar o cloro na purificação da água. No Canadá, a primeira cidade foi Peterborough, Ontário, em 1916 (WIGLE, 1998).

A década de 20 foi marcada por um grande feito na saúde pública brasileira. Em 1925, o professor Geraldo de Paula Souza, um expoente do saneamento básico e da saúde pública, fez aprovar em São Paulo a obrigatoriedade do uso do cloro nas águas de abastecimento. Iniciada em 1926, em São Paulo, a cloração da água trouxe benefícios extraordinários para a população, como, por exemplo, a redução da incidência de febre tifóide e de outras doenças intestinais infecciosas. Hoje, a maior parte das cidades do Brasil e do mundo utiliza o cloro nos seus sistemas de distribuição de água. O tratamento da água, seguido de filtração e desinfecção tem sido incluído entre os maiores avanços em saúde pública (CALDERON, 2000).

A prática da cloração em águas de abastecimento introduzida no início do século XX vem gerando controvérsias desde o início de sua implantação, principalmente devido aos problemas relacionados a odor e sabor (WHITE, 1999).

A seguir são apresentadas algumas vantagens e desvantagens da utilização da cloração como processo de desinfecção de águas (USEPA, 1999).

Algumas vantagens:

- Inativa larga gama de espécies patogênicas em água;
- Deixa residual na água que é facilmente mensurado e controlado;
- É econômico;
- É um produto conhecido dos operadores de estações quanto ao manuseio.

Porém, algumas preocupações surgem na utilização de cloro no processo de desinfecção, devido aos seguintes problemas:

- Pode formar produtos orgânicos clorados;
- Pode ocorrer acidente no manuseio de gás cloro;
- Altas doses do produto causam odor e sabor na água.

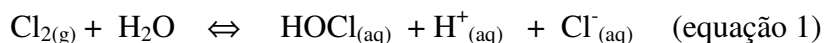
Além da utilização do cloro como desinfetante, devido o seu poder oxidante o mesmo é também aplicado para outras finalidades como, por exemplo:

- Controle de odor e sabor;
- Prevenção do crescimento de algas;

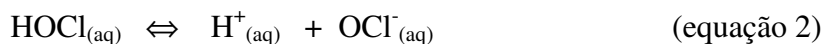
- Aumento da duração da carreira dos filtros;
- Remoção de ferro e manganês;
- Destruição de ácido sulfídrico;
- Clarificação da água;
- Manutenção de residual evitando-se a formação de limo na rede de abastecimento ou nos reservatórios.

A eficiência da cloração é avaliada pelo potencial deste desinfetante em manter um residual adequado de cloro livre por um tempo de contato especificado. Nesse sentido, a OMS recomenda um mínimo detectável de 0,5 mg/L, depois de trinta minutos da dosagem a pH 7, para águas com turbidez menor que 1 (uma) uT. A agência americana EPA propõe um mínimo de 0,2 mg/L depois de um período de quatro horas. No Brasil, conforme Portaria 1469 do Ministério da Saúde, de 2000 (BRASIL, 2000), recomenda-se uma concentração mínima de 0,2 mg/L em qualquer ponto da rede de distribuição.

Durante o processo de desinfecção, o cloro molecular em meio aquoso, forma o ácido clorídrico (HCl) e ácido hipocloroso (HOCl).

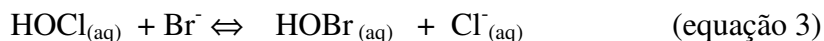


O ácido hipocloroso se dissocia para formar o ânion hipoclorito (OCl^-) e o íon hidrogênio (H^+).



A concentração das espécies desse ácido fraco (HOCl e OCl^-) depende do pH, da força iônica do meio e da temperatura.

Se o ânion brometo estiver presente durante o processo de desinfecção, ele é oxidado, formando ácido hipobromoso (HBrO), conforme equação 3.



Os ácidos hipocloroso e hipobromoso reagem com material orgânico de origem natural (MON), principalmente os ácidos húmicos, em água para formar subprodutos halogenados, dentre os quais os trialometanos (THM). As quatro espécies de trialometanos que são formados em maior proporção são: triclorometano (CHCl_3), bromodiclorometano (CHBrCl_2), dibromoclorometano (CHBr_2Cl) e tribromometano (CHBr_3). A concentração total destes compostos é denominada TTHM - trialometanos totais.

As águas superficiais contêm matéria orgânica de origem natural (MON), nas quais os ácidos húmicos são os mais encontrados. Os ácidos húmicos são estruturas poliméricas derivadas da decomposição de organismos (Anexo 4) consistindo de compostos aromáticos e alifáticos interligados de tal maneira que estes grupos perdem a sua identidade dentro da estrutura complexa (Anexos 2, 3 e 5). Este biopolímero resultante é composto de uma estrutura aromática interna ligada a grupos alifáticos. A estrutura aromática é composta de fenóis, polifenóis e compostos poliaromáticos. Os grupos alifáticos são carboidratos, proteínas e ácidos graxos. A estrutura dos ácidos húmicos existe sob várias configurações tridimensionais e ainda apresenta considerável dificuldade em termos de caracterização e análise (SHIN, 1999). Algumas características básicas dos ácidos húmicos são (GRAHAM, 1999):

- Absorção da radiação ultravioleta;
- Conteúdo de anéis aromáticos na estrutura;
- Funções carboxílicas na estrutura;
- Funções fenólicas na estrutura;
- Carboidratos e aminoácidos.

Uma proposta para ilustrar o mecanismo simplificado da reação de formação de trialometanos, sugere que uma parte da molécula de ácido húmico, com terminação fenólica (resorcinol) sofre o ataque do cloro na posição 2 do anel aromático, em seguida ocorrendo a clivagem da ligação na posição 2-3 do anel (ROOK, 1977). Este mecanismo foi depois investigado em detalhes por BOYCE e HORNIG (1983). Porém, sugere-se que outras estruturas (terminações nas moléculas de ácido húmico) como compostos fenólicos, β -dicetonas e ácidos carboxílicos podem também contribuir para a formação dos trialometanos. Outros trabalhos também investigaram as velocidades de formação de TTHM a partir de ácidos carboxílicos, compostos dihidroxibenzênicos, e cetonas. LARSON e ROCKWELL (1979) cloraram vários

ácidos carboxílicos como ácido cítrico, maleico, fumárico, málico, salicílico, ácido 2,4-dihidroxibenzoico, (todos na mesma concentração inicial) e concluíram que o ácido 2,4-dihidroxibenzoico foi o que resultou em maior em concentração de TTHM e com menor tempo de reação. HASS e BOBENRIETH (1980) realizaram a cloração de alguns compostos aromáticos, como, 2,4-dihidroxibenzeno, ácido 3,5-dihidroxibenzoico, ácido 3,5-dimetoxibenzoico e outros e concluíram que o composto que formou TTHM em maior proporção foi o 2,4-dihidroxibenzeno. A contribuição de GALLARD e GUNTEN (2002) veio elucidar estes aspectos do mecanismo ao realizarem um estudo comparativo sobre a cinética da cloração de m-dihidróxido benzeno (resorcinol), fenol e metilglioxal adicionados a águas naturais. Os autores confirmaram a maior influência do resorcinol, obtendo uma maior velocidade de formação de THM, comparado às outras substâncias durante a cloração. O composto utilizado na modelagem foi o resorcinol, segundo alguns estudos citados anteriormente o composto que melhor ilustraria a formação dos trihalometanos seria o resorcinol, justamente devido à clivagem na posição 2. Portanto, a terminação com resorcinol, componente da molécula dos ácidos húmicos é uma via que permite ilustrar um possível mecanismo de formação dos TTHM em águas. Na Figura 3.1, é mostrado o mecanismo sugerido para explicar a formação de THM proposto por ROOK (1977).

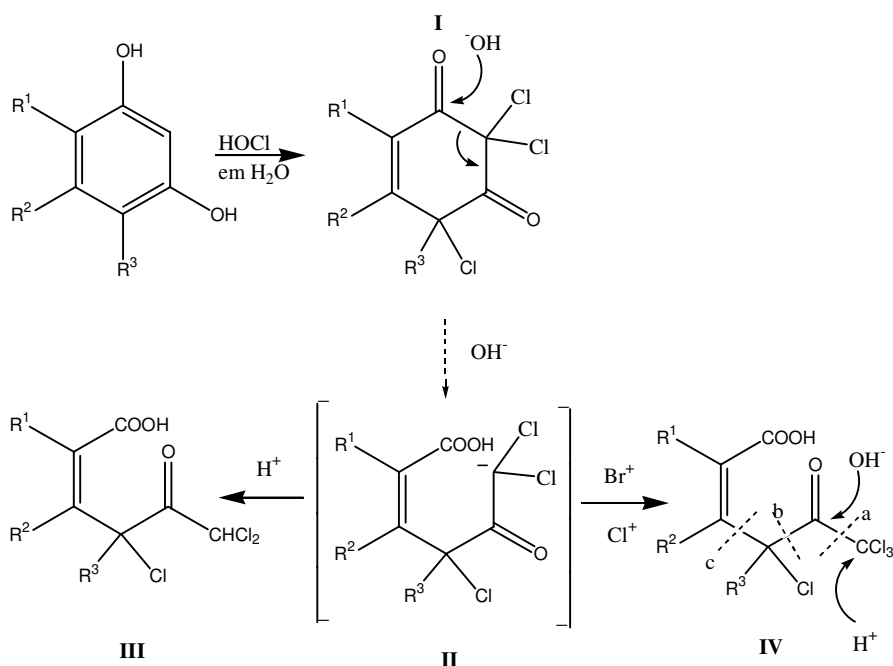


Figura 3.1 - Mecanismo de formação de subprodutos da desinfecção com cloro segundo proposta de ROOK (1977).

Na etapa IV da Figura 3.1, é apresentado parte do mesmo mecanismo, onde é ilustrada também a formação de outros subprodutos a partir do resorcinol (estes subprodutos são ácidos haloacéticos, halocetonas e trialometanos) formados durante a cloração das águas. O mecanismo é assim descrito:

- A oxidação pelo ácido hipocloroso (HOCl) permite a halogenação e uma abertura do ciclo aromático. Depois disso, ocorre clivagem da molécula em “a” formando os trialometanos. A clivagem de “b” pela inserção de uma hidroxila permite a formação de um ácido haloacético e quando ocorre a clivagem em “c” se dá a formação das halocetonas. A reação da formação destes subprodutos é afetada por diversos parâmetros como a temperatura, pH, quantidade de matéria orgânica presente, concentração de íons brometos presentes, dosagem de desinfetante e tempo de contato entre desinfetante e matéria orgânica (AMY e al., de 1987).

Com a melhoria na infra-estrutura das cidades e com o aumento do número de consumidores de água tratada por processos convencionais, a preocupação da comunidade científica foi se acentuando com o objetivo de atender à demanda por uma melhor qualidade da água a ser servida a esta população. No princípio, a preocupação era com os contaminantes de origem microbiológica, isto é, a otimização na dosagem do desinfetante para garantir a desinfecção. Em seguida foi para a questão dos inorgânicos e depois para a questão dos subprodutos da desinfecção. No final da década de 1990 e início do século XXI, as preocupações têm se voltado para os protozoários (giardia e criptosporidium) resistentes à desinfecção, para as algas e ainda com resultados dos estudos toxicológicos sobre os subprodutos da desinfecção.

No início da década de 1970 na Holanda (ROOK, 1974) e nos EUA (BELLAR, 1974) descobriu-se que os trialometanos eram produzidos durante a cloração das águas. Depois disso, SYMONS (1975) e USEPA (1978) fizeram um amplo levantamento da presença destes compostos e observaram a presença constante destes em águas de abastecimento.

Em 1976 o Instituto Americano de Pesquisas sobre o Câncer (IARC) publicou uma reportagem relacionando o clorofórmio à presença de câncer em animais de laboratório. Desde então, estudos epidemiológicos têm sido realizados para levantar os riscos à população, correlacionando a água clorada com a incidência de câncer da bexiga, colo e reto.

Os trialometanos vêm sendo utilizados como indicadores da presença de um grupo mais extenso de subprodutos da desinfecção que são formados na cloração da água (anexo 6) e muitos destes ainda não foram caracterizados com respeito a suas toxicidades (MILLER, 1993). Por exemplo, um estudo extenso sobre a ocorrência de subprodutos da desinfecção em 35 estações de tratamento de água, revelou que os trialometanos se encontravam numa proporção de 50% de todos os subprodutos, os ácidos haloacéticos em 25% e aldeídos em 7% (KRASNER, 1989). Conseqüentemente, o controle sobre a formação dos quatro compostos mais encontrados na água clorada poderá auxiliar na redução das concentrações de outros compostos.

A formação de subprodutos durante a desinfecção de águas para fins de abastecimento tem sido objeto de preocupação na área de saúde pública, por isso, tem havido um esforço progressivo no sentido de propor limites e até mesmo reduzir os limites permissíveis para as concentrações de THM e outros subprodutos em águas para fins de abastecimento público. A evidência epidemiológica em conjunto com dados toxicológicos deve ser considerada para estabelecer relações causais entre exposição e efeitos tóxicos (CALDERON, 2000), porém existe uma grande dificuldade em realizar estes estudos epidemiológicos, já que a população exposta à água clorada é imensa.

Alguns trabalhos têm mostrado que pessoas que consomem regularmente águas com concentrações mais altas destes produtos têm maior propensão a desenvolver câncer retal e câncer de bexiga, comparando-se a pessoas que não os consomem (HILDESHEIM, et al., 1998), portanto há uma maior evidência sobre o câncer da bexiga que os outros tipos de câncer (WIGLE, 1998); (FREEDMAN, et al. 1997).

TOMINAGA E MIDIO (1999) realizaram uma revisão da bibliografia sobre a exposição humana a trialometanos presentes em água tratada em um período de 1974 a 1998. No trabalho os autores descrevem aspectos da formação, toxicologia, disposição cinética e estudos sobre efeitos carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos sobre estes compostos e concluíram no estudo que era muito difícil de se calcular as condições seguras para a exposição a estes compostos, assim como definir os limites máximos permitidos. Para melhor compreensão do texto, estes termos serão aqui definidos sucintamente.

A carcinogênese ocorre quando substâncias xenobióticas causam replicações descontroladas de células no organismo. Do ponto de vista da saúde pública, a carcinogênese é o efeito mais comum relacionado aos agentes químicos tóxicos. Existem duas formas pelas quais as substâncias químicas podem causar o câncer. Muitas substâncias têm a habilidade de formar ligações covalentes com o DNA, alterando o mesmo até que a replicação da célula se torne incontrolada enquanto a outra atua como agentes alquilantes ou arilantes que se ligam com o DNA através das bases nitrogenadas na estrutura deste. A mutagênese é a criação de mutações por agentes químicos ou por radiação ionizante, que produz danos característicos aos herdeiros, embora as mutações ocorram naturalmente. A teratogênese é a geração de defeitos na reprodução, desde danos ao embrião ou células fetais ou mutação nas células reprodutoras, óvulo e espermatozóide. Os mecanismos bioquímicos da teratogênese incluem: inibição de enzimas por xenobióticos, privação de elementos essenciais e alteração da membrana placentária.

Os genotóxicos são agentes que em níveis subtóxicos de exposição, produzem algum tipo de alteração no material genético ou em seus componentes associados. Dentro desta definição se incluem os agentes que interagem tanto direta como indiretamente, com o DNA, provocando mutações e os que interferem em alguns processos enzimáticos da reparação, ou na formação ou polimerização do material protéico dentro da estrutura cromossômica. Estes agentes podem produzir alguma modificação das características particulares de um determinado genoma. Por definição, um agente genotóxico é aquele que produz uma resposta positiva em qualquer bioensaio que se empregue e que meça qualquer ponto genético terminal. Na verdade, ainda que um agente se mostre ser genotóxico em um sistema ou em uma bateria de provas nem por isso ele representa um risco real para a saúde, mas sim um risco potencial.

Os trihalometanos têm apresentado carcinogenicidade quando administrados a animais de experimentação em concentrações muito maiores que as encontradas nas águas utilizadas para abastecimento público (WHO 1996), sem, contudo, haver qualquer indicação para o homem.

No estabelecimento de valores de referência para qualidade de água potável utilizam-se parâmetros do IARC (Instituto Americano de Pesquisas sobre o Câncer) o qual lista as substâncias químicas de acordo com o seu potencial de carcinogenicidade nas seguintes categorias (WHO, 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.

Devido ao fato de os THM ocorrerem juntos, tem sido uma prática comum, considerar a soma destes compostos como um grupo e estabelecendo-se assim, um valor limite para a soma dos quatro componentes principais. Dados com relação à ocorrência de trialometanos, levantados pela USEPA, indicam que o triclorometano se apresenta como 70% dos compostos, o bromodiclorometano com 20%, o dibromoclorometano com 8% e o tribromometano com 1 a 2% dos valores obtidos para a soma dos componentes (USEPA, 1998).

Os quatro compostos apresentam toxicidade similar sobre os rins e o fígado, mas as autoridades sanitárias de diversos países desejam estabelecer um valor limite para cada um dos compostos. O composto que é formado em maior proporção é o triclorometano 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 tribromometano como grupo 3.

Outros estudos também indicaram que a exposição aos THM pode resultar em problemas no sistema reprodutivo (GALLAGHER, et al., 1998) e até abortos espontâneos (WALLER et al., 1998). Devido à frequência em que acontecem os problemas de reprodução humana, como consequência de fatos ainda desconhecidos e devido ao grande consumo de água clorada, estudos vêm sendo realizados, com o objetivo de correlacionar a exposição com os efeitos na gestação. GRAVES, et al (2001) realizaram um levantamento sobre as várias evidências toxicológicas e epidemiológicas, isto é, verificaram se existem provas científicas sobre os efeitos da exposição aos DBP sobre a reprodução humana. Os autores consideraram todos os efeitos relacionados na

literatura, os estudos não comprovaram as evidências de nascimentos de crianças com baixos pesos, ou com pesos muito abaixo da média, também não se comprovaram a associação entre a exposição a n.ascimentos prematuros e nem anormalidades congênitas específicas ou morte neonatal. Os resultados apresentados na consulta aos artigos se correlacionavam muito pouco 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. Não se comprovou uma clara evidência epidemiológica entre os problemas listados 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 fornecida àquela população.

Uma avaliação precisa do risco é a base para a proteção da saúde humana frente os agentes químicos, encontrados nos alimentos e na água. Normalmente não existe alternativa, a não ser o experimento utilizando animais de laboratório. 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). Com o objetivo de se obter a resposta em pequenos grupos de animais a um período de tempo razoável, 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, ANDELMAN, et al., 1993).

Embora o processo de desinfecção seja de primordial importância no sistema de abastecimento público, a possibilidade de formação de subprodutos químicos submete esta consideração aos responsáveis pela operação de estações de tratamento de água, os quais não

devem ignorar este fato. Infelizmente, são pouquíssimos os resultados acerca da concentração destas substâncias nas águas de abastecimento divulgados na literatura brasileira.

No Brasil, conforme Portaria 1469 do Ministério da Saúde, de 29/12/2000, o limite é de 100 µg/L para trialometanos totais (BRASIL, 2000) e uma grande parte da população brasileira está exposta aos subprodutos da cloração de águas. Devido a esse grande número de pessoas potencialmente expostas aos subprodutos da desinfecção, deveria haver uma maior preocupação das autoridades quanto a este fato, e muito mais estudos sobre esses compostos deveriam ser realizados, bem como sobre sua influência na saúde da população. A frequência de amostragem e o número de amostras para trialometanos totais conforme Portaria 1469, se encontram na Tabela 3.1.1.

Tabela 3.1.1 - Tipo de manancial, sistema de distribuição e número de amostras de trialometanos totais (BRASIL, 2000).

MANANCIAL	SISTEMA DE DISTRIBUIÇÃO			
	Saída do Tratamento	Até 50.000 habitantes	50.000 a 250.000 habitantes	Acima de 250.000 habitantes
Superficial (frequência)	Trimestral	Trimestral	Trimestral	Trimestral
Subterrâneo (frequência)	-	Anual	Semestral	Semestral
Superficial (número mínimo de amostras)	1	1	4	4
Subterrâneo (número mínimo de amostras)	-	1	1	1

3.2 DESINFETANTES ALTERNATIVOS PARA TRATAMENTO DE ÁGUA E A GERAÇÃO DE SUBPRODUTOS DA DESINFECÇÃO

Conforme discutido no item 3.1, os trialometanos e outros subprodutos da desinfecção são possíveis causadores de câncer, sem uma comprovação definitiva, e apesar do risco de toxicidade aguda não ser grande, apenas de toxicidade crônica, a população exposta, é imensa. Como alternativa ao uso do cloro, outros processos químicos ou físicos de desinfecção são também utilizados. Alguns destes processos são utilizados individualmente, ou, tanto em conjunto entre os mesmos, quanto em conjunto com a cloração. Devido à extensão do assunto, não serão detalhados os diversos processos de desinfecção de água, a descrição sobre cada processo de desinfecção pode ser encontrada nas publicações de WHITE (1999) e USEPA (1999).

No Brasil, uma série de estudos com processos alternativos de desinfecção, para pequenas comunidades, foi realizada pela Rede PROSAB, envolvendo uma rede de cinco universidades brasileiras e a publicação do texto (DANIEL, et al, 2001) pode ser encontrada na livraria da Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES – Rio de Janeiro R.J.).

Alguns processos que já são utilizados em larga escala são (USEPA, 1999):

- Dióxido de cloro;
- Ozônio;
- Cloroamoniação;
- Permanganato de potássio;
- Radiação ultravioleta;
- Mistura de ozônio com água oxigenada.

Alguns destes desinfetantes alternativos também podem gerar subprodutos, resultantes da reação dos mesmos com produtos orgânicos ou da sua decomposição natural. No anexo 6 estão listados os subprodutos da desinfecção para os vários desinfetantes utilizados. Alguns destes subprodutos são:

- Compostos orgânicos halogenados, como trialometanos, ácidos haloacéticos, haloacetonas e outros que são formados na cloração combinada com algum processo alternativo;

- Aldeídos e cetonas, que são formados na desinfecção de águas com oxidantes fortes;
- Compostos inorgânicos como clorito e clorato na desinfecção com dióxido de cloro e o bromato na desinfecção com ozônio.

O tipo e a quantidade de subprodutos da desinfecção depende do desinfetante usado, da qualidade da água, da seqüência de tratamento, do tempo de contato, e de fatores ambientais como pH e temperatura do meio.

Em novembro de 1979 a EPA (agência de proteção ambiental dos Estados Unidos da América) emitiu um valor máximo permitido para TTHM (trialometanos totais) de 0,1 mg/L, como uma média anual para sistemas de tratamento de água que abastecessem acima de 10.000 pessoas. Este padrão foi baseado na necessidade de reduzir as concentrações de TTHM devido a suspeita de carcinogenicidade. Em 16 de dezembro de 1998, a mesma agência promulgou uma série de outras restrições (USEPA, 1998):

- Reduziu a concentração máxima permissível de TTHM de 0,1 mg/L para 0,08 mg/L;
- Estendeu a concentração máxima permissível de TTHM para qualquer que seja a capacidade da ETA (estação de tratamento de água);
- Recomendou a otimização dos sistemas de coagulação (“enhanced coagulation”), termo utilizado para indicar a otimização do sistema de coagulação, com o objetivo de eliminar possíveis precursores da formação de subprodutos da desinfecção;
- Estabeleceu residuais máximos para cloro livre residual, cloraminas e dióxido de cloro residual;
- Estabeleceu a concentração máxima permissível para cinco ácidos haloacéticos (HAA₅), bromato e clorito.

Obs. O termo HAA₅, define a soma das concentrações de ácidos, mono, di e tricloroacéticos mais mono e dibromoacéticos.

Os subprodutos da desinfecção (DBP) podem ser divididos em quatro categorias:

- Residuais de desinfetantes;
- Subprodutos inorgânicos;
- Subprodutos da oxidação orgânica;
- Subprodutos organoclorados.

Alguns desinfetantes permanecem na forma inorgânica, ou formam produtos inorgânicos durante o processo de desinfecção, permitindo assim um residual destes compostos. Na Tabela 3.2.1 são apresentados alguns dos subprodutos inorgânicos que são produzidos ou que permanecem como residual.

Tabela 3.2.1 - Subprodutos inorgânicos produzidos ou que permanecem como residual (USEPA, 1998).

Desinfetante	Subproduto ou residual
ClO ₂	ClO ₂ , ClO ⁻ , ClO ₃ , BrO ₃
O ₃	BrO ₃ , H ₂ O ₂
cloramina	Monocloramina, dicloramina, tricloramina, amônia, cloreto de cianogênio

No Brasil, ainda que sejam pouco utilizados, a Portaria 1469 de 29/12/2000, menciona os desinfetantes alternativos e os produtos secundários da desinfecção. Na Tabela 3.2.2, são mostrados os valores máximos permitidos para os desinfetantes e produtos secundários da desinfecção.

Tabela 3.2.2 - Valores máximos permitidos para os residuais de desinfetantes e produtos secundários da desinfecção segundo Portaria 1469 de 29/12/2000 (BRASIL, 2000).

Componente	Valor Máximo Permitido (mg/L)
Bromato	0,025
Clorito	0,2
Cloro livre	5
Monocloramina	3
Triclorometanos	0,1
2,4,6 triclorofenol	0,2

Com o objetivo de selecionar o desinfetante adequado, uma série de pré-requisitos deve ser observada, tanto considerando a questão da garantia microbiológica, quanto à química, portanto algumas considerações são necessárias, como por exemplo:

- O sistema deve prover água livre de patógenos e bactérias do tipo coliforme; bactérias heterotróficas, cistos de giardia e criptosporidium;
- O sistema deve evitar a formação de subprodutos da desinfecção (DBP) como TTHM e outros halogenados (haloacéticos e halocetonas) otimizando a remoção de precursores.

3.3 OS ÁCIDOS HÚMICOS COMO PRECURSORES DA FORMAÇÃO DE TRIALOMETANOS

As águas naturais contêm misturas de substâncias húmicas e não-húmicas. A MON, matéria orgânica de origem natural, pode ser subdividida na fração hidrofóbica, composta principalmente de material húmico e a hidrofílica, composta principalmente de ácidos fúlvicos. Estudos têm demonstrado que estes compostos são os principais precursores da formação de TTHM (SINGER, et al. 1999). A fração dominante na matéria orgânica de origem natural compreende os ácidos húmicos. Estas substâncias húmicas têm propriedades de polieletrólitos fracamente aniônicos e possuem grupos ácidos como ácidos carboxílicos e grupos fenólicos na estrutura (O'MELLIA, 1999).

A formação de subprodutos da desinfecção aumenta com o aumento das concentrações de matéria orgânica de origem natural. Num estudo sobre a formação de DBP com material hidrofóbico extraído de águas naturais usando uma resina XAD-8, SINGER et al. (1999) demonstraram que a formação de DBP foi diretamente proporcional à concentração de carbono orgânico total nas soluções sintéticas preparadas, provenientes dos diferentes extratos hidrofóbicos.

O tipo e a concentração de MON é difícil de ser quantificada, portanto estes compostos são normalmente quantificados por métodos indiretos. Embora estes métodos tenham suas limitações, alguns deles são de fácil execução. Alguns destes métodos são (USEPA, 1999):

- COT (carbono orgânico total);
- Absorção em UV a 254 nm;
- SUVA (UV254/DOC) x 100 cm (L/mg*m) (DOC=TOC filtrado em 0,45 µm);
- THMFP (potencial de formação de trialometanos);
- THMSDS (simulação da formação de trialometanos).

O carbono orgânico total é um indicativo da concentração de matéria orgânica nas águas e tem sido amplamente utilizado, porém ele não define a natureza das ligações do carbono no meio.

A presença de duplas ligações na molécula de ácido húmico propicia a absorção de energia na faixa do ultravioleta (UV a 254 nm), portanto este parâmetro vem sendo utilizado para determinar indiretamente a presença do carbono orgânico aromático em águas.

EDZWALD e colaboradores desenvolveram em 1990 o uso do fator denominado SUVA (specific ultraviolet absorbance) como um parâmetro operacional que indica a natureza da composição da matéria orgânica de origem natural (MON) e a eficiência da coagulação em remover a matéria orgânica de origem natural, o carbono orgânico dissolvido (DOC) e os precursores da formação de trialometanos (EDZWALD, e TOBIASON, 1999). O parâmetro SUVA é definido como a absorbância da amostra a 254 nm dividida pela concentração de carbono orgânico dissolvido (DOC). O parâmetro SUVA é um indicador sobre a origem da matéria orgânica e a efetividade de um processo de coagulação em remover os precursores da formação de trialometanos. É um parâmetro que se correlaciona com a concentração de carbono aromático na molécula de ácido húmico.

O teste THMFP é uma maneira de quantificar indiretamente os precursores da formação dos TTHM na água a ser tratada. Portanto, se no teste a água apresenta um alto THMFP, é porque ela apresenta características propícias para a formação dos TTHM. As condições do teste permitem comparar o potencial de águas de várias localidades. As condições padronizadas do teste não permitem prever o que vai ocorrer na rede de abastecimento, porém, o teste é uma ferramenta para identificar os problemas que a cloração da água viria proporcionar. Medidas preventivas para evitar a formação dos TTHM são realizadas quando se conhecem as características das águas que serão tratadas.

O teste THMSDS (simulação da formação de trialometanos) objetiva simular o processo de tratamento da água em escala laboratorial, realizando-se ensaios de jarros e procedendo-se a coagulação/floculação e cloração nas mesmas condições da estação de tratamento de água, permitindo assim prever a formação de TTHM na rede ao conhecer o tempo de residência da água na rede de abastecimento. O teste se limita para o manancial específico e para o tempo de residência da rede em estudo.

Em resumo, os diversos testes e análises permitem conhecer a água que vai ser clorada e os operadores das ETA têm em mãos estas ferramentas que, sendo utilizadas, permitem prever a formação dos indesejáveis subprodutos da desinfecção.

Diversas alternativas vêm sendo testadas e muitas já foram implantadas objetivando reduzir a formação de subprodutos orgânicos nos sistemas de tratamento de água (WQDDC, 1992). O Comitê americano de desinfecção e qualidade das águas – WQDDC realizou um levantamento em 186 estações de tratamento de água e compararam as formas de desinfecção utilizadas, introduzidas com o objetivo de reduzir a formação de THM, com aquelas práticas que eram utilizadas na década de 1970. O levantamento apontou uma série de modificações que foram realizadas pelos operadores e as principais foram (WQDDC, 1992):

- Alteração do ponto de aplicação de cloro na estação de tratamento;
- Melhorias no processo de coagulação;
- Utilização de cloroamôniação;
- Mudança do agente desinfetante, evitando-se a utilização do cloro.

As substâncias húmicas, presentes na água bruta, apresentam várias características que influenciam no seu processo de remoção. Primeiramente estas substâncias são grandes moléculas orgânicas que carregam uma carga negativa, caracterizando-as como colóides, sendo, portanto, removíveis por coagulação e subsequente separação dos flocos, conforme trabalho realizado por RIBEIRO (1998) e também por processos como “enhanced coagulation” descritos anteriormente (EDZWALD e TOBIASON, 1999).

Estas partículas coloidais (substâncias húmicas) podem ser separadas por troca iônica, peneiras moleculares, sendo também adsorvíveis em carvão ativado (FETTIG, 1999) e (ÇAPAR e YETIS, 2002).

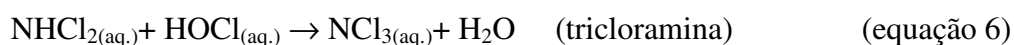
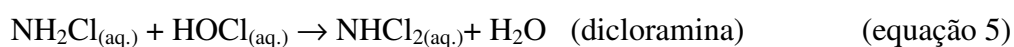
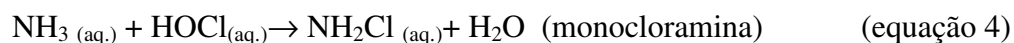
Além do controle da qualidade da água bruta, algumas estratégias para o controle da formação de DBP são realizadas como:

- Modificar o local da dosagem de cloro. Muitas estações de tratamento de água para abastecimento público eliminaram a pré-cloração e se preocuparam em reduzir a concentração da matéria orgânica na água antes de realizar a cloração, nestes casos, a alteração no ponto de desinfecção se apresentou como uma alternativa eficaz devido à possibilidade de remover a matéria orgânica de origem natural antes da cloração diminuindo a formação de DBP (USEPA, 1999).
- Usar dois diferentes oxidantes em diferentes pontos da planta;
- Usar um desinfetante alternativo como dióxido de cloro ou cloraminas.

O potencial desinfetante das cloraminas foi identificado ainda no início do século XX. Estes compostos são formados pela reação de amônia com cloro e inicialmente foram usados para o controle de odor e sabor. Logo se percebeu que estes compostos eram mais estáveis que o cloro livre no sistema de distribuição e efetivamente tinham um poder desinfetante para o controle de recrescimento de microrganismos na rede evitando-se a formação de biofilmes. Como resultado, foram usados regularmente nas décadas de 1930 e de 1940, para desinfecção e em seguida o processo foi pouco utilizado. Após a descoberta da presença de trihalometanos nas redes de abastecimento verificou-se que a aplicação da amônia em conjunto com o cloro reduzia a formação destes compostos (WHITE, 1999).

O cloro se combina com amônia e compostos orgânicos nitrogenados formando compostos denominados cloraminas. O cloro ao reagir com estes compostos não estará na forma livre e sim como cloro combinado.

As cloraminas são formadas pela reação do ácido hipocloroso e amônia, de acordo com as equações:



A distribuição da concentração das cloraminas depende de uma variedade de fatores, tais como, proporção cloro/amônia, ponto de adição da amônia em relação ao do cloro, a eficiência da mistura e o pH.

Os operadores das estações de tratamento procuram otimizar a formação da monocloramina em detrimento da formação de dicloramina, devido ao odor e sabor que é característico da dicloramina. Para evitar a formação de dicloramina procura-se reduzir a relação Cl:N para uma proporção entre 3:1 e 4:1 em massa (NORTON e Le CHEVALIER, 1997).

O equilíbrio químico da formação das cloraminas foi estudado de maneira tão profunda por PALIN em 1950, apud KRASNER, et al. (1989) que continua sendo referência até a data do presente trabalho.

Ao se aumentar o teor de cloro dosado na presença de amônia, serão formadas as cloraminas e o ponto máximo da curva ocorre quando toda amônia reagiu com o cloro para a formação das mesmas. Com a adição de mais cloro, as cloraminas são oxidadas até o momento onde ocorre o “breakpoint”. Até o breakpoint, todo cloro está na forma de cloro combinado, isto é, está ligado à molécula de nitrogênio. O “breakpoint” ocorre quando a relação (Cl: N) em massa é de (7,6: 1). Nesta proporção ocorre a destruição das cloraminas e a formação de gás nitrogênio, nitrato e cloreto de cianogênio. Em proporção Cl:N em massa, maiores que (7,6: 1), ocorre a formação de cloro livre e tricloreto de nitrogênio e a partir do “breakpoint”, o cloro volta a se formar sobre a forma do ácido hipocloroso em equilíbrio com o ânion hipoclorito, também chamado cloro residual livre.

Para evitar-se o “breakpoint”, as estações mantêm uma proporção Cl:N entre 3 e 5 em massa. Uma proporção de 6:1 é excelente para o processo de desinfecção, porém é difícil de ser mantida. A proporção Cl:N mais usada é de 4 a 5: 1 em massa. Na estação de tratamento de água 3-4 da SANASA em Campinas – S.P., que utiliza a cloramina como agente desinfetante, procura-se operar o processo de desinfecção nesta proporção.

Na Figura 3.3.1 são apresentadas letras significando regiões determinadas da curva, as quais são definidas do seguinte modo:

A – nesta etapa, o cloro está sendo consumido na oxidação de compostos.

B – reação com compostos amoniacais e proteínas, formando as cloraminas.

C – redução da concentração de cloro combinado, formação de tricloreto de nitrogênio.

D – o cloro volta a se formar sobre a forma do ácido hipocloroso em equilíbrio com o ânion hipoclorito, também chamado cloro residual livre.

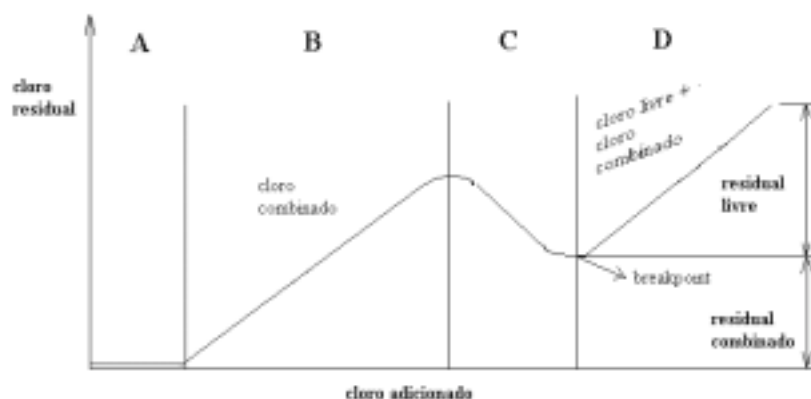


Figura 3.3.1 - Curva generalizada obtida durante a cloração com “breakpoint”
Fonte: adaptado de METCALF & EDDY, 1991.

3.4 AS ALGAS NOS MANANCIAIS E SUAS IMPLICAÇÕES NA FORMAÇÃO DE TRIALOMETANOS

Os lagos e represas são freqüentemente utilizados para fins de abastecimento público e se caracterizam por altos tempos de residência e pela baixa movimentação das águas, portanto, sendo propícios ao acúmulo de nutrientes e conseqüentemente sujeitos à eutrofização.

A eutrofização é o processo que resulta do aporte de nutrientes essenciais para o fitoplâncton e as plantas aquáticas superiores em um ambiente lântico. Este processo é, portanto, a transformação de um meio oligotrófico (pobre em nutrientes) em um meio eutrófico (rico em nutrientes) gerando uma produção excessiva de fitoplâncton, provocando uma reação em cadeia no ambiente aquático, que tem como resultado final a quebra do equilíbrio ecológico. O fenômeno da eutrofização é evidenciado quando no ambiente aquático passa a haver mais produção de matéria orgânica do que o sistema pode decompor (ESTEVES E BARBOSA, 1986).

O crescimento e a posterior morte de algas quando se sedimentam provocam uma considerável contribuição de matéria orgânica à região mais profunda dos lagos e das represas, chamada zona bentônica. A decomposição desta matéria orgânica implica em uma substancial redução da massa de oxigênio dissolvido disponível no corpo d'água. Como nesta região não há normalmente produção fotossintética, em função da ausência de luminosidade, pode ocorrer um consumo completo de todo o oxigênio disponível, atingindo-se uma condição de anaerobiose. A fertilização excessiva dos ambientes aquáticos compromete fortemente a sua utilização para diversas finalidades (abastecimento doméstico e industrial, geração de energia, navegação, etc), constituindo-se inclusive em prejuízos de ordem estética e até mesmo em atividades recreativas.

Para evitar o carreamento de nutrientes para lagos e represas, pode utilizar-se de práticas de uso adequado do solo ou restrições legais como:

- prevenção da erosão do solo e do lixiviamento;
- aplicação adequada de fertilizantes;
- disposição adequada ou reuso de resíduos da criação intensiva de animais;
- tratamento avançado de águas residuárias (tratamento terciário);
- princípio do poluidor-pagador;
- controle de detergentes (redução de fósforo nas formulações de detergentes);
- restrições legais no uso de bacias de drenagem.

As principais técnicas utilizadas para a correção dos efeitos da eutrofização envolvem os seguintes processos TUNDISI (1986):

- diminuição da entrada de nitrogênio e fósforo; renovação do hipolímnio; renovação periódica das macrófitas aquáticas e do sedimento de fundo; diminuição do tempo de residência; isolamento químico do sedimento.

A recuperação de lagos e reservatórios eutrofizados já é utilizada em diversos países, e citada por diversos autores. Suíça (WEHRLI, 1997), Estados Unidos (WELCH, 1992), Canadá (PINEL-ALLOUL, 1993), Japão (HOSOMI et al., 1991) e no Brasil (NEGREIROS, 1998).

Alguns problemas são associados com a presença de algas nas águas para abastecimento como mostramos a seguir:

- colmatção dos filtros, diminuindo a duração da carreira de filtros;
- interferência com processos de coagulação e floculação;
- passagem das algas através dos filtros causando turbidez e cor na água tratada;
- liberação de toxinas;
- odor.

Os florescimentos de algas nos mananciais superficiais, especialmente algas filamentosas, podem ocorrer em determinadas circunstâncias e comprometer seriamente o desempenho das estações de tratamento de água, tanto pela redução da vazão da água tratada, quanto pelo aumento do consumo de água de lavagem dos filtros, já que os flocos podem flotar nos decantadores e quando retidos no meio filtrante provocam a sua colmatção (DI BERNARDO, et al. 1995).

O aumento da concentração de nutrientes implica não só no aumento da densidade algal, mas, também em alterações qualitativas, como o surgimento de novas espécies e o desaparecimento de outras. O número e a composição das algas e outros microrganismos, que se desenvolvem em águas superficiais, dependem da disponibilidade de nutrientes, da temperatura, dos valores do pH e da intensidade luminosa para mantê-las em equilíbrio biológico. Nos lagos e reservatórios eutrofizados artificialmente, observam-se nos meses mais quentes do ano altas densidades populacionais de algas, sobretudo as algas azuis (cianofíceas dos gêneros *Oscillatoria*, *Microcistis*, *Anabaena* e *Aphanizomenon*) que ostentam florações características do processo de eutrofização artificial (ESTEVES E BARBOSA, 1986).

