



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA E GESTÃO AMBIENTAL

MARLON VIEIRA DE LIMA

AVALIAÇÃO DA REDUÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL EM ÁGUA
PARA CONSUMO HUMANO POR FILTRAÇÃO DIRETA ASCENDENTE
VISANDO À REMOÇÃO DE PRECURSORES DE SUBPRODUTOS DA
DESINFECÇÃO

FORTALEZA

2014

MARLON VIEIRA DE LIMA

AVALIAÇÃO DA REDUÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL EM ÁGUA PARA
CONSUMO HUMANO POR FILTRAÇÃO DIRETA ASCENDENTE VISANDO À
REMOÇÃO DE PRECURSORES DE SUBPRODUTOS DA DESINFECÇÃO

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental, do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental.

Orientadora: Profa. Dra. Rita Mickaela Barros de Andrade

FORTALEZA

2014

Catálogo na fonte: Tatiana Apolinário Camurça (CRB 3 – nº 1045)

L732a Lima, Marlon Vieira de.

Avaliação da redução de carbono orgânico total em água para consumo humano por filtração direta ascendente visando à remoção de precursores de subprodutos da desinfecção / Marlon Vieira de Lima. - Fortaleza: IFCE, 2014.

90f.

Dissertação (Tecnologia e Gestão Ambiental).

Orientador: Prof^a Dr^a Rita Mickaela Barros de Andrade.

1. CLORAÇÃO. 2. TRATAMENTO DE ÁGUA. 3. DESINFECÇÃO.
4. ABASTECIMENTO PÚBLICO. I. Título.

CDD 333.714

MARLON VIEIRA DE LIMA

AVALIAÇÃO DA REDUÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL EM ÁGUA PARA
CONSUMO HUMANO POR FILTRAÇÃO DIRETA ASCENDENTE VISANDO À
REMOÇÃO DE PRECURSORES DE SUBPRODUTOS DA DESINFECÇÃO

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental, do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental.

Orientadora: Profa. Dra. Rita Mickaela Barros de Andrade

Aprovada em ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Rita Mickaela Barros de Andrade
Instituto Federal do Ceará (IFCE)

Profa. Dra. Adriana Guimarães Costa
Instituto Federal do Ceará (IFCE)

Profa. Dra. Nájila Rejanne Alencar Julião Cabral
Instituto Federal do Ceará (IFCE)

Para Guilherme, Leonardo e Marlon Júnior,
com a esperança de ser um incentivo para que
eles busquem sempre o aprimoramento.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Mickaela Andrade, pela disponibilidade, confiança, atenção, paciência e incentivo. Suas ponderações sensatas, além de enriquecer este trabalho evitaram que eu perdesse foco.

Ao engenheiro Manoel Sales, colega de trabalho da Cagece, pela sugestão do tema, concepção dos experimentos e, sobretudo, pelo aprendizado que a nossa convivência me proporciona.

À minha namorada Samylla Almeida, pela contribuição valiosa na formatação deste trabalho, além de todo o carinho e dedicação.

Ao IFCE pela oportunidade de aperfeiçoamento proporcionada.

À professora Glória Marinho, pela sensatez e boa vontade demonstradas na coordenação do Mestrado em tecnologia e Gestão Ambiental.

Às professoras Adriana Guimarães e Nájila Cabral que aceitaram o convite para participar da banca, disponibilizando tempo e conhecimentos para aprimorar este trabalho.

A todos os professores do mestrado, em especial os colegas Hugo Leonardo, Rinaldo Araújo, Rita Mickaela e Nájila Cabral, pelo aprendizado proporcionado em suas disciplinas.

Aos mestres que construíram o meu alicerce: Aristênio Mendes, Bemvindo Gomes, Cláudio Ricardo, Júlio César e Suetônio Texeira (*in memoriam*).

À CAGECE, na pessoa de seu presidente André Facó, por me proporcionar essa oportunidade de crescimento e viabilizar as condições necessárias à realização dos experimentos.

Aos meus gestores imediatos da CAGECE, Carlos Augusto e Ronner Gondin, pelo apoio e incentivo.

Aos colegas de trabalho Régis Espíndola, pela preciosa ajuda nos testes de jarro, Cézar Motta pelo desenho da ETA-Piloto e, em especial, à Isabel Cristina pela participação fundamental nos ensaios e análises de COT.

Ao amigo Silvano Pereira, referencial profissional e humano.

À amiga-irmã Auri Castelo Branco e ao amigo Elton Gurgel, pelo apoio incondicional de sempre.

Aos meus pais, Geraldo Vieira e Neusa Pereira por proporcionarem a vida e cuidarem sempre de mim.

Ao meu irmão Alexandre Vieira que se fez presente em vários momentos difíceis no decorrer desse trabalho.

A todos aqueles que a memória cansada não me permitiu lembrar, pelo que, peço sinceras desculpas.

*“E a nossa ignorância será mágoa, mas a
nossa inteligência será trégua, quando sólidos
e sós seremos água”*

Eugênio Avelino (Xangai) e Augusto Jatobá

RESUMO

Desde sua introdução, no início do século XX, a cloração, tem sido muito eficiente para promover a segurança bacteriológica de águas destinadas ao abastecimento público. Entretanto, na década de 1970, alguns estudos produziram evidências de que a interação do cloro com parte da material orgânico constituinte na água *in natura* (precursores), propicia a formação de substâncias potencialmente cancerígenas, denominadas de subprodutos da desinfecção (SPDs). Uma vez que a matéria orgânica natural é o principal fator que influencia a formação desses compostos, vários processos têm sido propostos para removê-la. Dentre as alternativas destaca-se a coagulação intensificada, delineada pela *Environmental Protection Agency* dos Estados Unidos da América (USEPA), que, em essência, consiste em aperfeiçoar o processo de coagulação de modo que, além da redução de turbidez, seja também possível maximizar a remoção de precursores. No presente trabalho procurou-se avaliar a remoção desses precursores por meio da coagulação seguida de filtração direta ascendente (FDA), tendo como referência a coagulação intensificada e como indicadores de eficiência o carbono orgânico total (COT) e a absorção ultravioleta em 254 nm. Foi realizada uma comparação entre os coagulantes cloreto de poli alumínio e cloreto férrico, quanto à remoção de COT, tendo sido constatado uma maior eficiência deste último na faixa de pH entre 5,0 e 6,5. Foi também estabelecida, por meio de testes de jarros, uma meta de remoção de COT, obtendo-se o valor de 48%, que serviu de referência para a FDA. Os resultados obtidos na ETA-Piloto ficaram aquém da meta estabelecida. Não obstante, representam uma melhoria significativa quando comparados com os valores atualmente obtidos em escala real por meio da filtração direta descendente.

Palavras-chave: Tratamento de água. Desinfecção. Matéria orgânica. Subprodutos da desinfecção. Coagulação intensificada.

ABSTRACT

Since its introduction, at the beginning of the twentieth century, chlorination has been very efficient to offer bacteriological security to water intended to public supply. However, in the mid 70s, some studies produced evidences that chlorine interaction with part of the organic matter present in raw water (precursors) provides formation of potentially carcinogenic substances, called disinfection by-products (DBP). Once natural organic matter is the main reason that influences these compounds formation, various methods have been proposed to remove it. Among alternatives enhanced coagulation stands out, outlined by the United States Environmental Protection Agency (USEPA). Essentially, it consists of enhancing coagulation process in a way that, beyond turbidity reduction, it may also be possible to maximize precursors reduction. In this work it was sought to evaluate these precursors removal through coagulation followed by ascendant direct filtration (ADF), using enhanced coagulation as reference and total organic carbon (TOC) and ultraviolet absorption at 254 nm as efficiency indicators. It was done a comparison between coagulants aluminium polychloride and ferric chloride over TOC removal, being observed a better efficiency from ferric chlorine when pH varied from 5.0 to 6.5. It was also established, through jar tests, a TOC removal goal, obtaining a value of 48%, which served as reference to ADF. Results obtained on pilot-scale were below the established meta. Regardless, they represent a significant improvement when compared to values today retrieved from real scale through direct ascendant filtration only.

Key words: Water treatment. Disinfection. Organic matter. Disinfection by-products. Enhanced coagulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição do consumo de água no mundo	19
Figura 2 – Casos de febre tifoide e paratifoide nos EUA.....	21
Figura 3 – Tecnologias de tratamento de água	26
Figura 4 – Fluxogramas de sistemas de filtração direta	27
Figura 5 – Filtro ascendente com calha única	28
Figura 6 – Filtro descendente precedido de pré-floculação mecanizada.....	28
Figura 7 – Esquema de uma instalação de dupla filtração	30
Figura 8 – Dimensões de partículas dispersas	31
Figura 9 – Modelo da dupla camada em sistemas coloidais	33
Figura 10 – Energia potencial em função da distância.....	35
Figura 11 – Mecanismos de coagulação.....	36
Figura 12 – Diagrama de coagulação com sulfato de alumínio	37
Figura 13 – Estabilidade do cloro residual livre.....	39
Figura 14 – Mecanismos de formação de subprodutos de desinfecção.....	46
Figura 15 – Influência do Br^- sobre as frações de trihalometanos.....	48
Figura 16 – Influência do Br^- sobre as frações de ácidos haloacéticos	49
Figura 17 – Influência do carbono orgânico total na formação de trihalometanos	49
Figura 18 – Estrutura proposta para o ácido húmico.....	52
Figura 19 – Estrutura proposta para o ácido fúlvico	52
Figura 20 – Diagrama de estabilidade para espécies de alumínio	54
Figura 21 – Diagrama de estabilidade para espécies de ferro	54
Figura 22 – Remoção de carbono orgânico total e UV- 254 em amostra de água sintética.....	56
Figura 23 – Aparelho de teste de jarros	63
Figura 24 – Teste de jarros / mistura rápida	64
Figura 25 – Teste de jarros / mistura lenta	64