No Brasil, os problemas com florescimentos de algas vêm ocorrendo com muita frequência e são muitos os relatos jornalísticos a este respeito. A decomposição de algas *Microcistis aeruginosa*, por exemplo, provocou mal cheiro na represa Billings, na cidade de São Paulo em 1997. Este problema afetou toda a população daquela região (FRANÇA, 1997). O efeito tóxico das algas em processos de hemodiálise provocou a morte de 52 pessoas por hepatite tóxica na cidade de Caruaru, no Estado de Pernambuco (CRUZ, 1997). A partir deste evento, que teve uma grande repercussão na imprensa, aumentaram-se os cuidados com os processos de hemodiálise e com a questão das algas nos mananciais.

No ano de 1997, a SANASA (Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento) em Campinas, Estado de São Paulo, foi obrigada a modificar o sistema de tratamento de água aumentando as concentrações de carvão ativado e polieletrólito, devido à proliferação constante de algas do gênero *Sinura* sp. no Rio Atibaia, quando houve rompimento de um aterro de lagoas, com alto nível de eutrofização, na cidade de Atibaia, e suas águas fluíram para este rio que abastece a cidade de Campinas, no Estado de São Paulo (MARTINS, 1997).

Em janeiro de 1998, houve intensa floração de algas do gênero *Sinura* sp. no Rio Capivari na região sul de Campinas. A SANASA aprimorou seus sistemas preventivos nas estações de captação no rio Capivari, no Jardim Irmãos Sigrist, e evitou o mesmo episódio que ocorreu no Rio Atibaia (MARTINS, 1998).

No ano de 2001 ocorreram diversos eventos de florações de algas que vieram a prejudicar ou mesmo comprometer o abastecimento de água. Os eventos amplamente divulgados ocorreram no Paraná (Saneamento Básico O Site, 2001) e São Paulo, nas represas Billings e Guarapiranga (Saneamento Básico O Site, 2001). JARDIM, et al. 2001 realizando monitoramento hidrobiológico na bacia do Rio Verde, no município de Montes Claros em Minas Gerais, observaram a presença de colônias de *Microcystis* spp. e de *Radiocystis fernandoi*. Realizando-se o cultivo e a concentração destas algas constatou-se a presença de microcistinas. Detectado o problema os autores propuseram medidas junto aos usuários da bacia hidrográfica visando reduzir a carga orgânica e conseguiram evitar um problema maior, já que a cidade possui uma indústria de produtos farmacêuticos injetáveis (Biobrás). Na região de Campinas, as ocorrências se deram nas captações de Sumaré, Americana (Represa de Salto Grande), Indaiatuba e represa de captação da cidade de Jundiaí (comunicação pessoal).

Observa-se, portanto, a presença de algas nos diversos mananciais que abastecem as regiões de São Paulo e Campinas, sendo conseqüentemente uma fonte de constante preocupação das autoridades que lidam com abastecimento de água na região.

As maiores conseqüências da eutrofização são aquelas relacionadas à purificação e à tratabilidade de águas com alta concentração de algas. A presença de altas populações algais nos reservatórios torna mais problemática a operacionalidade dos sistemas de tratamento e podem causar impacto negativo na qualidade das águas distribuídas ao gerar sabores e odores na água e interferir nos processos de clarificação.

Muitos produtos excretados pelas algas têm sido identificados (AWWA, 1996). Alguns destes compostos são ácidos orgânicos, carboidratos, compostos nitrogenados, lipídios, vitaminas, carotenóides, toxinas e agentes quelantes. A maior proporção é de polissacarídeos, ácidos orgânicos e aminoácidos. Muitos compostos que provocam odor em águas também têm sido detectados em culturas algais, como exemplo os ácidos butírico e isovalérico, além de metabólitos voláteis como β -ciclocitral, 2-metil-isoborneol (MIB) e geosmin (1,10-dimetil-9-decalol).

A remoção das algas tem sido realizada por diversos processos, aumentando-se a dosagem de coagulante conforme BERNHARDT e CLASEN (1991) e VRIJENHOEK (1998), alterando-se o tipo de coagulante, modificando o meio filtrante, modificando o tamanho efetivo das partículas filtrantes e a profundidade dos filtros rápidos (NAGHAVI e MALONE, 1986) e promovendo-se a oxidação do material algal, conforme trabalhos de PETRUZEVSK (1993) e PLUMMER e EDZWALD (1998).

As florações algais, principalmente de cianofíceas, produzem toxinas que são mais difíceis de serem removidas. Segundo SENOGLES, et al. (2000), processos convencionais de tratamento de água têm sido ineficazes em remover as cianotoxinas. O uso do carvão ativado é capaz de remover até 90% de uma variedade de espécies de cianobactérias, mas o custo do adsorvente é alto e a eficiência do processo se reduz com o aumento do material orgânico no meio. A partir destas conclusões, estudos para a remoção de algas e do material orgânico originado das algas têm sido investigados. Com relação às toxinas liberadas por cianobactérias, alguns processos fotocatalíticos associados a outros processos vêm sendo testados em escala laboratorial. MONTIEL e WELTÉ (1998) realizaram ensaios em escala piloto (6,5 m³/h) numa estação de tratamento da cidade de Paris, em colaboração com a Lionnaise des Eaux e utilizaram pré-ozonização seguida de flotação com sucesso. Os autores minimizaram a dosagem de cloreto férrico e obtiveram uma redução de 90% da massa algal. SENOGLES, et al. (2001) realizaram a fotodegradação da alga *Cylindropermopsis raciborskii* (cianofícea que produz a cianotoxina cylindropermopsina frequentemente encontrada na Austrália) e verificaram que o fator que mais influenciou na eficiência do processo foi a concentração de carbono orgânico solúvel, devido o efeito na diminuição da radiação no meio. ROSITANO, et al. (2001), testaram o efeito da ozonização sobre o material orgânico de origem algal e cianotoxinas microcistinas LR e LA e

anatoxina e comprovaram o efeito da destruição das cianotoxinas. É vasta a literatura sobre florações de algas e eventos de contaminação por cianotoxinas, porém são poucos os trabalhos que fazem a correlação entre a cloração das algas (florações) e a formação de produtos organoclorados.

A biomassa de algas e seus produtos extracelulares podem agir como precursores de trialometanos, especialmente em corpos de águas com alto grau de eutrofização, causando níveis elevados desses organoclorados, também variando conforme o período do ano.

Em 1977, HOEHN e colaboradores, apud WARDLAW, et al.(1991), constataram uma variação sazonal nos valores de TTHM num sistema de abastecimento de água no Estado da Virginia do Norte nos Estados Unidos da América. A variação não podia ser explicada pela simples variação da temperatura ou pela variação da concentração de carbono orgânico. Observou-se uma correlação entre os valores da concentração de clorofila a no reservatório, com os níveis de trialometanos totais formados na água tratada. Este estudo sugeriu que a biomassa de algas e seus produtos extracelulares poderiam, junto com outros componentes como os ácidos húmico e ácido fúlvico, formar concentrações mais altas de TTHM após a cloração da água em determinados períodos do ano. A partir desta constatação, no início dos anos 1980, foram publicados alguns estudos com o objetivo de verificar a influência das algas na formação de TTHM. Já em meados da década de 1980 para o início de 1990 poucas publicações podem ser encontradas relatando esta influência.

Ainda assim, um pequeno número de pesquisas tem sido realizado para elucidar a importância da biomassa algal e produtos extracelulares como precursores da produção de TTHM. OLIVER e SHINDLER (1980) estudaram a influência do pH na formação de trialometanos em suspensões de algas. Os autores verificaram que potencial de formação de trialometanos aumentava de três a quatro vezes com o aumento do pH de 7 para 11, mantidas as condições de temperatura, dosagem de cloro e o tempo de contato.

WATCHER e ANDELMAN (1984) verificaram o aumento da velocidade de formação de trialometanos com o aumento da temperatura. OLIVER e SHINDLER (1980) estudaram a influência do aumento da dosagem do cloro mantendo a mesma biomassa de algas, o mesmo pH,

o mesmo tempo de contato e verificaram a duplicação da formação de trialometanos quando se duplicava a concentração de cloro.

WATCHER e ANDELMAN (1984) verificaram que com o aumento do tempo de contato, aumentou a produção de trialometanos, porém, foi nas primeiras 24 horas que a velocidade de formação foi maior. Os mesmos pesquisadores também notaram diferentes potenciais de formação de THM por unidade de carbono orgânico total, para diferentes espécies de algas. Os autores verificaram maior formação de TTHM para a alga da espécie *Anabaena flos-aque* do que para *Chlorella vulgaris*. A formação de TTHM foi maior para *Microcystis aeruginosa* do que para *Nitzschia palea* em todas as fases de crescimento.

Segundo WARDLAW, et al. (1991) não é conclusiva a influência da filtração de amostras de culturas de algas na formação de THM. Em geral, tanto para a biomassa algal (amostra não-filtrada) quanto para produtos extracelulares (amostra filtrada), a formação de trialometanos é dependente do pH, da razão cloro/TOC, do tempo de contato e da temperatura.

KARIMI e SINGER (1992) publicaram um estudo onde observaram a correlação entre a aplicação de cloro em um reservatório eutrofizado, para o controle de algas com a conseqüente formação de TTHM. Muitos fatores, como a diversidade de espécies durante o ano, ou mesmo a diminuição das algas em determinados períodos influenciaram na formação de TTHM. Existe uma dificuldade imensa em se fazer este tipo de correlação no ambiente real. PLUMMER e EDWALD (1998) realizando a cloração da alga *Scenedesmus quadricauda*, utilizando-se pré-ozonização e sem aplicação de ozônio concluíram que a pré-ozonização proporcionou uma maior formação de TTHM e também, que a formação destes compostos aumentou com o tempo de contato com o cloro. Os autores associaram o acréscimo na concentração de TTHM com o tempo, ao aumento do carbono orgânico dissolvido propiciado pela lise das células algais, gerado pela ozonização/oxidação das células destes microrganismos. Tanto para as amostras ozonizadas quanto para as amostras que não foram submetidas ao processo oxidativo, a formação de TTHM aumentou com o tempo de contato com o cloro.

Dada a série de controvérsias encontradas na literatura é interessante evoluir neste campo de pesquisa, visto que a qualidade da água captada na região de Campinas tem apresentado problemas relacionados com algas.

3.5. DETERMINAÇÃO DE TRIALOMETANOS

3.5.1 Técnicas cromatográficas para a determinação de trialometanos

Métodos analíticos para a determinação de quantidades muito pequenas de compostos halogenados em águas, normalmente requerem uma etapa de pré-concentração conforme trabalhos de GOLFINOPOULOS, et al. (2001) e KETOLA, et al. (1997).

As espécies podem ser concentradas por purgação da fase aquosa com um gás de arraste seguido de uma etapa de trapeamento (aderência a um suporte sólido).

Análises por “headspace” (termo sem tradução específica, mas que significa a análise de compostos voláteis ou semivoláteis presentes na fase gasosa de um frasco específico onde está presente uma porção de amostra na fase aquosa). A amostragem é realizada após o equilíbrio entre as duas fases e a injeção aquosa direta, também, é utilizada. Estes métodos são bastante sensíveis para a análise de halogenados e requerem que o cromatógrafo possua o detector de captura de elétrons, específico para halogenados. Portanto, para análise de água, o ideal são os métodos que permitem o manuseio de um grande número de amostras num intervalo de tempo pequeno. Infelizmente, os métodos que utilizam a pré-concentração não atendem a este requisito, com exceção do “headspace”.

3.5.1.1 Extração Líquido-Líquido

O método é realizado por extração do analito por solvente adequado, utilizando-se um funil de separação ou um extrator contínuo. Este é o processo mais utilizado na preparação de amostras para análise de orgânicos em água. Normalmente consome muito tempo e pode haver erros devido à perda de analito por evaporação, ou devido à formação de emulsão no processo de extração.

3.5.1.2 “Headspace”

Neste método, a amostra de água é transferida para o frasco de “headspace”, selado e ligado a uma fonte de calor para que evapore os compostos voláteis. Uma alíquota do espaço

acima da fase líquida contendo o analito é então coletada e injetada diretamente para uma coluna cromatográfica.

3.5.1.3 “*Purge and Trap*”

Um gás inerte é borbulhado através da amostra de água, causando a remoção dos compostos voláteis da água. Os compostos voláteis são então trapeados num tubo adsorvente. O tubo contendo material adsorvente é geralmente construído numa câmara de dessorção equipada com um mecanismo que, quando ativado, permite a dessorção (liberação) dos compostos e em consequência a análise dos compostos por cromatografia.

3.5.2 A espectrometria de massas e a técnica MIMS na determinação de trialomitanos

A espectrometria de massas é uma técnica na qual moléculas no estado gasoso, sob baixa pressão, são bombardeadas com um feixe de elétrons de alta energia. A energia do feixe de elétrons é geralmente de 70 eV (elétron-volts) e expulsa um dos elétrons da molécula produzindo um íon positivamente carregado, chamado íon molecular.



Este íon molecular não é apenas um cátion, mas, por conter um número ímpar de elétrons ele é também um radical livre (elétrons desemparelhados). Um feixe de elétrons com uma energia de 70 eV, não apenas desloca elétrons da molécula, produzindo íons moleculares, como também confere aos íons moleculares uma considerável energia extra. Assim, depois de formados, estes íons moleculares se fragmentam e o modo como estes se desintegram pode fornecer informações muito úteis sobre a estrutura da molécula. Na Figura 3.5.1 são representados os vários componentes do espectrômetro de massas.

Em resumo, a fonte de ionização converte moléculas da amostra em íons e os acelera para o analisador de massas o qual distingue os íons conforme a relação de suas massas (m) pela sua carga (z), ou seja, m/z . O detector, por sua vez, identifica cada fragmento iônico e o resultado é obtido por meio da intensidade do íon versus sua relação m/z . Em qualquer forma de

apresentação, ao pico mais intenso - chamado de pico base - é atribuído o valor arbitrário 100%. As intensidades dos outros picos são indicadas em valores proporcionais, como porcentagens do pico base.

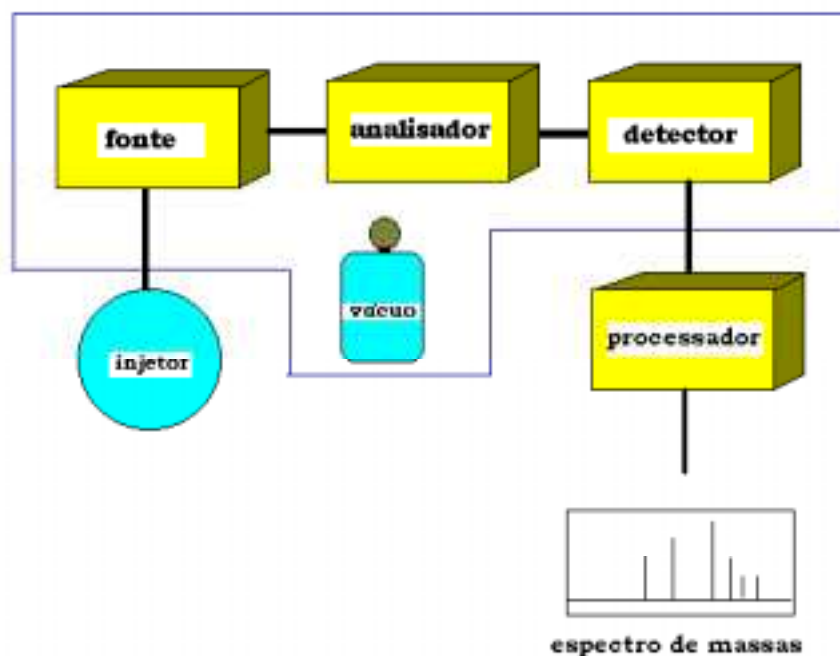


Figura 3.5.1 - Componentes do espectrômetro de massas (Fonte: SKOOG, et al. 2002)

A espectrometria de massas tem sido amplamente aplicada na determinação quantitativa de componentes em amostras industriais e em estudos ambientais. Com o espectrômetro ajustado por um sistema computacional, para um determinado valor de m/z , a corrente iônica é registrada em função do tempo. A técnica é chamada de monitoração por íon seletivo (SIM). Geralmente as áreas dos picos são proporcionais às concentrações dos componentes e assim servem como parâmetros analíticos (SKOOG, et al., 2002). O espectrômetro de massas para a determinação de triolometanos utilizado no presente estudo, acoplado a uma membrana semipermeável, constitui-se de um ionizador por impacto de elétrons (EI), um analisador de massas do tipo quadrupolo e um multiplicador de elétrons (dinodo) como detector conectado a um computador que processa os dados.

A técnica MIMS e as suas variações são aplicações da espectrometria de massas e têm sido muito utilizadas na determinação de compostos orgânicos voláteis (VOC) em amostras aquosas (MENDES, SPARRAPAN, et al., 1996) (MENDES, EBERLIN, et al., 2000) e compostos voláteis em solo (MENDES, SPARRAPAN e EBERLIN, 2000).

A técnica MIMS baseia-se fundamentalmente na passagem seletiva do analito através de uma membrana semipermeável, o qual então é analisado e quantificado por espectrometria de massas (KOTIAHO et al., 1991). Neste sistema, uma sonda de membrana é introduzida junto à fonte de ionização do espectrômetro de massas. A membrana, geralmente de silicone, funciona como uma interface entre a amostra líquida ou gasosa e o espectrômetro de massas de alto vácuo. Este processo de permeação depende das propriedades moleculares do analito e do material do qual é feita a membrana. As membranas tipicamente usadas são de polímeros orgânicos, tais como polietileno e PTFE para monitoramento de gás, e polímeros baseados em silicone para análise de orgânicos em solução aquosa ou no ar. Devido a hidrofobicidade da membrana e a permeabilidade aos VOC, estes são extraídos da solução, difundem-se através da membrana e evaporam diretamente para a região de fonte de íons de alto vácuo do espectrômetro de massas. Os compostos com maior permeabilidade são normalmente os que possuem baixa polaridade e baixa massa molecular, geralmente características inerentes dos VOC.

Uma grande vantagem do sistema MIMS é a possibilidade de monitoramento “on-line” contínuo, e neste caso a membrana normalmente é exposta a um fluxo contínuo do analito. Entretanto, quando não há disponibilidade de grandes volumes de amostra, ou ainda quando a amostra não pode ser retornada ao reator, o acoplamento da técnica MIMS ao sistema de Análise por Injeção em Fluxo (FIA, do inglês Flow Injection Analysis) possibilita a exposição da membrana ao analito por um breve período de tempo.

BAUER e SOLYOM (1994) utilizaram a técnica MIMS para a determinação de 59 compostos orgânicos em águas. Os autores compararam os limites de detecção da técnica MIMS frente ao método EPA 524.2, o qual se baseia na técnica Purge and Trap CG/EM e obtiveram limites de detecção de 25 ppt (clorofórmio) e 200 ppt (dibromoclorometano e tribromometano). KETOLA, et al., 1997 encontraram uma estreita correlação entre os métodos MIMS, Purge and Trap e Headspace, na determinação de compostos orgânicos voláteis e entre estes o mais rápido o método MIMS. BOCHINI, POZZI, et al (1999) determinaram trihalometanos em águas de

abastecimento por CG/MS utilizando-se uma membrana em linha com o equipamento injetor do CG/MS, obtendo limite de detecção na ordem de 500 ppt. CHANG e HER (2000) utilizaram uma aplicação da CG/MS, aplicando-se um concentrador (trapeamento) e obtiveram limites de detecção de 2 a 8 ppt, para as 4 espécies de trihalometanos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido em cinco etapas:

1. Otimização do método analítico e a realização da coleta de amostras de água de abastecimento nas cidades de Campinas (SANASA, ETA 3-4) e Paulínia (SABESP.) durante um período de 10 (dez) meses, com o objetivo de detectar as diferenças existentes nos valores de trialometanos gerados nos dois sistemas de desinfecção utilizados nas estações de tratamento. A ETA 3-4 de Campinas usa o processo de desinfecção por cloroamoniação, enquanto que a de Paulínia utiliza o processo de cloração com cloro gasoso;
2. Verificação da influência da amônia na redução do potencial de formação de trialometanos, correlacionando o teor de amônia inicial nas amostras sintéticas (adicionando amônia em solução de ácido húmico comercial) com os valores de trialometanos encontrados no ensaio de potencial de formação de trialometanos e comparando-se os valores encontrados quando da ausência da amônia;
3. Verificação da influência do íon brometo na formação de trialometanos, correlacionando o teor de brometo inicial na amostra sintética (adicionando-se brometo de sódio em solução de ácido húmico comercial) com os valores de trialometanos encontrados no ensaio de potencial de formação de trialometanos, assim como as variações nas espécies (compostos) de trialometanos observadas;
4. Determinação do potencial de formação de trialometanos de amostras de águas de lagos e reservatórios, correlacionando com valores de carbono orgânico total e a absorção em UV a 254 nm, nas amostras;
5. Cultivo de espécies de algas (cianofíceas e clorofíceas) em laboratório e determinação do potencial de formação de trialometanos dos cultivos (filtrados e não-filtrados).

4.1 DESCRIÇÃO DO SISTEMA MIMS (MEMBRANE INTRODUCTION MASS SPECTROMETRY)

A técnica utilizada para a quantificação dos triálometanos foi a Espectrometria de Massas por Introdução via Membrana (MIMS), do inglês “Membrane Introduction Mass Spectrometry”, que se baseia na transferência de vapor de substâncias orgânicas de uma matriz aquosa para um espectrômetro de massas.

Conforme esquema simplificado apresentado na Figura 4.1.1 e nas fotografias (Figura 4.1.2), a amostra de água é injetada utilizando-se uma bomba peristáltica e os compostos orgânicos migram da solução aquosa para a membrana, se concentram e evaporam da superfície da membrana para a fonte de ionização a alto vácuo do espectrômetro de massas, onde são ionizados.

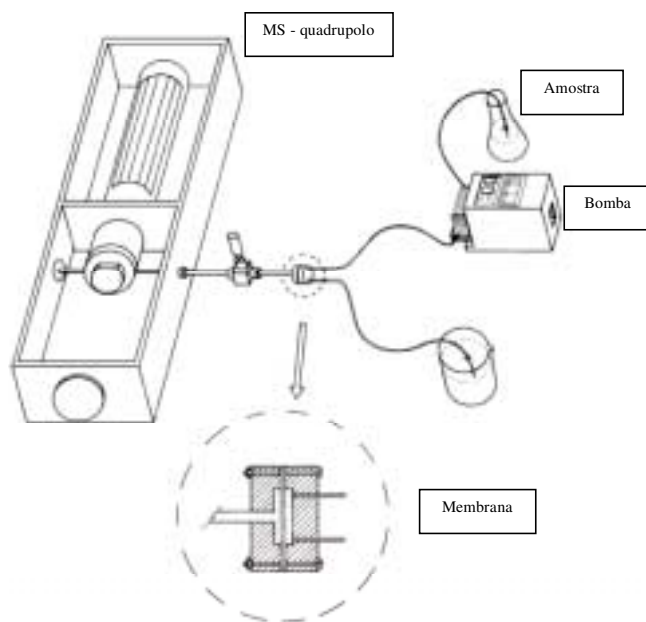


Figura 4.1.1 – Esquema simplificado do sistema MIMS



Figura 4.1.2 – Fotos do Sistema MIMS

Os perfis analíticos eram obtidos ao se fazer passar as amostras e os padrões sequencialmente pelo equipamento MIMS e os valores de intensidade proporcionais à altura do pico, independentemente, portanto da área. As amostras ou padrões eram injetados e ao atingir intensidade máxima era injetada água para a limpeza do sistema de tubos e da membrana. Ao atingir a linha base, repetia-se o procedimento com uma nova amostra ou padrão. Muitos destes perfis analíticos estão apresentados juntamente com os resultados obtidos e com as discussões sobre os ensaios no item 5. Os três íons (m/z 83, m/z 129 e m/z 173) eram monitorados ao mesmo tempo, possibilitando a visualização do perfil analítico concomitantemente. O tempo de injeção para cada amostra era fixado previamente e as curvas representando as intensidades dos três íons eram acompanhadas na tela do computador no instante da injeção. Em seguida, o arquivo era encaminhado para o processamento de dados no software Origin 7.0[®] onde eram realizados os estudos estatísticos. Na determinação de trihalometanos nas águas de abastecimento utilizando-se a técnica MIMS foram usados padrões de THM certificados (Trihalomethanes Mix) da Supelco. Foram monitorizados os íons m/z 83, m/z 129 e m/z 173 pelo método SIM (monitoração por íon selecionado). O íon de m/z 83 representa a soma dos componentes triclorometano e bromodiclorometano, o íon m/z 129, selecionado, representa o dibromoclorometano, e o íon de m/z 173 representa o tribromometano. Nas Figuras 4.1.3, 4.1.4, 4.1.5 e 4.1.6 estão representados os espectros de massas dos compostos em estudo.

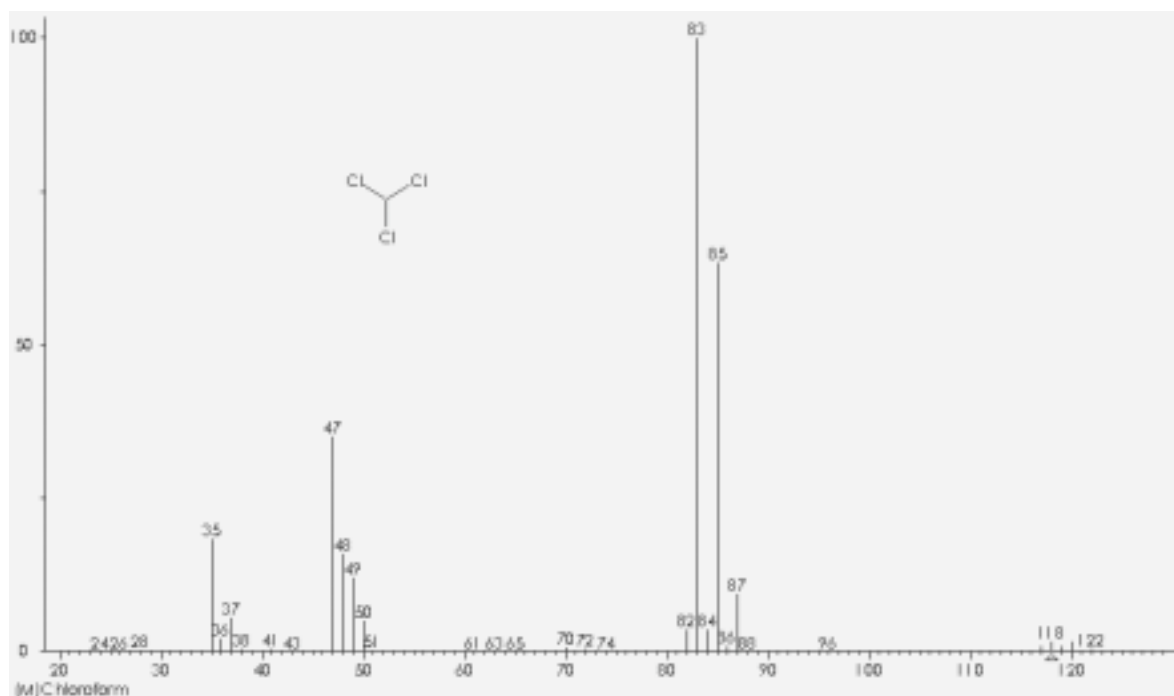


Figura 4.1.3 – Espectro de massas do triclorometano (Fonte: NIST/EPA/NIH)

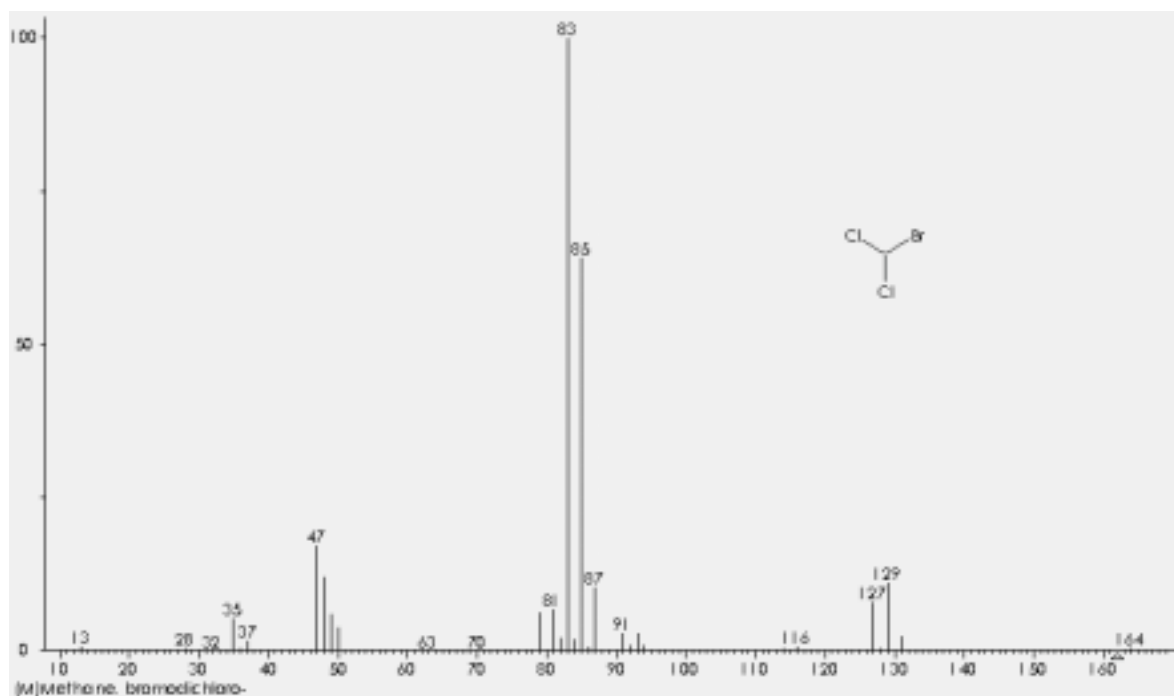


Figura 4.1.4 – Espectro de massas do bromodiclorometano (Fonte: NIST/EPA/NIH)

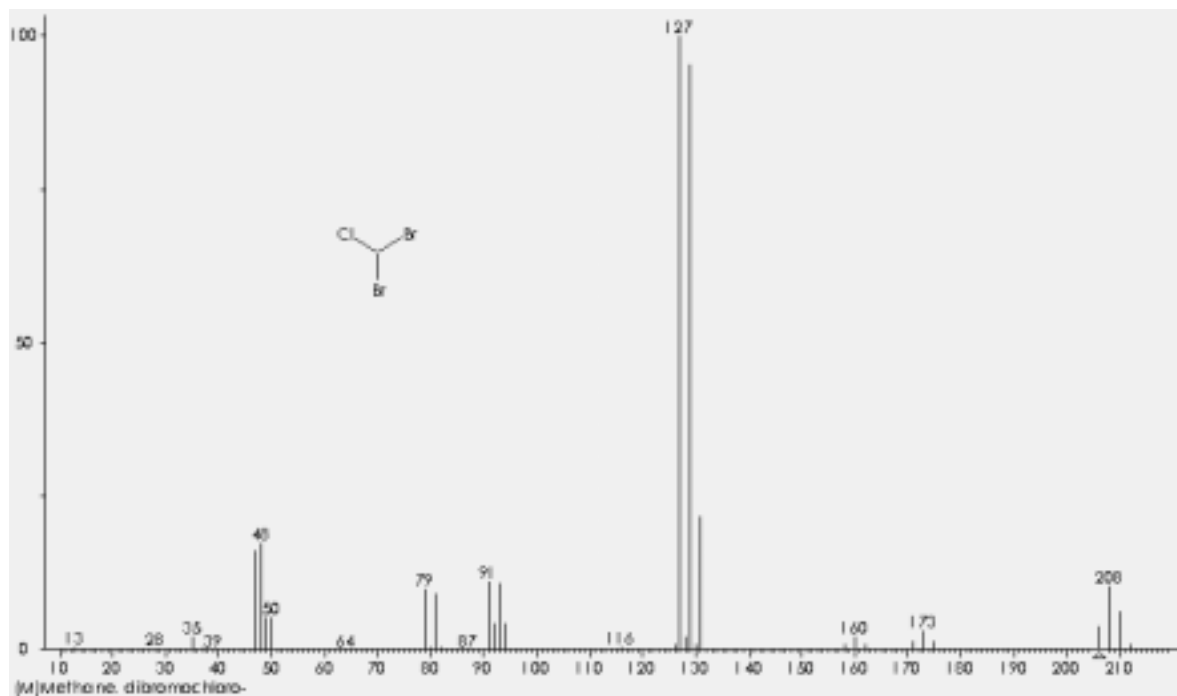


Figura 4.1.5 – Espectro de massas do dibromoclorometano (Fonte: NIST/EPA/NIH)

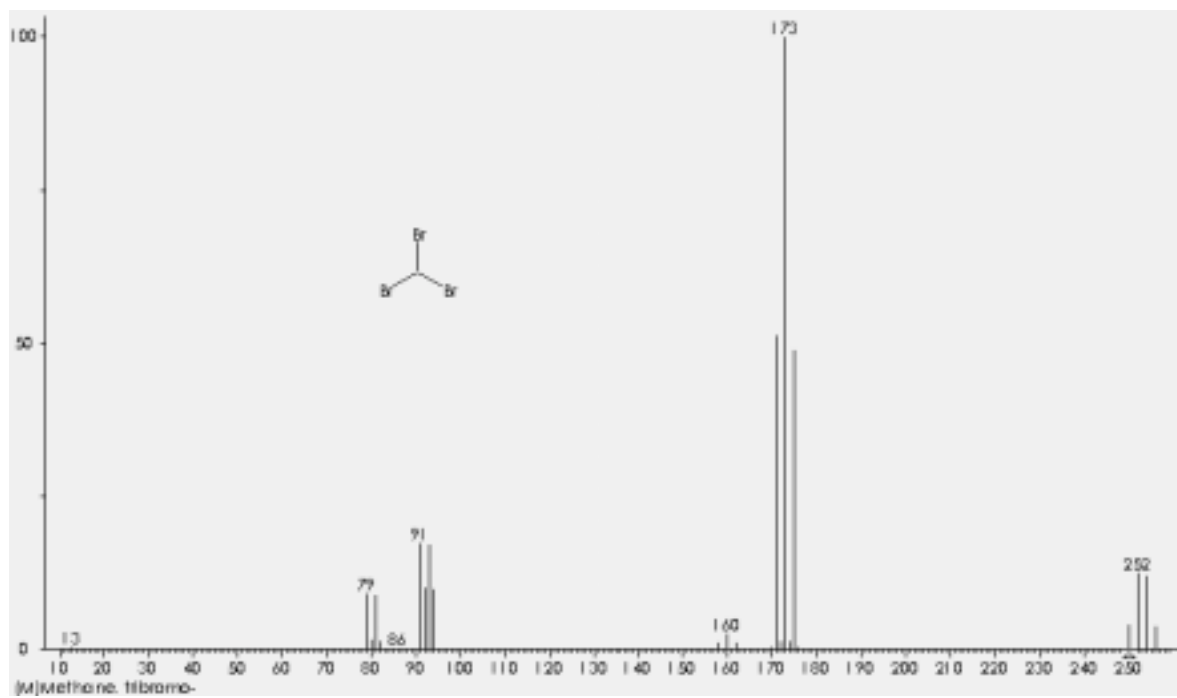


Figura 4.1.6 – Espectro de massas do tribromometano (Fonte: NIST/EPA/NIH)

As diferenças entre os espectros do triclorometano e do bromodiclorometano são muito pequenas, conforme as Figuras 4.1.3 e 4.1.4, os íons de maior intensidade que seriam monitorados pelo modo SIM (m/z 47, m/z 83 e m/z 85), são os mesmos para os dois compostos, portanto é impossível realizar a especiação destes íons pelo método analítico aqui proposto.

Conforme Figura 4.1.5, os íons de maior intensidade para o dibromoclorometano são os íons, m/z 127, m/z 129 e m/z 208.

Conforme Figura 4.1.6, os íons de maior intensidade para o tribromometano são os íons, m/z 173 e m/z 252.

4.2 MANUTENÇÃO DE CULTURAS ALGAIS

A seguir, serão descritos os processos utilizados para manutenção e cultivo de algas. Não será descrito o processo de isolamento e identificação de algas (VIEIRA, 1983), visto que o mesmo não é objetivo do presente trabalho.

4.2.1 Montagem dos bioensaios

A vidraria destinada à execução dos bioensaios foi selecionada em função do espaço disponível na incubadora. Todos os frascos de estocagem de meio de cultura, de manutenção de culturas algais foram do tipo borosilicato.

As soluções para a lavagem de vidraria foram armazenadas em galões de polietileno com 5 litros de capacidade. Toda vidraria foi lavada da maneira como se encontra na seqüência:

- Lavagem com detergente Extran neutro (MERCK) a 10% em água destilada;
- Enxágüe com água destilada;
- Lavagem da superfície interna com solução de carbonato de sódio a 10% para remoção dos orgânicos;
- Enxágüe com água destilada;

- Lavagem com HCl a 10% para a remoção de álcalis livres e permanência por 5 minutos e enxágüe com água deionizada.

Escolhidas as espécies, as mesmas foram inoculadas nos seguintes meios de cultura:

- Cyanophyceae: *Microcystis panniformis* – incubada em meio de cultura ASM-1,
- Chlorophyceae: *Selenastrum* sp., *Scenedesmus* sp., *Monoraphidium* sp. (identificada no estudo como cepa 354), *Monoraphidium* sp. (identificada no estudo como cepa 960), *Staurastrum* sp.. As algas foram isoladas de lagos do estado de São Paulo, porém não tinham sido classificadas até a data deste estudo. As cepas de chlorophyceae foram inoculadas em meio de cultura WCC.

Células de culturas axênicas (livres de bactérias e de fungos) em fase exponencial de crescimento foram utilizadas como inóculo. As espécies foram fornecidas pelo banco de culturas de algas do Laboratório de Ficologia do Instituto de Botânica da UFSCar (Vieira, 1983). Todas as vidrarias eram esterilizadas antes da incubação e repique de culturas.

Os meios de cultura adequados para a manutenção das espécies acima foram, ASM-1, WCC serão descritos a seguir.

4.2.2 Preparação do Meio de Cultura WCC (GUILARD E LORENZEN, 1972)

O meio de cultura para o cultivo de clorofíceas (Meio WCC) foi preparado em uma série de soluções-estoque identificadas com as letras a, b, c, d, e, f, g e h. Os meios foram preparados e armazenados sob refrigeração a 4 °C.

Tomou-se 1ml das soluções estoques a, b, c, d, e, f, g e h, para cada litro de meio de cultura. O meio de cultura assim preparado foi esterilizado e as cepas de algas clorofíceas foram adicionadas e cultivadas neste meio de cultura sob a temperatura de 20 °C.

Soluções estoque a – f

Estoque	Soluções	WCC
	Reagente	Massa (g) para 1 L de água
a	CaCl ₂ .2H ₂ O	36,76
b	MgSO ₄ .7H ₂ O	36,97
c	NaHCO ₃	12,60
d	K ₂ HPO ₄	8,71
e	NaNO ₃	85,01
f	NaSiO ₂ .9H ₂ O	28,42

Estoque Solução g

Reagente	Massa (g) para 1 L de água
Na ₂ EDTA	4,36
FeCl ₃ .6H ₂ O	3,15
CuSO ₄ .5H ₂ O	0,01
ZnSO ₄	0,022
CoCl ₂ .6H ₂ O	0,01
MnCl ₂ .4H ₂ O	0,18
Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	0,006
H ₃ BO ₃	1,0

Estoque Solução h

Reagente	Massa (g) para 1 L de água
Tiamin.HCL	0,1 (g)
Biotin	0,5 (mg)
B12	0,5 (mg)

4.2.3 Preparação do Meio de cultura ASM1 (GORHAM, et al. 1964)

O meio de cultura para o cultivo de cianofíceas (Meio ASM1) foi preparado em uma série de soluções-estoque identificadas com as letras A, B, C e D. Os meios foram preparados e armazenados sob refrigeração a 4°C. Preparou-se o meio adicionando 20 ml de A, 2ml de B 0,1 ml de C e 0,4 ml de D em 1 L, ajustando-se o pH para 7,0. O meio de cultura assim preparado foi esterilizado e as cepas de algas cianofíceas foram adicionadas e cultivadas neste meio de cultura sob a temperatura de 20°C.

Estoque A

Reagente	Massa (g) de reagente para 100 ml
NaNO ₃	0,850
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,245
MgCl ₂ .6H ₂ O	0,205
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,145

Estoque B

Reagente	Massa (g) de reagente para 100 ml
KH ₂ PO ₄	0,870
Na ₂ H PO ₄	1,780

Estoque C

Reagente	Massa (g) de reagente para 100 ml
H ₃ BO ₃	2,480
MnCl ₂ .4H ₂ O	1,390
FeCl ₃ .6H ₂ O	1,080
Zn Cl ₂	0,335
CoCl ₂ .2H ₂ O	0,0019
Cu Cl ₂ .5H ₂ O	0,0014

Estoque D

Reagente	Massa (g) de reagente para 100 ml
NaEDTA	1,86

4.2.4 Procedimentos para Manutenção e Cultivo de Algas

As cepas obtidas no Laboratório de Ficologia do Instituto de Botânica da UFSCar foram colocadas em meio específico conforme descrito no item 4.2. e 4.2.3. Adicionou-se um volume de aproximadamente de 2,0 ml da solução estoque em erlenmeyer com meio de cultura estéril, agitou-se e manteve-se em incubadora a 20°C. Assim que foi observado aumento da concentração das algas pela visualização da cor esverdeada, fez-se repique para um volume de aproximadamente um litro de solução de meio de cultura.