Figura 26 – Teste de jarros / sedimentação	65
Figura 27 – Esquema da estação de tratamento de água piloto	67
Figura 28 – Analisador de carbono orgânico total	70
Figura 29 – Turbidímetro	70
Figura 30 – Espectrofotômetro ultravioleta- visível.....	71
Figura 31 – Ensaio com cloreto férrico	73
Figura 32 – Ensaio com policloreto de alumínio.....	73
Figura 33 – Carbono orgânico total remanescente versus dosagem de cloreto férrico	75
Figura 34 – Ensaio 1(10 mg/l FeCl_3 - 1 mg/l polímero).....	77
Figura 35 – Absorbância em UV-254 nm – ensaio 1	77
Figura 36 – Percentual de remoção de carbono orgânico total – ensaio 1	78
Figura 37 – Ensaio 2 (10 mg/l FeCl_3 - 2 mg/l polímero).....	79
Figura 38 – Absorbância em UV-254 nm – ensaio 2	79
Figura 39 – Percentual de remoção de carbono orgânico total – ensaio 2	80
Figura 40 – Ensaio 3 (20 mg/l FeCl_3 - 1 mg/l polímero).....	81
Figura 41 – Absorbância em UV-254 nm – ensaio 3	81
Figura 42 – Percentual de remoção de carbono orgânico total – ensaio 3	82
Figura 43 – Ensaio 4 (20 mg/l FeCl_3 - 2 mg/l polímero).....	83
Figura 44 – Absorbância em UV-254 nm – ensaio 4	83
Figura 45 – Percentual de remoção de carbono orgânico total – ensaio 4	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores máximos permitidos pela Portaria 2914/2011/MS para subprodutos da desinfecção	40
Tabela 2 – Trihalometanos	41
Tabela 3 – Ácidos haloacéticos	42
Tabela 4 – Organoclorados incluídos entre os ácidos haloacéticos total	43
Tabela 5 – Potencial cancerígeno de subprodutos da desinfecção	44
Tabela 6 – Influência do pH na formação de subprodutos da desinfecção	47
Tabela 7 – Interações que atuam na remoção de precursores de subprodutos da desinfecção.....	57
Tabela 8 – Metas de remoção de carbono orgânico total em função do carbono orgânico total e da alcalinidade da água bruta.....	59
Tabela 9 – Valores de pH para a remoção de carbono orgânico total em função da alcalinidade	59
Tabela 10 – Equivalência entre dosagens (mg/l) de coagulantes	60
Tabela 11 – Características da água do açude Gavião.....	61
Tabela 12 – Características do cloreto de polialumínio e cloreto férrico.....	62
Tabela 13 – Parâmetros operacionais do teste de jarros	63
Tabela 14 – Parâmetros operacionais da estação de tratamento de água piloto	68
Tabela 15 – Combinações de dosagens de coagulante e polímero- ensaio filtro-piloto.....	68
Tabela 16 – Referências metodológicas das análises	69
Tabela 17 – Percentual de remoção de carbono orgânico total com cloreto férrico	72
Tabela 18 – Percentual de remoção de carbono orgânico total com cloreto de polialumínio.....	72
Tabela 19 - Resultados dos testes de jarros	74
Tabela 20 – Resultados do ensaio 1	76
Tabela 21 - Resultados do ensaio 2	78
Tabela 22 – Resultados do ensaio 3	80
Tabela 23 - Resultados do ensaio 4	82
Tabela 24 - Anova de dois fatores para ensaios em filtro piloto	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AHA - Ácido haloacético

APHA - *American Public Health Association*

CAGECE - Companhia de Água e Esgoto do Ceará

COD - Carbono orgânico dissolvido

COP - Carbono orgânico particulado

COT - Carbono orgânico total

CRL - Cloro residual livre

DF - Dupla filtração

ETA - Estação de Tratamento de Água

EUA – Estados Unidos da América

FD – Filtração direta

FDA - Filtração direta ascendente

FDD - Filtração direta descendente

GM – Gabinete do Ministro

MOA - Matéria orgânica natural aquagênica

MON - Matéria orgânica natural

MOP - Matéria orgânica pedogênica

MOR - Matéria orgânica refratária

MS – Ministério da Saúde

NIST/USA - *National Institute of Standards and Technology*

OMS - Organização Mundial de Saúde

PAC - Policloreto de alumínio

PFTHM - Potencial de formação de trihalometanos

pH - Potencial hidrogeniônico

RMF - Região Metropolitana de Fortaleza

SHA - Substâncias húmicas aquáticas

SH - Substâncias húmicas

SPC – Subprodutos da cloração

SPDs - Subprodutos da desinfecção

THM –Trihalometano

UNESCO - Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura

USEPA - *Environmental Protection Agency dos Estados Unidos da América*

UV – Ultravioleta

VMP - Valor máximo permitido

V_A - Energia de atração

V_R - Energia de repulsão

V_T - Energia total de interação

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	18
2.1	Objetivo geral.....	18
2.2	Objetivos específicos.....	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	Importância da água	19
3.2	Evolução das técnicas de tratamento de água.....	20
3.3	Tecnologias de tratamento de água.....	25
3.4	O processo de coagulação.....	30
3.4.1	<i>Teoria da dupla camada</i>	32
3.4.2	<i>Mecanismos de coagulação</i>	35
3.5	Subprodutos da desinfecção em águas para consumo humano	38
3.5.1	<i>Trihalometanos</i>	40
3.5.2	<i>Ácidos haloacéticos.....</i>	41
3.5.3	<i>Formação de subprodutos da desinfecção em águas de abastecimento.....</i>	44
3.5.3.1	<i>Mecanismos de formação dos subprodutos</i>	44
3.5.3.2	<i>Fatores que afetam a formação de subprodutos da desinfecção</i>	46
3.5.3.2.1	<i>pH</i>	46
3.5.3.2.2	<i>Presença de brometo.....</i>	47
3.5.3.2.3	<i>Matéria orgânica precursora de subprodutos da desinfecção</i>	49
3.6	Características da matéria orgânica precursora de subprodutos da desinfecção	50
3.7	Remoção de matéria orgânica por meio de coagulação	53
3.7.1	<i>Aspectos gerais.....</i>	53
3.7.2	<i>Influência do pH na remoção de precursores de subprodutos da desinfecção</i>	53

3.7.3	<i>Coagulação intensificada (Enhanced coagulation)</i>	57
4	MATERIAIS E MÉTODOS	61
4.1	Considerações iniciais	61
4.2	Características da água bruta	61
4.3	Metodologia	62
4.3.1	<i>Primeira etapa - Comparação entre cloreto de polialumínio e cloreto férrico</i>	62
4.3.2	<i>Segunda etapa – Estabelecimento da meta de remoção de carbono orgânico total</i>	65
4.3.3	<i>Terceira etapa - Ensaios em ETA-piloto visando atingir a meta de remoção de carbono orgânico total</i>	66
4.3.4	<i>Medições analíticas</i>	69
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
5.1	Primeira etapa - comparação entre cloreto férrico e policloreto de alumínio quanto à eficiência para remoção de carbono orgânico total	72
5.2	Segunda etapa - estabelecimento da meta de remoção de carbono orgânico total	74
5.3	Terceira etapa - ensaios em ETA- piloto para atingimento da meta de remoção de carbono orgânico total	75
6	CONCLUSÕES	86
	REFERÊNCIAS	87

1 INTRODUÇÃO

A década de 1970 marcou o início das investigações sobre uma nova questão no âmbito do saneamento, relacionada à presença de certas substâncias potencialmente prejudiciais à saúde humana, em águas destinadas ao abastecimento público. Além dos organoclorados constituintes dos pesticidas, emergiu uma classe de compostos químicos, denominada de subprodutos da desinfecção (SPD), cuja detecção e quantificação só se tornaram possíveis com o aperfeiçoamento de novas metodologias analíticas, como a cromatografia. Desde então, tais compostos têm demandado considerável preocupação para as autoridades sanitárias em virtude de representarem um risco potencial à saúde humana.

Os SPDs são constituídos de substâncias geradas por reações que se desenvolvem quando o agente desinfetante é aplicado à água bruta. Dentre os compostos formados quando se emprega o cloro, duas classes de substâncias, os trihalometanos (THMs) e os ácidos haloacéticos (AHAs), têm merecido maior destaque.

Os THMs foram detectados em água potável pela primeira vez em 1974 por BELLAR *et al.* nos EUA e por ROOK, na Holanda (MACÊDO, 2001). Pesquisas realizadas por BELLAR *et al.* (1974), BUN *et al.* (1975), STEVENS *et al.* (1976), BALSTER e BORZELLECA (1982), MELNICK (1987) e MELNICK (1989), trouxeram à luz evidências da existência da correlação entre água clorada contendo THM e alguns tipos de câncer.

Um estudo posterior publicado pela *Environmental Protection Agency dos Estados Unidos da América* (USEPA) (JOHNSON, JENSEN, 1983), levou à fixação de valores limites para estes contaminantes em vários países. Desde então, as concentrações de alguns SPDs passaram a ser reguladas pelos órgãos encarregados de estabelecer e/ou fiscalizar o padrão de potabilidade das águas destinadas ao abastecimento público.

No Brasil, os THMs passaram a integrar o padrão de potabilidade somente em 1990, por meio da Portaria 36/90/GM, que em consonância com a Organização Mundial de Saúde (OMS) fixou seu teor máximo em 0,1 mg/L. Posteriormente, as revisões previstas no citado documento, que resultaram nas Portarias 1469/2000/MS e 518/2005/MS, ratificaram esse limite como valor máximo permitido (VMP), inclusive a versão atual, Portaria nº

2914/2011/MS, publicada em dezembro de 2011, que além disso, acrescentou os AHAs com VMP de 0,8 mg/L.

Historicamente, a moderna tecnologia de tratamento de água para consumo humano, desenvolvida a partir do final do século XIX, tem obtido êxito em promover a clarificação, bem como a eliminação de patógenos através de processos e operações que incluem a coagulação, floculação, decantação (ou flotação), filtração e desinfecção. Nessa perspectiva, o tratamento de águas de abastecimento sempre foi conduzido de modo que fossem atingidos os propósitos de remoção de material particulado e cor aparente, com produção de uma água final segura do ponto de vista microbiológico (FERREIRA FILHO, 2001). Por outro lado, foi essa mesma tecnologia que propiciou o aparecimento dos SPDs.

Assim, a constatação da existência de substâncias prejudiciais à saúde, produzidas pela reação do cloro com determinadas estruturas orgânicas, chamadas precursoras, constituintes da matéria orgânica presente na água *in natura*, contribuiu substancialmente para que o processo tradicional de potabilização de água tivesse que ser reavaliado, de forma a incorporar novas metas, tanto para o projeto como para operação das estações de tratamento de água (ETAs) e sistemas de distribuição de água potável, colaborando, desta maneira, para a melhoria do padrão de qualidade da água fornecida às populações.

Dentre os esforços envidados no sentido de estabelecer novas metas para o tratamento de água, destaca-se a iniciativa da *United States Environmental Protection Agency*, para difusão da técnica de coagulação aprimorada, por meio do manual *Enhanced Coagulation and Enhanced Precipitative Softening Guidance Manual*, publicado em 1999.

A coagulação aprimorada (*Enhanced Coagulation*) é definida como sendo a otimização do processo de coagulação visando à remoção de precursores de SPDs em uma planta convencional de tratamento de água (USEPA, 1999).

Segundo o referido manual, a remoção da matéria orgânica natural (MON) em processos de tratamento de água por meio da coagulação pode ser viabilizada tanto através de ensaios de laboratório, como em plantas-piloto, sendo o carbono orgânico total (COT) o indicador mais empregado para avaliar a eficiência de remoção da MON, e, por conseguinte, de precursores dos SPDs, obtendo-se assim ampla gama de respostas ao tratamento com coagulantes, principalmente à base de alumínio e de ferro.

No presente trabalho, procurou-se desenvolver procedimento análogo à coagulação aprimorada, visando também à maximização da remoção de precursores de SPD, tendo como sistema de estudo uma planta-piloto de filtração direta ascendente.

A premissa considerada para realização desta pesquisa baseia-se principalmente no estado atual de degradação de uma grande parte dos mananciais, decorrente do acelerado processo de eutrofização. O horizonte que se vislumbra é a possibilidade de apresentar contribuição para a melhoria das ETAs operadas pela Companhia de Água e Esgoto do Ceará (CAGECE), que em sua maioria exibem a configuração de Filtração Direta (FD), especialmente os dois sistemas produtores que abastecem a Região Metropolitana de Fortaleza (RMF), ETA-Oeste e ETA-Gavião, que juntas atendem a uma população de aproximadamente 2.700.000 habitantes.

No que tange à ETA-Oeste, projetada para operar com Dupla Filtração (filtração ascendente seguida de descendente), o presente trabalho propõe uma estratégia de otimização do referido processo, mais especificamente da filtração ascendente. Com realação à ETA-Gavião, a Filtração Direta Descendente (FDD), que vem funcionando com eficiência desde sua implantação, já não apresenta a mesma robustez, o que requisitará em curto prazo a revisão de todo o processo de tratamento. Assim, espera-se que os resultados obtidos nessa pesquisa possam servir de subsídio ao projeto de atualização da tecnologia da referida estação.

Em complemento à otimização do processo de coagulação, e, considerando que o mecanismo de coagulação empregado na filtração direta propicia a formação de menor quantidade de lodo; que a remoção da matéria orgânica precursora reduz a formação de THM e AHA e que a automação do processo é plenamente viável, a proposta que ora se delineia, harmoniza-se com os seguintes princípios da abordagem denominada de química verde: “minimizar a geração de resíduos”, “evitar a formação de subprodutos”, “priorizar a segurança” e “aumentar a eficiência energética”. Assim, espera-se também estar contribuindo efetivamente para a inserção de uma tecnologia que seja operacionalmente eficiente e ao mesmo tempo compatível com o paradigma da sustentabilidade.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a possibilidade de se obter remoções de COT por meio da coagulação seguida de filtração direta ascendente, compatíveis com os resultados obtidos por coagulação aprimorada (*Enhanced coagulation*), visando à remoção de precursores de SPDs em ETAs de filtração direta.

2.2 Objetivos específicos

- Comparar, por meio de testes de jarros o desempenho de dois coagulantes (cloreto férrico e cloreto de poli alumínio) quanto à redução de COT.
- Avaliar, com base em testes de jarro, a extensão da remoção de COT, empregando a técnica de coagulação aprimorada, de forma a estabelecer uma referência (*benchmarking*) para a consecução do mesmo objetivo por meio da coagulação seguida de filtração direta ascendente.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Importância da água

O fato de a água ser imprescindível aos seres humanos é reconhecido desde os tempos mais remotos, quando, no período paleolítico, alguns grupos de caçadores-coletores, abandonaram o nomadismo e passaram a se dedicar à criação de rebanhos e ao cultivo de vegetais, formando assim a base das civilizações. Para estabelecer esse novo paradigma, os primeiros aglomerados humanos tiveram que se fixar consoante à disponibilidade de recursos hídricos, nas proximidades de grandes rios como o Nilo, Tigre e Eufrates. Desde então, a água que antes já era imprescindível para a sobrevivência, passou a ser um fator de desenvolvimento, desempenhando um papel ainda mais crucial na vida dos seres humanos, proporcionando inúmeros benefícios, que incluem desde atividades mais simples como a preparação de alimentos e uso doméstico às aplicações mais complexas como a agricultura e a indústria modernas.

Atualmente, segundo dados levantados em 2003 pela Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura (UNESCO), estima-se que o consumo de água no mundo atenda à proporção apresentada na figura 1.

Figura 1 – Distribuição do consumo de água no mundo



Fonte: Telles (2010)

Desta distribuição, a parcela referente ao consumo humano, necessária à satisfação de necessidades básicas, que inclui principalmente a assimilação direta da água para nutrição, encontra-se bastante vulnerável, na medida em que, a cada dia experimenta um contínuo decréscimo em sua qualidade, em virtude das interações humanas com o meio ambiente, que causam impactos significativos nas características dos mananciais que abastecem as cidades. Como exemplo dessas ações antrópicas, podemos relacionar, dentre outras, a contaminação por metais pesados oriundos da mineração e da siderurgia ou por pesticidas disseminados pela atividade agrícola.

Outro tipo de impacto que tem demandado preocupação com relação à qualidade dos recursos hídricos, diz respeito à eutrofização dos corpos aquáticos que consiste no enriquecimento de um corpo hídrico pela introdução de nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo. De acordo com Esteves (2011):

A eutrofização pode ser natural ou artificial. Quando natural, é um processo lento e contínuo que resulta do aporte de nutrientes trazidos pelas chuvas e pelas águas superficiais que erodem e lavam a superfície terrestre. A eutrofização natural corresponde ao que poderia ser chamado de “envelhecimento natural” do lago. Quando ocorre artificialmente, ou seja, quando é induzida pelo homem, a eutrofização é denominada de artificial, cultural ou antrópica. Neste caso, os nutrientes podem ter diferentes origens como: esgotos domésticos, efluentes industriais e/ou atividades agrícolas, entre outras. Este tipo de eutrofização é responsável pelo “envelhecimento precoce” dos ecossistemas lacustres.

Um aspecto importante relativo às águas naturais diz respeito aos metabolismos que envolvem a matéria orgânica, expressa pelo conteúdo de carbono, normalmente especificado pelo carbono orgânico total (COT), que inclui as formas: carbono orgânico dissolvido (COD) e carbono orgânico particulado (COP).

O COT, sobretudo na forma dissolvida, assume papel preponderante no desenvolvimento da comunidade algal do ecossistema aquático. Além de se inserir na cadeia trófica de bactérias e algas, atua também no processo de fotossíntese, por intermédio da interferência da penetração das radiações solares no corpo d'água. (LIBÂNIO, 2010).

Com efeito, o conhecimento dos teores de COT nos mananciais, tem sido um importante subsídio para a seleção de tecnologias de tratamento de água, especialmente em virtude de sua relação com o processo de desinfecção, etapa crucial do processo de potabilização de água.

3.2 Evolução das técnicas de tratamento de água

A água captada de mananciais para abastecimento das cidades contém impurezas que podem torná-la esteticamente objetável ou mesmo imprópria para o consumo humano, face à possibilidade de risco à saúde. Tal condição propiciou a necessidade de modificar as características da água *in natura*, de forma a adequá-la a padrões de qualidade, por meio de processos de purificação, normalmente executados em Estações de Tratamento de Água (ETAs), projetadas e operadas com a finalidade de produzir água potável de qualidade garantida em tempo integral. Por qualidade garantida deve-se entender o atendimento a um conjunto de requisitos regulamentados pela autoridade competente, em legislação específica.

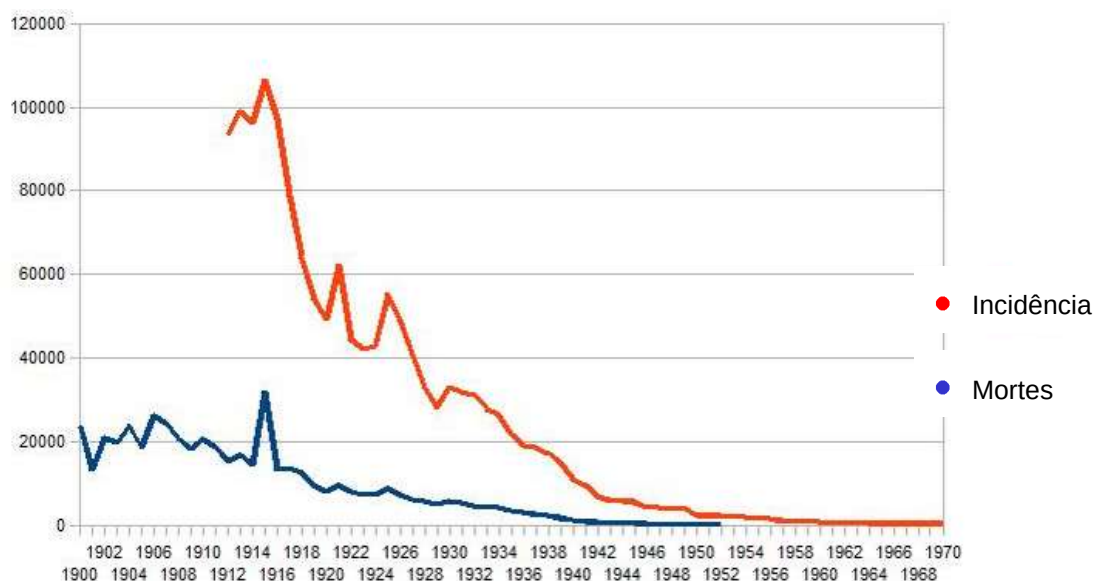
Desta maneira, a potabilização de águas naturais para fins de consumo humano tem como função essencial adequar a água bruta afluyente à estação aos limites estabelecidos pela legislação vigente (LIBÂNIO, 2010).