Uma série de detalhes do processo será descrita a seguir:

- Fotoperíodo - as câmaras incubadoras foram ligadas a um temporizador de forma a terem seu fotoperíodo controlado para doze horas de exposição à luz e doze horas no escuro;
- Temperaturas - as câmaras incubadoras foram mantidas a uma temperatura de 20 °C;
- Assepsia - para a manutenção das condições assépticas foram colocados filtros de algodão em linha no sistema de aeração e no sistema de coleta de amostras.

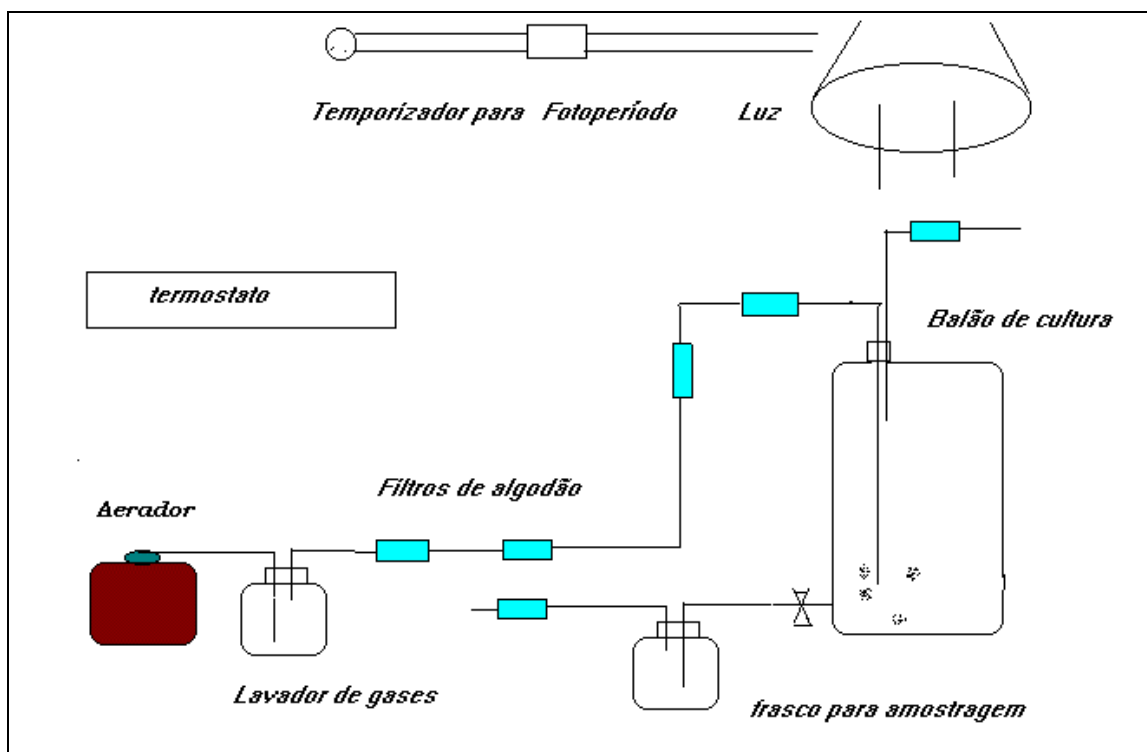


Figura 4.2.1 - Sistema para manutenção de culturas de algas

Quando observou-se os cultivos com uma concentração de algas adequada (obtida por determinação de clorofila a e absorção a 665 nm) os mesmos foram transferidos para um sistema de manutenção de cultura de algas, conforme apresentado na Figura 4.2.1.

4.2.5 Procedimento para a determinação de clorofila a (GOLTERMAN, et al. 1977)

Dada a dificuldade de se quantificar células, especificamente de cianofíceas, o parâmetro de controle para a quantificação da biomassa algal foi a determinação da clorofila a.

Filtravam-se as suspensões em filtro de acetato de celulose de 0,45 μm e deixava secar sobre papel absorvedor. Dobrava-se o filtro e colocava-o dentro de um tubo com tampa rosqueada ou rolha.

Se fosse analisar imediatamente, adicionava-se a acetona a 90 % em carbonato de magnésio e deixava permanecer por 24 horas em local refrigerado 4°C, para efetuar a extração, caso contrário não se adicionaria a acetona e manteria o material filtrado em local refrigerado até a oportunidade de realizar a análise. Centrifugava-se a amostra e realizava-se a leitura a 665 e 750 nm. O cálculo para a obtenção do valor da concentração da clorofila a se encontra na equação 8.

$$\text{Clorofila } \underline{a} \text{ (}\mu\text{g/ml)} = \frac{665 - 750 * 11,9 * \text{volume de extrato (10 ml)}}{\text{volume de amostra filtrado (ml)}} \quad (\text{equação 8})$$

4.3 PARÂMETROS DE QUALIDADE DAS ÁGUAS UTILIZADOS NO ESTUDO

Na Tabela 4.3.1 são apresentados os métodos analíticos, os equipamentos utilizados e os parâmetros analisados nos diversos ensaios realizados.

A concentração de carbono orgânico total foi determinada na amostra bruta, enquanto que o carbono orgânico dissolvido foi obtido na amostra após a mesma ser filtrada em membrana de 0,45 µm. A absorção em UV (radiação ultravioleta), no comprimento de onda de 254 nm, foi realizada com a amostra bruta e o DUV (absorção em UV do material dissolvido) foi realizado com a amostra filtrada em membrana de 0,45 µm. O cloro residual livre foi analisado em campo com equipamento HACH CN – 66 e em laboratório com o equipamento HACH DR-4000, ambos utilizando-se o método do DPD.

A absorção em 665 nm é um indicativo da biomassa algal na água bruta, isto é, absorção em 665 nm é proporcional à cor formada pela presença de algas na amostra, quanto maior a densidade algal, maior a absorção. O método MIMS utilizado na determinação de trialometanos foi descrito no item 3.5.

Tabela 4.3.1 – Parâmetros analisados, método analítico e equipamentos utilizados nos diversos estudos.

Parâmetro	Método	Equipamento	Referência
Carbono Orgânico Total	Infravermelho Dispersivo	Shimadzu – 5000	APHA, 1995
Carbono Orgânico Dissolvido (membrana de 0,45 µm)	Infravermelho Dispersivo	Shimadzu – 5000	APHA, 1995
Cloro Livre Residual	Espectrofotométrico – DPD	Hach – DR4000	APHA, 1995
Trihalometanos Totais	Membrane Introduction Mass Spectrometry (MIMS)	Extrel -ABB Quadrapolar	KOTIAHO, et al., 1991
Potencial de Formação de Trihalometanos (THMFP)	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater – 15 ed.	Extrel - ABB Quadrapolar	APHA, 1995
Turbidez	Nefelométrico	Hach 2100P	APHA, 1995
Cor Aparente (465 nm)	Espectrofotométrico	Hach – DR 4000	APHA, 1995
pH	Potenciométrico	Orion	APHA, 1995
Clorofila a	Espectrofotométrico	Hach – DR 4000	GOLTERMAN, 1982
Absorção em 665 nm	Espectrofotométrico	Hach – DR 4000	APHA, 1995
Absorção em UV 254 nm	Espectrofotométrico	Hach – DR 4000	APHA, 1995
DUV a 254 nm	Espectrofotométrico	Hach – DR 4000	APHA, 1995

4.3.1 Preparação da Solução de Hipoclorito de Sódio

Tomou-se 20 ml de solução P.A. de hipoclorito de sódio (4-5% em termos de massa por volume) de marca Merck e diluiu para um litro em água. Fez-se determinação de cloro na amostra utilizando-se o método iodométrico, descrito no item 4.3.2. Determinado o valor de cloro na amostra, ajustou-se a concentração para 500 mg/L, fazendo-se a diluição necessária. Esta solução de 500 mg/L foi utilizada nos diversos estudos de potencial de formação de trihalometanos, sendo mantida sob refrigeração e quantificada antes da sua utilização nos ensaios, conforme item 4.3.2.

4.3.2 Determinação de cloro na solução de Hipoclorito de Sódio (APHA, 1995)

4.3.2.1 Preparo da solução de hipoclorito de sódio estoque

Para a determinação de cloro na solução tomou-se os seguintes reagentes:

- ácido acético glacial;
- iodeto de potássio em cristais;
- solução de amido (5g/L);
- solução de tiosulfato de sódio a 0,01N.

Procedia-se da seguinte maneira:

Tomou-se 25 ml de amostra, adicionou-se cristais de iodeto de sódio (aproximadamente 1 g) e ácido acético glacial (5 ml). Titulou-se com a solução de tiosulfato de sódio previamente padronizada. O procedimento da titulação foi realizado da seguinte maneira:

Deixou-se gotejar sobre a amostra, tiosulfato de sódio, para reduzir a coloração amarelada, adicionou-se cinco gotas de amido e titulo-se a amostra até o desaparecimento da coloração azul e anotou-se o volume gasto de tiosulfato de sódio.

Realizou-se o mesmo procedimento utilizando-se um branco com água deionizada. Para a quantificação de cloro livre nas soluções estoque de hipoclorito utilizou-se a equação 9.

$$(\text{mg Cl}_2/\text{L}) = (A - B) * N * 35450 / \text{volume da amostra em ml} \quad (\text{equação 9})$$

onde:

A : volume gasto de tiosulfato para titular a amostra (ml)

B : volume gasto de tiosulfato para titular o branco (ml)

N : normalidade do tiosulfato de sódio

4.3.2.2 Padronização do tiosulfato de sódio (método do Dicromato):

A padronização do tiosulfato de sódio foi realizada da seguinte maneira:

Dissolveu-se 4,904 g de dicromato de potássio anidro, $K_2Cr_2O_7$, previamente seco, em 300 ml de água destilada e diluiu a 1.000 ml em balão volumétrico, e estocou em frasco de vidro âmbar com tampa esmerilhada. Esta solução apresenta concentração de 0,100 N. A padronização foi realizada da seguinte forma:

Em aproximadamente 80 ml de água destilada, adiciono-se sob agitação, 1 (um) ml de H_2SO_4 concentrado, de 10,00 ml de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) 0,100 N e 1 (um) g de KI. Deixou em repouso por 6 minutos em lugar escuro;

Titulou-se a solução 0,1 N de (tiosulfato de sódio) ($Na_2S_2O_3$) até uma cor levemente amarela e então adicionou-se 1 (um) ml da solução de amido (indicador) de forma que a solução se tornasse azul no final. Anotou-se o volume gasto de tiosulfato. A normalidade da solução de tiosulfato foi obtida pela equação 10:

$$\text{Normalidade de } Na_2S_2O_3 = 1/\text{ml de } Na_2S_2O_3 \text{ consumido} \quad (\text{equação 10})$$

4.3.3 Determinação do cloro livre e cloro total

O cloro total e o cloro livre foram determinados no momento da coleta ou no momento da realização da análise de TTHM. O procedimento foi realizado pelo método do DPD, utilizando-se o kit modelo HACH CN-60.

4.3.4 Procedimento para a determinação do potencial de formação de trialometanos

No método do potencial de formação de trialometanos (THMFP) as amostras (250 ml) foram tamponadas com tampão fosfato a um pH de $7,0 \pm (0,2)$ e adicionado cloro (hipoclorito de sódio) num valor que resultasse um residual em torno de 3,0 mg/L. Após a incubação da amostra por 7 dias, a uma temperatura de $25^\circ C$, realizou-se a determinação de trialometanos totais pelo

método MIMS. Em todos os ensaios, uma amostra do branco (água MilliQ[®]) foi clorada após a adição do tampão.

O tampão fosfato foi preparado com a dissolução de 68,1 g de dihidrogênio fosfato de potássio (KH_2PO_4), 11,7 g de hidróxido de sódio (NaOH) em um (1) litro de água deionizada.

5 RESULTADOS e DISCUSSÃO

5.1 DETERMINAÇÃO DE TRIALOMETANOS NAS ÁGUAS DA REDE DE ABASTECIMENTO DOS MUNICÍPIOS DE CAMPINAS E PAULÍNIA.

No período de setembro de 2000 a junho do ano de 2001 em Campinas-SP foram coletadas e analisadas 91 amostras de água em dias diferentes e de forma aleatória, na rede de abastecimento das regiões servidas pelas estações de tratamento de água, ETA 3 e ETA 4 (loais de coleta e resultados no anexo 1). Essas estações de tratamento de água são operadas pela SANASA, que é a empresa municipal que cuida do abastecimento de água e ficam localizadas no distrito de Souzas, captando água do Rio Atibaia, em local à montante da Cidade de Campinas. No momento da coleta foram determinados o teor de cloro livre e cloro total nas amostras. As análises de TTHM foram realizadas no mesmo dia.

Também foram coletadas amostras de água na rede de distribuição de Paulínia-SP, oriundas da ETA operada pela SABESP, localizada no bairro João Aranha, a qual capta água bruta do Rio Jaguari em local à montante do reservatório de Salto Grande (Americana-SP). Foram coletadas e analisadas 106 amostras, obtidas em dias diferentes e em diferentes pontos da rede, desde a saída da estação até os pontos mais distantes na rede, durante o mesmo período mencionado anteriormente (Anexo1). No momento da coleta foram determinados o teor de cloro livre e cloro total nas amostras. A ETA – Sabesp de Paulínia utiliza o processo de cloração com cloro gasoso no processo de desinfecção. As análises de TTHM foram realizadas no mesmo dia da coleta.

Nas Figuras 5.1.1 e 5.1.2 são apresentados os resultados da determinação da concentração de trialometanos totais (TTHM) nas redes de abastecimento de Campinas e Paulínia, no período.

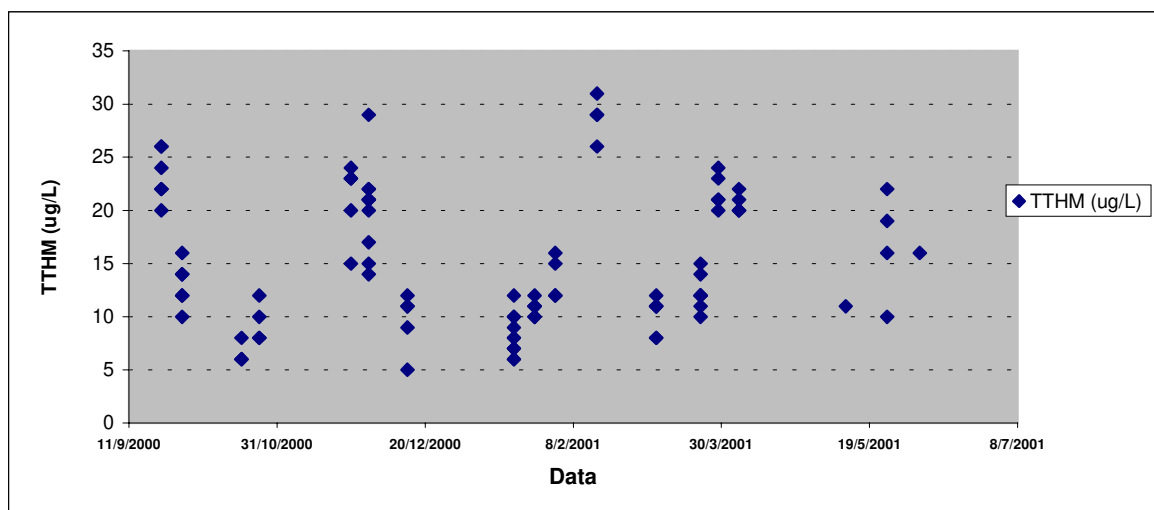


Figura 5.1.1 - Determinação da concentração de Trialometanos Totais na rede de abastecimento de Campinas - SP.

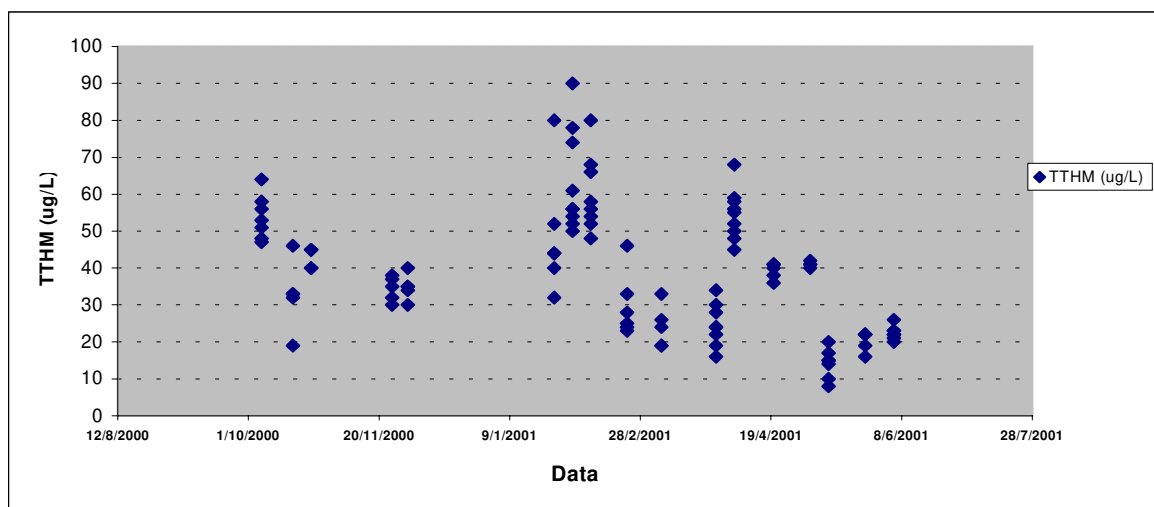


Figura 5.1.2 - Determinação da concentração de Trialometanos Totais na rede de abastecimento de Paulínia - SP.

Na Tabela 5.1.1 são apresentados os dados relativos ao estudo estatístico dos valores de concentração de trialometanos totais obtidos nas amostras de Paulínia e Campinas, onde são contemplados os valores máximos, mínimos e a medida da dispersão dos dados obtidos.

Tabela 5.1.1 - Valores de trialometanos totais ($\mu\text{g/L}$) obtidos na água da rede de distribuição de Paulínia e Campinas.

Parâmetro	Paulínia SP	Campinas SP
Média Aritmética	39	15
Desvio Padrão	17,11	6,47
Valor Mínimo	8	5
Valor Máximo	90	31

Na Tabela 5.1.2, são apresentados os resultados de um estudo estatístico para os valores de cloro livre e total analisados no momento da coleta das amostras.

Tabela 5.1.2 - Valores de cloro total e cloro livre (mg/L) obtidos na água da rede de distribuição de Paulínia e Campinas.

Parâmetro	Paulínia SP		Campinas SP	
	Cloro livre (mg/L)	Cloro total (mg/L)	Cloro livre (mg/L)	Cloro total (mg/L)
Média Aritmética	0,7	0,8	0,2	2,8
Valor Mínimo	0,1	0,1	0,1	2,3
Valor Máximo	1,1	1,2	0,6	4,3

Há uma diferença significativa nas proporções de trialometanos formados nas redes de Campinas e Paulínia. Enquanto Paulínia utiliza a cloração com cloro gasoso, as estações 3 e 4 de Campinas utilizam o processo de cloroamoniação, processo este reconhecidamente inibidor da formação destes compostos halogenados, pois o cloro se combina rapidamente com amônia e compostos orgânicos nitrogenados encontrados nas águas formando compostos denominados cloraminas; sendo assim, ocorre uma menor disponibilidade de cloro na forma livre para reagir com a matéria orgânica presente no meio e, conseqüentemente, ocorre uma menor formação de compostos clorados, trialometanos e outros. O cloro ao reagir com estes compostos, não estará na forma livre e sim como cloro combinado, na forma de monoclорamina e dicloramina, o que depende da concentração de cloro e amônia e do pH do meio. A discussão a respeito da formação das cloraminas se encontra no capítulo 3.

Conforme Tabela 5.1.2, os valores de cloro livre encontrados na rede de abastecimento de Paulínia foram superiores aos valores de cloro livre na rede da cidade de Campinas, na qual o cloro está na forma combinada, sendo que o cloro total foi encontrado em um valor médio de 2,8 mg/L.

As duas redes de distribuição de água analisadas não apresentaram valores de trialometanos totais acima do permitido pela Portaria 1469 do Ministério da Saúde de 29 de dezembro de 2000, publicada em 02 de janeiro de 2001. Ressalta-se, porém, que na rede de abastecimento de Paulínia a média dos valores encontrados (39 µg/L) foi 2,6 vezes maior que o da média dos valores encontrados em Campinas (15 µg/L) e também observou-se uma menor dispersão nos valores de trialometanos obtidos para as amostras de Campinas, verificada pelos desvios padrão e desvio médio.

Apesar das características das águas e dos processos de tratamento serem diferentes, os resultados obtidos neste estudo sugerem que o processo de cloroaminação reduz a formação de trialometanos, frente à utilização com cloro livre. No entanto, é importante ressaltar que a formação de trialometanos depende de vários fatores como, por exemplo, o tipo de matéria orgânica e não somente da sua concentração, do tempo de contato do oxidante, da concentração do oxidante, dentre outros fatores.

Segundo a literatura (USEPA, 1999), um fator que influi no potencial de formação de TTHM quando se trabalha com cloroaminação é a forma de aplicação dos produtos, o pH na aplicação e, principalmente, a relação Cl/ NH₃. Deve-se evitar a formação de cloro livre no meio, o ideal é manter o cloro na forma combinada, o que é realizado com dosagens de cloro antes de atingir o “breakpoint”. Segundo KRASNER, et al. (1989) e JACANGELO, et al. (1989), ocorre realmente a redução da formação dos subprodutos da desinfecção com exceção do cloreto de cianogênio. Apesar de que a utilização da cloroaminação teve como objetivo inicial a redução do sabor e odor do cloro no caso de Campinas, este processo é reconhecidamente inibidor da formação dos TTHM, conforme será confirmado no item 5.5 do presente documento.

5.2 ESTUDO DO POTENCIAL DE FORMAÇÃO DE TRIALOMETANOS EM AMOSTRAS DE ÁGUAS COLETADAS EM RIOS E LAGOS – A INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS TOC, DOSAGEM DE CLORO, TEMPO DE CONTATO E ABSORÇÃO EM UV A 254 nm NA FORMAÇÃO DE TRIALOMETANOS

5.2.1 Influência da dose de cloro, do TOC e da absorção em UV a 254 nm de amostras de origem natural na formação de THM

Amostras de águas do lago da Faculdade de Engenharia Agrícola (lago FEAGRI) nas dependências da UNICAMP, lago Chico Mendes no distrito de Barão Geraldo em Campinas e amostra da água bruta junto à captação da cidade de Paulínia (Rio Jaguari) foram analisadas e caracterizadas em relação a vários parâmetros (Tabela 5.2.1.1).

Tabela 5.2.1.1 - Resultados obtidos para as amostras de água do lago da FEAGRI, do Rio Jaguari e do Lago Chico Mendes.

Parâmetro	Amostra de água bruta		
	Rio Jaguari	Lago Chico Mendes	Lago FEAGRI
TOC (mg/L)	8,4	5,0	2,8
DOC (mg/L)	6,0	3,5	1,9
DUV – 254 nm	0,051	0,038	0,028
Cor aparente a 465 nm (uC)	600	51	137
Turbidez (uT)	237	12	42
pH	6,25	6,88	6,58

Observa-se uma correlação entre os valores de TOC com os valores de DUV nas três amostras. A cor aparente no rio Jaguari apresentou-se bastante elevada, já que foi realizada a coleta em época chuvosa, o que se caracteriza também por uma elevada turbidez. Estudos têm demonstrado que a formação de trialometanos tem estreita relação com a concentração de carbono orgânico presente em compostos aromáticos oriundos de amostras de ácidos húmicos e ácidos fúlvicos extraídos de águas naturais (RECKHOW, et al, 1990).

O parâmetro DUV é uma medida indireta da presença de carbono aromático na matéria orgânica presente nas águas. As substâncias húmicas apresentam maior proporção de carbono aromático do que as substâncias não-húmicas, portanto as águas com maiores valores de DUV deverão proporcionar um maior potencial de formação de trialometanos (SINGER, 1999).

Para comprovar esta informação da literatura, procedeu-se o teste de potencial de formação de trialometanos (THMFP) realizando-se a cloração das amostras coletadas de diferentes ambientes aquáticos, utilizando-se dosagens de hipoclorito de sódio aumentando nas concentrações de 15, 18, 24 e 26 mg/L em cloro livre, para que se obtivesse no final do ensaio valores residuais ao redor de 3,0 a 5,0 mg/L de cloro nas amostras. Na Tabela 5.2.1.2, são apresentados os valores de TTHM formados na cloração das amostras das águas.

Tabela 5.2.1.2 - Resultados de THMFP obtidos da cloração das amostras de água do Lago Chico Mendes, da FEAGRI e do rio Jaguari.

Cloro dosado (mg/L)	Lago Chico Mendes THMFP (µg/L)	Lago FEAGRI THMFP (µg/L)	Rio Jaguari THMFP (µg/L)
15	95	216	321
18	102	221	334
24	121	228	354
26	127	231	363

Os resultados obtidos apresentaram uma tendência à linearidade com o aumento da concentração de cloro, pelo menos até o teor máximo de cloro adicionado para realização do teste. Além disso, observou-se uma diferença significativa entre os valores de trialometanos formados nas três amostras.

No Rio Jaguari ocorreu maior formação de trialometanos quando comparada aos lagos, certamente pelo tipo de matéria orgânica em maior quantidade e possivelmente mais reativa com o oxidante, ou seja, cloro. Matematicamente esse fenômeno pode ser verificado e confirmado pelo maior valor de Y (TTHM) para um dado valor de X (dosagem de cloro), conforme mostrado na Figura 5.2.1.1, isto é, para uma dosagem de cloro de 15 mg/L o valor de TTHM resultante é de 321 µg/L para a amostra de água do rio Jaguari, enquanto que para a amostra do lago Chico Mendes na mesma dosagem resulta um valor de TTHM de 95 µg/L. A amostra coletada no rio Jaguari apresentava maior DUV do que as amostras dos lagos e apresentou um maior potencial de

formação de trialometanos, o que está de acordo com resultados obtidos por RECKHOW, et al. (1990).

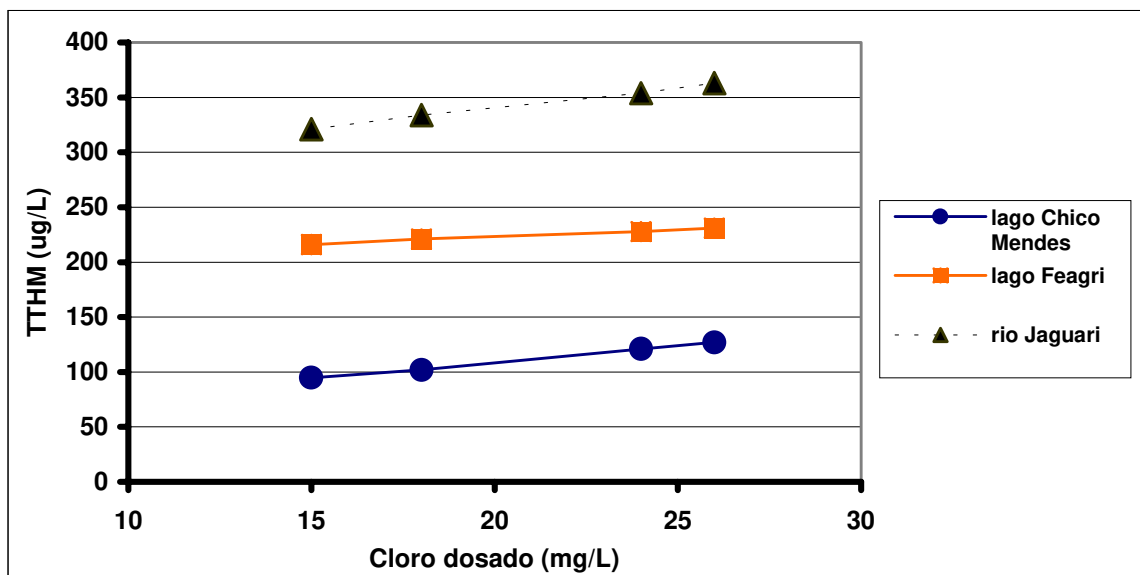


Figura 5.2.1.1 - TTHM formados em função da dosagem de cloro para amostras do Lago Chico Mendes, Lago da FEAGRI e Rio Jaguari.

Com relação ao parâmetro carbono orgânico total, SINGER e CHANG (1989) encontraram uma estreita correlação ($R^2 = 0,990$) entre os valores de TOC e THMFP em amostras de águas naturais e fizeram estudo de regressão obtendo uma equação que representasse a variação do THMFP em função do carbono orgânico total. SUMMERS, et al. (1996) obtiveram uma correlação ($R^2 = 0,9016$) entre TOC e TTHM observando resultados de 27 amostras de águas coletadas numa mesma região. O lago FEAGRI, apesar de apresentar um menor valor de carbono orgânico total que o lago Chico Mendes, ainda assim proporcionou uma maior formação de trialometanos e este resultado não confirma as conclusões do estudo realizado pelos autores. Sugere-se que outros fatores, como a concentração de material algal e o tipo de material orgânico dissolvido podem ter influenciado nesta maior formação. No presente trabalho o TOC não se correlacionou com o THMFP.

Iniciativas com o objetivo de propor modelos cinéticos e matemáticos que representassem a formação de trialometanos foram realizadas por diversos autores desde a descoberta destes compostos nas redes de abastecimento público de água. Estas iniciativas visavam evitar a

formação destes compostos, conhecendo-se as características das águas a serem desinfetadas com o cloro. A modelagem consiste em estabelecer a relação entre um fenômeno e suas causas. No exemplo do THM, é uma questão de correlacionar as concentrações de THM aos parâmetros da qualidade da água bruta (TOC, UV-254 e íon brometo) e também aos parâmetros do tratamento (quantidade do cloro, pH, temperatura e tempo do contato). Geralmente, um modelo se faz representar por uma equação matemática que pode ser linear ou não-linear. No caso, as variáveis independentes consistem dos parâmetros da qualidade e operacionais visto que a variável dependente é a concentração de THM.

Em relação ao estudo cinético, AMY, et al. (1987) estudaram a cloração de nove amostras de águas coletadas em diversas regiões dos Estados Unidos da América. Estes autores adicionaram bromo, ajustaram a temperatura e o pH antes de realizar a cloração. A modelagem proposta foi obtida a partir de dados de DOC, DUV, temperatura, dosagem de cloro, concentração de íon brometo e tempo de reação. A modelagem proposta se adequou bem para as águas onde foi realizado o estudo, porém HARRINGTON, et al.(1992) utilizando esta mesma modelagem concluíram que a mesma era limitada para outras amostras de água. A modelagem muitas vezes se aplica a um número limitado de amostras de águas de mesma origem. Por exemplo, ADIN, et al. (1991) realizaram estudo com a proposição de se obter uma modelagem com amostras de um único manancial e obtiveram êxito em se prever a formação de trihalometanos para aquele corpo aquático. Segundo HARRINGTON, et al.(1992), outros autores utilizaram técnicas de regressão para relacionar a formação de TTHM com TOC e DUV e embora alguns resultados se apresentaram bem correlacionados, ainda assim foram muito limitados para outros tipos de mananciais. GARCIA - VILLANOVA, et al. (1997) concluíram, após estudar a influência de nove parâmetros sobre a formação de THM, que a temperatura foi o parâmetro que mais se correlacionou com a formação destes compostos. Enfim, o que se conclui é que outros parâmetros de controle devem ser investigados e este é fundamentalmente o objetivo deste trabalho. O estudo não tem como objetivo a proposição de uma modelagem matemática e sim estudar a influência de cada parâmetro isoladamente, na formação dos trihalometanos.

5.2.2 Cloração de amostras de água de lagos com várias dosagens de cloro

Com o objetivo de observar as correlações em um número maior de amostras e verificar a influência dos parâmetros TOC e DUV a 254 nm na formação de trihalometanos, foram coletadas e caracterizadas em relação a vários parâmetros (Tabela 5.2.2.1). Os pontos de coleta foram os seguintes: lago da Faculdade de Engenharia Agrícola (lago FEAGRI) nas dependências da UNICAMP, lago Chico Mendes no distrito de Barão Geraldo em Campinas, lago da Biologia nas dependências da UNICAMP, lago da Medicina nas dependências da UNICAMP, lagoa Velha que é utilizada para a captação na cidade de Jundiaí, lagoa do Taquaral, no bairro do Taquaral em Campinas e amostra da água bruta da captação da cidade de Paulínia (Rio Jaguari).

Tabela 5.2.2.1 - Resultados obtidos nas análises das águas do Lago FEAGRI, Lagoa Chico Mendes, Lago da Biologia, Lago da Medicina, Lagoa Velha de Jundiaí, Lagoa do Taquaral e Rio Jaguari.

PARÂMETRO	Lago FEAGRI	Lagoa Chico Mendes	Lago da Biologia	Lago da Medicina	Lagoa Velha de Jundiaí	Lagoa do Taquaral	Rio Jaguari
TOC (mg/L)	3,2	3,8	31,1	2,5	6,3	6,9	6,7
DUV – 254 nm (cm ⁻¹)	0,046	0,025	0,147	0,028	0,198	0,035	0,028
cor aparente a 465 nm (uC)	52	20	318	64	180	28	169
turbidez (uT)	13,3	9,1	41,0	19,8	60,0	6,7	122,0
pH	6,38	6,34	7,43	6,88	7,2	6,90	6,88
Clorofila <i>a</i> (µg/L)	42	30	385	40	22	66	6

O lago da Biologia se caracteriza pela alta concentração de algas em comparação às outras amostras, pois a concentração de clorofila *a* foi muito superior às encontradas nas outras amostras, ou seja, 385 µg/L. Esta concentração de algas certamente proporcionou um aumento no teor de carbono orgânico total na referida amostra. Os lagos da Medicina, Feagri e Chico Mendes são lagos da mesma região e apresentam características muito semelhantes. O rio Jaguari foi comparado no estudo justamente por ter características completamente diferentes, trata-se de um ambiente lótico, normalmente apresentando maiores valores de cor e turbidez quando comparado

aos lagos. Por ser um corpo aquático que apresenta turbulência a presença de algas não é favorecida. No entanto, pode notar uma alta concentração de matéria orgânica, cor e turbidez, evidentemente quando comparada às outras amostras.

Procedeu-se a cloração das amostras com as concentrações de 0 (controle), 10, 15, 20 e 25 mg/L de cloro livre e realizou-se o teste de potencial de formação de trialometanos. Na Tabela 5.2.2.2, são apresentados os valores de potencial de formação de trialometanos totais (THMFP) obtidos para as amostras dos lagos e rios.

Tabela 5.2.2.2 - Resultados de trialometanos totais (THMFP em unidade µg/L) obtidos da cloração das águas bruta das diversas origens.

Cloro dosado (mg/L)	Lago Feagri THMFP (µg/L)	Lago Chico Mendes THMFP (µg/L)	Lago Medicina THMFP (µg/L)	Lago Biologia THMFP (µg/L)	Lagoa Velha Jundiá THMFP (µg/L)	Rio Jaguari THMFP (µg/L)	Lagoa Taquaral THMFP (µg/L)
0	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
10	47	67	56	33	213	220	86
15	57	75	60	115	214	225	160
20	67	87	64	132	215	232	176
25	83	92	67	214	224	240	203

Na Figura 5.2.2.1 são apresentados os perfis que representam a variação da concentração de TTHM em função da dosagem de cloro. Observa-se uma não linearidade em alguns resultados. Isto ocorre porque uma parte do cloro dosado é consumida na oxidação de compostos orgânicos dissolvidos, antes de propiciar a formação dos trialometanos. No lago da Biologia e na lagoa do Taquaral foi onde observou-se maior evidência deste fenômeno, para mais baixas concentrações de cloro, houve pouca formação de TTHM, aumentando-se a dosagem do cloro observou-se um aumento acentuado na formação destes compostos.

Certamente em algumas amostras, quando foi adicionada pouca quantidade de cloro, esse oxidante apenas pode ter rompido (fragmentado) as moléculas de maior massa molar e sem

formação de trialometanos, ou seja, houve apenas o consumo do cloro. A partir de uma determinada concentração, sugere-se que pode ter iniciado efetivamente a reação do oxidante com a matéria orgânica, agora apta para a reação de formação de trialometanos, principalmente para as águas do lago da Biologia e da lagoa do Taquaral, onde a presença de algas é maior.

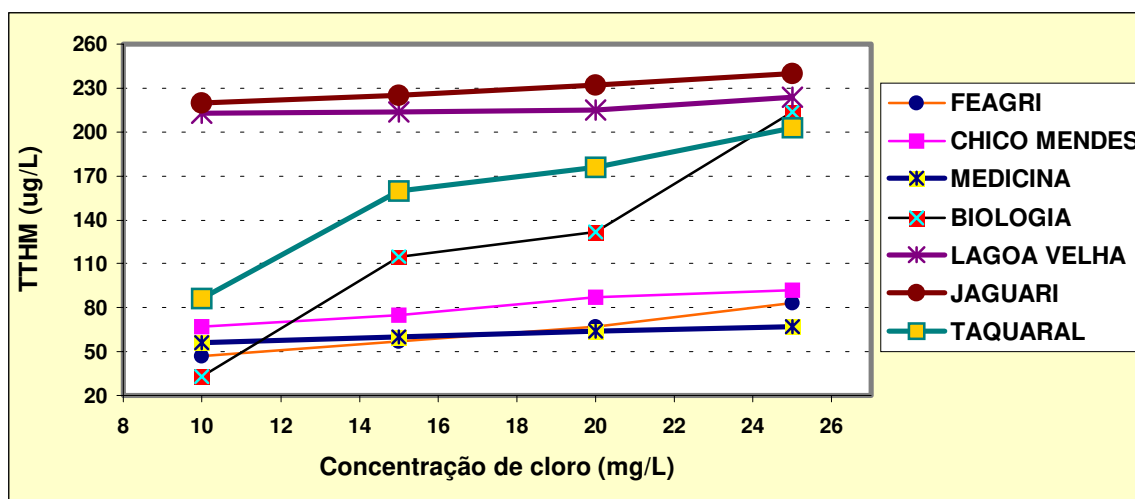


Figura 5.2.2.1 - Potenciais de formação de trialometanos obtido em função da dosagem de cloro para amostras de diferentes mananciais.

O estudo apresentou uma série de resultados dos quais não se pode concluir que os únicos fatores que influenciaram na formação de THM foram os parâmetros TOC e DUV. Os ensaios de THMFP foram realizados à temperatura de 25°C, pH de 6,86, mesmas dosagens de cloro, isto é, uma série de fatores bem definidos. Ainda assim os valores obtidos para as amostras dos lagos da Biologia e lagoa do Taquaral se mostraram de maneira completamente diferente dos outros resultados, isto sugere que existem outros fatores que não foram aqui investigados que podem ter influenciado neste comportamento, como a concentração de amônia.

5.2.3 Influência das proporções cloro/TOC e cloro/ DUV na formação de THM

Com o objetivo de elucidar a questão da influência dos parâmetros TOC e do DUV a 254 nm, foi proposto este estudo. Manteve-se a mesma relação cloro/TOC e a mesma relação cloro/ DUV, isto é a mesma proporção de cloro para oxidar a matéria orgânica presente nas amostras caracterizada por estes parâmetros. Hipoteticamente resultariam valores próximos de THMFP, independentemente da origem da amostra estudada.

Na Tabela 5.2.3.1 são apresentados os valores de potencial de formação de trialometanos obtidos na cloração das amostras dos diversos lagos sob as mesmas condições de dosagem em relação à absorção em ultravioleta a 254 nm. Realizou-se uma dosagem de cloro/UV_{254nm} a um fator de 95, isto é, para cada amostra foi adicionado cloro num valor de 95 vezes o valor de UV_{254nm}.

Tabela 5.2.3.1 - Valores de THMF obtidos na cloração das amostras dos diversos lagos sob as mesmas condições de dosagem em relação à absorção em UV a 254 nm.

LAGO	lago Feagri	lago Chico Mendes	lago Medicina	lago Biologia	lagoa Velha Jundiáí	lago Parque 2000 Paulínia
DUV (cm⁻¹)	0,046	0,025	0,028	0,147	0,198	0,086
THMFP (µg/L)	49	130	34	179	243	217

Os valores obtidos de THMFP para as várias amostras não corresponderam às expectativas, isto é, os valores de THMFP encontrados nas amostras se diferenciaram muito uns dos outros, contrariando a hipótese de que ao se manter uma mesma proporção de Cloro/TOC para as amostras, resultaria em valores próximos de THMFP.

Na Tabela 5.2.3.2 são apresentados os valores de trialometanos totais obtidos na cloração das amostras dos diversos lagos sob as mesmas condições de dosagem em relação à concentração em TOC. Realizou-se uma dosagem de cloro/TOC a um fator de 3, isto é, para cada amostra foi adicionado cloro num valor de 3 vezes o valor de TOC. Este valor foi escolhido após a realização de ensaios de cloração das amostras e a determinação de cloro livre.

Tabela 5.2.3.2 - Valores de potencial de formação de trialometanos (THMFP) obtidos após cloração das amostras dos diversos lagos sob as mesmas condições de dosagem em relação à concentração em TOC (relação 3:1)

LAGO	lago Feagri	lago Chico Mendes	lago Medicina	lago Biologia	lagoa Velha Jundiáí	lago Parque 200 Paulínia
TOC (mg/L)	3,254	3,808	2,567	31,130	6,330	3,250
THMFP (µg/L)	20	124	24	376	63	171

Os resultados sugerem que os fatores que influem na formação de trialometanos não são exatamente as concentrações de TOC e o valor de absorção em UV 254 nm, ou seja, não houve uma correlação entre esses fatores e THMFP. Certamente, os resultados sugerem que deve haver outros fatores que provocam ou não a formação dos organoclorados em estudo. Um outro parâmetro que deve ser investigado é a influência das algas nesse processo, como, por exemplo, a variação da concentração de clorofila a, que é, também, um dos objetivos do presente estudo.

5.2.4 Influência do tempo de contato com o cloro na formação dos TTHM

Nas Figuras 5.2.4.1 e 5.2.4.2, são apresentados os perfis analíticos, os valores de intensidade do íon analisado (m/z 83, m/z 129 e m/z 173) ao se clorar amostras da lagoa do Taquaral, depois de três e sete dias de incubação a 25⁰ C, onde pode-se comparar as intensidades das amostras e dos padrões analíticos, para o íon m/z 83 (que representa a somatória de triclorometano e bromodiclorometano). Ressalta-se que para os íons m/z 129 e 173, os valores de intensidade foram muito próximos à linha de base, sendo desconsiderados para efeito de cálculo.

As amostras T1, T2, T3 e T4 são relacionadas à amostra de água coletada na Lagoa do Taquaral clorada e analisada após três dias de contato com o cloro, enquanto que as amostras TQ1, TQ2, TQ3 e TQ4, são correspondentes à mesma água coletada na Lagoa do Taquaral e analisada após sete dias de contato com o cloro.

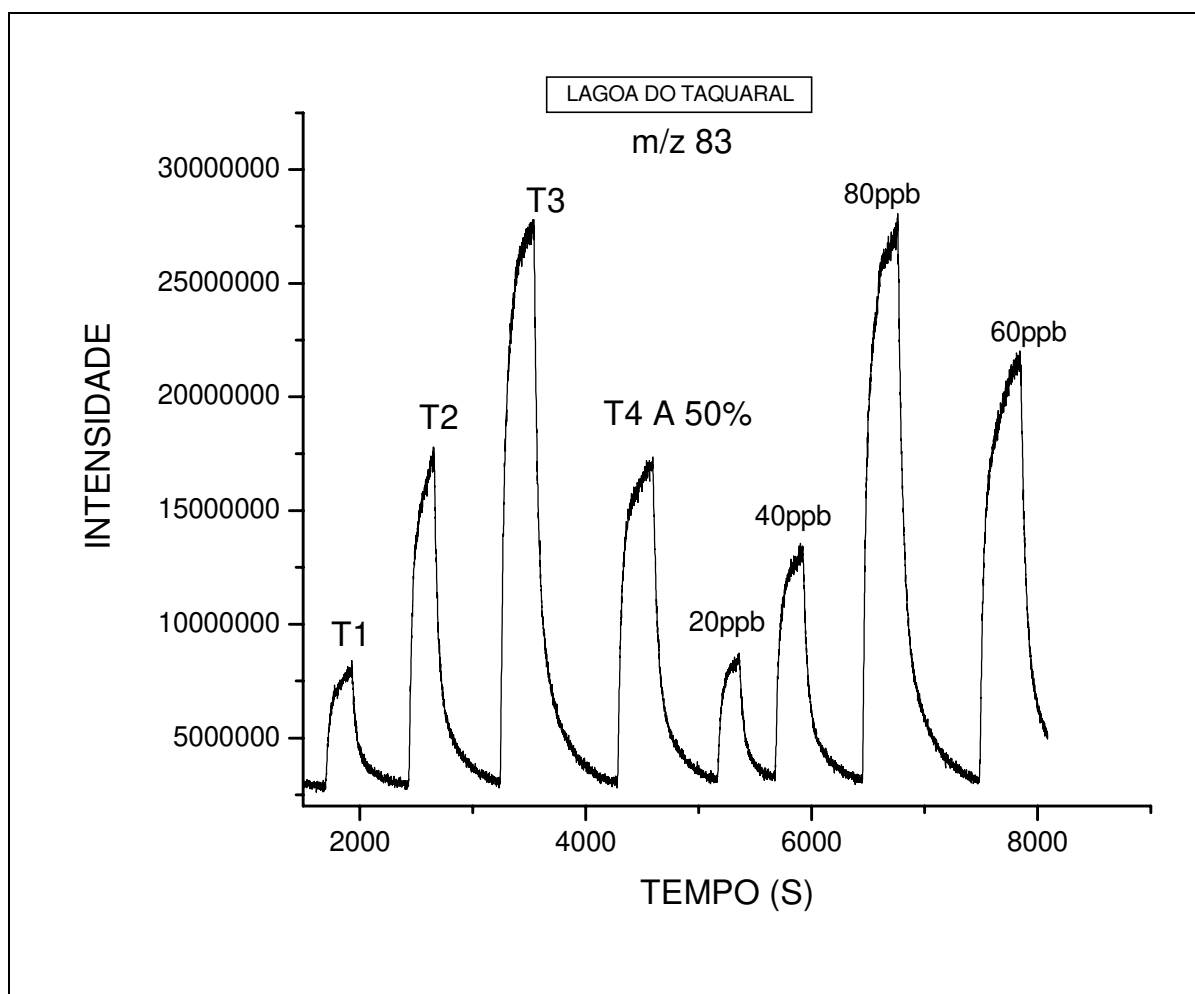


Figura 5.2.4.1 - Sequência de injeções de padrões e amostras da lagoa do Taquaral - Campinas SP, cloradas a pH neutro e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 83, após três dias de incubação.

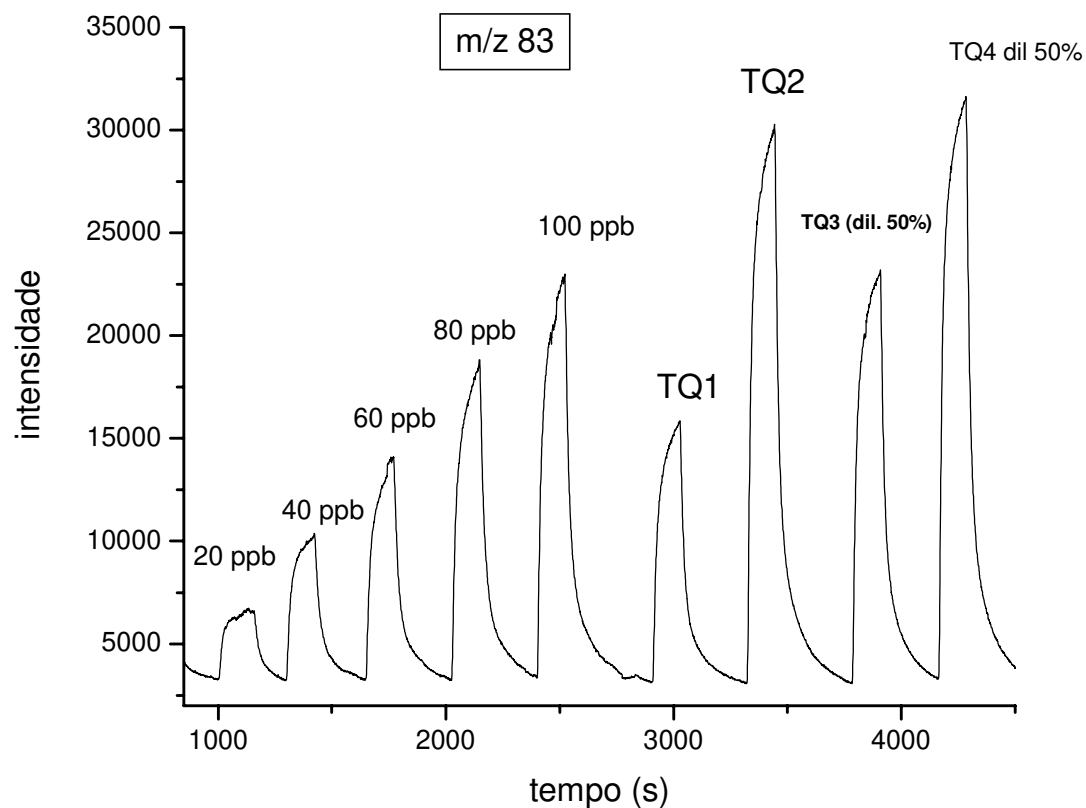


Figura 5.2.4.2 - Sequências de injeções de padrões e amostras da lagoa do Taquaral – Campinas SP, cloradas a pH neutro e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 83, após sete dias de incubação.

Na Tabela 5.2.4.1 são apresentados os valores de TTHM formados após três e sete dias de incubação em função do cloro dosado. Observa-se uma diferença acentuada entre os valores de TTHM obtidos após três dias e após o tempo máximo de ensaio (sete dias). A formação de trialometanos em função do tempo de cloração é um fator importante a ser investigado, visto que quanto maior a extensão da rede de abastecimento, maior a possibilidade de se formarem maiores concentrações destes compostos. Em qualquer proposta de modelagem da formação de trialometanos, deve ser inserido o termo tempo de contato, pois como foi observado no presente estudo, este termo exerce uma influência significativa na formação destes compostos.

Tabela 5.2.4.1 - Valores de TTHM formados após três e sete dias de incubação em função do cloro dosado.

Cloro dosado (mg/L)	lagoa do Taquaral após 3 dias		lagoa do Taquaral após 7 dias	
	amostra	THMFP ($\mu\text{g/L}$)	amostra	THMFP ($\mu\text{g/L}$)
5	T1	17	TQ1	66
10	T2	48	TQ2	136
15	T3	80	TQ3	202
20	T4	102	TQ4	286

SUMMERS, et al. (1996) realizando estudos sobre fatores que influem na formação dos TTHM observaram o efeito do tempo de contato com o cloro sobre a formação dos TTHM, conforme ilustrado na Figura 5.2.4.3. Os autores realizaram a cloração de amostras de águas naturais e analisaram TTHM diariamente obtendo o gráfico de TTHM pelo tempo de incubação.

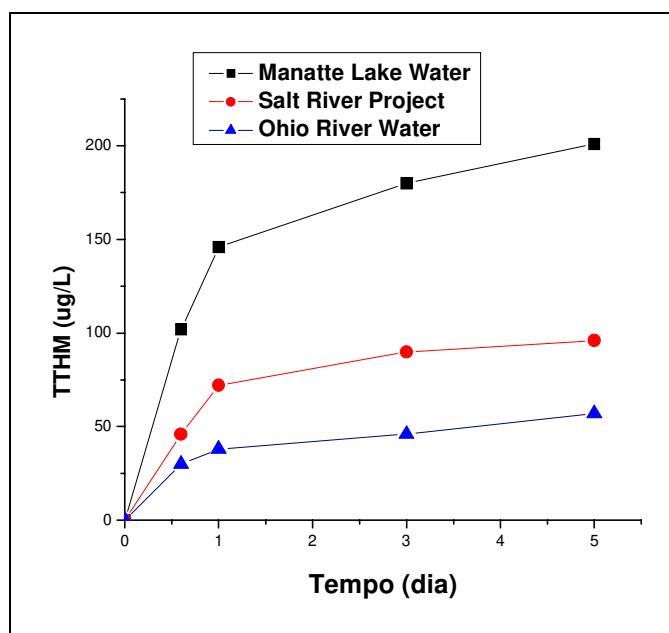


Figura 5.2.4.3 - Efeito do tempo de incubação sobre a formação de TTHM conforme SUMMERS, et al. (1996).

5.2.5 Estudo sobre a influência do carvão ativado na redução do potencial de formação de trialometanos em amostras de águas naturais

Nos procedimentos experimentais com amostras de água bruta do rio Jaguari e do lago da Faculdade de Engenharia Agrícola (lago Feagri), foi utilizado o método do potencial de formação de trialometanos.

Para o estudo da remoção dos precursores de trialometanos procedeu-se ensaios de coagulação, floculação e adsorção em testes de jarros, variando-se a concentração de sulfato de alumínio, cal e a dosagem de carvão ativado. Para tanto foram utilizadas amostras da água bruta de dois corpos d'água completamente distintos, um lago de pequeno porte e um rio. A agência de proteção ambiental americana (USEPA) recomenda estudos de coagulação, denominados “enhanced coagulation”, objetivando a remoção dos precursores da formação de trialometanos ao reduzir a concentração de carbono orgânico total, com o ajuste da dosagem de coagulantes (EDZWALD e TOBIASON, 1999).

As condições para a realização dos testes de jarro, com o objetivo de reduzir os precursores da formação de trialometanos estão descritas na Tabela 5.2.5.1.

Tabela 5.2.5.1 - Condições gerais de ensaios de testes de jarros realizados com as amostras do Lago Feagri e do Rio Jaguari.

Parâmetro	ensaio sem adição de carvão ativado	ensaio com adição de carvão ativado
CaO (mg/L)	10	10
Al ₂ (SO ₄) ₃ (mg/L)	30	30
Carvão Ativado (mg/L)	0	10
Mistura rápida a 400 rpm (min)	0,5	0,5
Floculação a 10 rpm (min)	30	30
Repouso (min)	10	10
Filtração	Whatman 40	Whatman 40

Os parâmetros analisados para água bruta e água tratada encontram-se na Tabela 5.2.5.2..

Tabela 5.2.5.2 - Resultados obtidos da análise das águas bruta e águas tratadas em testes de jarros para a amostra de água do lago da Feagri e do Rio Jaguari.

PARÂMETRO	Lago da FEAGRI			Rio Jaguari		
	água bruta	ensaio sem carvão ativado	ensaio com carvão ativado	água bruta	ensaio sem carvão ativado	ensaio com carvão ativado
TOC (mg/L)	8,184	5,670	4,283	7,264	3,096	2,063
DOC (mg/L)	5,557	3,660	2,902	4,162	1,800	1,182
UV a 254 nm (cm⁻¹)	0,207	0,069	0,065	0,149	0,057	0,033
cor aparente (465 nm)	78	8	6	66	1	3
Turbidez (uT)	16,3	3,2	2,5	29,7	2,1	0,5
pH	7,77	7,36	7,38	7,76	7,19	7,22

A linha azul nos gráficos apresentados pelas Figuras 5.2.5.1 e 5.2.5.2, representa a amostra da água bruta clorada a diversas concentrações de cloro. A linha de cor verde representa a amostra após o ensaio de coagulação sem a adição de carvão, enquanto que a linha vermelha representa a amostra onde foi adicionado carvão ativado. Nas duas Figuras são observados os mesmos comportamentos. Há uma redução acentuada na formação de trihalometanos na presença de carvão ativado nos testes de floculação/ sedimentação. O estudo elucidou tanto a questão da remoção dos precursores da formação dos THM por coagulação e floculação, como também ilustra o efeito do carvão ativado sobre estes precursores.

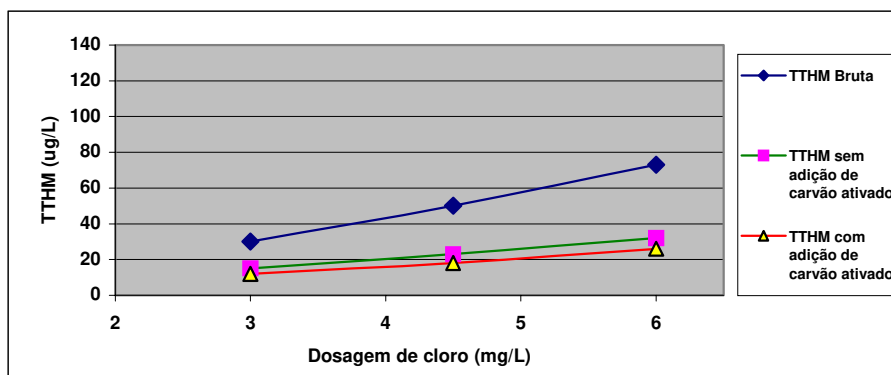


Figura 5.2.5.1 - Potencial de formação de trialometanos para as amostras obtidas Lago Feagri na água bruta e águas tratadas em testes de jarros com e sem a adição de carvão ativado.

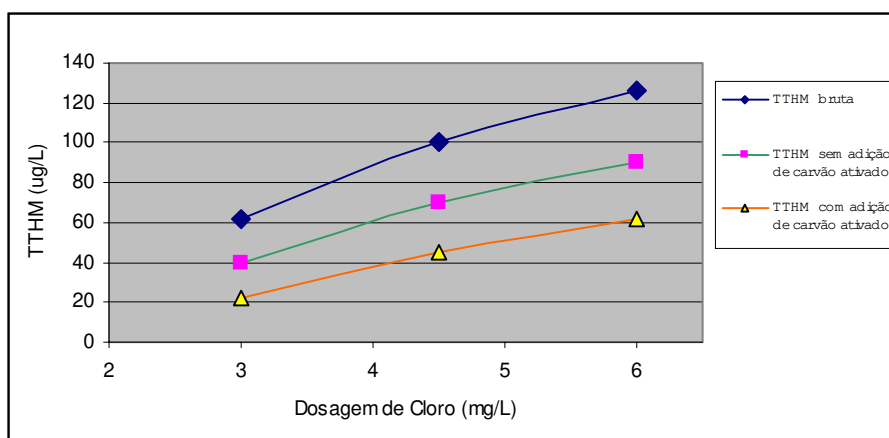


Figura 5.2.5.2 - Potencial de formação de trialometanos para as amostras do Rio Jaguari obtidas na água bruta e águas tratadas em testes de jarros com e sem a adição de carvão ativado.

As amostras do Rio Jaguari propiciaram uma maior formação de TTHM, ainda que apresentassem um menor valor de TOC, DOC e DUV. A amostra do lago da FEAGRI foi coletada em épocas de chuvas, o que acentua os valores de TOC, e cor. O carvão ativado exerceu maior influência na remoção dos precursores para o Rio do que para o Lago. Para o Lago, na dosagem de 6,0 mg/L em cloro a redução foi de aproximadamente 63 % (com carvão) e 57 % (sem carvão) e para o Rio a redução foi de 51 % (com carvão) e 28 % (sema adição de carvão). No caso da água do lago FEAGRI, ainda que tenha sido coletada em ocasião chuvosa, observou-se a presença de algas, que prejudicam na remoção da matéria orgânica por processo de floculação/ decantação e o carvão ativado não foi tão eficaz como no caso da amostra do rio.

O processo de adição de carvão ativado em pó é um processo freqüentemente utilizado pelas estações de tratamento de água de Campinas (SANASA) e Paulínia (SABESP). Em Paulínia é utilizado principalmente quando há ocorrência de algas, o que indiretamente contribui para evitar uma maior concentração destes compostos clorados. A aplicação de carvão ativado na forma granular ou em pó é eficiente na redução da formação de THM, tanto na água bruta, auxiliando na remoção dos precursores quanto na água tratada, removendo estes compostos após a formação (USEPA, 1999). A adsorção por carvão ativado granular e a filtração por membrana antes da cloração, reduzem a formação de TTHM, conforme apresentado por THORSEN, (1999). A utilização de carvão ativado granular para a remoção de precursores de TTHM, ou mesmo a redução da concentração destes compostos após a sua formação foi utilizada com sucesso por ISAAC (1993).

5.3 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO DOSAGEM DE CLORO PELA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO NO POTENCIAL DE FORMAÇÃO DE TRIALOMETANOS UTILIZANDO-SE AMOSTRAS DE ÁCIDO HÚMICO COMERCIAL

Preparou-se soluções de ácidos húmicos comercial (Acros Organics) dissolvendo padrão comercial de ácidos húmicos a várias concentrações em água Milli Q[®], conforme Tabela 5.3.1. Adicionou-se 24 mg/L de hipoclorito de sódio e 5 ml de tampão fosfato a pH 6,86, e realizou-se o teste de potencial de formação de trialometanos (THMFP) nas amostras. Os resultados de cor aparente (465 nm), absorção em UV-254 nm, a proporção Cl/TOC e o THMFP são apresentados na Tabela 5.3.1.

Tabela 5.3.1 - Amostras de água (Milli-Q) com adição de ácidos húmicos e parâmetros analisados.

Amostra	Concentração Ácidos Húmicos (mg/L)	Cor Aparente (uC)	UV - 254 nm (cm-1)	Cl/TOC	THMFP (µg/L)
I	5,0	28	0,113	12,5	136,7
II	10,0	66	0,231	5,6	128,7
III	20,0	140	0,467	3,0	90,8
IV	40,0	288	0,935	1,3	71,7
V	80,0	*	1,872	0,7	48,2
VI	100,0	*	2,376	0,6	28,3
VII	120,0	*	2,600	0,5	20,1

onde:

- *acima do limite de detecção
- uC – unidades de cor
- Cl/TOC é a proporção entre a concentração (mg/L) de cloro dosado dividido pela concentração de ácido húmico (mg/L).

Na Figura 5.3.1 é ilustrada a variação do THMFP em função da relação cloro/TOC. Observando a Figura conclui-se que o parâmetro que limita a formação de TTHM é a concentração de cloro na amostra. Aumentando-se a relação cloro/TOC houve aumento da formação de trialometanos. Apesar de que na amostra VII, a concentração de ácidos húmicos ser maior, não há cloro suficiente para se formar os trialometanos, ou seja, o oxidante foi “totalmente” utilizado para reagir com as moléculas de ácido húmico, provavelmente não formando fragmentos viáveis para a formação dos compostos halogenados, e principalmente a falta de cloro residual para acontecer essa reação final.

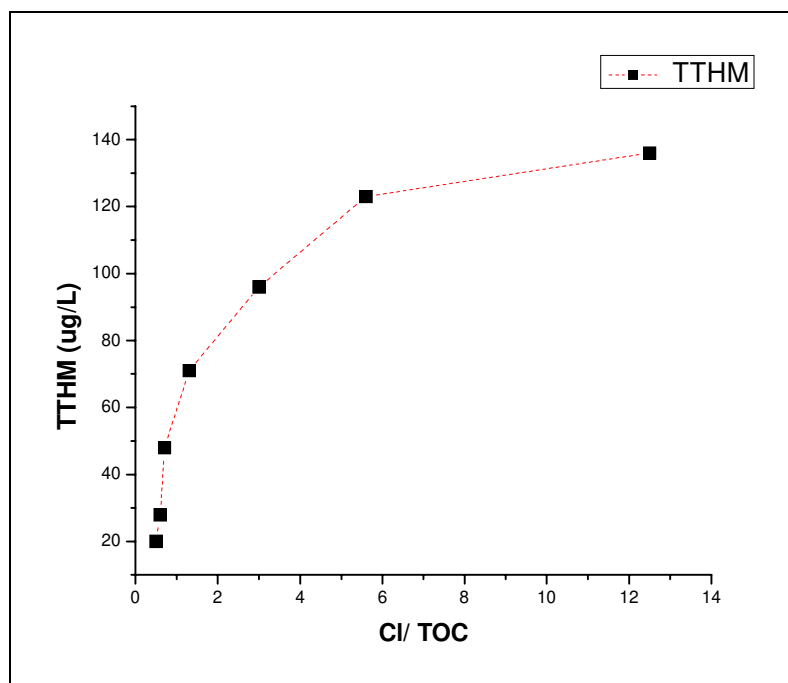


Figura 5.3.1 - Valores de THMFP em função da cloração de soluções de ácidos húmicos, aumentando-se a relação cloro/TOC

Também, sugere-se que a alta concentração de ácidos húmicos (maior quantidade de sítios ativos) possa formar pontes de hidrogênio e por impedimento estérico inibir a reação entre os ácidos húmicos com o cloro, isto é, ocorre uma compactação maior da molécula impedindo a reação de formação dos halogenados. De acordo com ADIN et al (1991) os grupos funcionais de caráter ácido da estrutura das substâncias húmicas não ionizadas leva à agregação das moléculas devido às forças de Van der Waals. Este fenômeno pode estar associado com a diminuição dos sítios de reação da molécula de ácidos húmicos ao se aumentar a sua concentração no meio influenciando na sua reação com o cloro.

5.4 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO ÍON BROMETO NO POTENCIAL DE FORMAÇÃO DE TRIALOMETANOS EM AMOSTRAS DE SOLUÇÕES DE ÁCIDO HÚMICO

5.4.1 Estudo sobre a influência do aumento da concentração do íon brometo

Na Tabela 5.4.1.1, são apresentados os valores de absorção em UV a 254 nm para as soluções de ácido húmico preparadas a partir de padrão de ácido húmico comercial (Acros Organics). A determinação da absorção em UV a 254 nm se correlaciona com a concentração de ácidos húmicos na solução, ao se aumentar a concentração de ácidos húmicos observa-se o aumento na absorção em UV a 254 nm. Esta caracterização foi realizada para se ter uma ordem de grandeza deste parâmetro para fins de comparação com amostras de águas naturais. A utilização de ácido húmico comercial se deu com o objetivo de evitar a interferência de outros parâmetros, como a presença de amônia e agentes redutores comumente encontrados em águas naturais, o que dificultaria verificar a influência somente dos três parâmetros, dosagem de cloro, brometo adicionado e concentração de matéria orgânica precursora da formação de THM, medida indiretamente pelo parâmetro UV a 254 nm.

Tabela 5.4.1.1 - Valores de absorção em UV a 254nm para as soluções de ácido húmico

Concentração de Ácido Húmico (mg/L)	Absorção em UV a 254 nm (cm-1)
0,5	0,044
1,0	0,058
2,5	0,091
5,0	0,155
10,0	0,266

Com objetivo de se verificar a influência do íon brometo neste estudo, foram realizados vários ensaios de avaliação do potencial de formação de trialometanos em águas, sendo que nos ensaios foi mantida a mesma dosagem de cloro (5,0 mg/L), aumentando-se a concentração de ácido húmico numa faixa de valores de 0,5 a 10 mg/L, conforme Tabela 5.4.1.1. e a proporção cloro/brometo foi aumentando para cada conjunto de ensaios. Foi verificada a formação das espécies m/z 83, 129 e 173, que representam os trialometanos, mantendo-se a relação de cloro/brometo fixa, com valores crescentes da concentração de ácido húmico. Deve ser ressaltada

que a técnica analítica não permite quantificar separadamente os compostos triclorometano e bromodiclorometano, conforme item 4.1, portanto uma especiação completa, isto é a determinação da concentração dos quatro compostos individualmente fica impossibilitada de ser realizada no presente estudo. Na Tabela 5.4.1.2, são apresentadas as diferentes proporções entre as espécies de trialometanos formadas quando se realiza a cloração na ausência do íon brometo.

Tabela 5.4.1.2 - Resultados das variações das concentrações dos íons individuais em função da concentração de ácidos húmicos e ausência do íon brometo para a mesma dosagem de cloro.

[AH] (mg/L)	[Cl] mg/L	[Br ⁻] (mg/L)	m/z 83 (µg/L)	m/z129 (µg/L)	m/z173 (µg/L)	Soma (µg/L)
0,5	5	-	16	< 0,5	< 0,5	16
1	5	-	23	< 0,5	< 0,5	23
2,5	5	-	46	< 0,5	< 0,5	46
5	5	-	77	< 0,5	< 0,5	77

Verifica-se na Tabela 5.4.1.2, a ausência dos componentes com m/z 129 e m/z 173, que correspondem aos compostos dibromoclorometano e tribromometano respectivamente.

Nas Tabelas 5.4.1.3, 5.4.1.4, 5.4.1.5 e 5.4.1.6, são apresentados os resultados das concentrações dos íons individuais (m/z 83, 129 e 173) com a adição de íon brometo.

Tabela 5.4.1.3 - Resultados das variações das concentrações dos íons individuais em função da concentração de ácidos húmicos para uma proporção em massa de 40:1 em cloro:bromo.

[AH] (mg/L)	[Cl] mg/L	[Br ⁻] (mg/L)	m/z 83 (µg/L)	m/z129 (µg/L)	m/z173 (µg/L)	Soma (µg/L)
0,5	5	0,125	< 0,5	11	31	42
1	5	0,125	5	26	55	86
2,5	5	0,125	6	44	114	164

Tabela 5.4.1.4 - Resultados das variações das concentrações dos íons individuais em função da concentração de ácidos húmicos para uma proporção em massa de 20:1 em cloro:bromo.

[AH] (mg/L)	[Cl] mg/L)	[Br ⁻] (mg/L)	m/z 83 (µg/L)	m/z129 (µg/L)	m/z173 (µg/L)	Soma (µg/L)
0,5	5	0,25	< 0,5	10	127	137
1	5	0,25	1	2	139	142
2,5	5	0,25	2	26	351	379
5	5	0,25	2	37	505	545

Tabela 5.4.1.5 - Resultados das variações das concentrações dos íons individuais em função da concentração de ácidos húmicos para uma proporção em massa de 10:1 em cloro:bromo.

[AH] (mg/L)	[Cl] mg/L)	[Br ⁻] (mg/L)	m/z 83 (µg/L)	m/z129 (µg/L)	m/z173 (µg/L)	Soma (µg/L)
0,5	5	0,5	< 0,5	< 0,5	108	109
1	5	0,5	< 0,5	4	151	156
2,5	5	0,5	1	9	300	310
5	5	0,5	2	18	538	558

Tabela 5.4.1.6 - Resultados das variações das concentrações dos íons individuais em função da concentração de ácidos húmicos para uma proporção em massa de 5:1 em cloro:bromo.

[AH] (mg/L)	[Cl] mg/L)	[Br ⁻] (mg/L)	m/z 83 (µg/L)	m/z129 (µg/L)	m/z173 (µg/L)	Soma (µg/L)
0,5	5	1	< 0,5	1	116	117
1	5	1	< 0,5	3	163	166
2,5	5	1	< 0,5	7	333	340
5	5	1	< 0,5	23	525	548

onde:

[AH] = concentração de ácidos húmicos

[Cl] = concentração de cloro livre dosado

[Br⁻] = concentração de íon brometo

m/z = massa molar dividida pela carga do íon.

Verificou-se que na ausência do íon brometo (Tabela 5.4.1.2), não foram formados compostos bromados, o que era de se esperar, pois a amostra original não tinha concentração significativa do referido íon.

À medida que se adiciona o íon brometo, modificam-se as proporções entre os compostos, alterando-se primeiramente para um aumento na formação do íon m/z 129 seguindo da redução significativa na formação do íon m/z 83 (Tabela 5.4.1.2). Com o acréscimo de brometo adicionado ao teste conforme Tabelas 5.4.1.3, 5.4.1.4, verificou-se a redução gradual da formação do íon m/z 129 e o aumento na formação do íon m/z 173, o qual representa o tribromometano. Conforme resultados apresentados nas Tabelas 5.4.1.5. e 5.4.1.6, é irrisória a formação do íon m/z 83, concomitantemente com a redução da formação do íon m/z 129 e o íon que prevalece nas condições do ensaio é o íon m/z 173.

Os resultados apresentados nas tabelas apresentadas estão de acordo com alguns estudos sobre o efeito do íon brometo na especiação dos trihalometanos formados durante o processo de cloração de águas e na presença do referido halogênio. Nos estudos de AIZAWA, et al.(1989), SYMONS, et al.(1993), SUMMERS, et al.(1993), foram observados este mesmo efeito, isto é, a alteração na formação das espécies com o aumento da concentração de íon brometo na água a ser desinfetada, observando-se o aumento na formação dos trihalometanos bromados em relação ao triclorometano.

ICHIHACHI, et al, 1991 investigando os mecanismos de formação de THM na presença de íon brometo, encontraram uma formação de tribrometano 6 vezes maior do que de triclorometano numa proporção molar de HOCl/HOBr de 2,87. Segundo os autores estes resultados sugerem que o HOBr controla a reação de substituição se tornando um eletrófilo mais forte que o HOCl, quando as duas espécies se encontram presentes. Em outras palavras o HOCl é um melhor oxidante que o HOBr, mas a velocidade de substituição do HOBr é 17 vezes maior que a do HOCl.

Na Figura 5.4.1.1, é apresentado o gráfico em que são ilustradas as espécies de TTHM formadas em função da relação cloro/bromo conforme trabalho de AIZAWA, et al. (1989). Observa-se efeito similar ao que foi encontrado no presente estudo, isto é, aumento do tribrometano, diminuição do triclorometano e aumento seguido de diminuição do dibromoclorometano.

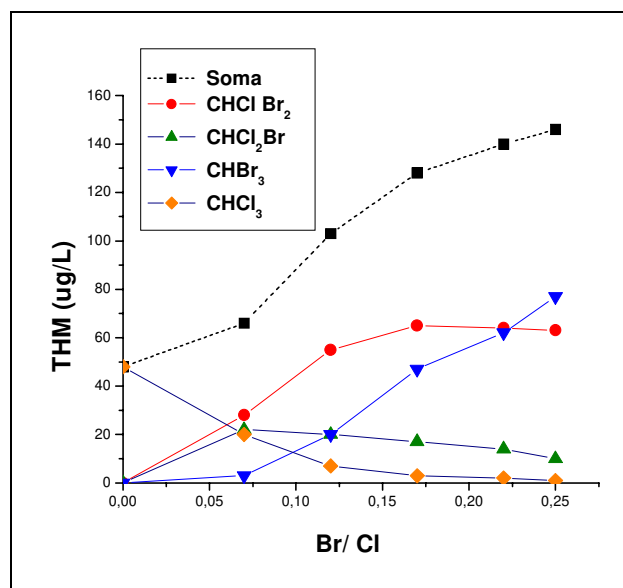


Figura 5.4.1.1 - Influência do íon brometo na especiação dos TTHM
Fonte: adaptado de AIZAWA, et al. (1989).

Com relação à velocidade da reação, SYMONS, et al. (1993) afirmam que o ácido hipobromoso é um melhor substituinte do que o ácido hipocloroso, portanto na presença do íon brometo há maior probabilidade de se formar compostos bromados, ainda que exista cloro livre no meio.

Quando se realiza a cloração das amostras com a mesma concentração de ácidos húmicos, aumentando-se a concentração de brometo, verifica-se um acréscimo na formação de trialometanos até um limite a partir do qual não se observa aumento significativo, conforme resultados apresentados na Tabela 5.4.1.7, representada na Figura 5.4.1.1. A partir de uma determinada concentração de brometo no meio, este passou a se apresentar em excesso, não tendo sido utilizado na formação dos trialometanos. Na presença do íon brometo, ocorre a tendência em

não se observar a formação do íon m/z 83. O valor limite em que isto ocorreu foi uma relação de 10:1 em massa (Tabela 5.4.1.5), isto é, para uma proporção em massa de 10 unidades de cloro para uma unidade de bromo, não se observa mais a presença do íon m/z 83. Para proporções acima de 10:1 cloro:brometo, as espécies mais abundantes no estudo foram as representadas pelos íons m/z 83 e m/z 129.

Tabela 5.4.1.7 - Potencial de formação de trihalometanos em função da variação do íon brometo para uma relação cloro/ácido húmico de 1/1.

Ensaio	Ácidos húmicos (mg/L)	Cloro livre (mg/L)	Brometo (mg/L)	m/z 83 (µg/L)	m/z129 (µg/L)	m/z173 (µg/L)	Soma (µg/L)
1	5	5	0	77	0	0	77
2	5	5	0,020	79	19	2	100
3	5	5	0,040	72	55	9	136
4	5	5	0,060	60	82	23	165
5	5	5	0,080	44	125	52	221
6	5	5	0,125	15	93	123	231
7	5	5	0,250	2,5	37	505	545
8	5	5	0,500	2,1	18	538	558
9	5	5	1,000	0,5	23	525	548

A Tabela 5.4.1.7, cujos valores foram colocados em gráfico (Figura 5.4.1.2) é bastante elucidativa em relação à formação e à proporção de compostos organobromados e organoclorados em águas, nas condições especificadas. No ensaio 4, a formação de trihalometanos totais foi o dobro da formação quando da ausência do íon brometo (ensaio 1), ainda que a concentração de íon brometo seja 83 vezes menor que a concentração de cloro. Observa-se que na presença de 0,02 mg/L de brometo (ensaio 2) já inicia-se a formação de trihalometanos com maior proporção de bromo na estrutura, o que confirma uma maior velocidade de formação de compostos bromados (m/z 173 e 129), que correspondem, respectivamente, ao dibromoclorometano e ao tribromometano em detrimento da formação dos compostos clorados, íon m/z 83, que representa o somatório das concentrações de triclorometano e do bromodiclorometano.

ICHIHACHI, et al. (1999), realizando estudo onde era adicionado hipoclorito de sódio a uma mistura de ácido húmico e hipobromito de sódio, observou que o tribrometano aumentou linearmente com a adição de hipoclorito de sódio e surpreendentemente os autores encontraram uma concentração sete vezes maior de tribromometano quando da adição de hipoclorito de sódio na presença de hipobromito de sódio do que só com a adição de hipobromito de sódio no meio. Os autores verificaram que os sais hipoclorito e hipobromito se diferem quanto à capacidade de reação por substituição, e sugerem ainda que o hipoclorito age como oxidante da matéria orgânica representada pelo ácido húmico, enquanto que o hipobromito realiza as reações de substituição.

A concentração do íon m/z 129, que representa o dibromoclorometano, aumenta até uma proporção 50:1 em cloro:brometo e diminuindo esta proporção, é preponderante a formação do íon m/z 173. Este fato ilustra mais uma vez que o ácido hipobromoso é um melhor substituinte do que o ácido hipocloroso, pois ainda que exista cloro livre no meio, a reação com bromo se sobrepõe. CHANG et al. (2001) concluíram que a relação molar de cloro aplicado pela dosagem do bromo presente na água é fator importante ao examinar a formação e a especiação dos TTHM. Quando a relação molar Cl/Br aumenta, diminuem com menor intensidade as concentrações de CHClBr_2 e de CHBrCl_2 , e ocorre o aumento de CHCl_3 . Da mesma forma o CHBr_3 é a única espécie que diminui sensivelmente com aumento da relação de Cl/Br. AIZAWA, et al (1989) demonstraram que o cloro age como um oxidante, enquanto o bromo é um agente mais eficaz na substituição. Por isto se explicam os níveis elevados do tribromometano medidos nas águas de várias cidades na Arábia Saudita, onde águas subterrâneas utilizadas para abastecimento são misturadas com água dessalinizada (que contém íon brometo). As concentrações de CHCl_2Br , CHCl_3 não são predominantes e sim os compostos CHClBr_2 e CHBr_3 , o que é exatamente o oposto daquilo que é encontrado em diversas avaliações em águas nos Estados Unidos da América e em outras partes do mundo (FAYAD, 1993).

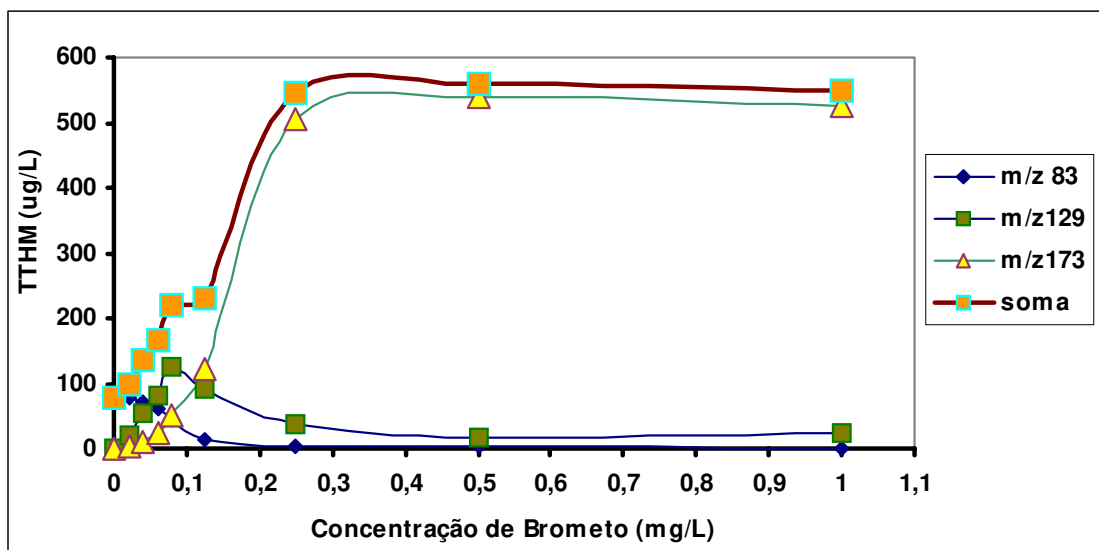


Figura 5.4.1.2 - TTHM em função da variação da concentração do íon brometo

5.4.2 Estudo sobre a influência do aumento da concentração do ácido húmico em presença de íon brometo na formação de trialometanos

Na Tabela 5.4.2.1 são apresentados os resultados de ensaios que retratam a influência do aumento da concentração de ácidos húmicos no potencial de formação de trialometanos, mantendo-se igual os outros parâmetros de controle (cloro e bromo). Observa-se um aumento extraordinário na formação de trialometanos em função da duplicação da presença de sítios de reação (substâncias húmicas) com o cloro, ainda que a concentração de bromo se mantenha em valores menores.

No ensaio I observou-se a não formação de íons m/z 129 e 173 na ausência do íon brometo. Nos ensaios de I a V observa-se o aumento linear na formação de íon m/z 173 e o aumento seguido da diminuição do íon m/z 129 e a redução linear do íon m/z 83 estes resultados estão de acordo com a literatura.

A maior disponibilidade de sítios de reação propiciada ao duplicar-se a concentração de ácidos húmicos proporcionou um acréscimo significativo no potencial de formação de trialometanos. Quando são comparados os resultados obtidos nos ensaios V e IX observa-se a duplicação na formação de TTHM, ainda que a concentração do íon brometo no ensaio IX seja dez vezes menor que no ensaio V.