Tendo em vista o propósito mencionado, inúmeras técnicas e operações de purificação foram concebidas e colocadas em prática ao longo de pouco mais de um século. Inicialmente, tais concepções incluíam basicamente a filtração lenta que, posteriormente, com o advento da industrialização do cloro, foi acrescida da desinfecção.

A inserção da cloração como etapa complementar à filtração lenta proporcionou (em virtude do notável poder desinfetante do cloro) um benefício sem precedentes no histórico das ações destinadas a promover saúde pública, constituindo indubitavelmente um dos principais fatores responsáveis pelo aumento da expectativa de vida dos seres humanos verificado desde então.

A figura 2 ilustra essa assertiva, evidenciando o pronunciado declínio na incidência e óbitos causados por febre tifoide e paratifoide nos Estados Unidos à medida que o número de estações foi sendo ampliado.

Figura 2 – Casos de febre tifoide e paratifoide nos EUA



Fonte: U.S. Centers for Disease Control (1997)

O aspecto mais relevante da questão é a evidente redução da incidência de doenças entéricas nas populações, na medida em que estas foram sendo beneficiadas com o tratamento das águas de abastecimento (REBOUÇAS *et al.*, 2006).

Paralelamente ao advento da cloração, diversos estudos contribuíram para amplo rol de possibilidades relativas à filtração. Ainda no século XIX, foram conduzidas várias experiências bem sucedidas empregando taxas de filtração mais elevadas, dando início à era da filtração rápida. Todavia, os resultados mais exitosos só foram possíveis quando a coagulação foi efetuada previamente (LIBÂNIO, 2010).

Ratificando essa constatação, é oportuno citar o mal-sucedido emprego de filtros rápidos de escoamento ascendente e descendente, em 1832, em Richmond (Virgínia) nos EUA, para potabilização de águas mais turvas, ainda que precedidos por uma unidade de sedimentação. Tal insucesso provavelmente foi devido à ausência da coagulação (LIBÂNIO, 2010).

Mesmo levando em conta que desde os tempos de Hipócrates, a relação entre doenças e água tenha sido intuitivamente estabelecida, a comprovação de forma convincente desta associação só foi possível a partir dos trabalhos do médico inglês John Snow e dos microbiologistas Louis Pasteur e Robert Koch no final do século XIX.

Tal mudança de paradigma propiciou o contexto necessário para fazer florescer um amplo campo de estudo e experimentação que posteriormente deu lugar às principais tecnologias de tratamento de água empregadas em todo o mundo até os dias atuais.

Práticas envolvendo coagulação/floculação, sedimentação e filtração já eram conhecidas desde a antiguidade, porém, a eficiência desses procedimentos sofreu um melhoramento substancial quando, de fato, se obteve uma compreensão científica da dinâmica que os envolve. A partir desse ponto foram concebidos vários processos e operações que no decorrer do século XX se consagraram e foram difundidos por todo o mundo. A seguir será feita uma descrição dos mesmos, enfatizando principalmente os aspectos conceituais.

i) **Coagulação**

Consiste na dispersão e reação química de substâncias (denominadas coagulantes, normalmente sais de ferro e alumínio) com a matéria coloidal e parte da matéria dissolvida presente na água bruta. Tem como principal objetivo a desestabilização dos colóides, possibilitando a aglutinação dos mesmos para formação de flocos. Ocorre em curto espaço de tempo, necessitando, portanto, de um alto grau de agitação. Por este motivo, tem lugar na chamada unidade de mistura rápida. Tais unidades são de um modo geral classificadas em:

- (a) Hidráulicas: nas quais o gradiente de velocidade que promove a mistura é obtido a partir da dissipação de energia mediante alterações no regime de escoamento (ressalto hidráulico em calha Parshall ou verterdouro) e perda de carga em placas de orifício.
- (b) Mecanizadas: onde a energia dissipada para promoção do gradiente de velocidade é obtido de uma fonte externa que movimenta uma turbina de hélice ou paletas.

ii) **Floculação**

Operação que tem por finalidade promover, de forma controlada, a aglutinação entre as partículas coaguladas, de modo a propiciar o crescimento dos flocos. Requer agitação branda e gradual com intensidade decrescente, suficiente para possibilitar o contato entre os núcleos floculados sem, no entanto, ocasionar a ruptura dos mesmos. Em virtude disso, a floculação é também denominada de mistura lenta. Analogamente à mistura rápida, também as unidades de floculação são classificadas em:

- (a) Hidráulicas: floculadores de chicana, alabama, leito poroso, etc
- (b) Mecanizadas: floculadores de turbinas e paletas

iii) **Decantação**

Nesta etapa os flocos que possuem consistência e, sobretudo, densidade suficientemente maior que a da água, são retidos por meio de sedimentação em unidades (decantadores) projetadas de forma a garantir o mínimo de turbulência possível. De um modo geral, existem dois tipos de decantadores:

- (a) **Convencional ou clássico** - Consiste em um tanque aberto, no qual, mais frequentemente, a água escoar horizontalmente, com baixa velocidade (inferior à de sedimentação) para evitar o arraste dos flocos.
- (b) **Tubular ou de alta taxa** – Constituído de tanques dotados de módulos tubulares ou placas paralelas, que aumentam sobremaneira a eficiência da operação, podendo o escoamento da água se dar tanto no sentido horizontal como no vertical.

iv) **Flotação com ar dissolvido**

Quando os flocos não possuem densidade suficiente para sedimentar (como, por exemplo, em águas eutrofizadas cujos flocos são predominantemente de natureza algal), a flotação se apresenta como uma alternativa eficaz para promover a retirada dos mesmos do seio da massa líquida, por meio da evolução de microbolhas de ar, produzidas a partir do contato de uma parte da vazão a ser tratada (água de recirculação) previamente saturada com ar numa câmara à parte, com pressão mais elevada. Ao ser admitida na unidade de flotação, que se encontra à pressão atmosférica, verifica-se o desprendimento das microbolhas de ar que em seu percurso de ascensão carrega a fase floculada.

v) **Filtração**

Operação que consiste na retenção das partículas floculadas, bem como microrganismos, mediante a percolação da água em um meio poroso (usualmente areia e/ou antracito) de granulometria adequadamente especificada, suportado por uma camada de pedregulho. Envolve a ação de fenômenos de natureza físico-química de relativa complexidade. A seguir, apresentamos suas principais variantes:

(a) **Filtração lenta:** distingui-se pela formação de uma camada gelatinosa na superfície do leito filtrante, que exerce ação germicida decorrente da atividade biológica de bactérias aeróbias. Face ao seu baixo custo e facilidade de manutenção, é mais apropriada para pequenas comunidades. Em virtude das características do leito (menor granulometria), exige baixas taxas de filtração (no máximo $10 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{dia}$), necessitando portanto de maior extensão de área.

(b) **Filtração rápida:** desenvolvida para contornar as limitação de capacidade dos filtros lentos, opera com taxas de filtração acima de $100 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{dia}$, em fluxo ascendente ou descendente. Os filtros rápidos, que operam por ação da gravidade, podem ser constituídos de leito de camada simples (areia) ou dupla (em geral areia e antracito).

vi) **Desinfecção**

Processo cuja finalidade é a eliminação de microrganismos patogênicos pela ação de um agente químico (cloro, dióxido de cloro, ozônio, etc) ou físico (radiação e calor). Constitui, à luz do conceito de múltiplas barreiras, o crivo final à presença de patógenos na água.

3.3 **Tecnologias de tratamento de água**

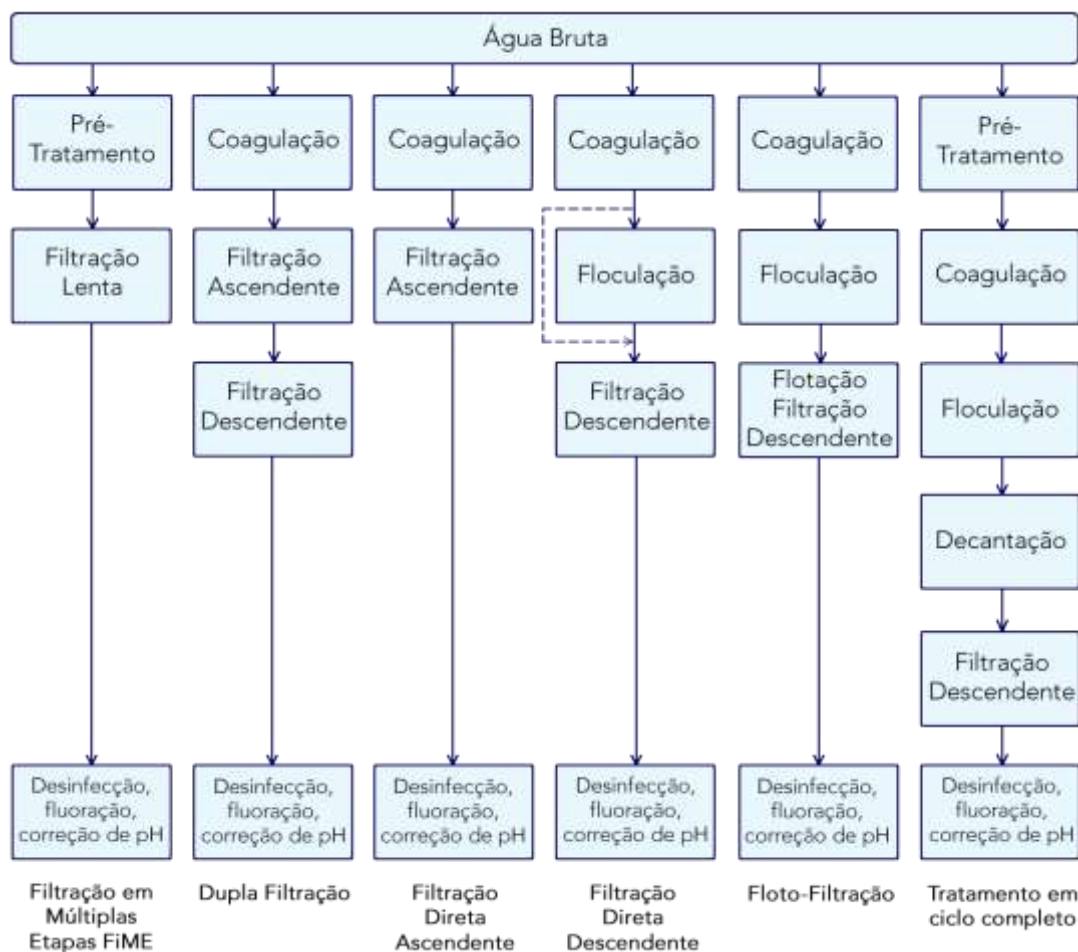
Em função principalmente da qualidade do manancial, as técnicas anteriormente descritas podem ser combinadas, de tal sorte que o padrão de potabilidade possa ser mais facilmente atingido.

Além das características da água bruta, outros fatores influenciam a escolha da tecnologia mais apropriada (LIBÂNIO, 2010):

- Localização geográfica e características da comunidade a ser abastecida.
- Flexibilidade operacional, desejável ante as variações sazonais.
- Manuseio e confiabilidade dos equipamentos, incluindo a possibilidade de automação.
- Relação custo/benefício inerente à implantação, operação e manutenção.
- Tratamento e disposição final dos resíduos gerados

Assim, ao longo dos últimos anos, diversas configurações de processos e operações foram concebidas visando ao propósito de potabilizar águas de mananciais superficiais, constituindo as diversas tecnologias de tratamento de água, as quais estão apresentadas na figura 3.

Figura 3 – Tecnologias de tratamento de água



Fonte: Di Bernardo *et al.* (2003)

Basicamente, essas tecnologias se dividem em dois grupos: as que removem o material floculado (por decantação ou flotação) antes da filtração, e as que prescindem dessas

operações, retendo o material coagulado na unidade de filtração imediatamente após a coagulação e, em certas condições, após a floculação.

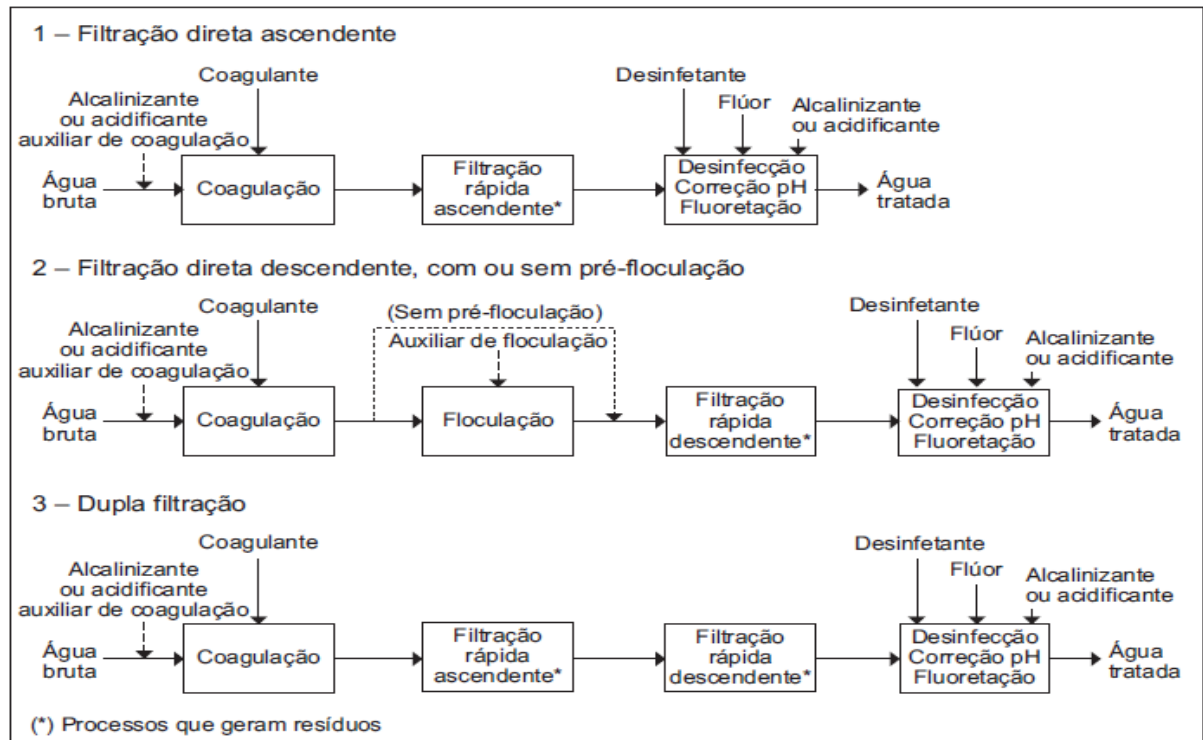
No primeiro grupo situam-se as tecnologias de ciclo completo, que necessitam que a coagulação seja realizada por um mecanismo chamado de varredura, que produz flocos com dimensões e consistências suficientes para serem separados antes do filtro.

Os flocos com composição predominantemente inorgânica (geralmente argilosos), com densidade ligeiramente maior que a da água, são retidos no decantador, ao passo que flocos com características orgânicas, normalmente constituído por material de natureza algal, por terem consistência mais leve, são mais eficientemente removidos em uma unidade de flotação.

Inclui-se ainda nesse grupo a floto-filtração, que constitui um arranjo no qual os filtros descendentes são adaptados, de forma que a flotação ocorra na coluna de água que se encontra acima do leito filtrante, possibilitando assim, a conjunção de duas operações em uma só unidade.

O segundo grupo encerra a filtração direta que pode ser empregada para o tratamento de águas para abastecimento público em três configurações básicas distintas apresentadas na figura 4 (DI BERNARDO *et al.*, 2003).

Figura 4 – Fluxogramas de sistemas de filtração direta

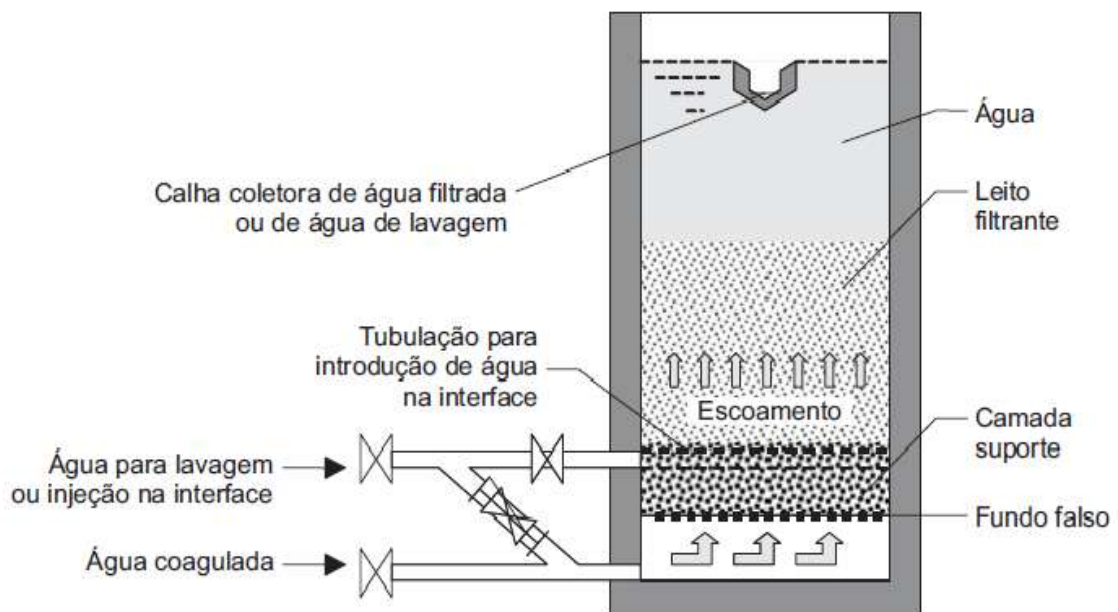


Fonte: Di Bernardo *et al.* (2003)

A filtração direta requer, necessariamente, que a coagulação seja efetuada por um mecanismo denominado de adsorção-neutralização da carga, que produz micro flocos, cuja retenção deve acontecer nos interstícios do leito filtrante evitando o máximo possível à ação de coagem, ou seja, retenção na superfície.

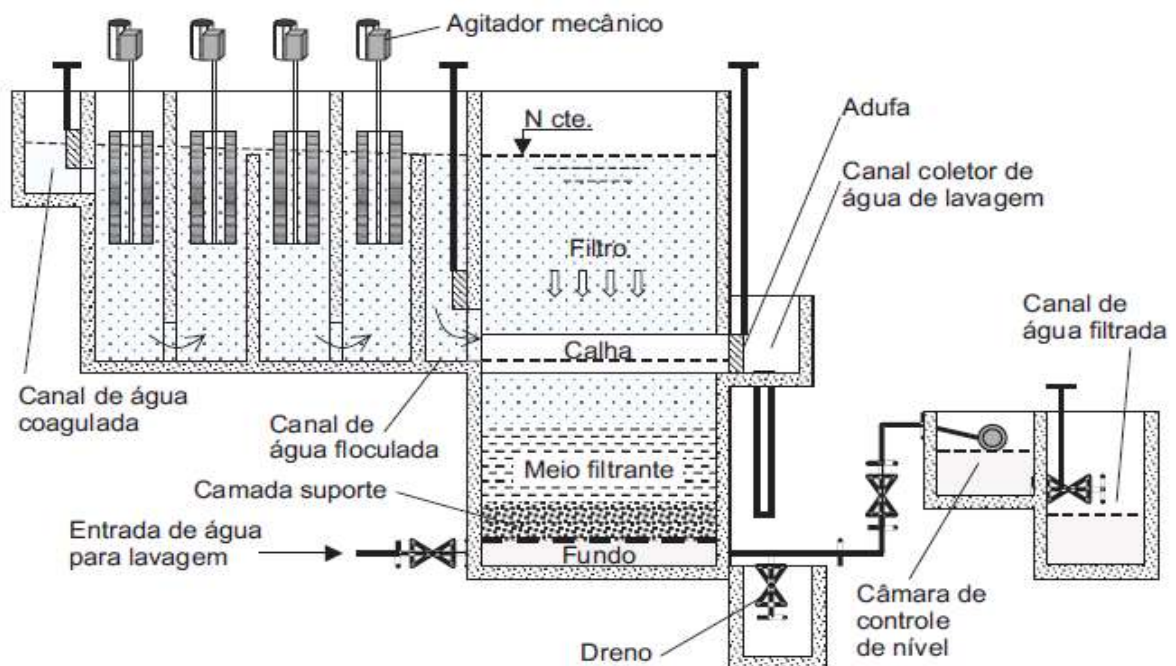
No que tange à filtração direta descendente (FDD), esta pode ser realizada de duas formas: na primeira, a floculação é conduzida sob controle numa unidade de mistura lenta à montante dos filtros, enquanto que na segunda, verifica-se uma supressão deste procedimento. Para efeito de terminologia, utiliza-se neste último caso a denominação filtração direta em linha. As figuras 5 e 6 ilustram, respectivamente, unidades de filtração ascendente e descendente.