Tabela 5.4.2.1 - Potencial de formação de trialometanos em função da variação do íon brometo para relações cloro/ácido húmico de 1/1 e 1/2.

Ensaio	Ácidos húmicos (mg/L)	Cloro livre (mg/L)	Brometo (mg/L)	m/z 83 (µg/L)	m/z129 (µg/L)	m/z173 (µg/L)	Soma (µg/L)
I	5	5	-	77	< 0,5	< 0,5	77
II	5	5	0,125	15	93	123	231
III	5	5	0,250	2,5	37	505	545
IV	5	5	0,500	2,1	18	538	558
V	5	5	1,000	0,5	23	525	548
VI	10	5	0,010	410	59	< 0,5	469
VII	10	5	0,025	284	92	10	386
VIII	10	5	0,050	309	281	48	638
IX	10	5	0,100	238	598	324	1159

Isto permite concluir que a concentração de ácido húmico no meio, e a presença do brometo no meio exercem maior influência do que a dosagem de cloro, portanto, mais uma vez é ilustrada a dificuldade de se propor modelagem matemática objetivando prever a formação de trialometanos a partir de equações utilizando os parâmetros que influem na formação destes compostos. Os resultados apresentados na Tabela 5.4.2.1 ilustram a influência da presença do íon brometo e a influência da concentração de ácido húmico na formação de trialometanos.

5.5 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO ÍON AMÔNIO NO POTENCIAL DE FORMAÇÃO DE TRIALOMETANOS

O objetivo do estudo foi verificar a influência da presença do íon amônio no potencial de formação de trialometanos quando amostras de ácido húmico comercial foram submetidas a cloração com cloro livre (hipoclorito de sódio).

Nas Figuras 5.5.1 e 5.5.2 são apresentados os resultados de TTHM obtidos da cloração das amostras de ácido húmico em água Milli Q[®] a uma concentração de 10 mg/L, na presença de variadas concentrações de íon amônio (sulfato de amônio). No ensaio representado na Figura 5.5.1 variou-se a concentração de amônia de 1,0 a 3,0 mg/L e a dosagem de cloro (hipoclorito de sódio) utilizada foi de 7,6 mg/L. Observa-se claramente a influência na redução do potencial de formação de trialometanos nas amostras com a presença da amônia. Na Figura 5.5.1 observam-se

os íons m/z 129 e 173 a valores próximos ao limite de detecção do método ($0,5 \mu\text{g/L}$) e os valores de concentração de TTHM não ultrapassaram $2,5 \mu\text{g/L}$.

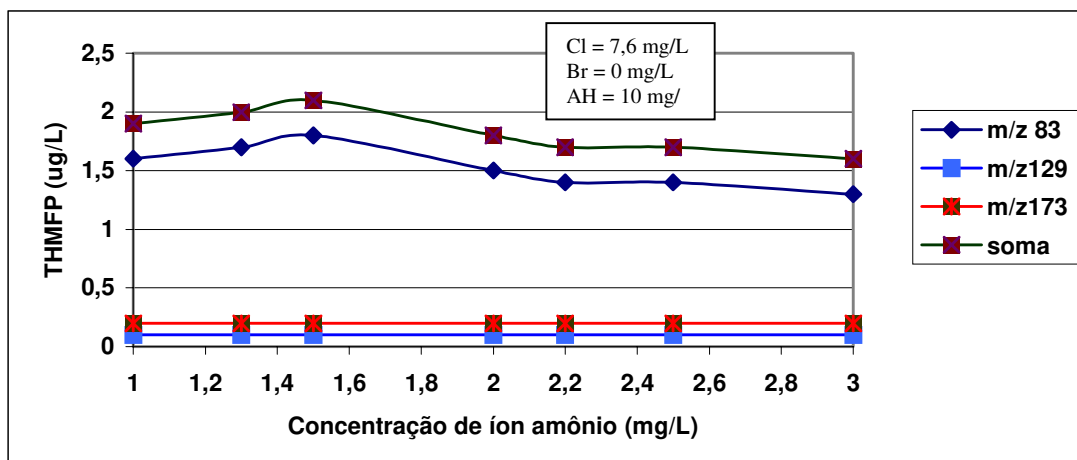


Figura 5.5.1 - Potencial de formação de trialometanos com o aumento da concentração de íon amônio.

Na Figura 5.5.2 são apresentados os resultados de THMFP nas mesmas condições do ensaio anterior, porém com uma variação na concentração de amônia de 0 a 3 mg/L. Na Figura 5.5.2 fica evidente a influência da presença da amônia na redução do potencial de formação de trialometanos, visto que, quando a amônia não está presente, observa-se a formação de aproximadamente $120 \mu\text{g/L}$ de trialometanos totais, com acentuada presença do triclorometano mais monobroclorometano (m/z 83) e ausência dos outros compostos (m/z 129 e 173) quando vai aumentando a concentração de amônia no meio observa-se a redução da formação dos trialometanos. Na figura, a soma coincide com os valores do íon m/z 83.

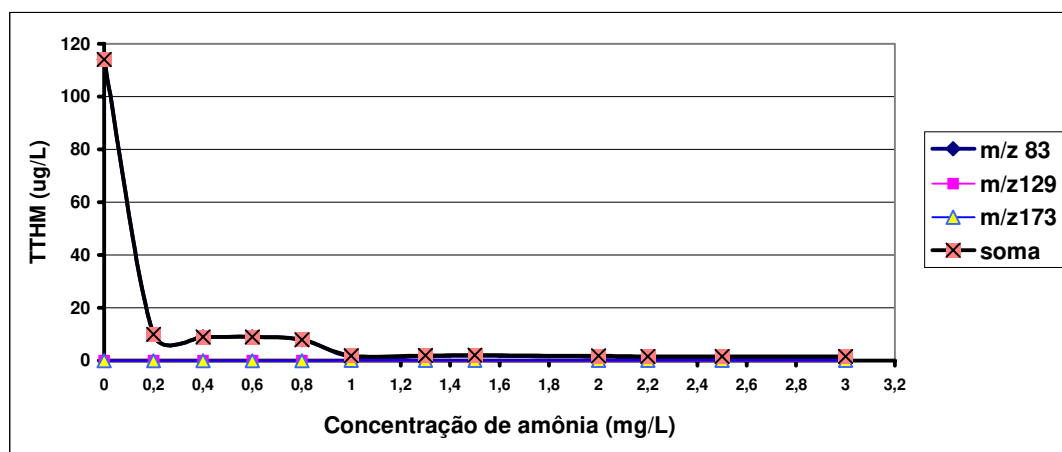


Figura 5.5.2 - THMFP com o aumento da concentração de amônia na ausência do íon brometo.

Foram realizados dois ensaios com a adição do íon brometo no meio para melhor ilustrar a influência da amônia e também deste íon na formação de trialometanos. No primeiro ensaio, ilustrado na Figura 5.5.3, foi realizada cloração das amostras de ácido húmico em água Milli Q[®] a uma concentração de 10 mg/L, na presença de 1,0 (um) mg/L de amônia (sulfato de amônio) e de variadas concentrações de íon brometo (0,5; 0,50; 1,0 mg/L). Realizou-se ensaios de potencial de formação de TTHM na presença do íon brometo, para tanto aumentou-se a concentração do íon brometo no meio e manteve-se a concentração de amônia.

Na Figura 5.5.3 observa-se que na ausência do íon brometo, praticamente não há formação de TTHM, ficando evidenciada a maior formação de trialometanos com o aumento da dosagem de bromo e as espécies formadas correspondentes aos íons 129 e 173, suprimindo-se a formação do íon m/z 83, portanto ocorreram as reações de formação de trialometanos bromados.

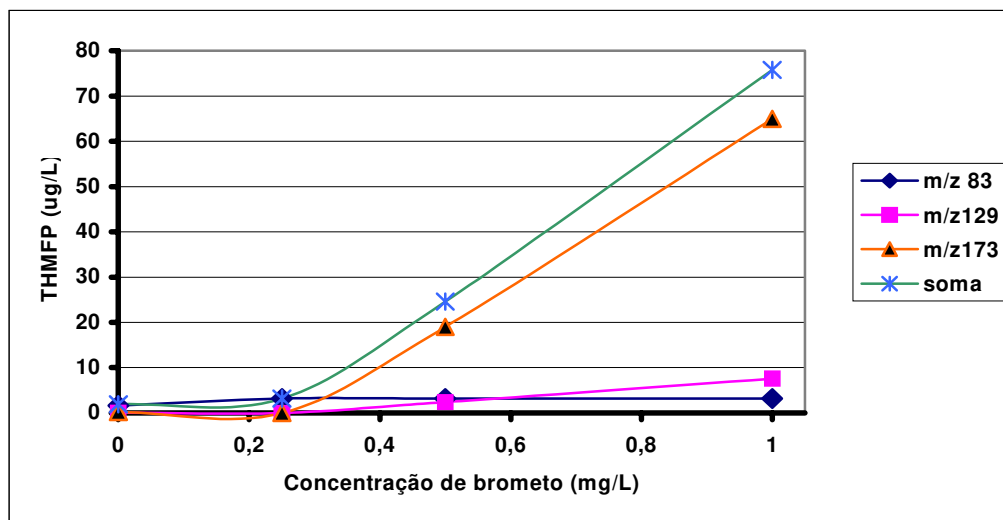


Figura 5.5.3 - Potencial de formação de trialometanos com o aumento da concentração de íon brometo

Na Figura 5.5.4 são apresentados os resultados da influência no potencial de formação de trialometanos quando se realiza a cloração da solução ácido húmico/brometo, aumentando-se a concentração de amônia na amostra. Na ausência de amônia ocorre a formação de aproximadamente 220 µg/L de trialometanos totais, reduzindo-se drasticamente após a adição de amônia na ordem de 1,2 mg/L.

A amônia presente nas águas, ou adicionada nas estações de tratamento de água, reage com o cloro livre para formar as cloraminas, que apesar de ser um desinfetante mais fraco que o cloro livre, proporciona uma reduzida formação de trialometanos na água servida à população, conforme fora verificado na rede de abastecimento da cidade de Campinas - SP (item 5.1).

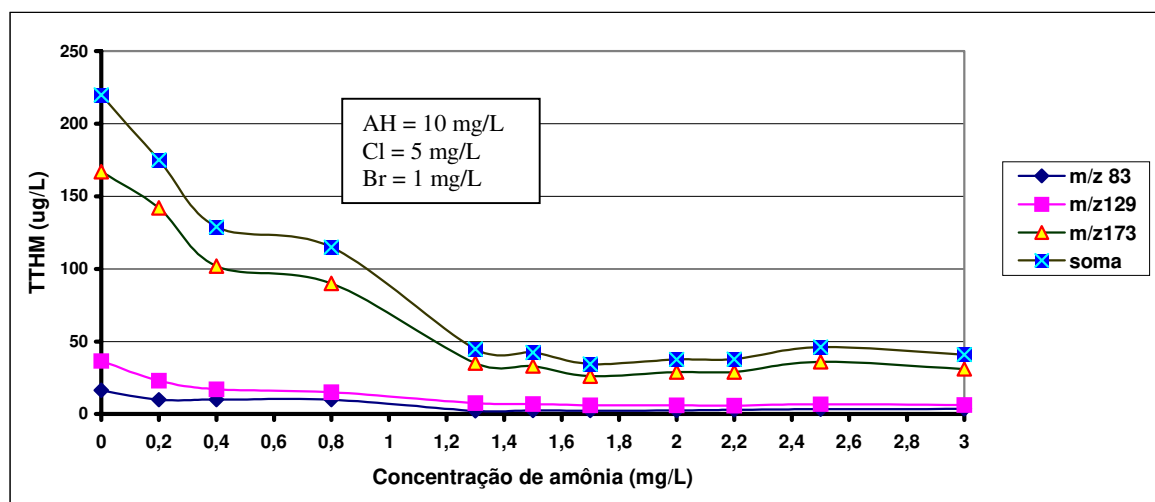


Figura 5.5.4 - Potencial de formação de trialometanos com o aumento da concentração de amônia na presença do íon brometo.

O trabalho permitiu ilustrar a influência da amônia na formação de trialometanos, verificou-se que o aumento da concentração deste elemento reduziu drasticamente o potencial de formação de trialometanos nas amostras, o que está em concordância com a literatura sobre o assunto, conforme WHITE (1999) e USEPA (1999).

A influência do bromo foi muito bem identificada durante a especiação dos compostos formados. A investigação dos três íons m/z 83, m/z 129 e m/z 173, pela técnica MIMS trabalhando no modo SIM (monitorização de íon selecionado) permitiu realizar a especiação dos compostos formados sem a necessidade de extração de amostra ou pré-concentração e concluiu-se que mesmo na presença de amônia houve a formação de TTHM quando o íon brometo estava presente no meio.

Os ensaios realizados na presença dos íons amônio e brometo ilustram as competições entre as reações de formação de cloraminas em comparação com a formação de trialometanos (equações 3, 4, 5, 6). A formação dos trialometanos foi mais acentuada na ausência do íon amônio e foi muito mais acentuada com a presença do íon brometo.

Ressalta-se que o limite de detecção do método obtido neste estudo foi da ordem de 0,500 µg/L (500 ppt em m/v), o que permite com segurança utilizar esta ferramenta para a quantificação desta classe de compostos em águas de abastecimento.

5.6 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH E DA TEMPERATURA NO POTENCIAL DE FORMAÇÃO DE TRIALOMETANOS EM AMOSTRAS DE SOLUÇÕES DE ÁCIDO HÚMICO COMERCIAL

O objetivo do trabalho foi verificar a influência do pH e da temperatura no potencial de formação de trialometanos quando amostras de ácido húmico comercial são submetidas a cloração com cloro livre (hipoclorito de sódio).

Preparou-se soluções de ácido húmico a 5,0 mg/L, adicionou-se tampão e clorou as amostras com várias concentrações de cloro (2,5; 5,0; 10; 15 e 20 mg/L). Manteve-se as amostras por sete dias às temperaturas de 20 e 25° C, quando determinou-se trialometanos totais.

Na Tabela 5.6.1 são apresentados os ensaios realizados, a dosagem de cloro e os valores de trialometanos totais obtidos no final dos sete dias. Observa-se ao compararmos valores de THMFP para uma mesma dosagem de cloro que ocorreu um acréscimo na formação de trialometanos à temperatura de 25° C quando comparado com valores a 20° C.

Tabela 5.6.1 - Dosagem de cloro e os valores de trialometanos totais obtidos no final dos sete dias a pH 7,0.

Amostra	Dose de cloro (mg/L)	THMFP a 20°C (µg/L)	THMFP a 25°C (µg/L)
A	2,5	28	42
B	5,0	64	76
C	10,0	75	104
D	15,0	86	110
E	20,0	99	116

Na Figura 5.6.1 é apresentado o perfil analítico, onde são apresentadas as intensidades (altura do pico) no eixo das ordenadas e a seqüências de injeções das amostras preparadas e dos padrões (eixo das abscissas) para o íon m/z 83. Não foram apresentados os perfis analíticos para os íons m/z 129 e 173 porque os resultados foram muito próximos ao limite de detecção do método.

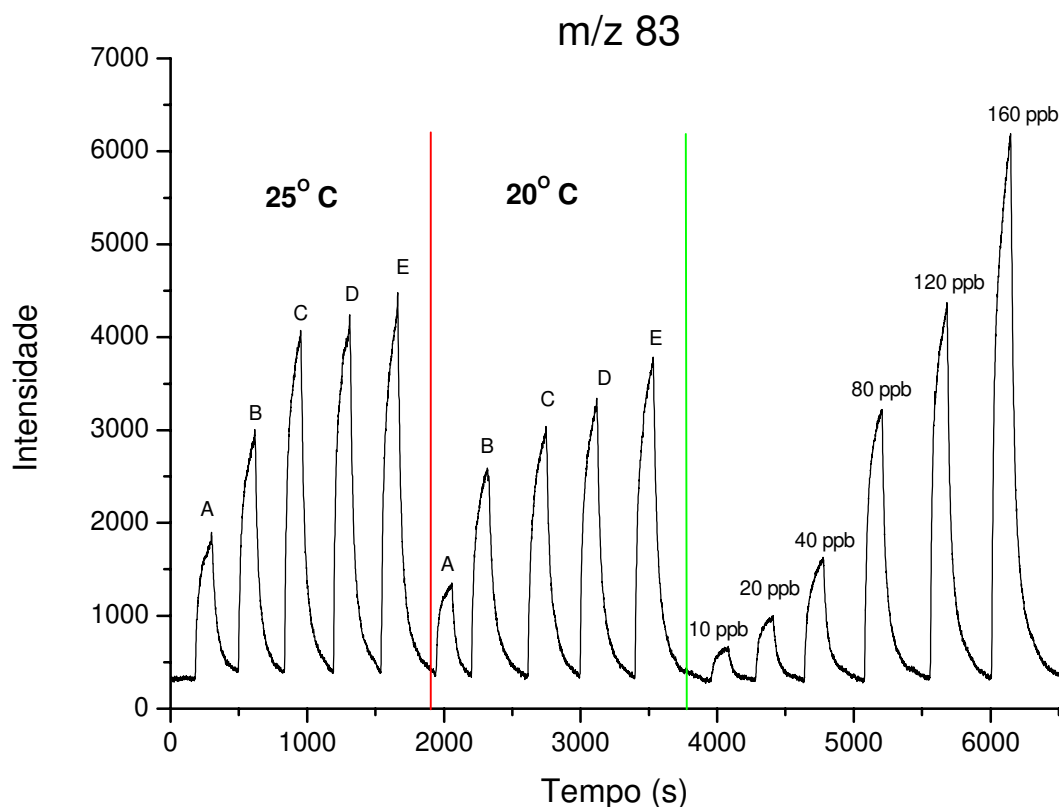


Figura 5.6.1 - Perfil analítico dos resultados das intensidades das amostras de ácido húmico a 5 mg/L cloradas a várias concentrações de cloro e incubadas a 20 e 25°C e dos padrões de TTHM.

SUMMERS, et al. (1996), realizando a cloração de águas naturais e incubando as amostras em várias temperaturas, encontraram uma correlação entre a temperatura e a formação de TTHM conforme pode ser visualizado na Figura 5.6.2.

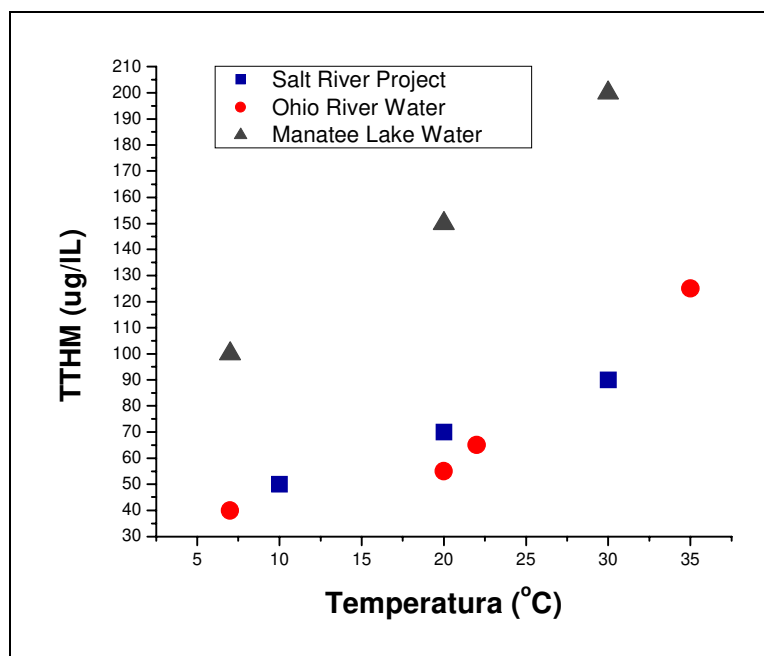


Figura 5.6.2 - Efeito da temperatura na formação dos TTHM conforme SUMMERS, et al. (1996).

Os ensaios seguintes foram realizados com o objetivo de ilustrar as influências do pH e da temperatura em conjunto, ou seja, se poderia ocorrer efeitos sinérgicos e antagônicos.

Preparou-se soluções de ácido húmico a 5 mg/L, acertou o pH das soluções para 6,0 e 9,0 com solução de hidróxido de sódio a 0,2 mol/L, clorou-se as amostras a várias concentrações do oxidante (5; 10 e 15 mg/L). Manteve as amostras por sete dias às temperaturas de 20 e 25° C, quando determinou-se trialometanos totais. Na Tabela 5.6.2, são apresentados os ensaios realizados, a dosagem de cloro e os valores de trialometanos totais obtidos no final dos sete dias. Observou-se claramente as diferenças na formação de trialometanos quando aumentou-se o pH de 6,0 para 9,0, para a temperatura de 20° C. Este resultado está de acordo com a literatura. Segundo KRASNER (1989), o pH condiciona as reações químicas responsáveis para a formação dos trialometanos. STEVENS, et al (1988) realizaram a cloração de amostras de águas sob diferentes pH (5,0, 7,0 e 9,4) e compararam a formação de TTHM e ácidos cloroacéticos. Em valores de pH menores observou-se maior formação de ácidos cloroacéticos e o oposto foi encontrado em valores maiores de pH, conclusão também encontrada por SUMMERS, et al. (1996).

A reação responsável pela formação dos TTHM é realizada em duas etapas: na primeira etapa, a cinética é influenciada pela presença da forma não ionizada do ácido hipocloroso (HOCl) prevalecente em pH ácido; na segunda etapa ocorre a hidrólise catalítica em meio básico favorecida quando o pH da água é mais elevado. Como a segunda etapa, segundo a literatura, é a etapa determinante da velocidade da formação dos TTHM, a formação destes é favorecida em águas com um pH mais elevado. O pH pode ser considerado como um parâmetro operacional, pois é possível ajustar seu valor antes da desinfecção, portanto, é um parâmetro que pode ser utilizado para objetivar a redução da formação destes compostos.

Tabela 5.6.2 - Dosagem de cloro e os valores de trialometanos totais obtidos no final dos sete dias de incubação a 20 °C.

Dosagem de cloro (mg/L)	A 5,0	B 10,0	C 15,0
	THMFP (µg/L)	THMFP (µg/L)	THMFP (µg/L)
pH 6,0	26	46	50
pH 9,0	45	63	64

Na Figura 5.6.3 é apresentado o perfil analítico, na qual são apresentadas as intensidades (altura do pico) no eixo das ordenadas e a seqüências de injeções das amostras preparadas e dos padrões (eixo das abscissas). Não foram apresentados os perfis analíticos para os íons m/z 129 e 173 porque os resultados foram muito próximos ao limite de detecção do método.

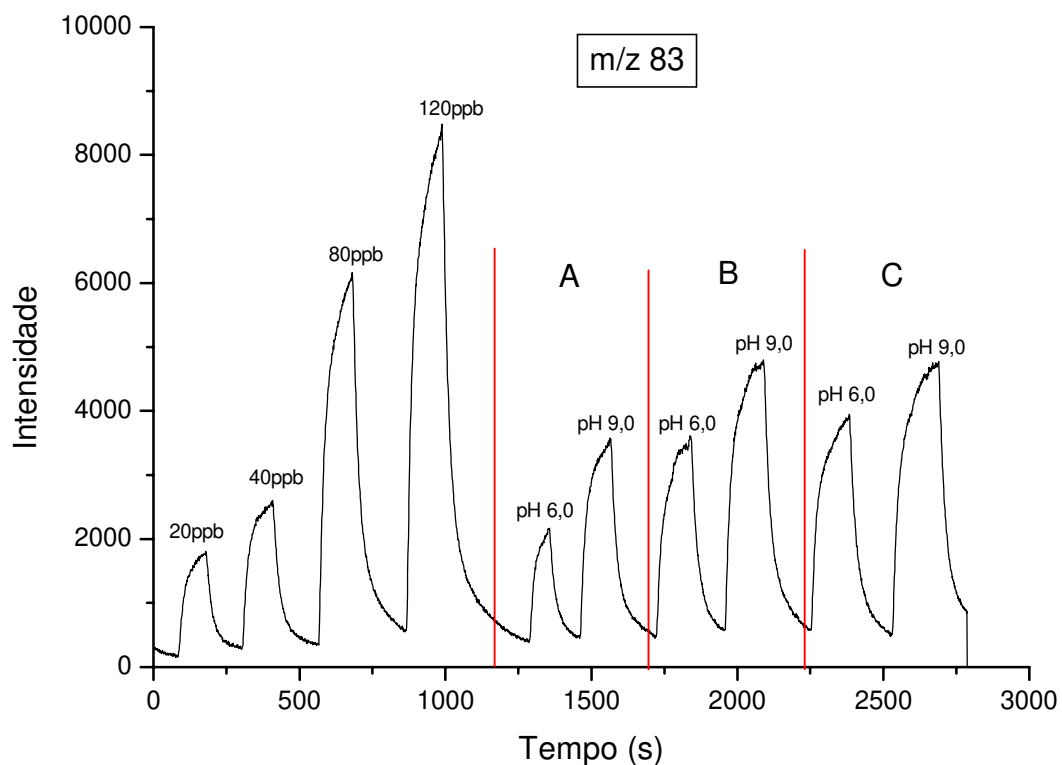


Figura 5.6.3 - Perfil analítico dos resultados das intensidades (altura dos picos) das amostras de ácido húmico a 5 mg/L (a pH 6,0 e pH 9,0) cloradas a várias concentrações de cloro e incubadas a 20° C e dos padrões de TTHM.

Na Tabela 5.6.3 são apresentados os ensaios realizados, a dosagem de cloro e os valores de trialometanos totais obtidos no final dos sete dias na incubação a 25° C. Observa-se o aumento da formação de TTHM com o aumento do pH.

Tabela 5.6.3 - Dosagem de cloro e os valores de trialometanos totais obtidos no final dos sete dias de incubação a 25° C.

Dosagem de cloro (mg/L)	A 5,0	B 10,0	C 15,0
	THMFP (µg/L)	THMFP (µg/L)	THMFP (µg/L)
pH 6,0	72	117	90
pH 9,0	86	135	148

Na Figura 5.6.4 é apresentada a influência do pH na formação dos TTHM conforme trabalho realizado por SUMMERS, et al. (1996). Os autores realizaram ensaios com águas de mananciais fazendo-se a correção do pH antes de realizar a cloração das amostras. O estudo é bastante conclusivo com relação aos objetivos propostos.

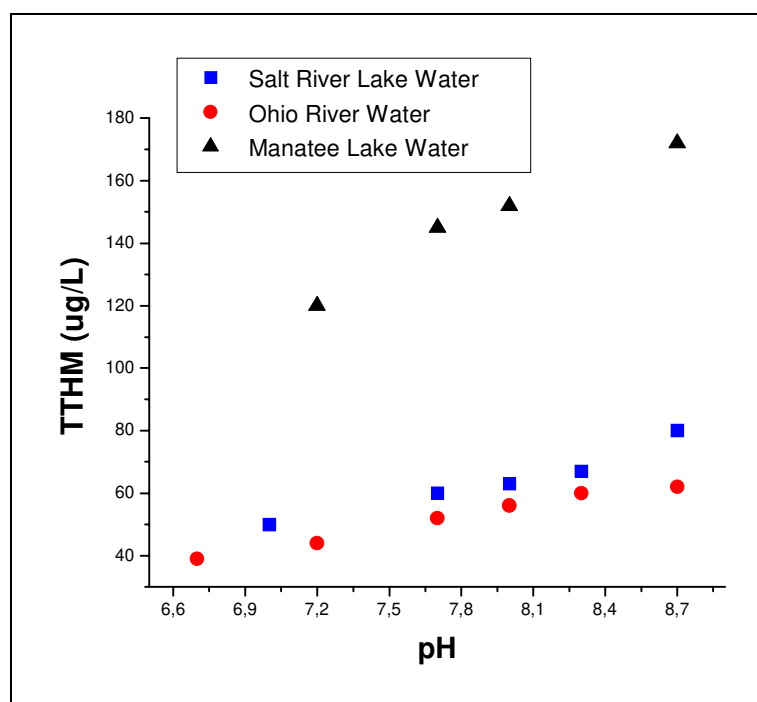


Figura 5.6.4 - Efeito do pH na formação dos TTHM segundo SUMMERS, et al. (1996).

Na Figura 5.6.5 é apresentado o perfil analítico, no qual são apresentadas as intensidades (altura do pico) no eixo das ordenadas e a seqüências de injeções das amostras preparadas e dos padrões (eixo das abscissas) para as amostras incubadas a 25° C. Não foram apresentados os perfis analíticos para os íons m/z 129 e 173 porque os resultados foram muito próximos ao limite de detecção do método.

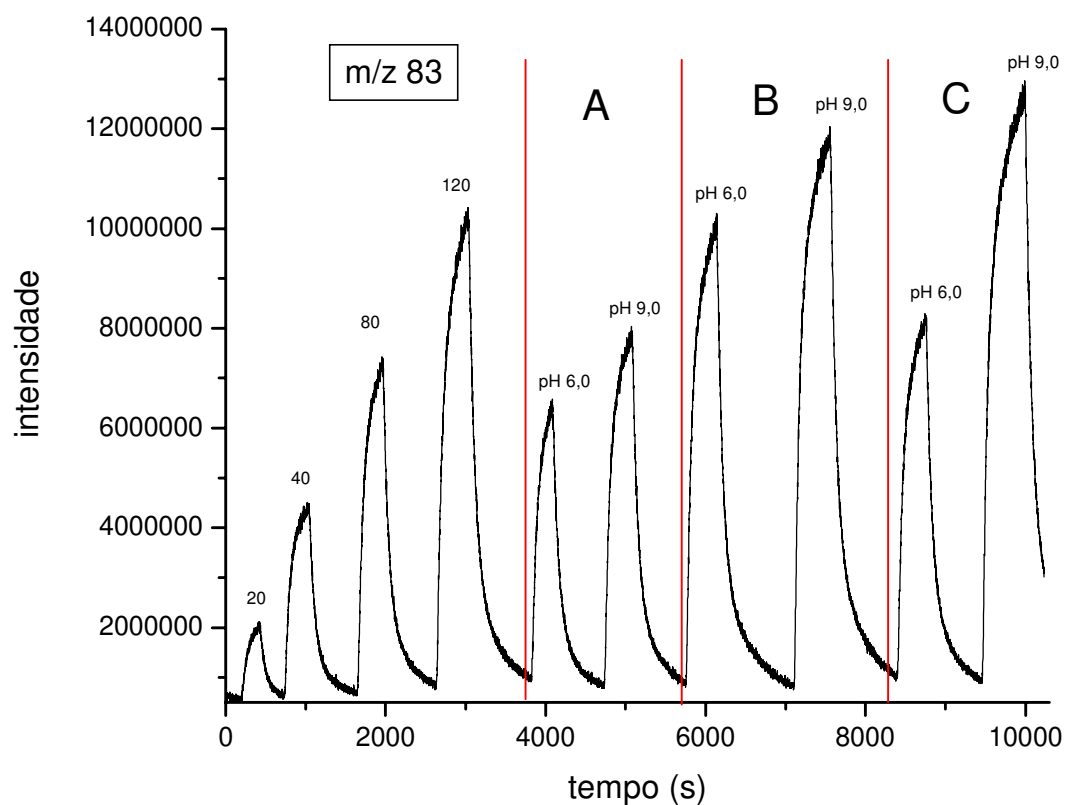


Figura 5.6.5 - Perfil analítico dos padrões de TTHM a 20, 40, 80 e 120 ppb, das amostras de ácido húmico a 5 mg/L (a pH 6,0 e pH 9,0) cloradas a concentrações de cloro (5, 10 e 15 mg/L) e incubadas a 25 °C.

Quando são comparados os resultados apresentados nas Tabelas 5.6.2 e 5.6.3 concluiu-se que com o aumento do pH e da temperatura foi observada uma maior formação de TTHM. Estes resultados estão em pleno acordo com a literatura consultada HARRINGTON, (1999); USEPA, (1999).

5.7 CORRELAÇÃO ENTRE A CONCENTRAÇÃO ALGAL E O POTENCIAL DE FORMAÇÃO DE TRIALOMETANOS

5.7.1 Estudo com a alga cianofícea *Microcystis panniformis*

a) influência da relação cloro/TOC na formação de TTHM em amostra da alga *Microcystis panniformis*

Com o objetivo de verificar se as algas, ou os produtos excretados por elas, são precursores da formação de TTHM, vários estudos foram realizados. Neste primeiro estudo, amostra de uma suspensão da alga *Microcystis panniformis*, obtida do banco de algas do Departamento de Botânica da UFSCar, foi diluída a várias concentrações e foram analisados os parâmetros absorção a 665 nm, TOC e clorofila *a*. Procedeu-se a cloração das amostras com uma dosagem de 10 mg/L de cloro (hipoclorito de sódio). Fez-se o ensaio de THMFP e analisou-se o TTHM por MIMS, pelo método do monitoramento do íon selecionado (SIM). Foram selecionados os íons, m/z 83, 129 e 173, cujos perfis estão representados nas Figuras 5.7.1.1, 5.7.1.2 e 5.7.1.3.

Os resultados de absorção a 665 nm, TOC, clorofila *a*, e THMFP estão apresentados na Tabela 5.7.1. Observa-se uma correlação entre os valores de clorofila *a*, TOC e absorção a 665 nm.

Tabela 5.7.1.1 - Valores de absorção a 665 nm, TOC, clorofila *a*, e THMFP para as várias diluições realizadas com a alga *Microcystis panniformis*.

Diluição (%)	Amostra	Absorção a 665 nm (cm ⁻¹)	Cloro residual (mg/L)	TOC (mg/L)	Clorofila <i>a</i> (µg/L)	Relação Cloro/TOC	THMFP (µg/L)
1	A	0,013	2,1	3,2	20	3,11	34
2,5	B	0,034	0,6	6,3	51	1,58	18
5	C	0,075	0,5	8,3	102	1,19	16
10	D	0,151	0,4	12,4	204	0,80	14
15	E	0,227	0,4	18,3	255	0,54	15
25	F	0,378	0,1	25,6	306	0,39	10
Filtrada	G	0,106	0,5	16,6	144	0,60	15
Sem diluição	H	Absorção Acima de 100%	< 0,1	40,5	2043	0,24	4

Na amostra filtrada, amostra G, observou-se um potencial de formação de TTHM próximo ao formado na cloração da amostra C. Para a amostra A, a dosagem de cloro foi aproximadamente 10 vezes maior que para a amostra F, ainda assim a formação de THM foi de apenas o dobro, o que evidencia que o material dissolvido (material extracelular) consome parte do cloro dosado. Observou-se uma formação de 34 µg/L de THMFP para A e 18 para B, e o residual de cloro foi muito maior para a amostra A. As diferenças mínimas obtidas entre B, C, D e E, podem ser explicadas pelo consumo de cloro, já que o valor de cloro residual foi praticamente o mesmo para as amostras.

Na Figura 5.7.1.1 são mostrados os sinais analíticos referentes às injeções de padrões e amostras para o íon m/z 83, enquanto que nas Figuras 5.7.1.2 e 5.7.1.3 são mostradas as seqüências de injeções para os íons m/z 129 e 173, respectivamente. Observou-se que não houve formação de dibromoclorometano, íon m/z 129 (Figura 5.7.1.2) e tribrometano, íon m/z 173 (Figura 5.7.1.3) nos ensaios, estando os valores de intensidade muito próximos ao nível mínimo que é apresentado pelo ruído do próprio equipamento analítico, não sendo computados, portanto, para estudo quantitativo. Concluiu-se, portanto, que a cloração destas amostras não gerou THM bromados, ou se gerou, foi uma quantidade muito pequena, abaixo do limite de quantificação do método analítico.

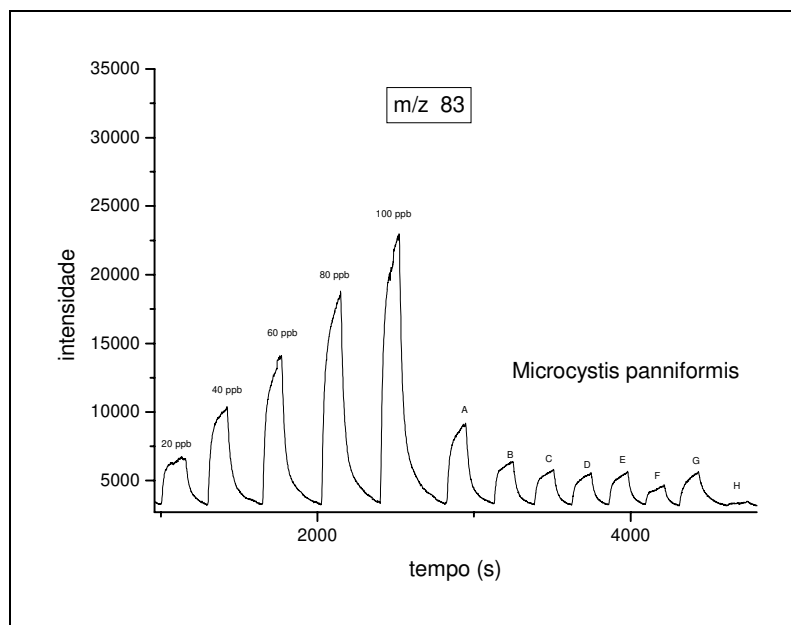


Figura 5.7.1.1 - Seqüência de injeções de padrões e amostras suspensões da alga *Microcystis panniformis* clorada a pH 7,0 e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 83.

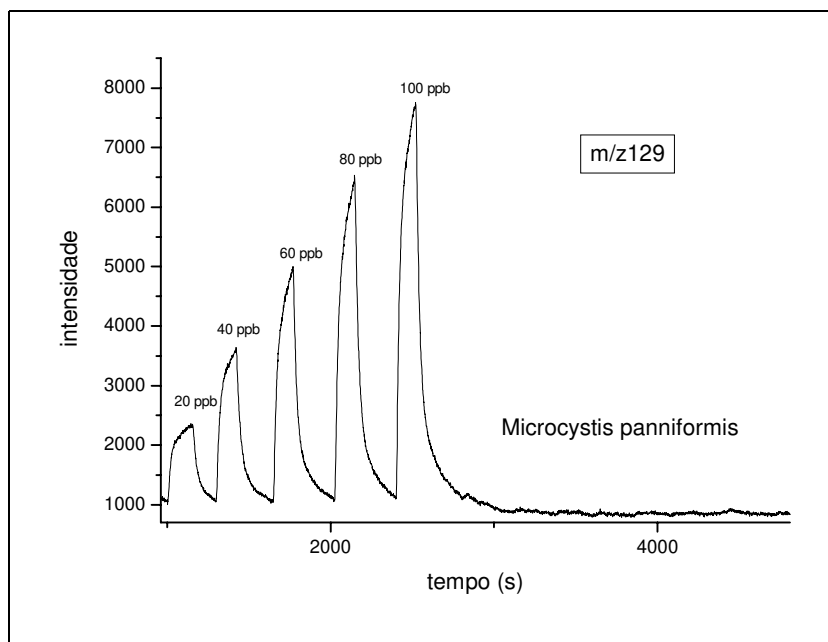


Figura 5.7.1.2 - Sequência de injeções de padrões e amostras de suspensões da alga *Microcystis panniformis* cloradas a pH 7,0 e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 129.

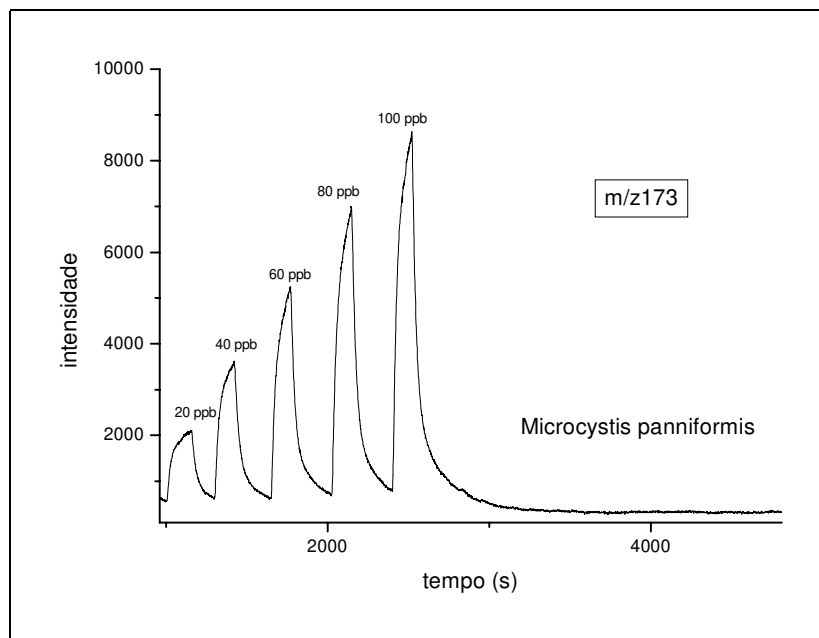


Figura 5.7.1.3 - Sequência de injeções de padrões e amostras de suspensões da alga *Microcystis panniformis* cloradas a pH 7,0 e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 173.

A formação de trialometanos é proporcional à relação cloro/ TOC, isto é, quanto maior a relação cloro/ TOC, maior a formação de trialometanos nas amostras, o mesmo vale para a relação cloro/ clorofila *a*, quanto maior esta relação, maior o potencial de formação de TTHM. Sugere-se que parte do cloro dosado foi gasto na oxidação de material componente da estrutura celular, antes da formação dos TTHM, tanto é que na amostra H, o potencial de formação de TTHM foi mínimo. A alga estudada é, portanto, uma fonte de carbono com potencial de formação de TTHM.