Figura 5 – Filtro ascendente com calha única



Fonte: Di Bernardo *et al.* (2003)

Figura 6 – Filtro descendente precedido de pré-floculação mecanizada



Fonte: Di Bernardo *et al.* (2003)

Embora tanto a filtração direta ascendente (FDA) como a FDD reúnam, em determinadas condições, algumas vantagens em relação ao tratamento de ciclo completo, a qualidade da água bruta pode limitar o emprego destas tecnologias, especialmente quando o

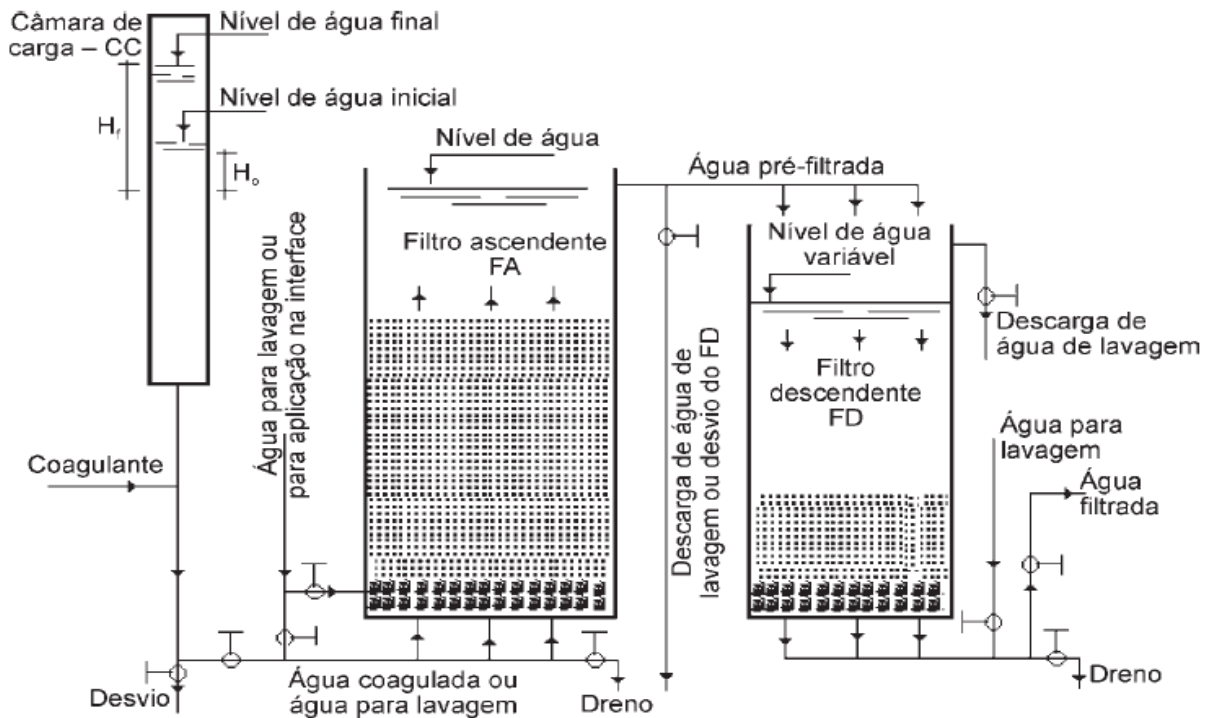
manancial apresenta elevada quantidade de algas, requisitando dosagens elevadas de coagulante (DI BERNADO *et al.*, 2003).

Face ao propósito desta pesquisa, de otimizar o processo de coagulação visando à remoção da maior parte da matéria orgânica por FDA em uma ETA de dupla filtração (DF), de forma a obter eficiência compatível com a coagulação aprimorada, salienta-se que, apesar de requerer maiores custos de implantação, operação e manutenção que a FDA e a FDD, a DF constitui uma alternativa de grande potencial para águas eutrofizadas (Di Bernardo *et al.*, 2003). Ainda segundo este mesmo autor, são as seguintes as principais vantagens da DF:

- a) Permite o tratamento de água com pior qualidade;
- b) Possibilita o uso de taxas de filtração mais elevadas no filtro ascendente.
- c) Oferece maior segurança do ponto de vista operacional frente às variações bruscas da qualidade de água bruta;
- d) A remoção global de microrganismos é maior, aumentando a segurança em relação à desinfecção final;
- e) Não há necessidade do descarte do efluente do filtro ascendente no início da carreira de filtração, pois essa água será filtrada no filtro descendente.

A figura 7 apresenta um arranjo típico de um sistema de DF, com os filtros ascendente e descendente operando em série, com taxa de filtração constante.

Figura 7 – Esquema de uma instalação de dupla filtração



Fonte: Di Bernardo et al. (2003)

Com exceção da filtração lenta, todas as demais possibilidades incluem a coagulação, que no caso, cumpre o papel de separar o máximo possível da fase aquosa as impurezas solubilizadas ou em estado coloidal. Com efeito, uma análise mais detalhada da dinâmica deste processo, revela que o mesmo constitui uma etapa crítica, que afeta a eficiência de todas as demais fases subsequentes do tratamento, em virtude principalmente das condições requeridas para sua adequada consecução.

3.4 O processo de coagulação

Face à sua importância para as demais etapas do tratamento de água e, principalmente, por constituir a parte essencial desta pesquisa, será feita uma explanação mais detalhada acerca do processo de coagulação.

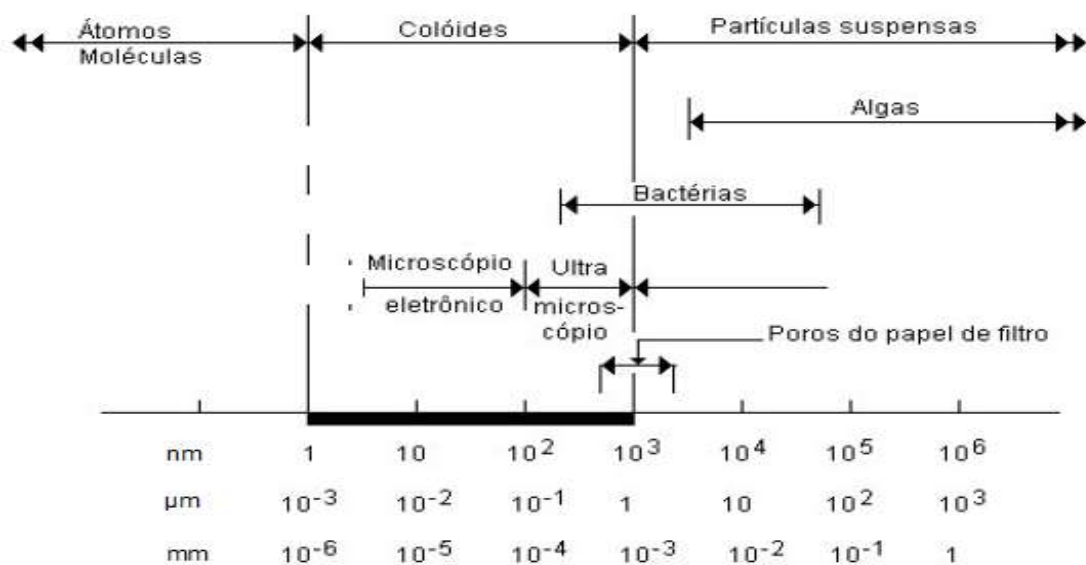
A água *in natura*, sobretudo quando proveniente de mananciais superficiais, contém diversas impurezas em suspensão (silte, argilas, matéria orgânica, algas, etc.) que provocam aumento de turbidez. Tais partículas possuem dimensões diversas, o que implica numa grande variedade de velocidades de sedimentação. Em virtude disso, a sedimentação por si só, não é suficiente para promover a clarificação da água, sendo, portanto, necessários outros processos que possibilitem melhores condições de separação das partículas dispersas do seio da massa líquida.

Dependendo das condições o material disperso pode variar desde suspensão grosseira, que encerra partículas com diâmetro superior a $1\mu\text{m}$ até partículas em estado coloidal, que possuem diâmetro compreendido entre $0,01$ e $1\mu\text{m}$ (DI BERNARDO, 2005).

Tais partículas podem ter origem natural ou artificial. Os colóides naturais podem ser de natureza orgânica (aminoácido, proteínas, etc.) ou inorgânica (matéria argilosa), enquanto que os colóides artificiais são normalmente originados do aporte de efluentes domésticos, industriais e agrícolas (DI BERNARDO, 2005).

De um modo geral, é possível afirmar que elevados teores de turbidez em águas naturais são devidos principalmente à matéria inorgânica, enquanto que a cor é resultante de material orgânico solúvel, tais como ácidos húmicos e fúlvicos (LIBÂNIO, 2010). A figura 8 apresenta uma distinção entres essas partículas de acordo com suas dimensões.

Figura 8 – Dimensões de partículas dispersas



Fonte: Vianna (1992)

As impurezas dispersas na água, especialmente as que se encontram no estado coloidal, nas condições de pH vigentes em águas brutas (entre 5,0 e 10), apresentam normalmente carga negativa em suas superfícies. As interações eletrostáticas repulsivas, típica de sistemas com mesma carga elétrica, constitui um impedimento à aproximação entre essas partículas, dificultando assim a aglutinação das mesmas, que desta forma fica limitada à ação do movimento browniano (floculação pericinética). Desta forma, diz-se que as partículas coloidais encontram-se estabilizadas no meio aquoso, sendo, portanto, necessário reverter essa

condição, alterando-se algumas características da água tais como pH e alcalinidade, bem como dos próprios colóides, por exemplo, pela variação do potencial zeta.

Na maioria dos casos, essa dificuldade é contornada por meio da coagulação, que consiste essencialmente na desestabilização das partículas coloidais mediante a neutralização de suas cargas elétricas, viabilizada, em geral, pela adição de espécies químicas capazes de introduzir cargas positivas no meio aquoso. Em virtude de fatores como carga do cátion, custo, inocuidade, dentre outros, os sais de alumínio e ferro têm sido amplamente utilizados para este propósito.