Observou-se ainda, pela cloração das amostras da alga, que não foram formados compostos com bromo na molécula, o que foi evidenciado pelos perfis apresentados do íon *m/z* 129 e 173. Este resultado está de acordo com trabalho de OLIVER e SHINDLER (1980), no qual encontraram baixíssimas concentrações de brometo nas amostras de suspensões algais e, conseqüentemente, não foi observada a formação de TTHM bromados.

b) Influência da temperatura e da dosagem de cloro na formação de THM ao clorar amostras (suspensões a 5%) da alga *Microcystis panniformis*.

Ainda trabalhando com a mesma suspensão da alga *Microcystis panniformis*, foram realizados ensaios para verificar a influência da temperatura na formação dos TTHM, utilizando-se suspensões da alga a 5 % em volume, adicionando-se cloro nas amostras em concentrações de 10, 15 e 20 mg/L de hipoclorito de sódio e procedendo-se o ensaio de THMFP a 20 e a 25°C, analisando-se os TTHM pela técnica MIMS. Foram realizados ensaios e os resultados estão apresentados na Tabela 5.7.1.2.

Tabela 5.7.1.2 - Valores THMFP para as várias dosagens de cloro com a alga *Microcystis panniformis* quando incubadas por 7 dias a 20 e 25 °C..

Amostra	Dosagem de cloro (mg/L)	THMFP a 20°C (µg/L)	THMFP a 25°C (µg/L)
A	20	50	57
B	15	47	53
C	10	32	36

Nas Figuras 5.7.1.4, 5.7.1.5 e 5.7.1.6, são apresentados os perfis analíticos referentes às análises desse item.

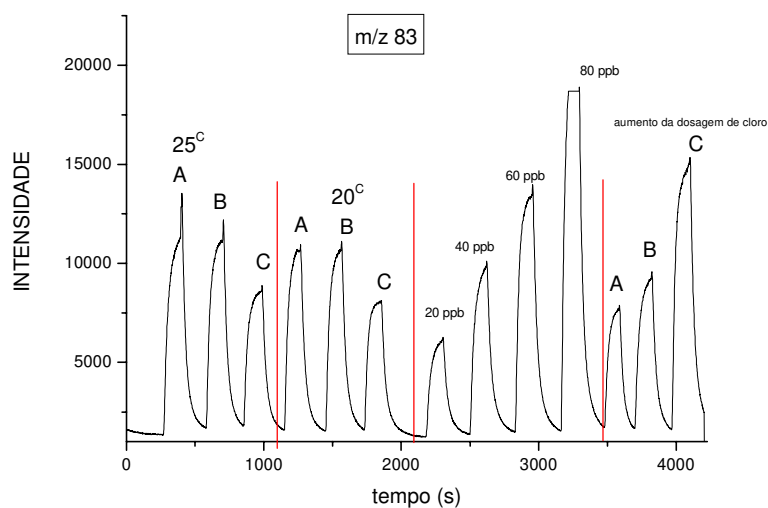


Figura 5.7.1.4 -Seqüência de injeções de padrões e amostras da alga *Microcystis panniformis* cloradas e incubadas a 20 e 25 °C e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 83.

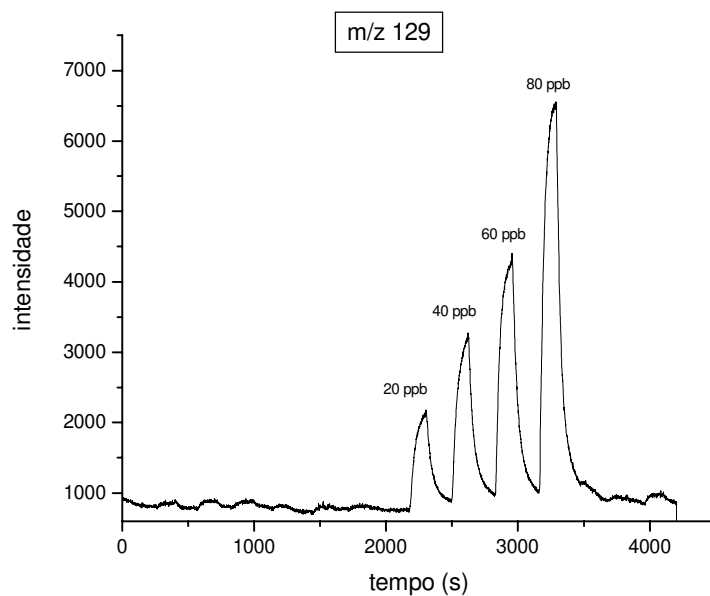


Figura 5.7.1.5 - Seqüência de injeções de amostras e de padrões da alga *Microcystis panniformis* cloradas e incubadas a 20 e 25 °C e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 129.

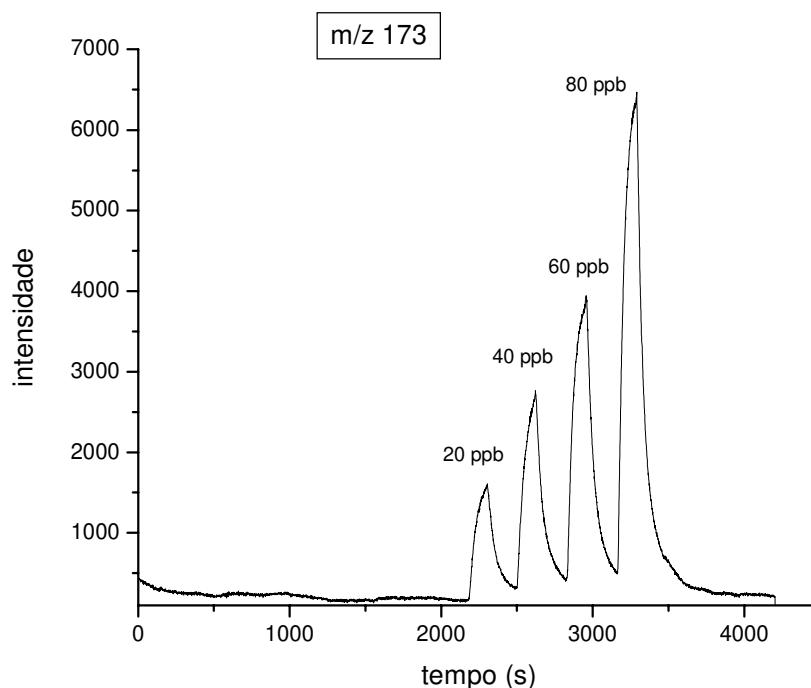


Figura 5.7.1.6 - Seqüência de injeções de padrões e amostras da alga *Microcystis panniformis* cloradas a pH neutro e incubadas a 20 e 25 °C e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 173.

Observou-se que não houve formação de dibromoclorometano, íon m/z 129 (Figura 5.7.1.5) e tribrometano, íon m/z 173 (Figura 5.7.1.6) nos ensaios, estando os valores de intensidade muito próximos ao nível mínimo que é apresentado pelo ruído do próprio equipamento analítico, não sendo computados, portanto, para estudo quantitativo.

A formação de trialometanos é influenciada pela temperatura, conforme pode ser observado nas Figuras. Com o aumento da temperatura de incubação de 20 para 25 °C, houve um aumento no potencial de formação destes compostos de aproximadamente 12% em média. Estes resultados comprovam dados da literatura. WACHTER e ANDELMAN (1984), estudando a formação de trialometanos a partir da cloração de espécies algais, verificaram que a influência da temperatura era um parâmetro importante a ser investigado. Os autores realizaram estudos a temperaturas de 7, 24 e 35 °C utilizando-se uma mesma dosagem de cloro. As velocidades de formação aumentaram com o aumento da temperatura, conforme Tabela 5.7.1.3.

Tabela 5.7.1.3 - Formação de triclorometano em função do aumento da temperatura para duas espécies de algas com uma dosagem de 20 mg/L em cloro, por 24 h. [adaptado de WACHTER e ANDELMAN (1984)]

Espécie	Temperatura (°C)	Triclorometano (µg/l)
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	7	0
	24	11
	35	13
<i>Anabaena flos-aque</i>	7	32
	24	59
	35	100

c) Influência do pH e da dosagem de cloro na formação de trialometanos na cloração de algas *Microcystis panniformis* (suspensão a 5 %) à temperatura de 25 °C.

Trabalhando com a mesma suspensão da alga *Microcystis panniformis*, foram realizados ensaios para verificar a influência do pH na formação dos TTHM. Foram realizados ensaios conforme Tabela 5.7.1.4., utilizando-se suspensões da alga a 5 % em volume, adicionou-se hipoclorito de sódio nas amostras em concentrações de 10, 15 e 20 mg/L de cloro e fez-se o ensaio de THMFP a 25 °C, utilizando-se suspensões da alga *Microcystis panniformis*, ajustando-se previamente o pH das suspensões para 6,0 e 9,0.

Tabela 5.7.1.4 - Resultados de THMFP obtidos da cloração da cepa de *Microcystis panniformis* a pH 6,0 e a pH 9,0 a três dosagens de cloro.

Amostra	Dosagem de cloro (mg/L)	THMFP a pH 6,0 (µg/L)	THMFP a pH 9,0 (µg/L)
A	10	2	4
B	15	10	22
C	20	34	76

Observou-se que com o aumento do pH de 6,0 para 9,0 houve um acréscimo na formação de trialometanos de aproximadamente 100% para as três amostras.

Na Figura 5.7.1.7, são apresentados os perfis analíticos. Não foram apresentados os perfis dos íons m/z 129 e 173, porque não foi observada a formação destes compostos.

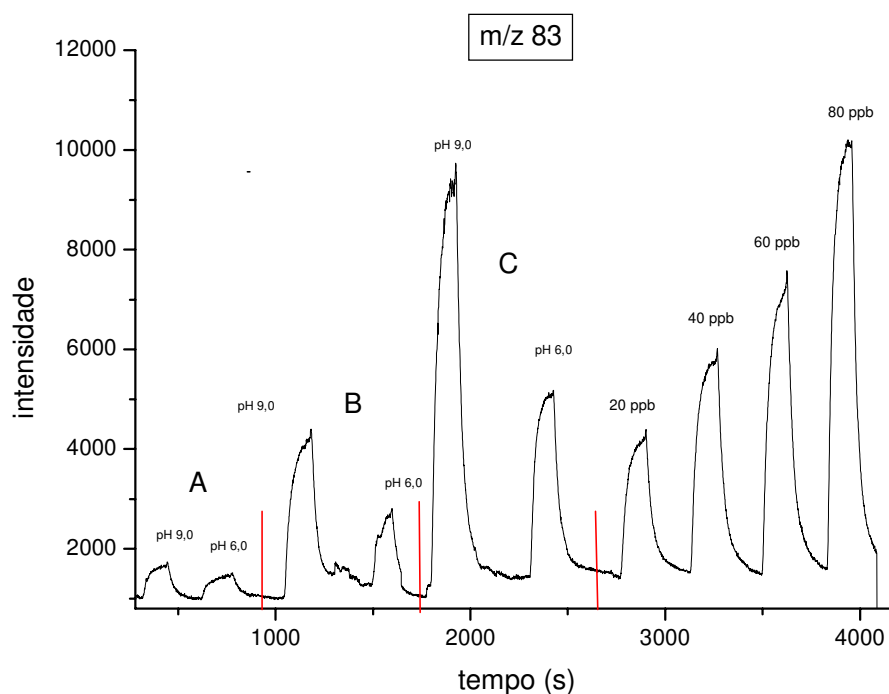


Figura 5.7.1.7 - Sequência de injeções de padrões e amostras da alga *Microcystis panniformis* cloradas a pH 6,0 e 9,0 incubada a 25 °C e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 83.

Observou-se o aumento da formação de trialometanos com o aumento do pH. Esta constatação fora obtida por outros autores que estudaram outras espécies de algas.

OLIVER e SHINDLER (1980) fizeram estudo com sete espécies diferentes de clorofíceas a pH 7,0 e 11,0 e confirmaram uma maior formação de THM em pH 11,0 do que em pH 7,0. A proporção de THM formada a pH 11,0 foi de três a quatro vezes maior que a pH 7,0. WACHTER e ANDELMAN (1984) estudaram o efeito do pH sobre a formação de trialometanos em suspensões algais de *Anabaena flos-aquae*, *Chlorella vulgaris* e *Chlorella pyrenoidosa*. Os autores realizaram ensaios ajustando o pH das suspensões para 2,0, 7,0 e 12,0 e verificaram o aumento da formação de triclorometano com o aumento do pH, isto é, em pH 12,0, houve a maior formação, conforme Tabela 5.7.1.5.

Tabela 5.7.1.5 - Formação dos TTHM em função do pH com uma dosagem de 20 mg/L de cloro, incubação a 24°C, por 24 h (WACHTER e ANDELMAN, 1984).

Espécie	pH	Triclorometano (µg/l)
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	2	0
	7	11
	12	89
<i>Chlorella vulgaris</i>	2	3
	7	13
	12	23

5.7.2 Comparação entre ácido húmico e as algas, *Monoraphidium* sp. 10% (cepa 354) e *Microcystis panniformis* a 10%, na formação de TTHM ao clorar as amostras com a mesma dosagem de cloro.

O objetivo deste ensaio foi verificar se as algas apresentariam um potencial de formação comparando-se os valores de TTHM resultantes da cloração destas espécies de algas com valores obtidos da cloração da amostra de ácido húmico comercial. Para tanto, preparou-se suspensões das cepas de *Microcystis panniformis* e *Monoraphidium* sp. e solução de ácido húmico diluindo-se as amostras em água deionizada e fez-se as análises conforme apresentado na Tabela 5.7.2.1.

Procedeu-se a cloração das amostras a uma concentração de 15 mg/L de cloro, realizou-se o ensaio de THMFP e obteve-se os valores apresentados na Tabela 5.7.2.2 e os valores de cloro residual conforme Tabela 5.7.2.3.

Tabela 5.7.2.1 - Valores de absorção a 254 nm, absorção a 665 nm, TOC, clorofila *a*, e pH para ácido húmico a 10 mg/L, *Microcystis panniformis* e *Monoraphidium sp.* (cepa 354).

Parâmetro	Ácido húmico a 10 mg/L A	<i>Monoraphidium sp.</i> a 10% v/v B	<i>Microcystis panniformis</i> a 10% v/v C
UV 254 nm (cm ⁻¹)	0,187	-	-
TOC (mg/L)	4,231	13,321	12,152
Abs. 665 nm (cm ⁻¹)	-	0,107	0,093
clorofila <i>a</i> (µg/L)	-	267	138
pH	6,65	7,21	7,23

Tabela 5.7.2.2 - Valores THMFP para uma dosagem de cloro de 15 mg/L, sobre amostras de Ácido húmico a 10 mg/L e as algas *Monoraphidium sp.* (cepa 354) e *Microcystis panniformis* quando incubadas por 7 dias 25 °C.

Dosagem de cloro (mg/L)	Ácido húmico a 10mg/L THMFP (µg/L) A	<i>Monoraphidium sp.</i> (cepa 354) THMFP (µg/L) B	<i>Microcystis panniformis</i> THMFP (µg/L) C
15	126	86	81

Observou-se, por meio dos dados colocados nas Tabelas 5.7.2.1 e 5.7.2.2, que apesar da solução de ácido húmico apresentar um menor valor de TOC do que as amostras de suspensões algais, ainda assim proporcionou uma maior formação de TTHM. Isto indica que o parâmetro TOC não é, em si, bom parâmetro para se comparar entre diferentes mananciais. Realmente os ácidos húmicos são os maiores responsáveis pela formação dos TTHM durante o processo de cloração, porém deve ser ressaltado que as algas contribuem em menor intensidade para a formação destes compostos halogenados.

Foi realizada a análise de cloro livre residual para as três amostras. Quanto à amostra de ácido húmico, esta consumiu uma menor quantidade de cloro para a geração dos TTHM e as suspensões algais consumiram grande parte do cloro dosado. Uma parte deste cloro foi consumido na degradação das células algais, não proporcionando assim a formação de TTHM.

Conforme fora discutido no item 3.4 deste trabalho, as algas excretam compostos orgânicos que possivelmente são oxidados, consumindo o cloro disponível.

Tabela 5.7.2.3 - Valores de cloro livre residual após 7 dias de incubação a 25°C.

Dosagem de cloro (mg/L)	Ácido húmico a 10 mg/L Cloro residual livre (mg/L)	Monoraphidium sp. (cepa 354) Cloro residual livre (mg/L)	Microcystis panniformis Cloro residual livre (mg/L)
15	2,0	0,6	0,3

Nas Figuras 5.7.2.1, 5.7.2.2 e 5.7.2.3 são apresentados os perfis de THMFP obtidos na cloração de amostra de ácido húmico (A), *Microcystis panniformis* (B) e *Monoraphidium sp.* – cepa 354 (C), assim como os padrões analíticos.

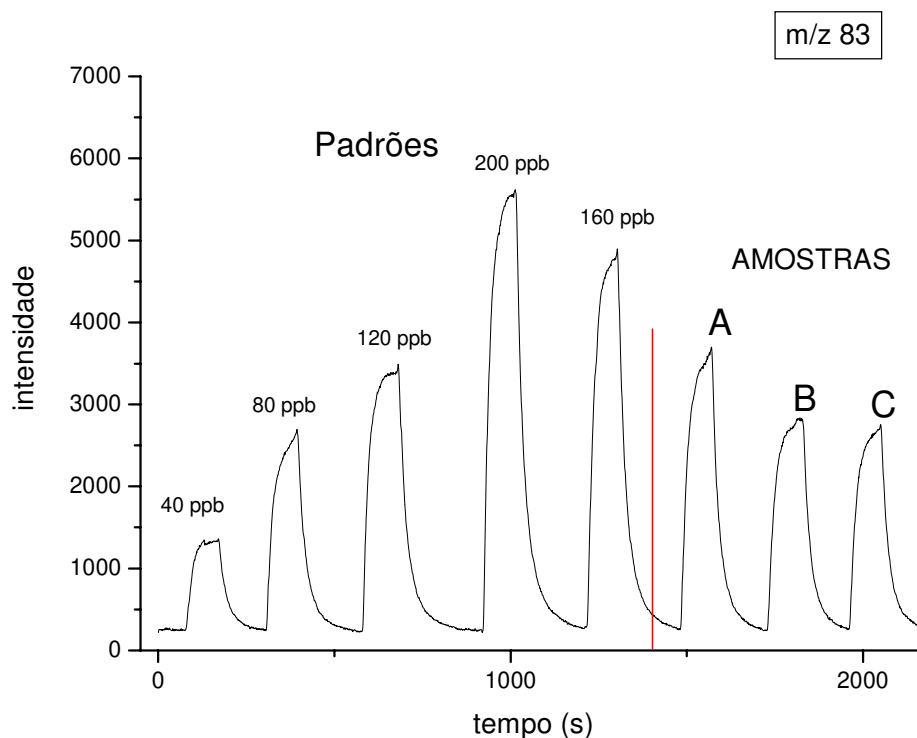


Figura 5.7.2.1 - Sequência de injeções de padrões e amostras de ácido húmico (A) alga *Microcystis panniformis* (B) e *Monoraphidium sp.* – cepa 354 (C) cloradas a 15 mg/L de cloro e incubadas a 25 °C e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 83.

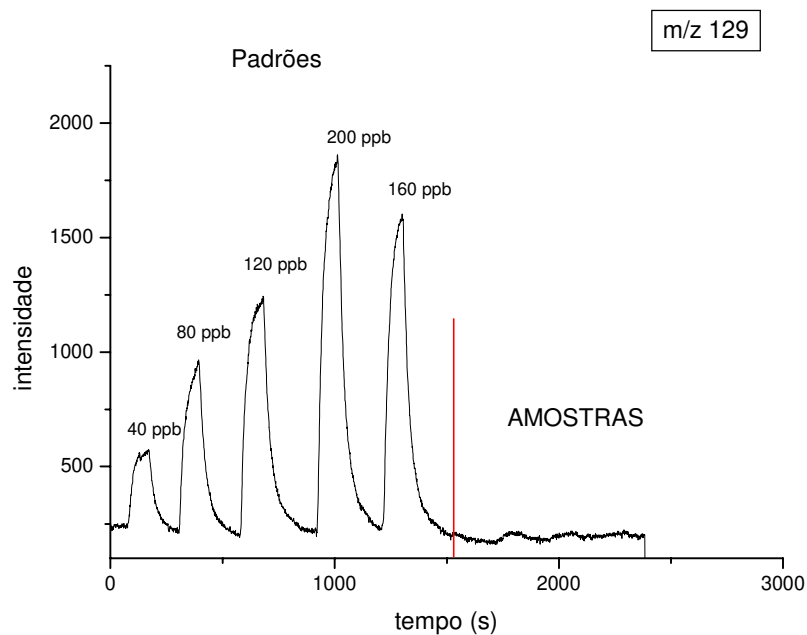


Figura 5.7.2.2 - Sequência de injeções de padrões e amostras de ácido húmico (A) alga *Microcystis panniformis* (B) e *Monoraphidium* sp.- cepa 354 (C) cloradas a 15 mg/L e incubadas a 25 °C e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 129.

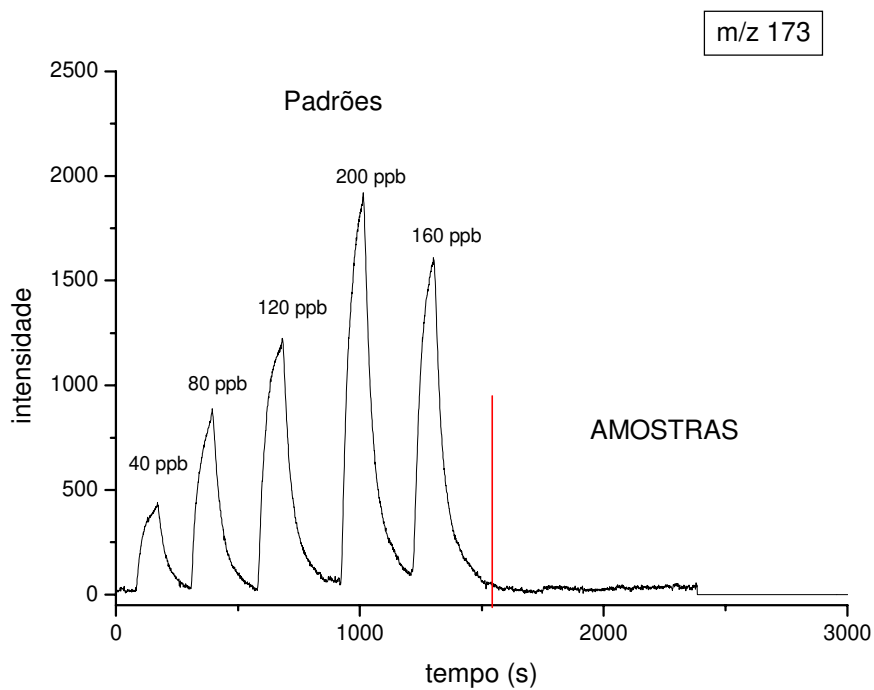


Figura 5.7.2.3 - Sequência de injeções de padrões e amostras de ácido húmico (A) alga *Microcystis panniformis* (B) e *Monoraphidium* sp. – cepa 354 (C) cloradas e incubadas a 25 °C e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 173.

Quando foram cloradas amostras das algas observou-se um potencial de formação de TTHM menor do que o valor que foi gerado ao clorar a amostra de ácido húmico. Este resultado, ainda que menor, mais uma vez evidencia que as algas são precursoras da formação de TTHM. Independente da relação cloro/ TOC ou cloro/ clorofila a nas amostras, o essencial foi a conclusão de que as algas efetivamente contribuíram para a formação dos TTHM e tanto a clorofíceas quanto a cianofíceas formaram TTHM. O ensaio permitiu concluir em que nível as algas propiciaram a formação dos compostos, e também permitiu verificar claramente que estes microrganismos devem ser removidos antes de proceder a cloração das águas que serão utilizadas para fins de abastecimento público.

5.7.3 Influência da dosagem de cloro na formação de TTHM, ao clorar amostras das algas (suspensão a 5%) da família das clorofíceas

Neste estudo foram preparadas suspensões de algas clorofíceas, após as mesmas terem sido cultivadas em laboratório conforme item 4 do presente estudo. Ressalta-se que estas algas foram isoladas de mananciais do estado de São Paulo e não haviam sido classificadas quanto à espécie até a data deste estudo. Os resultados dos parâmetros analíticos das suspensões a 5% das cepas de algas clorofíceas estão apresentados na Tabela 5.7.3.1

Tabela 5.7.3.1 - Valores de absorção a 665 nm, TOC, clorofila a, e pH para as algas *Selenastrum* sp., *Scenedesmus* sp., *Monoraphidium* sp., *Monoraphidium* sp. e *Staurastrum* sp..

Parâmetro	<i>Selenastrum</i> sp.	<i>Scenedesmus</i> sp.	<i>Monoraphidium</i> sp. <i>Cepa 354</i>	<i>Monoraphidium</i> sp. <i>Cepa 960</i>	<i>Staurastrum</i> sp.
TOC (mg/L)	5,333	9,589	4,618	7,089	2,878
pH	7,12	7,16	7,42	7,30	7,46
Abs 665 (cm¹)	0,020	0,028	0,02	0,039	0,005
Clorofila <u>a</u> (µg/L)	525	385	345	572	167

Realizou-se a cloração de todas as suspensões com dosagens de 6,5 e 13,0 mg/L em cloro (hipoclorito de sódio) e obteve-se os valores de THMFP, os quais estão apresentados na Tabela 5.7.3.2.

Conforme Tabelas 5.7.3.2 e 5.7.3.3, os valores de THMFP obtidos nos ensaios tiveram uma influência significativa em relação à dosagem de cloro, porém não foi observada correlação entre o cloro consumido na oxidação das suspensões algais com a formação de TTHM.

Tabela 5.7.3.2 - Valores de THMFP para a dosagem de cloro de 6,5 mg/L e cloro consumido para as amostras de algas incubadas por 7 dias 25 °C.

Parâmetro	<i>Selenastrums</i> sp.	<i>Scenedesmus</i> sp.	<i>Monoraphidium</i> sp. <i>Cepa 354</i>	<i>Monoraphidium</i> sp. <i>Cepa 960</i>	<i>Staurastrum</i> sp.
<i>THMFP</i> (µg/L)	72	60	57	21	47
<i>Cloro consumido</i> (mg/L)	6,3	6,4	6,3	5,9	4,2

Tabela 5.7.3.3 - Valores de THMFP para a dosagem de cloro de 13,0 mg/L e cloro consumido para as amostras de algas incubadas por 7 dias 25 °C.

Parâmetro	<i>Selenastrums</i> sp.	<i>Scenedesmus</i> sp.	<i>Monoraphidium</i> sp. <i>Cepa 354</i>	<i>Monoraphidium</i> sp. <i>Cepa 960</i>	<i>Staurastrum</i> sp.
<i>THMFP</i> (µg/L)	130	89	93	36	112
<i>Cloro consumido</i> (mg/L)	10,8	12,1	11,5	9,5	9,5

Os valores de cloro livre residual, após os 7 dias de incubação, são apresentados na Tabela 5.7.3.4. Os valores resultantes para a dosagem de 6,5 mg/L estão muito abaixo do especificado para o teste do potencial de formação de trihalometanos, o qual recomenda um residual entre 3,0 e 5,0 mg/L de cloro livre no final do ensaio.

Tabela 5.7.3.4 - Valores de cloro livre residual após 7 dias de incubação a 25 °C.

Dosagem de cloro (mg/L)	<i>Selenastrum</i> Cloro residual livre	<i>Scenedesmus</i> Cloro residual livre (mg/L)	<i>Monoraphidiu</i> m Cloro residual livre (mg/L)	<i>Monoraphidium</i> Cloro residual livre (mg/L)	<i>Staurostrum</i> Cloro residual livre (mg/L)
6,5	0,2	0,1	0,2	0,6	2,3
13	2,2	0,9	1,5	3,5	3,5

Na Figura 5.7.3.1 são apresentados os perfis das injeções de padrões e para as algas (suspensão a 5 %) de *Selenastrum* sp., *Scenedesmus* sp., *Monoraphidium* sp. (cepa 354), *Monoraphidium* sp. (cepa 960), *Staurostrum* sp. cloradas e incubadas a 25 °C e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 83 trabalhando no equipamento MIMS.

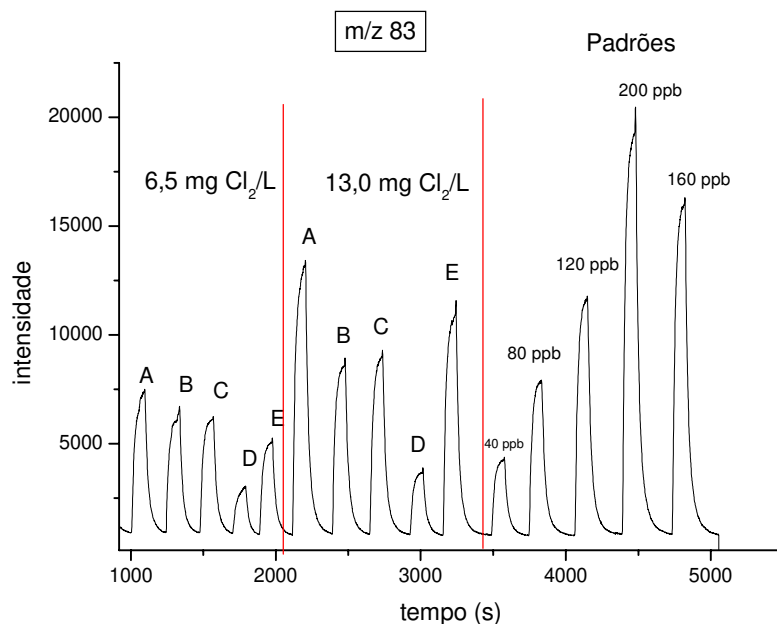


Figura 5.7.3.1 - Sequência de injeções de padrões e para as algas (suspensão a 5 %) de *Selenastrum* sp., *Scenedesmus* sp., *Monoraphidium* sp. (cepa 354), *Monoraphidium* sp. (cepa 960), *Staurostrum* sp. cloradas e incubadas a 25 °C e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 83.

Não foram apresentados os perfis dos íons m/z 129 e 173, porque não foi observada a formação destes compostos, ressalta-se aí a não formação dos compostos bromados.

Observou-se quase uma duplicação na formação de TTHM com a duplicação da dosagem de cloro nas amostras, resultado este coerente com o que fora encontrado para amostras de origem natural e amostras de ácido húmico comercial, realizados na primeira parte do estudo.

5.7.4 Comparação sobre a formação de THM ao clorar amostras das algas da família das clorofíceas com amostra bruta e após filtração das amostras

O objetivo do ensaio foi comparar os potenciais de formação dos TTHM quando se realiza a cloração das amostras de algas sem filtrar e após as amostras serem filtradas em filtro GF/C de 47 mm de diâmetro, com porosidade de aproximadamente 1,2 µm. Este estudo permitiria verificar se os produtos extracelulares das algas poderiam formar TTHM.

Prepararam-se suspensões a 2,5% das seguintes cepas de algas clorofíceas cultivadas em laboratório, conforme item 4 do presente estudo, e fez-se as análises conforme Tabela 5.7.4.1

Tabela 5.7.4.1 - Valores de absorção a 665 nm, TOC, clorofila a, e pH para as algas *Selenastrum* sp., *Scenedesmus* sp., *Monoraphidium* sp., *Monoraphidium* sp., *Staurastrum* sp., antes da filtração.

Parâmetro	<i>Selenastrum</i> sp.	<i>Scenedesmus</i> sp.	<i>Monoraphidium</i> sp. cepa 354	<i>Monoraphidium</i> sp. cepa 960	<i>Staurastrum</i> sp.
TOC (mg/L)	4,091	5,767	1,827	1,321	1,823
pH	7,12	7,23	7,18	6,98	6,95
Abs 665 (cm⁻¹)	0,042	0,038	0,035	0,028	0,021
Clorofila a (ug/L)	170	126	123	102	84

Realizou-se a cloração das amostras a 10 mg/L com hipoclorito de sódio e foram obtidos os valores de TTHM conforme valores apresentados na Tabela 5.7.4.2, ilustrada na Figura 5.7.4.1. Na Figura 5.7.4.1 são apresentados os perfis das injeções de soluções de padrões, bem

como de suspensão de algas (suspensão a 2,5 %) de *Selenastrum* sp., *Scenedesmus* sp., *Monoraphidium* sp., *Monoraphidium* sp., *Staurastrum* sp., cloradas e incubadas a 25 °C e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 83 trabalhando no equipamento MIMS.

Tabela 5.7.4.2 - Valores de TOC e clorofila a, para as algas *Selenastrum* sp., *Scenedesmus* sp., *Monoraphidium* sp., *Monoraphidium* sp., *Staurastrum* sp., após da filtração.

Parâmetro	<i>Selenastrum</i> sp.	<i>Scenedesmus</i> sp.	<i>Monoraphidium</i> sp. cepa 354	<i>Monoraphidium</i> sp. cepa 960	<i>Staurastrum</i> sp.
TOC (mg/L)	2,4546	3,4602	1,0962	0,7926	1,823
Clorofila a (ug/L)	106	75	77	63	84

Tabela 5.7.4.3 - Valores de THMFP das suspensões algais a 2,5 %.

Dosagem de cloro (mg/L) 10	<i>Selenastrum</i> sp. THMFP (µg/L)	<i>Scenedesmus</i> sp. THMFP (µg/L)	<i>Monoraphidium</i> sp. THMFP (µg/L)	<i>Monoraphidium</i> sp. THMFP (µg/L)	<i>Staurastrum</i> sp. THMFP (µg/L)
Não filtrada	26	32	30	43	28
filtrada	12	17	19	18	15

Os valores da concentração de cloro livre residual, encontrados nesse ensaio são apresentados na Tabela 5.7.4.2.

Tabela 5.7.4.4 - Concentração de cloro livre residual após 7 dias de incubação a 25 °C.

Dosagem de cloro (mg/L) 10	<i>Selenastrum</i> sp. Cloro residual livre (mg/L)	<i>Scenedesmus</i> sp. Cloro residual livre (mg/L)	<i>Monoraphidium</i> sp. Cloro residual livre (mg/L)	<i>Monoraphidium</i> sp. Cloro residual livre (mg/L)	<i>Staurastrum</i> sp. Cloro residual livre (mg/L)
Não filtrada	0,8	0,6	1,8	1,9	2,2
Filtrada	1,5	1,4	2,6	2,6	2,7

Ficou evidenciado que existe um maior potencial de formação de TTHM nas amostras sem filtrar, isto indica que a alga em suspensão, isto é, a alga que será floculada e será removida no processo de tratamento de água exerce um papel essencial na formação dos TTHM e que o material extracelular (constituído de compostos solúveis) que passaria por todo o processo de tratamento de água, também apresenta um potencial de formação, ainda que menor do que o apresentado pelas algas em suspensão.

A conclusão obtida neste estudo sugere que é importante controlar a formação das algas nos mananciais utilizados para abastecimento público, visto que, como fora observado, estes microrganismos contribuem para a formação de compostos orgânicos halogenados, mesmo após passarem pelo sistema de filtração por estarem solubilizados. O estudo sugere que é ideal que se remova estes microrganismos antes de executar o processo de cloração, assim evitaria a oxidação das células algais e reduziria o potencial de formação destes compostos.

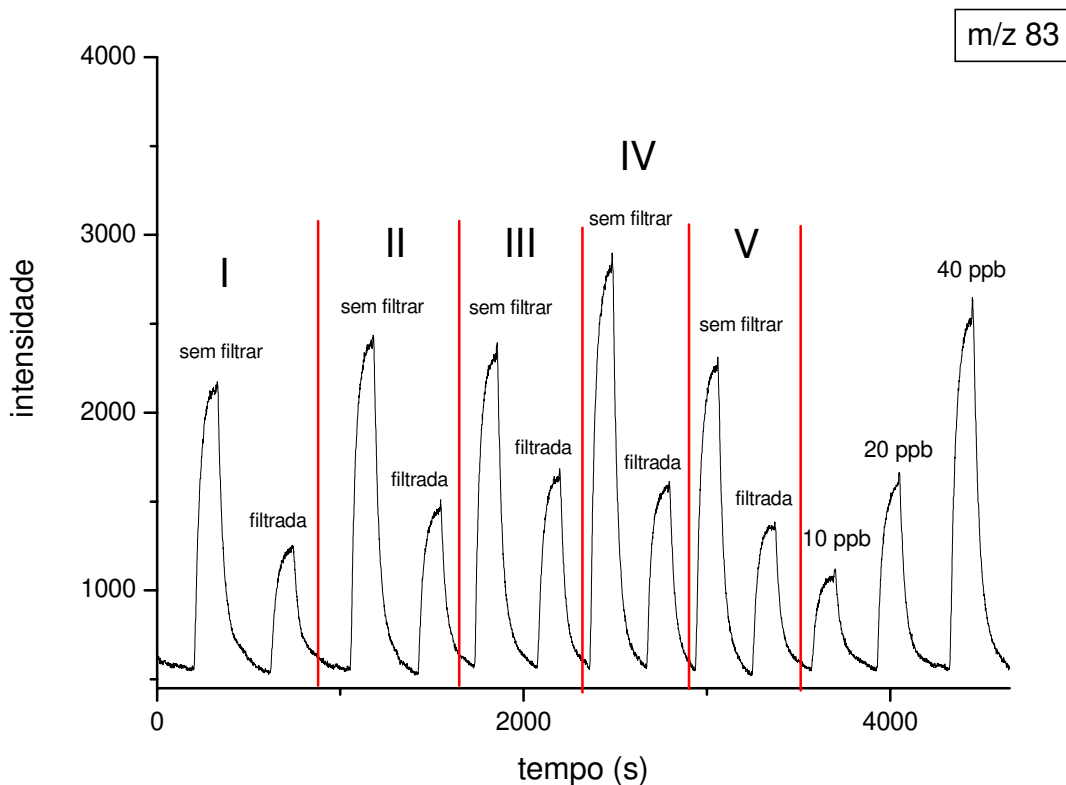


Figura 5.7.4.1 - Seqüência de injeções de padrões e para as algas (suspensão a 2,5 %) de, *Monoraphidium* sp. (cepa 960), *Selenastrum* sp., *Staurastrum* sp., *Scenedesmus* sp. *Monoraphidium* sp. (cepa 354), cloradas e incubadas a 25⁰ C e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 83.

As amostras, conforme a Figura 5.7.4.1 foram identificadas da seguinte maneira:

- I – *Monoraphidium* sp. (cepa 960).
- II – *Staurastrum* sp.
- III – *Selenastrum* sp.
- IV – *Scenedesmus* sp.
- V – *Monoraphidium* sp. (cepa 354).

GRAHAM, et al. (1998) realizaram estudos em laboratório com as algas *Anabaena flos-aquae* e *Asterionella formosae* demonstraram que tanto as células, quanto o material filtrado formaram trialometanos na cloração, porém eles concluíram que as cepas estudadas não tinham o mesmo potencial de formação que os ácidos húmicos. Os autores observaram ainda que o

THMFP aumentou em função do tempo de contato, tanto para as células quanto para o material que passou pelo filtro.

O estudo permitiu afirmar que, ainda que o material proveniente da lise das células algais que passa pelo filtro apresente um menor THMFP, é preciso evitar que se formem florescimentos de algas, pois estas substâncias solúveis passam por todo processo de tratamento convencional de águas e quando se faz a pré-cloração existe a possibilidade de formar os subprodutos da desinfecção quando o sistema de abastecimento capta água de mananciais de superfície como lagos e reservatórios.

5.7.5 Estudo da influência do tempo de incubação sobre a formação dos trialometanos para amostras de ácido húmico e suspensões algais

Preparou-se solução de ácido húmico a 10 mg/L e procedeu-se as análises conforme apresentado na Tabela 5.7.5.1

Tabela 5.7.5.1 - Resultados da análise de ácidos húmicos a 10 mg/L

Parâmetro	TOC (mg/L)	pH	Abs 254 nm (cm¹)
<i>Ácido húmico a 10 mg/L</i>	1,26	6,65	0,187

Na Tabela 5.7.5.2 são apresentados os valores de absorção a 665 nm, TOC, clorofila a, e pH para as algas *Selenastrum* sp., *Scenedesmus* sp., *Monoraphidium* sp. (cepa 960), *Monoraphidium* sp. (cepa 354) e *Staurastrum* sp. em suspensões a 2,5 % obtidas dos cultivos realizados.

Tabela 5.7.5.2 - Valores de absorção a 665 nm, TOC, clorofila a, e pH para as algas *Selenastrum* sp., *Scenedesmus* sp., *Monoraphidium* sp. (cepa 960), *Monoraphidium* sp. (cepa 354) e *Staurastrum* sp.

Parâmetro	<i>Monoraphidium</i> sp. <i>Cepa 960</i>	<i>Staurastrum</i> sp.	<i>Selenastrum</i> sp.	<i>Scenedesmus</i> sp.	<i>Monoraphidium</i> sp. <i>Cepa 354</i>
TOC (mg/L)	1,321	1,823	4,091	5,767	1,827
pH	6,98	6,95	7,12	7,23	7,18
Abs 665 (cm⁻¹)	0,028	0,021	0,042	0,038	0,035
Clorofila <u>a</u> (ug/L)	102	84	170	126	123

Fez-se a cloração a 25 mg/L das amostras de ácido húmico e das algas e incubou-se a 25°C por 90 horas, procedendo-se a análise de TTHM em intervalos de tempo pré-estabelecidos, cujos resultados estão apresentados na Tabela 5.7.5.2. As amostras foram identificadas da seguinte maneira:

- I – Ácido húmico a 10mg/L.
- II – *Monoraphidium* sp. (cepa 960).
- III – *Staurastrum* sp.
- IV – *Selenastrum* sp.
- V – *Scenedesmus* sp.
- VI – *Monoraphidium* sp. (cepa 354).

Tabela 5.7.5.3 - Influência do tempo na formação de TTHM para amostras de ácido húmico a 10 mg/L e para as amostras das algas (suspensão a 2,5 %) de *Monoraphidium* sp. (cepa 354), *Staurastrum* sp., *Selenastrum* sp., *Scenedesmus* sp., e *Monoraphidium* sp. (cepa 960)

Amostra	Tempo (h)	TTHM (µg/L)
Ácido húmico a 10 mg/L	1:20	72
	20:00	150
	25:00	160
	66:00	188
	90:00	252
<i>Monoraphidium</i> sp. (cepa 354)	1:20	7
	20:00	27
	25:00	28
	66:00	53
	90:00	60
<i>Staurastrum</i> sp.	1:20	16
	20:00	33
	25:00	42
	66:00	88
	90:00	72
<i>Selenastrum</i> sp.	1:20	23
	20:00	40
	25:00	49
	66:00	96
	90:00	83
<i>Scenedesmus</i> sp.	1:20	22
	20:00	44
	25:00	60
	66:00	104
	90:00	96

Amostra	Tempo (h)	TTHM ($\mu\text{g/L}$)
<i>Monoraphidium</i> sp. (cepa 960)	1:20	21
	20:00	30
	25:00	40
	66:00	90
	90:00	94

Nas Figuras 5.7.5.1, 5.7.5.2, 5.7.5.3, 5.7.5.4, 5.7.5.5, 5.7.5.6 estão representados os perfis das injeções de padrões, da amostra de ácido húmico e das amostras das algas (suspensão a 2,5 %) de *Monoraphidium* sp. (cepa 354), *Staurastrum* sp., *Selenastrum* sp., *Scenedesmus* sp., e *Monoraphidium* sp. (cepa 960), cloradas e incubadas a 25 °C e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 83 trabalhando no equipamento MIMS.

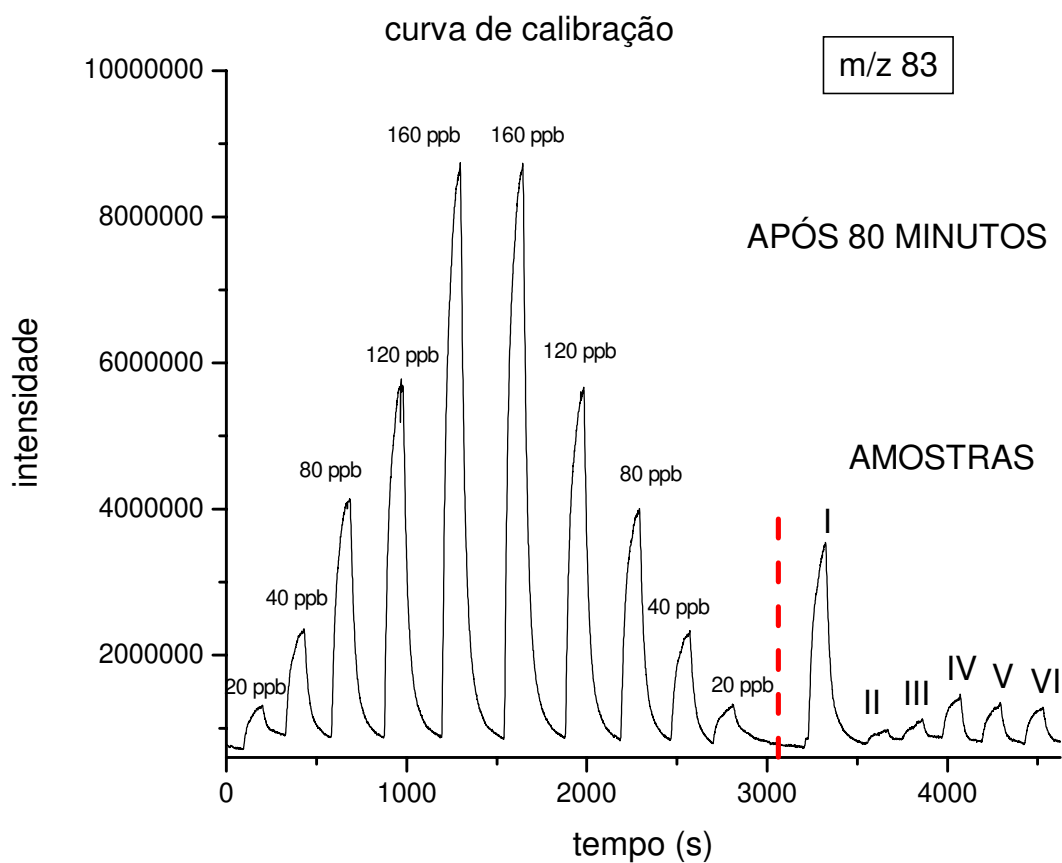


Figura 5.7.5.1 - Sequência de injeções de padrões e amostras cloradas e incubadas a 25 °C e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 83 após 1:20 h da cloração.

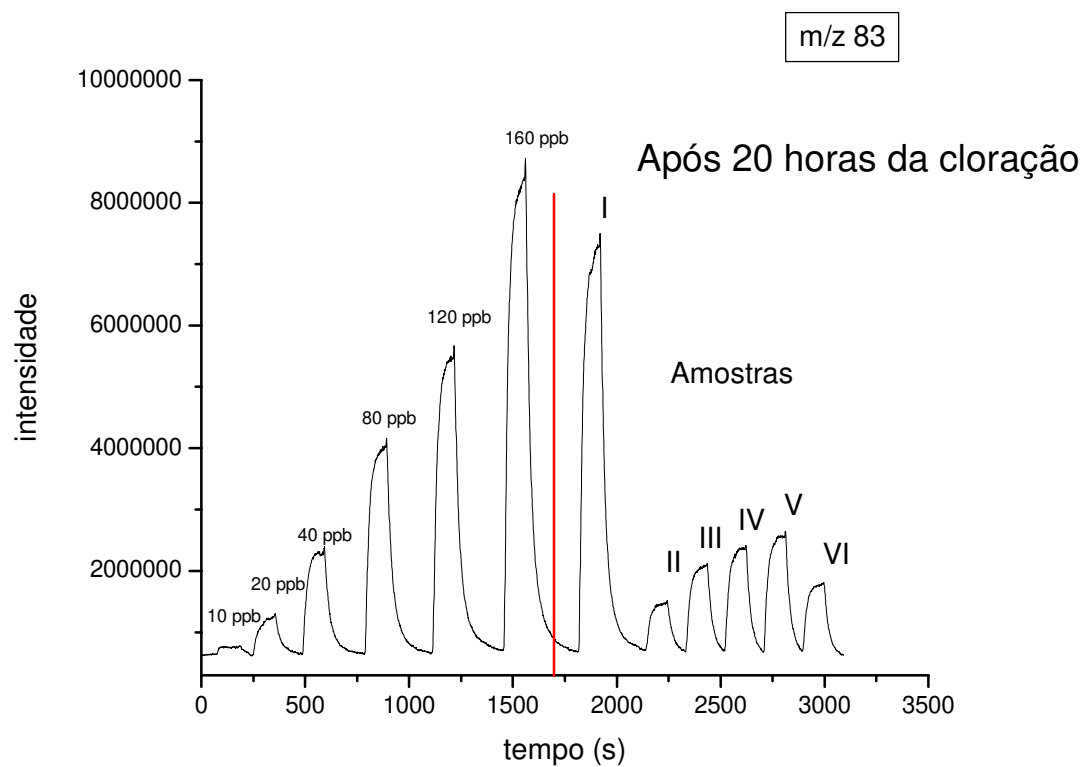


Figura 5.7.5.2 - Seqüência de injeções de padrões e amostras cloradas e incubadas a 25 °C e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 83 após 20 h da cloração.

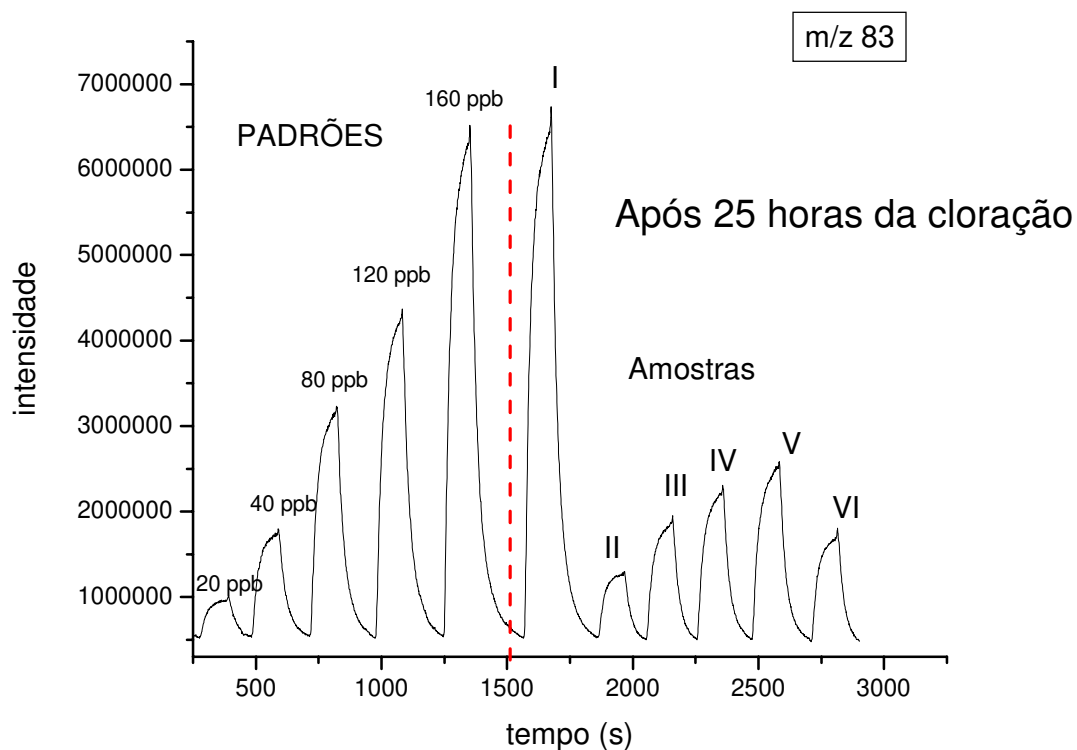


Figura 5.7.5.3 - Seqüência de injeções de padrões e amostras cloradas e incubadas a 25 °C e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 83 após 25 h da cloração.

Na Figura 5.7.5.4 é apresentada a seqüência de injeções de padrões e amostras cloradas e incubadas a 25°C e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 83 após 66 h da cloração. Observa-se que a amostra I não foi analisada, pois a intensidade da mesma, após ensaios iniciais se apresentou acima dos valores dos padrões estabelecidos no ensaio, portanto realizou-se uma outra seqüência de ensaios representados na Figura 5.7.5.5, onde comparou-se a intensidade da amostra I com valores padrões de 120, 160 e 200 ppb.

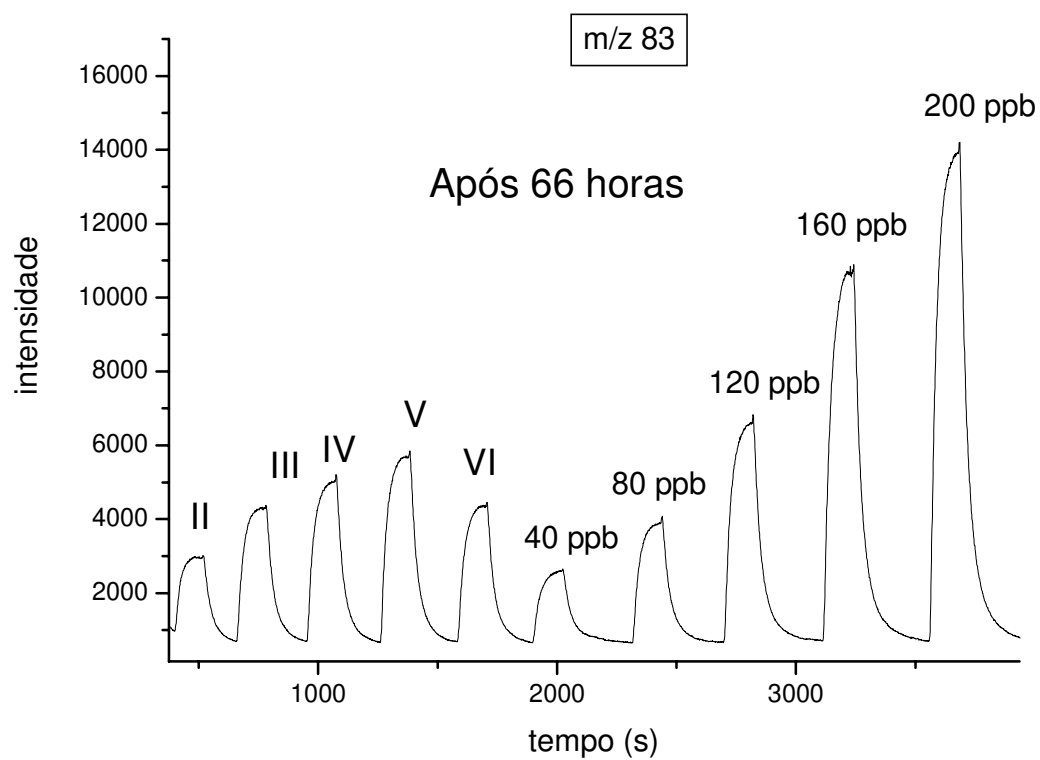


Figura 5.7.5.4 - Seqüência de injeções de padrões e amostras cloradas e incubadas a 25 °C e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 83 após 66 h da cloração.

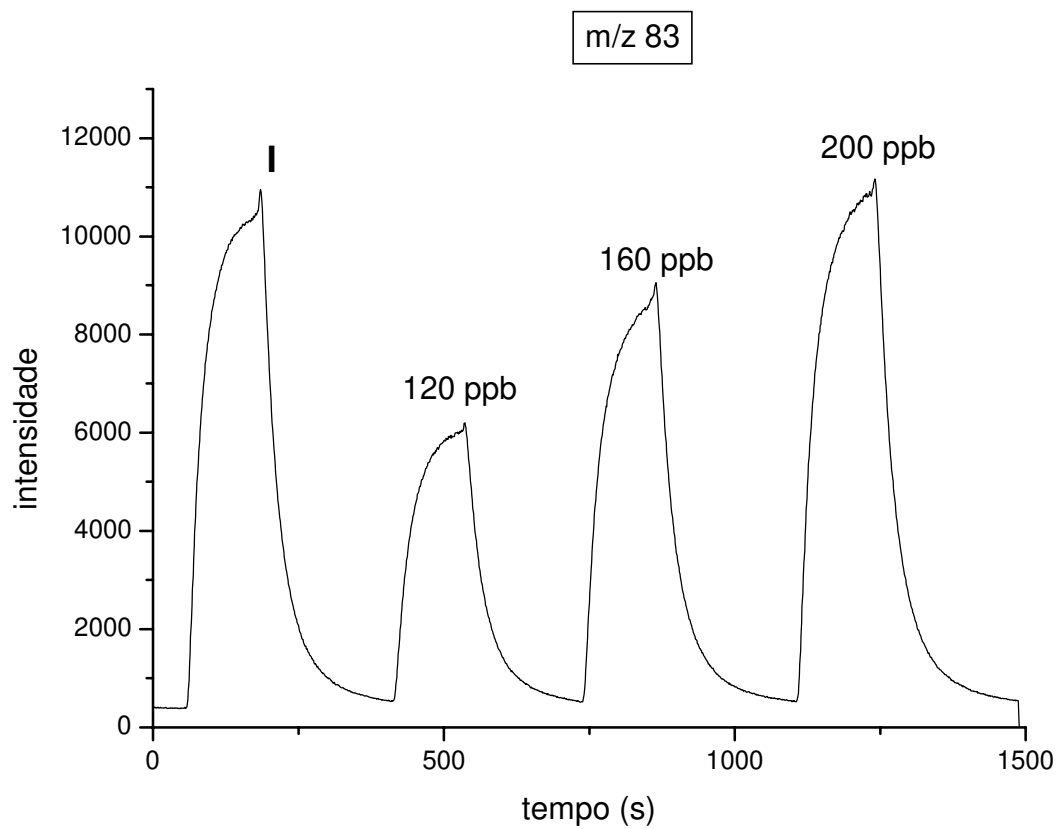


Figura 5.7.5.5 - Seqüência de injeções dos padrões e da amostra I clorada e incubada a 25 °C e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 83 após 66 h da cloração.

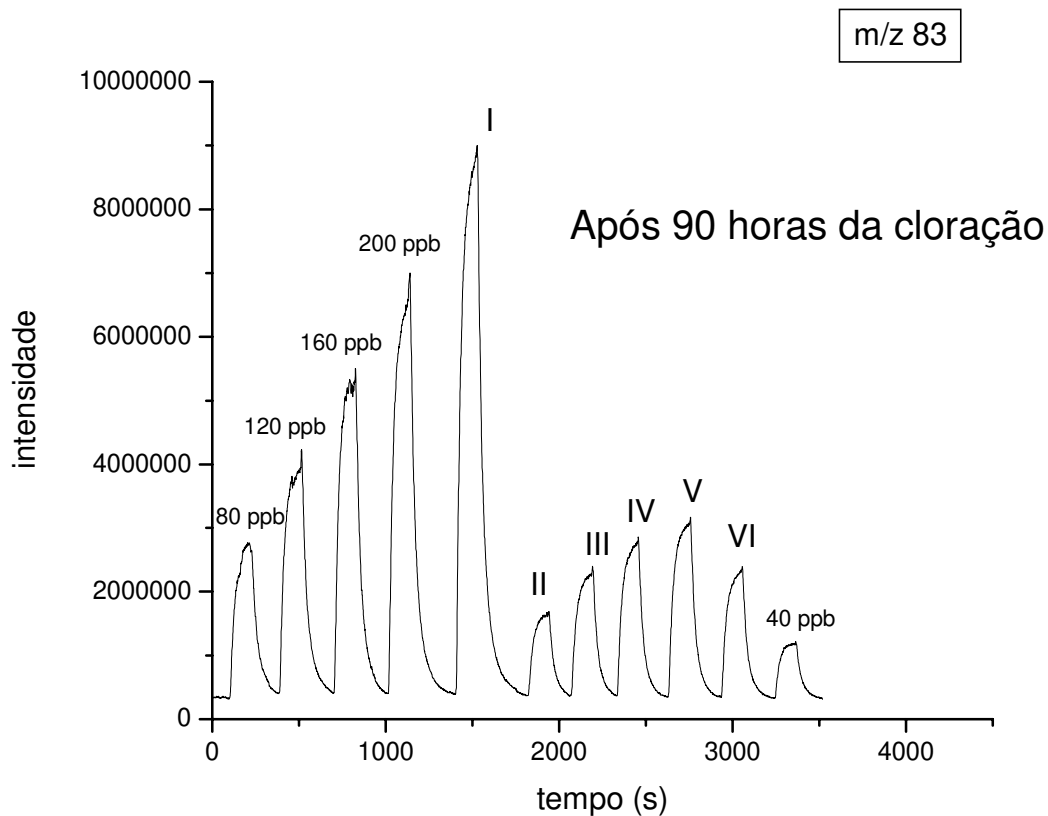


Figura 5.7.5.6 - Sequência de injeções de padrões e amostras cloradas e incubadas a 25 °C e suas intensidades no modo SIM, para o íon m/z 83 após 90 h da cloração.

Tabela 5.7.5.4 - Valores de concentração de cloro livre residual após 90 horas.

Dosagem de cloro (mg/L)	ácido húmico Cloro residual livre (mg/L)	<i>Selenastrum</i> Cloro residual livre (mg/L)	<i>Scenedesmus</i> Cloro residual livre (mg/L)	<i>Monoraphidium Ceba 354</i> Cloro residual livre (mg/L)	<i>Monoraphidium Ceba 960</i> Cloro residual livre (mg/L)	<i>Staurostrum</i> Cloro residual livre (mg/L)
25	3,2	3,5	2,0	2,8	1,8	0,4

WACHTER e ANDELMAN (1984) estudaram o efeito do tempo de contato do cloro com as suspensões algais. Os autores realizaram a determinação de triclorometano após 1, 24 e 168 horas da incubação com uma dosagem de 20 mg/L de cloro, e observaram o acréscimo na formação de trialometanos, conforme dados apresentados na Tabela 5.7.5.4. O mesmo ocorre com o estudo aqui apresentado.

Tabela 5.7.5.5 - Formação de triclorometano em função do tempo de contato com o cloro conforme WACHTER e ANDELMAN (1984)

Espécie	Tempo de contato (h)	Triclorometano (µg/l)
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	1	3
	24	11
	168	36
<i>Chlorella vulgaris</i>	1	22
	24	59
	168	129

5.8. ESTUDOS SOBRE O LIMITE DE DETECÇÃO, RECUPERAÇÃO DO ANALITO, FREQUÊNCIA E REPETIBILIDADE DO MÉTODO MIMS PARA A DETERMINAÇÃO DOS TTHM

Foi realizado o teste de limite de detecção do método analítico MIMS. Nas Figuras 5.8.1., 5.8.2. e 5.8.3 são apresentados os perfis com a injeção de padrões de 0,5 µg/L (0,5 ppb m/v).

O valor mínimo obtido para o método, utilizando condições normais do equipamento MIMS foi de 0,5 µg/L. Isto não significa que valores menores de TTHM não podem ser detectados pelo método proposto, pois a metodologia de análise certamente pode ser otimizada e esse valor poderá ser menor. No entanto, vale a pena ressaltar que para os ensaios descritos no presente trabalho o valor de 0,5 µg/L é perfeitamente adequado.

Na Figura 5.8.3 são apresentados os perfis para o íon m/z 173. Observa-se uma reduzida sensibilidade se comparado com os perfis dos íons m/z 83 e 129. Com o aumento da massa molar observa-se que ocorre a diminuição na sensibilidade, isto é, o composto apresenta uma maior dificuldade em permear pela membrana.

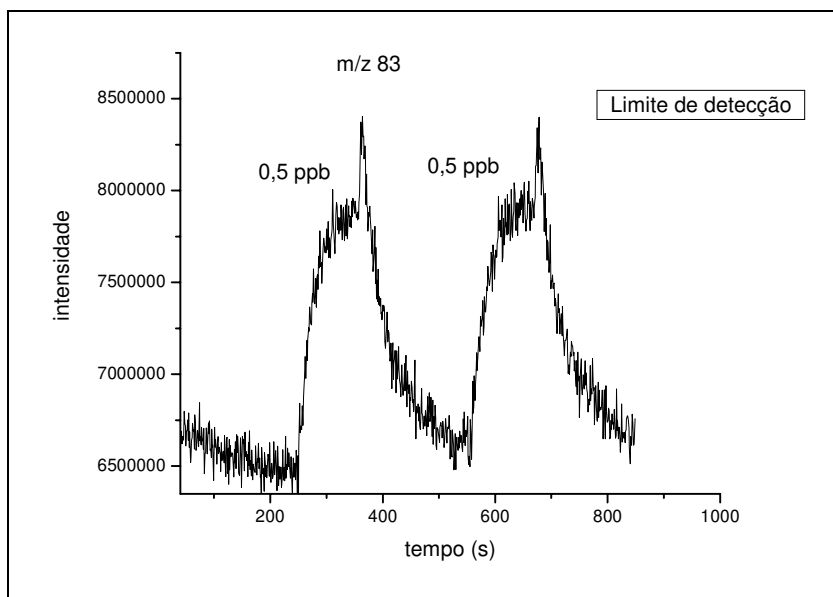


Figura 5.8.1 - Perfil representando o íon m/z 83 para um valor de 0,5 $\mu\text{g/L}$

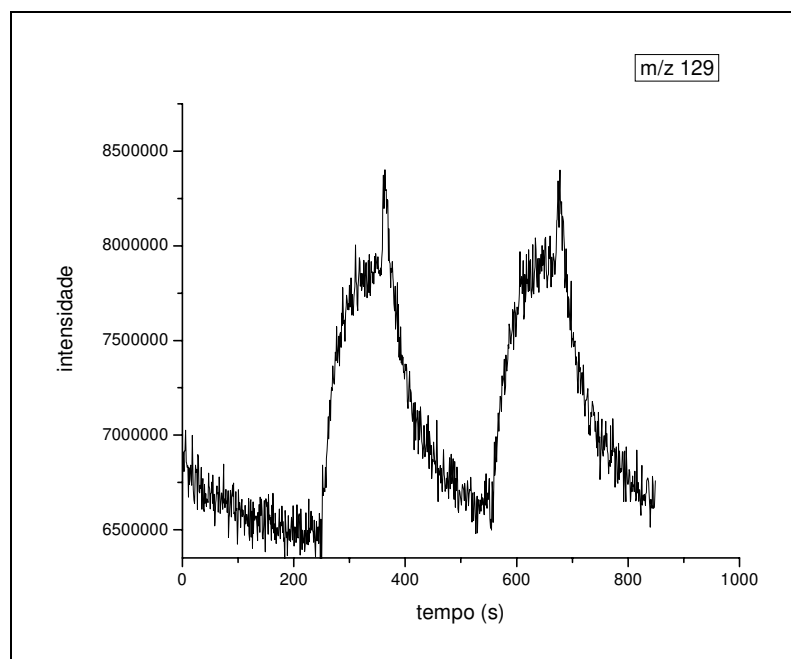


Figura 5.8.2 - Perfil representando o íon m/z 129 para um valor de 0,5 $\mu\text{g/L}$

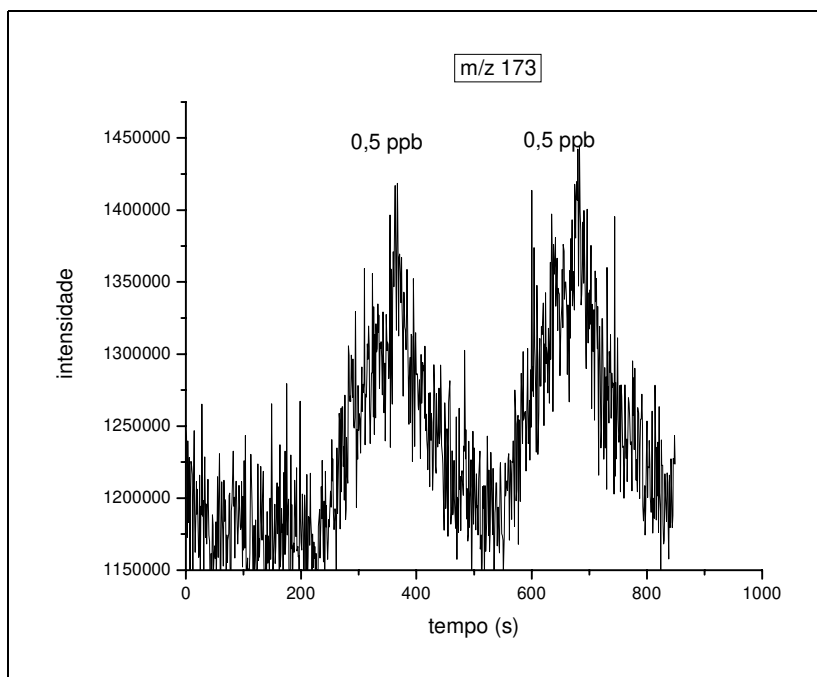


Figura 5.8.3 - Perfil representando o íon m/z 173 para um valor de 0,5 $\mu\text{g/L}$

Com relação à frequência analítica foram encontrados nos perfis apresentados nas Figuras 5.7.5.1; 5.7.5.2, 5.7.5.6 e 5.8.4, uma frequência analítica de 11 amostras por hora.

Foi realizado o teste de repetibilidade utilizando-se padrões de 20, 40, 60 e 80, 120 e 160 ppb ($\mu\text{g/l}$). Na Figura 5.8.4 é apresentado o perfil analítico para o íon m/z 83, com valores de intensidade em duplicatas (injeção de duas vezes o mesmo padrão). O perfil apresentado ilustra a aplicabilidade do método analítico, visto que não existe variação significativa nas intensidades da primeira para a segunda injeção da amostra.

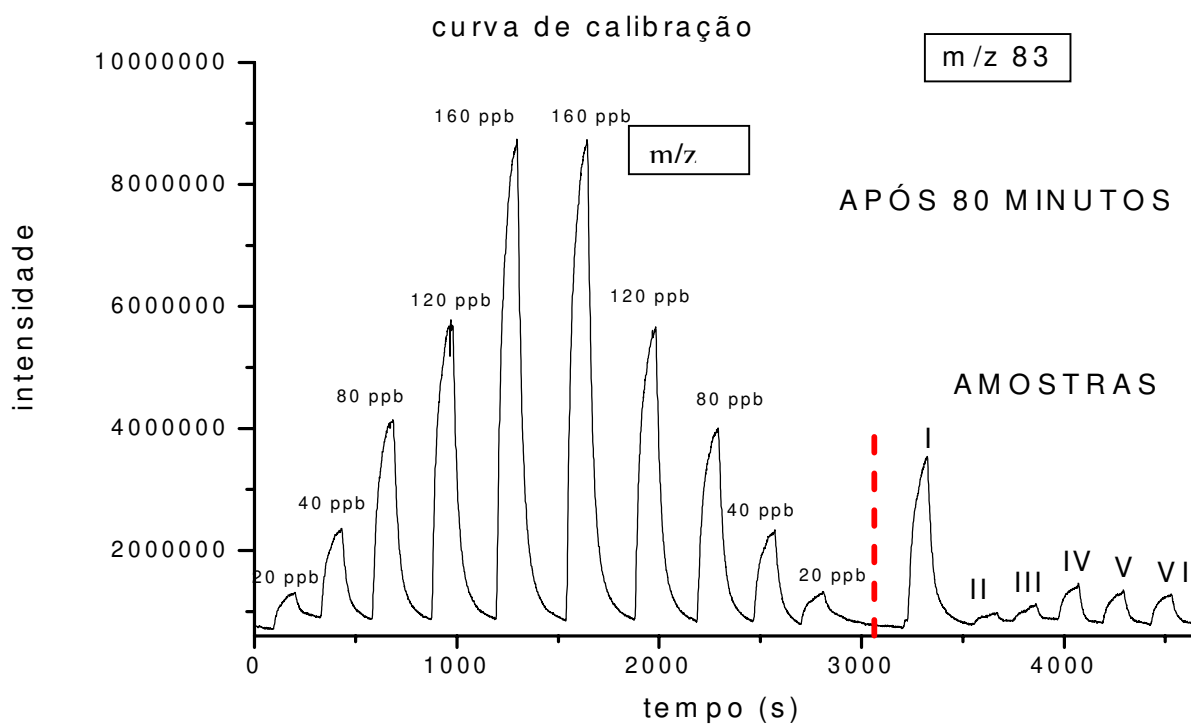


Figura 5.8.4 - Perfil analítico apresentando amostras em duplicata dos padrões 20, 40, 60 80, 120 e 160 $\mu\text{g/L}$ (ppb em m/v)

Com relação à recuperação do analito, foram realizados ensaios adicionando padrão de 60 $\mu\text{g/L}$ de TTHM, sobre amostras de ácido húmico, algas e amostras coletadas em lago e comparou-se com adição sobre água Milli Q[®]. Em todas as amostras observou-se uma recuperação de aproximadamente 99,5% do analito quando comparado com o padrão dissolvido em água Milli Q[®], o que permite afirmar que não houve interferência do substrato analisado sobre o método utilizado na quantificação dos TTHM.

6 CONCLUSÕES

Estudando os vários aspectos que influenciaram na formação dos trialometanos concluiu-se que a presença da amônia na água a ser clorada reduz a formação destes compostos. As duas redes de distribuição de água analisadas não apresentaram valores de trialometanos totais acima do permitido pela Portaria 1469, do Ministério da Saúde, de 29 de dezembro de 2000, publicada em 02 de janeiro de 2001. Ressalta-se, porém, que na rede de abastecimento de Paulínia (que utiliza cloração) a média dos valores encontrados (39 µg/L) foi 2,6 vezes maior que o da média dos valores encontrados em Campinas (15 µg/L) que utiliza cloroamoniação, item 5.1.

Conforme item 5.5, ficou evidente a influência da presença da amônia na redução do potencial de formação de trialometanos, visto que, quando a amônia não estava presente nas amostras, observou-se a formação de trialometanos totais, com acentuada presença do triclorometano mais monobroclorometano (m/z 83) quando foi aumentando a concentração de amônia no meio, observou-se a redução da formação dos trialometanos totais.

À medida que foi adicionado o íon brometo nas amostras, modificaram-se as proporções entre os compostos, alterando-se primeiramente para um aumento e posterior redução na formação do íon m/z 129 (dibromoclorometano) e a redução drástica na formação do íon m/z 83, concomitantemente ocorreu o aumento na formação do íon m/z 173, o qual representa o tribromometano.

Estudando a variação do THMFP em função da relação cloro/TOC para solução padrão de ácido húmico comercial, concluiu-se que o parâmetro que limita a formação de THM é a dosagem de cloro na amostra, isto é, aumentando-se a relação cloro/TOC houve aumento da formação de trialometanos. O mesmo efeito foi observado para amostras de algas.

Ainda com relação às algas, ficou evidenciado que existe um maior potencial de formação de TTHM nas amostras sem filtrar, isto indica que a alga bruta, isto é, a alga que será floculada e será removida no processo de tratamento de água exerce um papel essencial na formação dos

TTHM e que o material extracelular, compostos solúveis que passariam por todo o processo de tratamento de água, também apresenta um potencial de formação, ainda que menor do que o apresentado pelas algas. A conclusão obtida no estudo com as algas sugere que é importante controlar a formação destes organismos nos mananciais utilizados para abastecimento público, visto que, como foi observado, estes contribuem para a formação de compostos halogenados, mesmo após passarem pelo sistema de filtração. O estudo sugere que é ideal que se remova estes microrganismos antes de executar o processo de cloração, pois assim evita a oxidação das células algais e reduz, portanto, o potencial de formação dos trihalometanos.

Ainda que as algas tivessem formado trihalometanos, quando fez-se a comparação dos valores gerados por estas com a amostra de ácido húmico, verificou-se que a amostra de ácido húmico apresentou um maior potencial de formação destes compostos.

O pH e a temperatura exerceram uma influência marcante na formação dos TTHM, e concluiu-se que elevando o pH, verificou-se o aumento na formação destes compostos. Na temperatura de incubação das amostras cloradas a 25° C, ocorreu maior potencial de formação do que a 20° C.

O tempo de contato entre as amostras tanto de alga, quanto de ácido húmico, influenciou na formação dos TTHM. Ao se aumentar o tempo de contato, ocorreu maior formação destes compostos.

Ficou evidenciado que existe um potencial de formação de TTHM nas amostras contendo algas (*Microcystis panniformis*, *Monoraphidium* sp., *Staurostrum* sp., *Selenastrum* sp., *Scenedesmus* sp.), bem como no material extracelular (suspensões de algas filtradas).

Na técnica utilizada para quantificação foram obtidos os seguintes parâmetros de otimização: limite de detecção (0,5 µg/L) com uma frequência analítica de 11 amostras por hora, sem necessidade de pré-concentração do analito.

A técnica MIMS é uma ferramenta que dentro de poucos anos estará sendo utilizada comumente para a análise de compostos orgânicos voláteis em amostras aquosas, devido à facilidade de manuseio. Esta técnica tende a se tornar menos onerosa e os equipamentos se tornarem em menor porte quando comparados aos atuais. Na região de Campinas, Estado de São Paulo, esta técnica já foi implantada em laboratórios comerciais.

7 RECOMENDAÇÕES

O método analítico se mostrou perfeitamente adequada para a análise dos compostos, ainda que exista uma limitação para se identificar separadamente os compostos triclorometano e bromodiclorometano, já que o que consta na legislação é a somatória das concentrações dos quatro principais compostos formados e não a concentração do composto individualmente.

Para se propor uma modelagem matemática que possa representar a formação dos TTHM é preciso que se correlacionem todas as variáveis aqui estudadas, isto é, pH, temperatura, tempo de contato, TOC, DUV a 254 nm, concentração de íon brometo, concentração de amônia, cloro dosado, cloro residual e concentração algal. Nos diversos modelos referendados no texto, um ou outro destes parâmetros não era contemplado.

Ainda que o material proveniente da lise das células algais que passa pelo filtro apresente um menor THMFP, é preciso evitar que se formem florescimentos de algas, pois estas substâncias solúveis passam por todo processo de tratamento convencional de águas e quando se faz a pré-cloração existe a possibilidade de formar os subprodutos da desinfecção quando o sistema de abastecimento capta água de mananciais de superfície como lagos e reservatórios.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADIN, A., et al (1991) Trihalomethane formation in chlorinated drinking water: a kinetic model. **Water Research**. v. 25, p 797-805.
2. AIZAWA, T., MAGARA, Y., MUSASHI, M. (1989) Effect of bromide ions on trihalomethane formation in water **Journal Water SRT-Aqua**. v. 38, p.165-175.
3. AMY, G. L., CHADIK, P. A., CHOWDURY, Z. K. (1987) Developing models for predicting trihalomethane formation potencial and kinetics. **Journal of American Water Works Association**, v. 79, n.2, p. 89-96.
4. APHA (1995) **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 19.ed. Washington: American Public Health Association.
5. AWWA (1996) **Identification and control of odorous algal metabolites**. AWWA Research Foundation. American Water Works Association.
6. BALMER, C. HULTMAN, D. (1988) Control of pHosphorus discharges: present situation and trends. **Hidrobiologia**, v. 170, p. 305-309.
7. BAUER, S. e SLYOM D. (1994) Determination of organic compounds at the parts per trillion level in complex aqueous matrices using MIMS. **Analytical chemistry**, v. 66, p. 4422-4431.
8. BELLAR, T. A et al. (1974) The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters. **Journal of the american water works association**. v. 66, n.12, p. 703.
9. BERNHARDT, H., CLASEN, J. (1991) Flocculation of microorganisms. **Journal Water SRT-Aqua**. v. 40, p.76-87.
10. BLACK, B. D., et al.(1996) Reducing cancer risks by improving organic carbon removal , **Journal of American Water Works Association**, v. 88, n. 6, p.40
11. BOCHINI, POZZI et al (1999) Membrane inlet mass spectrometry of volatile organohalogen compounds in drinking water. **Rapid communications in mass spectrometry**. v.13, p. 2049-2053.
12. BOYCE, S.D. e HORNIG, J.F. (1983) Reaction pathways of trihalomethane formation from the halogenation of dihydroxyaromatic model compounds for humic acid. **Environmental Science and Technology**. v. 17, n.4, p. 202-211.
13. BRASIL. (2000) Portaria 1469. Aprova o controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Ministério da Saúde. 29/12/2000.

14. CALDERON, R. L. (2000) The epidemiology of chemical contaminants of drinking water. **Food and chemical toxicology**, v.38, p.13 - 20.
15. ÇAPAR, G. e YETIS, U. (2002) Removal of THM precursor by GAC: Ancara case study. **Water Research**, v.36, p.1379-1384.
16. CHANG, C.C. e HER, G.R. (2000) On-line monitoring trihalomethanes in chlorinated water by membrane introduction-fast gas chromatography mass-spectrometry. **Journal of chromatography A**, v. 893, p. 169-175.
17. CHANG, E.E. et al. (2001) Effect of bromide on the formation of THMs and HAAS. **Chemosphere**, v. 43, p.1029-1034.
18. CRUZ, A. S. (1996). O veneno das Águas. **REVISTA VEJA**, ano 29, v.23, p.38-41, 05 de junho.
19. DANIEL, L. A (2001) **Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável**. Ed.RiMa, ABES, Rio de Janeiro, Projeto PROSAB, 155p.
20. DI BERNARDO, L. (1993) **Métodos e técnicas de tratamento de água**. V. II, Ed. ABES, Rio de Janeiro. 503p.
21. DI BERNARDO, L., et al. (1995) Florescimento algal e remoção de algas em estações de tratamento de água. **Revista Bio**, ano iv, n. 1, p. 4 -10.
22. EDZWALD, J. K. e TOBIASON, J. E. (1999) Enhanced coagulation: US requirements and broader view. **Water Science and Technology**, v.40, n.9, p.63-70.
23. ESTEVES, F., BARBOSA, F. A. R. (1986) Eutrofização artificial: a doença dos lagos. **Ciência Hoje**, v.27, n.5, p.56-61.
24. FAYAD N. N. (1993) Seasonal variations of THMs in Saudi Arabian drinking water. **Journal of American Water Works Association**, v. 85, n.2, p.46-50.
25. FAWELL, J. (2000) Risk assessment case study - chloroform and related substances. **Food and chemical toxicology** v.38, p.91-95.
26. FETTIG (1999) Removal of humic substances by adsorption/ ion exchange. **Water Science and Technology**, v.40, n.9, p.173-182.
27. FREEDMAN, M. et al. (1997) Bladder cancer and drinking water: a population based case-study in Washington County, Maryland. **Cancer causes and control**, v.8, p.738-744.
28. FRANÇA, L. (1997) Mau cheiro na Billings vira jogo de empurra. **O Estado de São Paulo**, São Paulo, 14 Nov.
29. GAFFNEY, J. S. (1996) **Humic and fulvic acids: isolation, structure and environmental role**, USA, Ed. ACS.
30. GALLAGHER, M. D. et al. (1998) Exposure to trihalomethanes and adverse pregnancy outcomes. **Epidemiology**. v.9, n.5, p.484-489.