3.4.1 Teoria da dupla camada

As interações entre partículas coloidais determinam as propriedades dos colóides, sendo dependentes da distância de separação e da quantidade de partículas dispersas. Além disso, o peso e a tensão de cisalhamento também influenciam a interação e as colisões entre partículas. Essas forças de interação entre as superfícies dos colóides advêm da natureza elétrica das partículas (Jafelicci Júnior e Varanda, 1999).

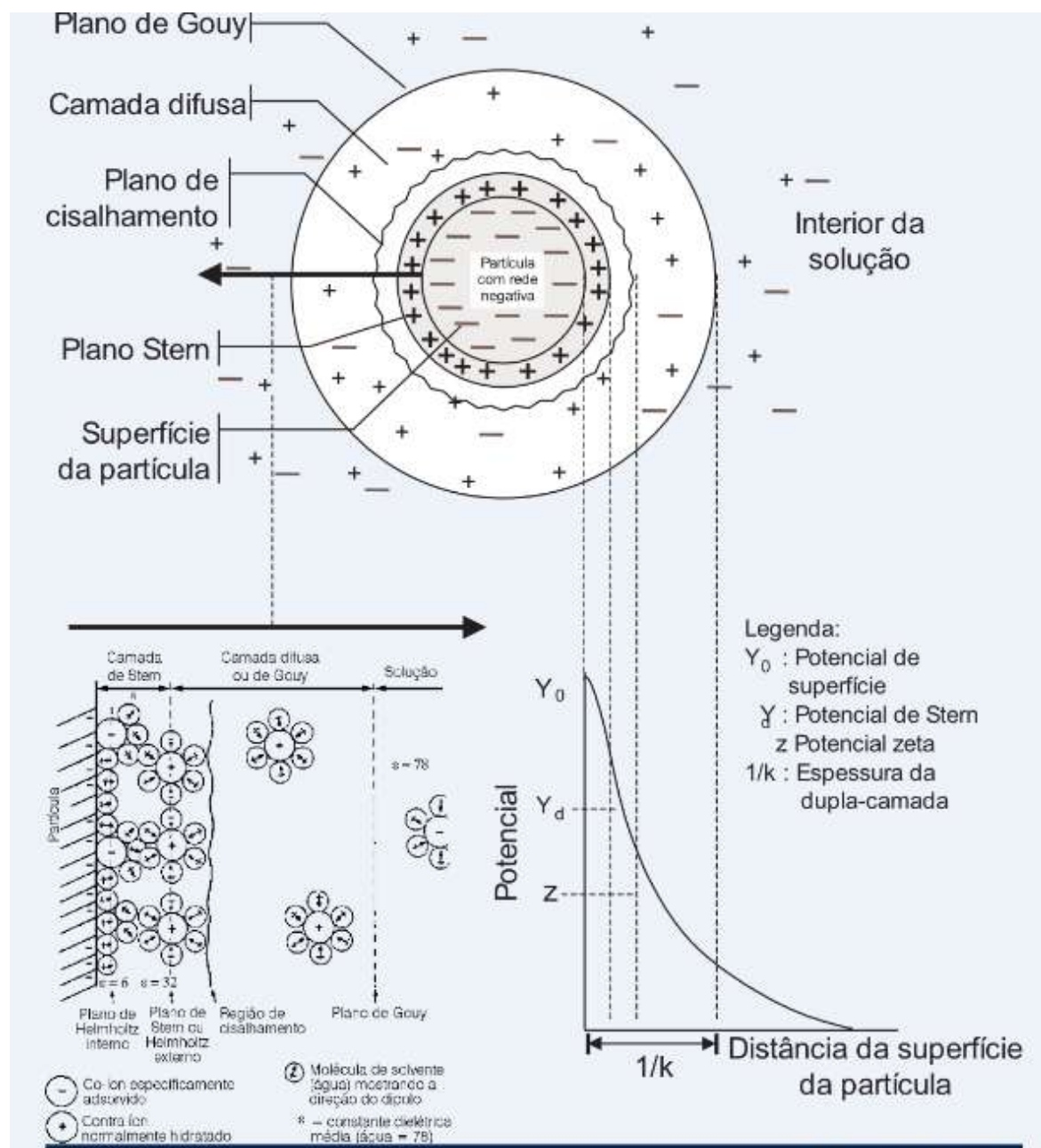
De acordo com esses autores, existem seis tipos de interações eletrostáticas em sistemas coloidais aquosos:

- i) Interação repulsiva de duplas camadas de cargas
- ii) Interação atrativa de van der Waals
- iii) Interação espacial repulsiva de cadeias de polímeros adsorvidos nas partículas
- iv) Interação atrativa de polímeros
- v) Interação de moléculas de solvente (solvatação)
- vi) Interação hidrofóbica.

As partículas coloidais adquirem cargas elétricas na superfície, quando expostas ao contato com solvente polar, por diferentes mecanismos, tais como: dissociação de grupos da superfície e adsorção ou dissolução de íons da superfície. A carga da superfície da partícula influencia a distribuição dos íons da solução na vizinhança, atraindo íons de carga oposta e repelindo os de mesma carga (JAFELICCI JÚNIOR, VARANDA, 1999).

Essa distribuição de íons desde a superfície da partícula até o interior da solução gera diferentes potenciais, os quais estão representados esquematicamente na Figura 9.

Figura 9 – Modelo da dupla camada em sistemas coloidais



Fonte: Jafelicci Júnior e Varanda (1999)

O potencial da interface entre a superfície da partícula e o interior da solução do meio de dispersão diminui mais rapidamente à medida que aumenta a força iônica, porque a dupla camada de cargas que se forma ao redor da partícula é comprimida em direção à superfície pela concentração de íons da solução. Portanto, as propriedades elétricas dos colóides são, em última instância, governadas pelas forças de repulsão descritas pela lei de Coulomb (JAFELICCI JÚNIOR, VARANDA, 1999).

$$F = \frac{1}{D} \frac{q_+ \cdot q_-}{d^2}$$

Onde:

F = força eletrostática;

D = constante dielétrica do meio;

q = carga;

d = distância entre as cargas.

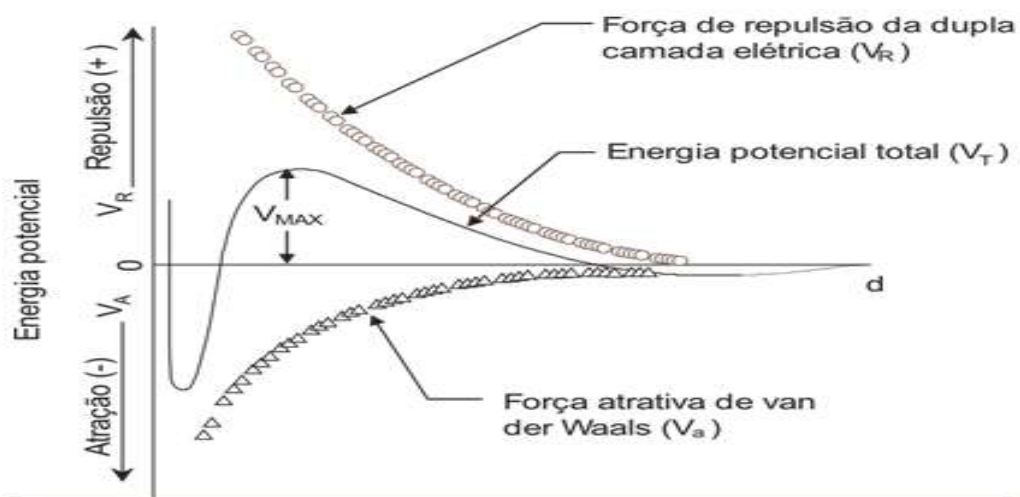
O modelo aqui descrito foi concebido por Gouy e Stern para explicar o comportamento eletrocinético dos colóides, sendo conhecido como teoria da dupla camada. Tomando-se uma superfície plana carregada negativamente, em contato com um líquido que contenha íons positivos e negativos dissolvidos, haverá um acúmulo de cargas positivas, nas imediações da superfície, resultando em uma camada compacta. À medida em que a distância da superfície aumenta, verifica-se que o número de íons com cargas opostas tende a se igualar, formando uma camada difusa (CETESB, 1977).

Denomina-se potencial zeta (ξ) a diferença de potencial elétrico que se estabelece entre a superfície da camada compacta e o meio líquido em que esta se encontra inserida, sendo o referido potencial uma função da carga da camada difusa por unidade de superfície do colóide e da extensão da mesma (CETESB, 1977).

As partículas dispersas que apresentam ξ da ordem de -30 mV ou menor, têm estabilidade crescente, havendo tendência à aglomeração (floculação) à medida em que ξ aumenta para valores acima de -10 mV, sendo os melhores resultados obtidos quando ξ se aproxima de zero. Assim, coagular significa reduzir o potencial zeta (CETESB, 1977).

Por outro lado, as interações atrativas de curto alcance de Van der Waals, induzem à agregação do sistema à medida que as superfícies das partículas se aproximam umas das outras. Essas forças de curto alcance são as mesmas provenientes da polarização de átomos e moléculas (dipolos) constituintes dos sólidos dispersos em um solvente polar que separa as partículas. Portanto, a energia total de interação (V_T) é a soma resultante das energias de repulsão (V_R) e de atração (V_A) conforme indicado na Figura 10 (Jafelicci Júnior e Varanda, 1999).

Figura 10 – Energia potencial em função da distância entre a partícula coloidal e os íons em solução



Fonte (Jafelicci Júnior e Varanda, 1999).

3.4.2 Mecanismos de coagulação

Quando ocorre a dispersão do coagulante são originadas espécies hidrolisadas que reagem quimicamente com as impurezas ou atuam sobre a superfície delas, reduzindo a força repulsiva que tende a mantê-las estáveis no meio aquoso, de modo a facilitar a remoção nas unidades posteriores do tratamento.

Após a coagulação, observa-se que o ξ da água aproximasse de zero, o que mostra que o coagulante atua sobre a superfície das partículas presentes na água, neutralizando parte de suas cargas. No entanto, não apenas a interação de ordem eletrostática é importante, interações de ordem química também devem ser avaliadas quando se estuda a coagulação.