31. GALLARD, H e von GUNTEN, U. (2002) Chlorination of natural organic matter: kinetics of chlorination and THM formation. **Water Research**, v.36, p.65-74.
32. GARCIA-VILLANOVA, R. J., et al. (1997) Formation, evolution and modelling of trihalomethanes in the drinking water of a town: I. at the municipal treatment utilities. **Water Research**, v.31, n.6, p.1299-1308.
33. GLAZE, W. H. ANDELMAN, J.B. et al (1993) Determining health risks associated with disinfectants and dissifection by-products: research needs. **Journal of American Water Works Association**, v. 85, n. 3.
34. GOLFINPOULOS S. K, et al., (2001) Comparison of different methods for determination of volatile organic compounds in water samples. **Chemosphere**, v. 45, p.275-284.
35. GOLTERMAN, H.L.; CLYMO, R.S.; OHSNTAD, M.A.M. (1978) **Methods for chemical analysis of fresh waters**. Boston: Blackwell, 214 p. (IBP handbook, 8).
36. GORHAM, P.R, et al (1964) Isolation and culture of toxic strains of *Anabaena flos-aquae* (Lyngb.) Breb. Verh.-Int. Verein. Theor.Angew. Limno.15: 769-804.
37. GRAHAM N. J. D. (1999) Removal of humic substances by oxidation/ biofiltration processes – a review. **Water Science and Technology** v. 40, n. 9, p. 141-148.
38. GRAHAM, N. J. D., WARDLAW, V. E., (1998) The significance of algae as trihalomethane precursors. **Water Science and Technology** v. 37, n. 2, p. 83-89.
39. GRAVES, C. G., MATANOSKI, G. M., TARDIFF, R. G. (2001) Weight of evidence for an association between adverse reproductive and developmental effects and exposure to disinfection by products: a review. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 34, p.103-124.
40. GUILARD, R.R.L.; LORENZEN, C.J. (1972) Yellow-green algae with chlorophyllid-c. **Journal of Phycology**, v.8 n.1, p. 10-14.
41. HARRINGTON G. W.; CHOWDHURY, Z. K; OWEN, D. M.(1992) Developing a computer model to simulate DBP formation during water treatment. **Journal of American Water Works Association**, v. 84, n.11, p. 78-87.
42. HASS, J. R. e BOBENRIETH, M. J. (1980) Reactions of chlorine with selected aromatic models of aquatic humic material. **Environmental Science and Technology**. v. 14, n. 2, p. 187 – 189.
43. HILDESHEIM, M. E. et al. (1998) Drinking water source and chlorination by-products II. Risk of colon and rectal cancers. **Epidemiology**. v.9, n.1, 29-35.
44. HOSOMI, M., OKADA, M., SUDO, R. (1991) Assessment of eutrophication control programs using an ecological model for a dimictic lake. **Water Science and Technology**, v. 24, n. 6, p. 339-348.
45. ICHIHASHI, K, et al. (1999) Brominated trihalomethane formation in halogenation of humic acid in the coexistence of hypochlorite and hypobromite ions. **Water Research**, v.33, n. 2, p.477-483.
46. ISAAC, R. L. (1993) **Controle de trialometanos em sistemas de abastecimento: remoção por adsorção em colunas de carvão ativado granular em estação de tratamento de água**. Dissertação de mestrado apresentada à Escola Politécnica da USP. São Paulo S.P.

47. JACANGELO, J. G. et al. (1989) Impact of ozonation on the formation and control of disinfection byproducts in drinking water. **Journal of american water works association**, v. 81, n.8, p. 74.
48. JARDIM, F. A, et al. (2001) Detecção de toxicidade em cianobactérias como ferramenta para o monitoramento e tomada de decisões no tratamento de água de Montes Claros - MG. 21 CD-ROM - **Congresso de engenharia Sanitária e Ambiental**, Paraíba 16-21 de outubro de 2001.
49. KARIMI e SINGER (1991) Trihalomethane formation in open reservoirs. **Journal of american water works association**, v. 83, n.8, p. 84.
50. KENEFICK, S. L., HRUDEY, S. E., PETERSON, H. G., PREPAS, E. E. (1993) Toxin release from *Microcystis aeruginosa* after chemical treatment. **Water Science and Technology**, v.27, n.3-4, p.433-440.
51. KRASNER, S.W., et al. (1989) The occurrence of disinfection byproducts in US drinking water **Journal of american water works association**, v. 81, n.8, p.41-53.
52. KETOLA, R. A., et al (1997) Comparison of different methods for the determination of volatile organic compounds in water samples. **Talanta**, v. 44, p. 373 – 382.
53. KOTIAHO, T. (1991) Membrane introduction mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, v.63, p. 875-883.
54. LARSON, R. A e ROCKWELL, A L. (1979) Chloroform and chlorophenol production by decarboxylation of natural acids during aqueous chlorination. **Environmental Science and Technology**. v. 13, n.3, p. 325 - 328.
55. MARTINS, J. P. S. (1997) SANASA reforça tratamento de água contra algas do Atibaia. **Jornal Correio Popular**, Campinas, 4 set.
56. MARTINS, J. P. S. (1998) Algas no Rio Capivari põem SANASA em alerta. **Correio Popular**, Campinas, 28 jan.
57. MENDES, M. A, SPARRAPAN, R., EBERLIN, M. N. (2000) Headspace membrane introduction mass spectrometry for trace level analysis of VOCs in soil and other solid matrixes. **Analytical Chemistry**, v. 72, n.9, 2166-2170.
58. MENDES, M. A, SPARRAPAN, R., KOTIAHO, T. e EBERLIN, M. N. (1996) A cryotrap membrane introduction mass spectrometry for analysis of volatile organic compounds in water at the low Parts-per-trillion level. **Analytical Chemistry**, v. 68, n.19, 3502-3506.
59. MENDES, M. A, e EBERLIN, M. N. (2000) Trace level analysis of VOCs and semi-VOCs in aqueous solution using direct insertion membrane probe and trap and release membrane introduction mass spectrometry. **Analyst**, v. 125, p. 21-24.
60. METCAF & EDDY (1991) **Wastewater Engineering**. 3rd ed. Mc Graw Hill.
61. MILLER, D. (1993) Disinfection products in water treatment. **Environmental Science and Technology**. v. 27, n.12, p.2292-2297.
62. MONTIEL, A, e WELTÉ, B. (1998) Preozonation coupled with flotation filtration: successful removal of algae. **Water Science and Technology**, v.37, n.2, p.65-73.

63. NAGHAVI, B. e MALONE, R. F. (1986) Algae removal by fine sand/silt filtration. **Water Research**, v.20, p.337-383.
64. NEGREIROS, S. (1998) CAESB-A um passo a universalização dos serviços. **Saneamento Ambiental**, n.52, Julho-Agosto, p.24.
65. NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library with Search Program: (Data Version: NIST '02, Software Version 2.0)
66. NOKES, C.J. et al (1999) Modelling the formation of brominated trihalomethanes in chlorinated drinking waters. **Water Research**, v.33, n17, p.3557-3568.
67. NORTON, C.D. e Le CHEVALIER, M.W. (1997) Chloramination: its effect on distribution system water quality. **Journal of American Water Works Association**, v. 89, n.7, p. 66-70.
68. OLIVER, B. G., SHINDLER, B.D. (1980) Trihalomethanes from the chlorination of aquatic algae. **Environmental Science and Technology**. v.14, p.1502-1505,
69. O'MELIA C. R. et al. (1999) Removal of humic substances by coagulation. **Water Science and Technology**. v. 40 n. 9, p. 47-54.
70. PETRUSEVSK et al. (1992) Influence of algal species and cultivation conditions on algal removal in direct filtration. **Water Science and Technology**. v. 27, n. 11, p. 211-220.
71. PINEL-ALLOU, B. (1993) Zooplankton community structure in hardwater hypertrophic lakes of Alberta. **Water Science and Technology**, v.27, n.7-8, p.353-361,
72. PLUMMER, J. D., EDZWALD, J. K. (1998) Effect of ozone on disinfection by-product formation of algae. **Water Science and Technology**, v. 37, n. 2, p. 49-55.
73. PONTIUS, F. W. (1998). New horizons in federal regulation **Journal of american water works association**, v. 90, p-38-50, march.
74. RECKHOW, D. A., SINGER, P.C., MALCOLM, R. L. (1990) Chlorination of humic materials: byproduct formation and chemical interpretations. **Environmental Science and Technology**. v.24 (11), p.1655-1664.
75. RIBEIRO, J. T. (1998) **Estudo de remoção de precursores de THM para águas de abastecimento**. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Civil – Unicamp.
76. ROOK, J. J. (1974) Formation of haloforms during chlorination of natural waters. **Water treatment and examination**, v.23, p.234.
77. ROOK, J. J. (1977) Chlorination reactions of fulvic acids in natural waters. **Environmental Science and Technology**. v.11, n.5, p.478-482.
78. ROSITANO, et al (2001) Ozonation of MON and algal toxins in four treated waters. **Water Research** v.35, n.1, p.23-32.

79. SANEAMENTO BÁSICO (2001) Disponível em WWW.saneamentobasico.com.br. Acesso em 20/11/2001.
80. SENOGLES, P., SHAW, G. et al. (2000) Degradation of the cyanobacterial toxin cylindrospermopsin, from Cylindrospermopsis, by chlorination. **TOXICON**, v. 38, p. 1203-1213.
81. SENOGLES, et al. (2001) Photocatalytic degradation of the cyanotoxin cylindrospermopsin using titanium dioxide and UV radiation. **Water Research** v.35, n.5, p.1245-1255.
82. SHIN, H. MONSALLIER, J. M., CHOPPIN, G. R. (1999) Spectroscopic and chemical characterizations of molecular size fractionated humic acid. **Talanta**, v. 50, p. 641-647.
83. SINGER, P. C. e SHANG, S. D. (1989) Correlations between trihalometanes and total organic halides formed during water treatment. **Journal of the american water works association**. v. 81 (8) 61-65.
84. SINGER, P. C. (1999) Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection byproducts. **Water Science and Technology**, v.40, n.9, p.25-30.
85. SKOOG, D. A. HOLLER, F. J. NIEMAN, T. A. (2002) Princípios de análise instrumental, 5th. ed. Tradução Ignez Caracelli, Porto Alegre, Bookman.
86. STEVENS, A. A., ET AL (1989) Formation and control of non-trihalomethane disinfection by-product. **Journal of the american water works association**. v. 81 (8) 54-60.
87. STEVENSON, F. J. (1994) **Humus chemistry, genesis, composition, reactions**, Wiley, 2nd ed. New York.
88. SUMMERS, R.S., et al. (1993) Effect of Separation Processes on the formation of brominated THMs. **Journal of the american water works association**. v. 85, n.1, p.88-95.
89. SUMMERS, R.S., et al. (1996) Assessing DBP yield: uniform formation conditions. **Journal of the american water works association**. v. 88, n.6, p. 80-92.
90. SUNG, W. ET AL. (2000) Modeling DBP formation. **Journal of the american water works association**. v. 9, n.5, p.53-63.
91. SYMONS, J. M. et al. (1975) National Organics Reconnaissance survey for halogenated organics. **Journal of the american water works association**. v. 67, n.11, p. 634.
92. SYMONS, J. M. et al. (1993) Measurement of THM and precursor concentrations revisited: effect of bromide ion. **Journal of the american water works association (85)** v.1, p.51-62.
93. THORSEN, T. (1999) Membrane filtration of humic substances – state of art. **Water Science and Technology**, v.40, n.9, p.105-112.
94. TOMINAGA E MIDIO (1999) Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada. **Revista de Saúde Pública**, v. 34, n. 4, agosto.
95. TUNDISI, J.G. (1986) Represas e barragens. **Ciência Hoje**, v.27, n.5, p.49-54.
96. USEPA (1978) National organics monitoring survey. USEPA, Cincinnati, USA.
97. USEPA (1998) Federal register, v. 63, n. 241, 16/12/1998, Rules and Regulations.

98. USEPA (1999) Alternative disinfectants and oxidants guidance. 815R99014.
99. VRIJENHOEEK et al. (1998) Removing particles and THM precursors by enhanced coagulation. *Journal of American Water Works Association*, v. 90, .4, p-139-150.
100. Van der HOEK (1995) *Algae. An introduction to phycology*. Cambridge University Press.
101. VIEIRA, A.A.H. (1983) Phytoplankton cultures with Dokin's solution. *Rev. Microbiologia*. 14, n.3, p. 202-203.
102. WACHTER, J. K. e ANDELMAN, J. B. (1984) Organohalide formation on chlorination of algal extracellular products. ***Environmental Science and Technology***. v.18,n.11, p.811- 817.
103. WALLER, K, et al., (1998) Trihalomethanes in drinking water and spontaneous abortion. ***Epidemiology***, v.9, n.2, p.134 -140.
104. WARDLAW, V., E PERRY, R., GRAHAM, N. J. D. (1991) The role of algae as trihalomethane precursors- a review. ***Journal Water SRT-Aqua***. v. 46, n.1, p 335-345.
105. WEHRLI, B., et al. (1997) Decreasing eutrophication in swiss lakes. ***EAWAG NEWS***. v. 42 E, p.12-14.
106. WELCH, E. B., et al. (1992) Lake trophic state change and constant algal composition following dilution and diversion. ***Ecology Engineering***, v 1, n 3, p 173-197.
107. WHITE, G. C. (1999) *Handbook of chlorination and alternative disinfectants*. Van Nostrand Company, New York, NY, 4th ed.
108. WIGLE, D. T. (1998) Safety drinking water. Chronic diseases in Canada – CDIC. v. 19, n. 3.
109. WHO (1996) Guidelines for drinking water quality and health risk assessment of disinfectants and disinfection by-products.
110. WQDDC (Water Quality Division Disinfection Committee) (1992) Survey of water utility disinfection practices. ***Journal of American Water Works Association***, v. 84, n.9, p.121-128

ANEXOS

Anexo 1 Data e local das coletas de águas da rede de abastecimento realizadas em Campinas e Paulínia no período de setembro de 2000 a junho de 2001.

Tabela A - Data e local das coletas de águas da rede de abastecimento realizadas em Campinas S. P. no período de setembro de 2000 a junho de 2001.

DATA	Nº	LOCAL DA COLETA EM CAMPINAS	TTHM (µg/L)
22/09/00	1	RUA GUSTAVO MARCONDES 45	20
22/09/00	2	AV. NOSSA SENHORA DE FÁTIMA 890	22
22/09/00	3	AV. ARMANDO DE SALES OLIVEIRA 185	22
22/09/00	4	RUA CAROLINA FLORENCE 386	24
22/09/00	5	SANTA GENEBRA	26
22/09/00	6	AV. ROMEU TÓRTIMA 378	26
29/09/00	7	RUA GUSTAVO MARCONDES 45	14
29/09/00	8	RUA PAULA BUENO	12
29/09/00	9	RUA CAROLINA FLORENCE 386	12
29/09/00	10	AV. BRASIL 2000	10
29/09/00	11	SANTA GENEBRA	14
29/09/00	12	AV. ROMEU TÓRTIMA 378	16
19/10/00	13	RUA GUSTAVO MARCONDES 45	6
19/10/00	14	RUA CAROLINA FLORENCE 386	8
19/10/00	15	AV. ROMEU TÓRTIMA 378	6
25/10/00	16	RUA GUSTAVO MARCONDES 45	8
25/10/00	17	AV. NOSSA SENHORA DE FÁTIMA 1130	10
25/10/00	18	RUA MARIA UMBELINA DO COUTO 371	12
25/10/00	19	RUA CAROLINA FLORENCE 1814	8
25/11/00	20	RUA GUSTAVO MARCONDES 45	23
25/11/00	21	AV. NOSSA SENHORA DE FÁTIMA 1130	15
25/11/00	22	RUA CASTRO ALVES 682	23
25/11/00	23	RUA CAROLINA FLORENCE 1776	20
25/11/00	24	AV. ROMEU TÓRTIMA 378	24
01/12/00	25	RUA GUSTAVO MARCONDES 45	22
01/12/00	26	AV. NOSSA SENHORA DE FÁTIMA 1755	22
01/12/00	27	RUA MARIA UMBELINA DO COUTO 371	21
01/12/00	28	AV. BRASIL 2000	15
01/12/00	29	AV. ROMEU TÓRTIMA 378	29
01/12/00	30	RUA ROBERTO DE FARIA	21
01/12/00	31	RUA CAROLINA FLORENCE 386	17

01/12/00	32	AV. BARÃO DE ITAPURA 2280	21
01/12/00	33	RUA DOM PEDRO I 470	14
01/12/00	34	RUA ADALBERTO MAIA 281	20
14/12/00	35	RUA GUSTAVO MARCONDES 45	11
14/12/00	36	AV. NOSSA SENHORA DE FÁTIMA 1139	5
14/12/00	37	AV. BARÃO DE ITAPURA 2280	9
14/12/00	38	RUA CAROLINA FLORENCE 386	11
14/12/00	39	AV. ROMEU TÓRTIMA 378	12
19/01/01	40	RUA GUSTAVO MARCONDES 45	12
19/01/01	41	AUTO POSTO NORTE SUL	10
19/01/01	42	RUA DOM PEDRO I 470	8
19/01/01	43	RUA ADALBERTO MAIA 281	6
19/01/01	44	AV. NOSSA SENHORA DE FÁTIMA 890	6
19/01/01	45	RUA CASTRO ALVES 682	7
19/01/01	46	AV. IMPERATRIZ LEOPOLDINA 46	10
19/01/01	47	AV. BRASIL 2000	8
19/01/01	48	AV. ALBINO DE OLIVEIRA 360	9
19/01/01	49	AV. ROMEU TÓRTIMA 378	7
26/01/01	50	RUA GUSTAVO MARCONDES 45	12
26/01/01	51	AV. NOSSA SENHORA DE FÁTIMA 1197	11
26/01/01	52	AV. ARMANDO DE SALES OLIVEIRA 185	10
26/01/01	53	RUA ADALBERTO MAIA 281	11
26/01/01	54	RUA MARIA UMBELINA DO COUTO 371	10
26/01/01	55	RUA CAROLINA FLORENCE 386	11
02/02/01	56	RUA GUSTAVO MARCONDES 45	15
02/02/01	57	AV. NOSSA SENHORA DE FÁTIMA 1197	16
02/02/01	58	RUA ADALBERTO MAIA 281	12
02/02/01	59	RUA MARIA UMBELINA DO COUTO 371	12
16/02/01	60	RUA GUSTAVO MARCONDES 45	29
16/02/01	61	AV. NOSSA SENHORA DE FÁTIMA 1197	29
16/02/01	62	AV. BARÃO DE ITAPURA 2280	31
16/02/01	63	RUA CAROLINA FLORENCE 1200	26
08/03/01	64	RUA GUSTAVO MARCONDES 45	11
08/03/01	65	AV. NOSSA SENHORA DE FÁTIMA 1197	8
08/03/01	66	AV. ARMANDO DE SALES OLIVEIRA 185	8
08/03/01	67	AV. BARÃO DE ITAPURA 2280	12
08/03/01	68	AV. IMPERATRIZ LEOPOLDINA 46	11
08/03/01	69	AV. BRASIL 2000	11
23/03/01	70	RUA GUSTAVO MARCONDES 45	15
23/03/01	71	AV. NOSSA SENHORA DE FÁTIMA 1197	11

23/03/01	72	AV. BARÃO DE ITAPURA 2280	12
23/03/01	73	RUA CASTRO ALVES 682	12
23/03/01	74	AV. ARMANDO DE SALES OLIVEIRA 185	10
23/03/01	75	RUA CAROLINA FLORENCE 386	12
23/03/01	76	AV. ROMEU TÓRTIMA 378	14
29/03/01	77	RUA GUSTAVO MARCONDES 45	20
29/03/01	78	AV. NOSSA SENHORA DE FÁTIMA 1197	21
29/03/01	79	AV. ARMANDO DE SALES OLIVEIRA 185	23
29/03/01	80	RUA MARIA UMBELINA DO COUTO 371	21
29/03/01	81	RUA CAROLINA FLORENCE 386	24
05/04/01	82	RUA GUSTAVO MARCONDES 45	22
05/04/01	83	AV. NOSSA SENHORA DE FÁTIMA 1197	21
05/04/01	84	AV. ARMANDO DE SALES OLIVEIRA 185	20
05/04/01	85	RUA CAROLINA FLORENCE 386	20
11/05/01	86	RUA GUSTAVO MARCONDES 45	11
25/05/01	87	RUA GUSTAVO MARCONDES 45	10
25/05/01	88	AV. NOSSA SENHORA DE FÁTIMA 1197	16
25/05/01	89	AV. ARMANDO DE SALES OLIVEIRA 185	22
25/05/01	90	RUA CAROLINA FLORENCE 386	19
05/06/01	91	RUA GUSTAVO MARCONDES 45	16

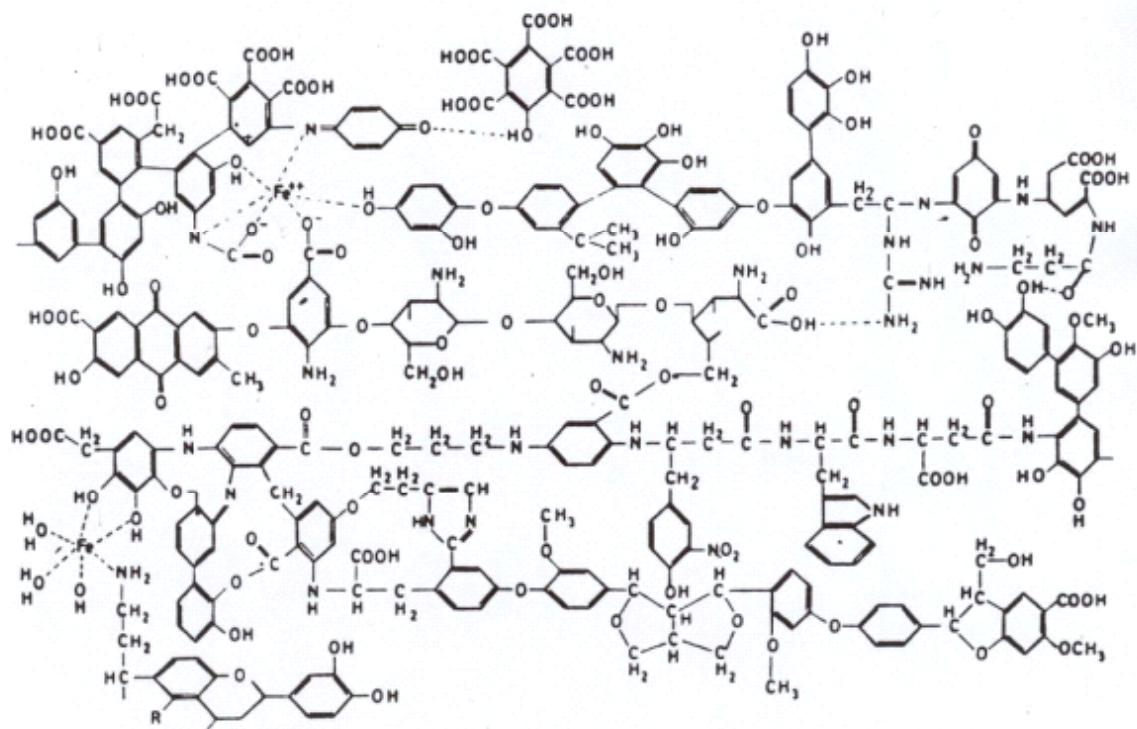
Tabela B - Data e local das coletas de águas da rede de abastecimento realizadas em Paulínia S. P. no período de setembro de 2000 a junho de 2001.

DATA	Nº	LOCAL DA COLETA EM PAULÍNIA	TTHM (µg/L)
06/10/00	1	AV. JOSÉ PAULINO 2777	48
06/10/00	2	PONTO 20	47
06/10/00	3	AV. JOÃO ARANHA 10	51
06/10/00	4	SABESP. – ETA	53
06/10/00	5	AV. PAULISTA 391	56
06/10/00	6	AV. GETÚLIO VARGAS 910	58
06/10/00	7	CONDOMÍNIO OKINAWA	64
18/10/00	8	SABESP. – ETA	19
18/10/00	9	AV JOÃO ARANHA 10	46
18/10/00	10	AV. PAULISTA 391	33
18/10/00	11	AV. JOSÉ PAULINO 1260	32
18/10/00	12	AV. JOSÉ LOUZANO DE ARAÚJO 1005	33
25/10/00	13	RUA ALEXANDRE CAZELATTO 125 – BETEL	40
25/10/00	14	PORTAL DE PAULÍNIA	45
25/10/00	15	AV. JOSÉ PAULINO 3380	40
25/10/00	16	CONDOMÍNIO OKINAWA	45
25/11/00	17	RUA ALEXANDRE CAZELATTO 125 – BETEL	37
25/11/00	18	PORTAL DE PAULÍNIA	38
25/11/00	19	AV. JOSÉ PAULINO 3380	32
25/11/00	20	CONDOMÍNIO OKINAWA	35
25/11/00	21	SABESP. – ETA	30
01/12/00	22	RUA ALEXANDRE CAZELATTO 125 – BETEL	40
01/12/00	23	PORTAL DE PAULÍNIA	35
01/12/00	24	AV. JOSÉ PAULINO 3380	34
01/12/00	25	CONDOMÍNIO OKINAWA	35
01/12/00	26	SABESP. – ETA	30
26/01/01	27	PORTAL DE PAULÍNIA	80
26/01/01	28	AV. JOSÉ PAULINO 2115	52
26/01/01	29	AV. JOSÉ PAULINO 1805	44
26/01/01	30	AV JOÃO ARANHA 10	44
26/01/01	31	AV. PAULISTA 391	44
26/01/01	32	AV. JOSÉ PAULINO 1260	40
26/01/01	33	SABESP. – ETA	32
02/02/01	34	AV. JOSÉ PAULINO 2777	78
02/02/01	35	AV. JOSÉ PAULINO 1889	74

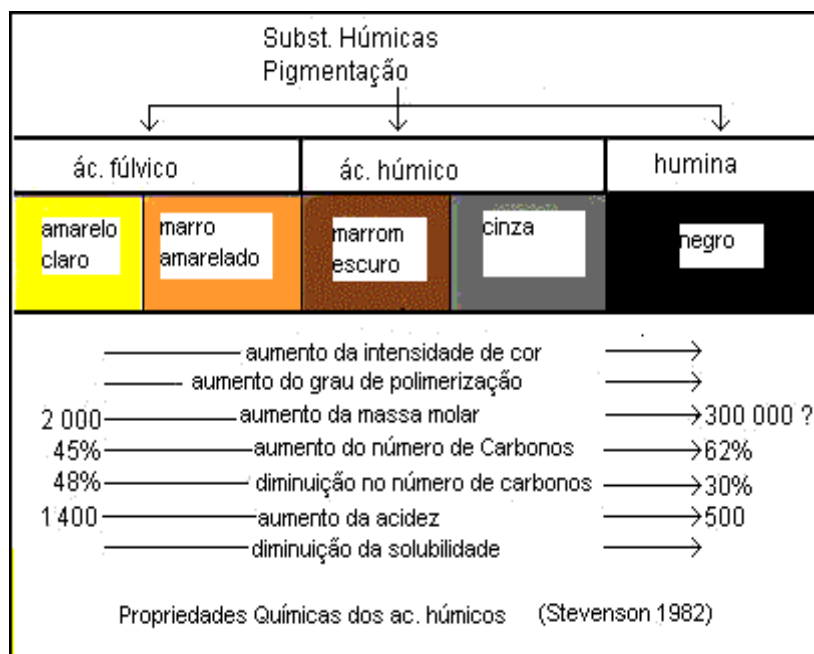
02/02/01	36	AV JOÃO ARANHA 10	61
02/02/01	37	SABESP. – ETA	50
02/02/01	38	AV. FAUSTO PIETROBON 261	56
02/02/01	39	AV. PAULISTA 391	52
02/02/01	40	AV. GETÚLIO VARGAS 477	54
02/02/01	41	AV. JOSÉ LOUZANO DE ARAÚJO 1005	56
02/02/01	42	PORTAL DE PAULÍNIA	90
09/02/01	43	AV. JOSÉ PAULINO 2115	80
09/02/01	44	AV. JOSÉ PAULINO 1805	56
09/02/01	45	AV JOÃO ARANHA 10	66
09/02/01	46	PORTAL DE PAULÍNIA	68
09/02/01	47	SABESP. – ETA	54
09/02/01	48	AV. PAULISTA 391	58
09/02/01	49	AV. JOSÉ LOUZANO DE ARAÚJO 1005	48
09/02/01	50	CONDOMÍNIO OKINAWA	52
23/02/01	51	PORTAL DE PAULÍNIA	46
23/02/01	52	AV. JOSÉ PAULINO 2777	33
23/02/01	53	AV JOÃO ARANHA 10	28
23/02/01	54	SABESP. – ETA	24
23/02/01	55	AV. PAULISTA 391	23
23/02/01	56	AV. JOSÉ LOUZANO DE ARAÚJO 1005	25
08/03/01	57	RUA ALEXANDRE CAZELATTO 125 – BETEL	26
08/03/01	58	PORTAL DE PAULÍNIA	33
08/03/01	59	CONDOMÍNIO OKINAWA	24
08/03/01	60	AV. JOSÉ PAULINO 2777	19
08/03/01	61	AV. JOSÉ LOUZANO DE ARAÚJO 1005	19
29/03/01	62	AV. JOSÉ PAULINO 2115	24
29/03/01	63	AV. JOSÉ PAULINO 1805	24
29/03/01	64	AV JOÃO ARANHA 10	30
29/03/01	65	SABESP. – ETA	16
29/03/01	66	AV. PAULISTA 391	19
29/03/01	67	AV. JOSÉ PAULINO 1260	34
29/03/01	68	AV. JOSÉ LOUZANO DE ARAÚJO 1005	28
29/03/01	69	CONDOMÍNIO OKINAWA	22
05/04/01	70	PORTAL DE PAULÍNIA	55
05/04/01	71	AV. JOSÉ PAULINO 2777	52
05/04/01	72	AV JOÃO ARANHA 10	48
05/04/01	73	SABESP. – ETA	45
05/04/01	74	AV. PAULISTA 391	50
05/04/01	75	AV. JOSÉ LOUZANO DE ARAÚJO 1005	56

05/04/01	76	RUA ALEXANDRE CAZELATTO 125 – BETEL	68
05/04/01	77	AV. JOSÉ PAULINO 1805	58
05/04/01	78	CONDOMÍNIO OKINAWA	59
20/04/01	79	PORTAL DE PAULÍNIA	36
20/04/01	80	AV. JOSÉ PAULINO 1805	38
20/04/01	81	AV. JOSÉ PAULINO 2777	41
20/04/01	82	AV. JOSÉ LOUZANO DE ARAÚJO 1005	41
20/04/01	83	CONDOMÍNIO OKINAWA	40
04/05/01	84	PORTAL DE PAULÍNIA	41
04/05/01	85	AV. JOSÉ PAULINO 1805	42
04/05/01	86	AV. JOSÉ LOUZANO DE ARAÚJO 1005	40
04/05/01	87	CONDOMÍNIO OKINAWA	41
11/05/01	88	AV. GETÚLIO VARGAS 910	17
11/05/01	89	AV. JOÃO ARANHA 10	10
11/05/01	90	ETA – SABESP.	8
11/05/01	91	AV. JOSÉ PAULINO 1805	15
11/05/01	92	AV. JOSÉ LOUZANO DE ARAÚJO 1005	15
11/05/01	93	AV. JOSÉ PAULINO 1260	14
11/05/01	94	PORTAL DE PAULÍNIA	20
25/05/01	95	PORTAL DE PAULÍNIA	22
25/05/01	96	AV. JOSÉ PAULINO 1260	16
25/05/01	97	AV. JOSÉ PAULINO 1805	22
25/05/01	98	AV. GETÚLIO VARGAS 910	19
25/05/01	99	CONDOMÍNIO OKINAWA	22
05/06/01	100	PORTAL DE PAULÍNIA	26
05/06/01	101	AV. JOSÉ PAULINO 1805	23
05/06/01	102	AV. JOSÉ PAULINO 1260	22
05/06/01	103	AV. JOÃO ARANHA 10	21
05/06/01	104	ETA – SABESP.	20
05/06/01	105	AV. PAULISTA 391	23
05/06/01	106	AV. JOSÉ LOUZANO DE ARAÚJO 1005	22

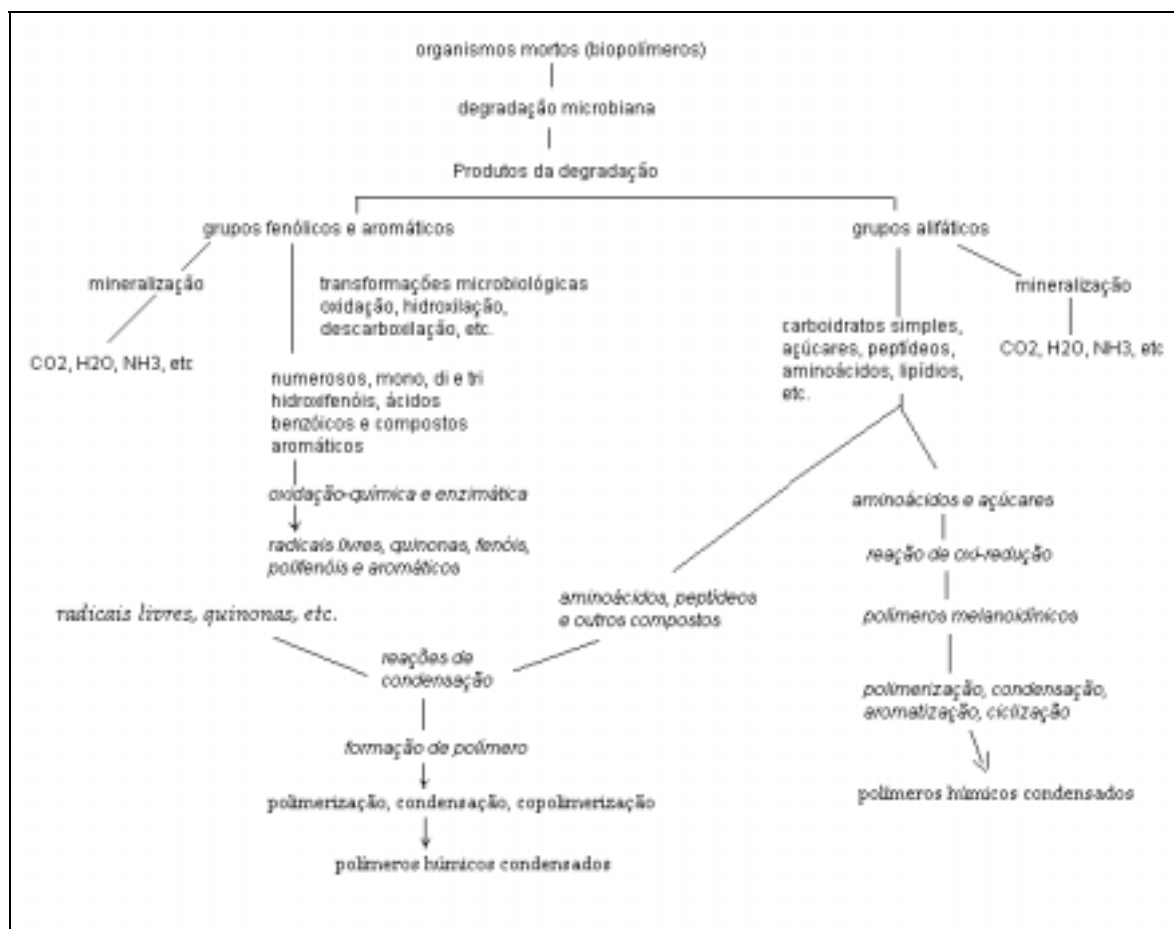
Anexo 2 Proposta para estrutura dos ácidos húmicos (ROOK, 1977)



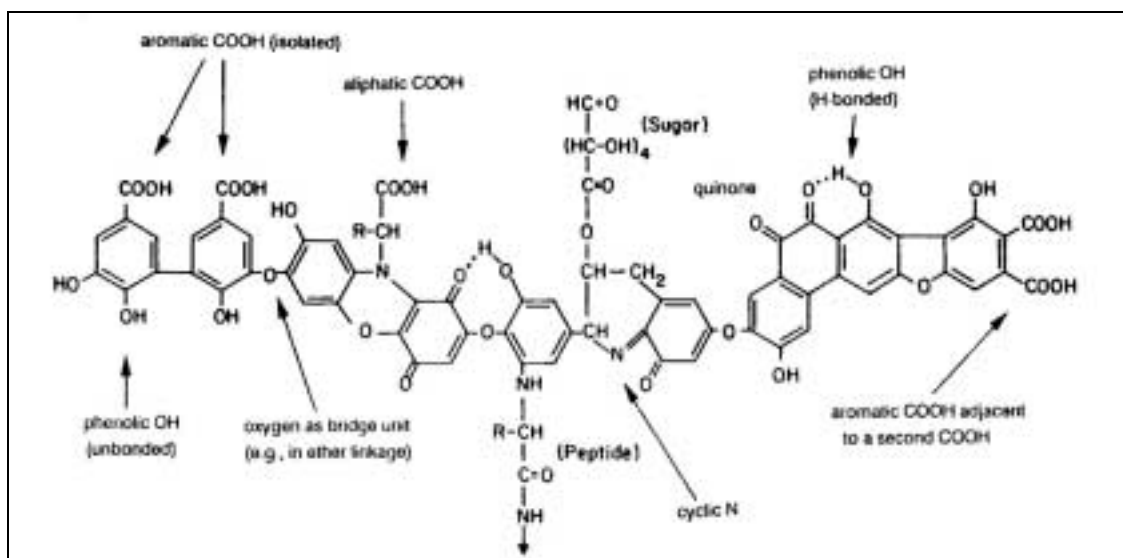
Anexo 3 Propriedades químicas dos ácidos húmicos (adaptado de STEVENSON, 1994)



Anexo 4 Formação dos ácidos húmicos (adaptado de GAFFNEY, 1996)



Anexo 5 Proposta para estrutura dos ácidos húmicos (STEVENSON, 1994)



Anexo 6 Subprodutos da desinfecção (USEPA, 1999)

Residual de Desinfetantes	<u>Subprodutos halogenados</u>
Cloro Livre - ácido hipocloroso - íon hipoclorito	Trialometas - triclorometano - bromodiclorometano - dibromoclorometano - tribromometano
Cloraminas - monocloramina - dióxido de cloro	Ácidos Haloacéticos - ácido monocloroacético - ácido dicloroacético - ácido tricloroacético - ácido bromoacético - ácido dibromoacético
Subprodutos Inorgânicos - íon clorato - íon clorito - íon bromato	
Subprodutos orgânicos halogenados	Haloacetônitrilas - dicloroacetônitrilas - bromocloroacetônitrilas - dibromoacetônitrilas - tricloroacetônitrilas
Aldeídos - formol - acetaldeído - glioxal - oxopropanal - outros aldeídos alifáticos	Haloacetonas 1,1-dicloropropano 1,1,1-tricloropropano
Ácidos Carboxílicos - ácido acético - outros ácidos alifáticos monocarboxílicos - ácido oxálico	Clorofenóis 2-Clorofenol 2,4-Clorofenol 2,4,6-Clorofenol
Cetoácidos - ácido glioxílico - ácido pirúvico - ácido cetomalônico	Cloropicrina
Carbono orgânico assimilável	Cloral
	Cloreto de cianogênio
	Cloraminas orgânicas
	MX 93-cloro-4-(diclorometil)-5-hidroxi-2(5H)-furanona

ABSTRACT

It was carried through a study for the determination of the concentration of total trihalomethanes (TTHM) as well as assays to evaluate the potential of formation of these compounds in different water samples, in distinct conditions, also in the presence of seaweed. The technique used for quantification of these products was MIMS (Membrane introduction mass spectrometry). The average concentration of the total trihalomethanes in the water supply of Paulínia (São Paulo State), that receives chlorine, was 39 µg/L (n = 106), while that of the city of Campinas (São Paulo State), that uses the chloroamination, the value was of 15 µg/L (n = 91). In both cases the average concentration was below of that one allowed by Portaria 1469, of the Health Department of Brasil, published in January of 2001 (100 µg/L). The finding of THMFP, suggests that presence of ammonia provoked a reduction in this parameter, in contrast there was a general trends in increase THM formation when ratio between chlorine and organic substance was raised (cloro/TOC). With the increase of the time of contact between chlorine and organic substance it had observed an increase in the formation of the compounds analyzed. The same effect was noticed for the variation of temperature, as well as of pH. With the addition of the ion bromide it was verified a significant reduction in the formation of ion m/z 83 (trichloromethane and bromodichloromethane) and a gradual reduction of m/z 129 (dibromochloromethane), concomitantly to a high increase of the ion m/z 173 (tribromomethane). Finally, it was evidenced a significant THMFP in the samples contains seaweed (*Microcystis panniformis*, *Monoraphidium* sp., *Staurastrum* sp., *Selenastrum* sp., *Scenedesmus* sp.), as well as in the extracellular material (filtered seaweed suspensions). The technique used for quantification of TTHM had been gotten: limit of detection (0,5 µg/L) with an analytical frequency of 11 samples per hour, a good repetibility and there was not necessity to preconcentrate the analite.