A remoção de impurezas da água bruta em estações que empregam a coagulação química em geral é feita utilizando-se sais de ferro ou de alumínio como coagulante primário e, eventualmente, polímeros. Na literatura são citados quatro mecanismos de coagulação:

- i) Compressão da camada difusa
- ii) Adsorção-neutralização de cargas
- iii) Varredura
- iv) Formação de pontes.

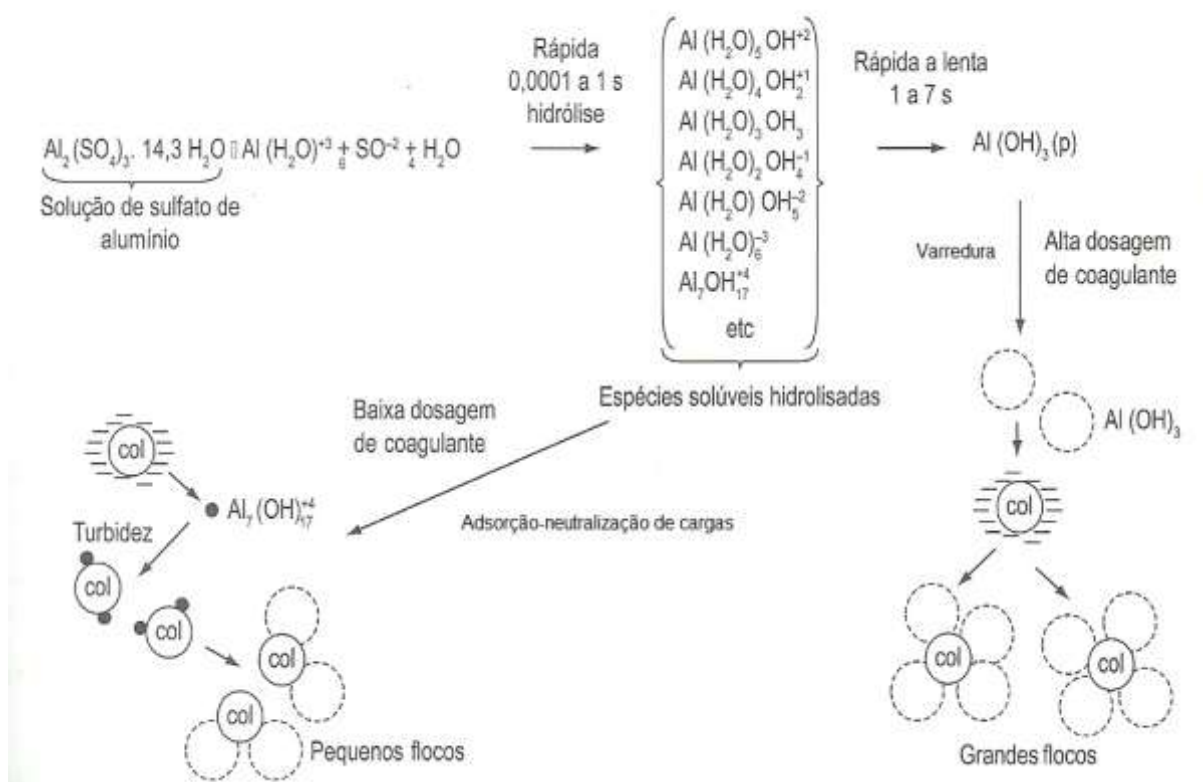
A definição do mecanismo predominante depende de fatores como pH de coagulação, dosagem do coagulante e características químicas da água bruta. A escolha do tipo de coagulante deve levar em consideração o custo, sua eficiência na desestabilização das

partículas presentes na água bruta, sua capacidade de atenuar flutuações na qualidade da água sem afetar a eficiência da coagulação, o volume de lodo produzido e sua influência sobre a duração das carreiras de filtração, sendo desejado que o coagulante reduza a perda de carga na unidade de filtração e o risco de ocorrência de transpasse (Di Bernardo *et al.*, 2003).

O mecanismo da varredura é caracterizado por altas dosagens de coagulante, suficiente para a formação de precipitado de hidróxido de alumínio ou de ferro, quando são utilizados sais destes metais como coagulante, sendo adequado para ETAs com unidades de decantação ou de flotação, pois este mecanismo possibilita a formação de flocos maiores, facilitando sua sedimentação ou flotação.

A figura 11 apresenta um resumo da sequência de eventos que ocorrem quando a coagulação é realizada por meio da desestabilização por varredura e através do mecanismo de adsorção-neutralização da carga.

Figura 11 – Mecanismos de coagulação



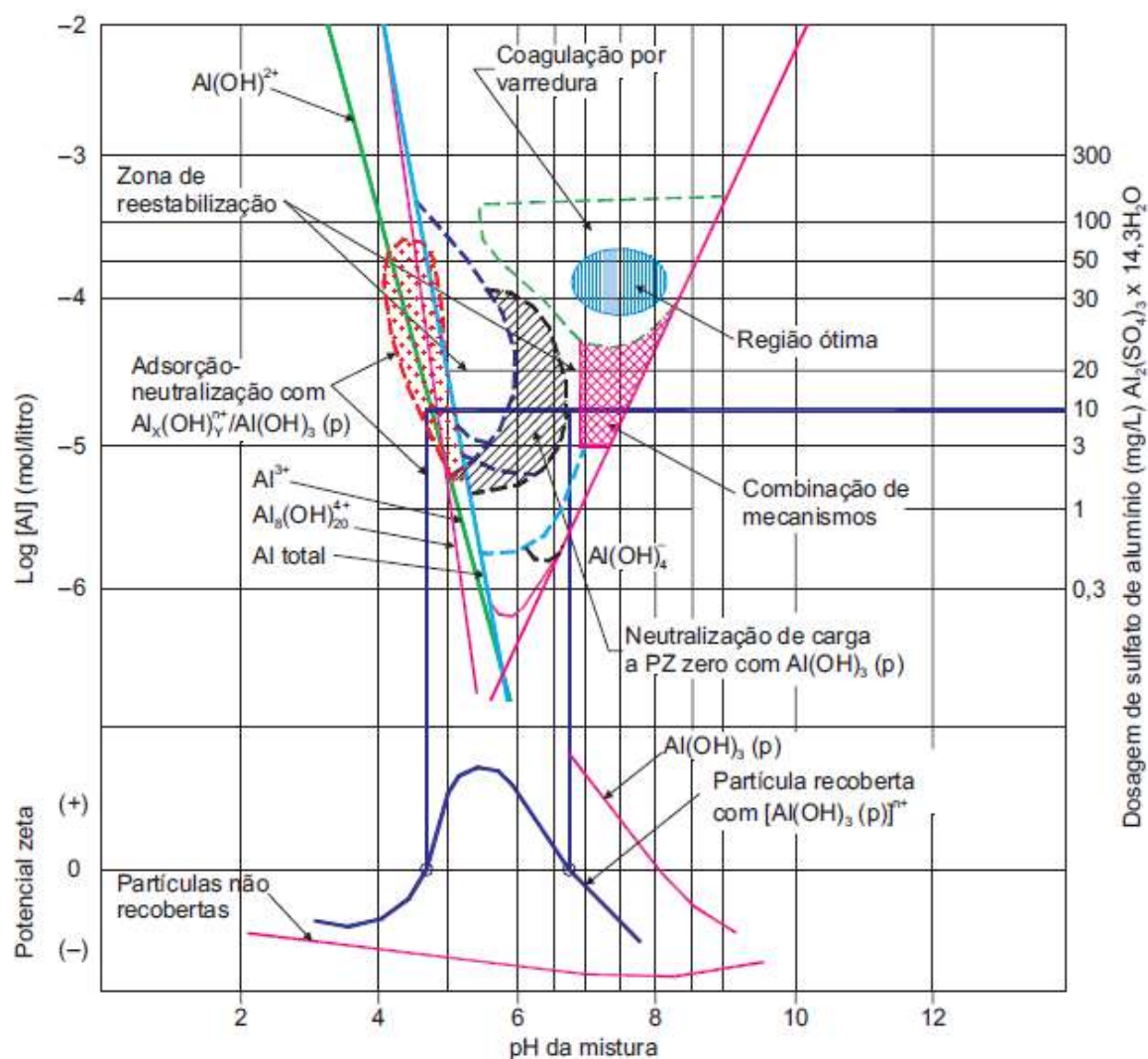
Fonte: Adaptado de Di Bernardo (2011).

O mecanismo de adsorção-neutralização de cargas é adequado às tecnologias de tratamento que empregam a filtração direta, uma vez que neste caso não são formados flocos grandes, mas sim partículas desestabilizadas para serem retidas no filtro. Nesse mecanismo, a dosagem de coagulante geralmente é inferior à necessária quando se emprega a varredura.

O mecanismo de compressão da camada difusa é o de menor importância relativa na coagulação realizada nas ETAs, e o de adsorção-formação de pontes é observado principalmente quando é realizada a aplicação de polímeros como auxiliares de coagulação.

Na figura 12 é apresentado um diagrama para o sulfato de alumínio, no qual são delimitadas regiões para os principais mecanismos de coagulação.

Figura 12 – Diagrama de coagulação com sulfato de alumínio



Fonte: Amirtharajah & Mills (1982, apud Di Bernardo *et al.*, 2003)

O diagrama mostra a influência do pH e da dosagem do coagulante na formação das espécies hidrolisadas de alumínio e na definição do mecanismo de coagulação, ressaltando-se que a qualidade da água bruta influencia a delimitação das respectivas regiões.

3.5 Subprodutos da desinfecção em águas para consumo humano

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), 80% de todas as doenças que se alastram nos países do Terceiro Mundo estão relacionadas à água (WHO, 2004).

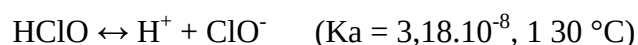
Para o controle dessas patologias, diversas substâncias químicas são utilizadas no tratamento da água, sendo o cloro uma das principais. Os registros históricos mostram que a cloração possibilitou a redução de casos de cólera, disenteria e febre tifóide em todo o mundo (FUNASA, 2007).

A desinfecção de água para consumo humano visa a dois propósitos principais: eliminar ou inativar patógenos e estabelecer um residual do desinfectante na água, atuando preventivamente quanto à possibilidade de recontaminação. Por esse motivo, a desinfecção desempenha um papel crucial no processo de potabilização de águas, contribuindo direta e eficazmente para proteger a população de doenças de veiculação hídrica. Os desinfectantes mais empregados para atingir este propósito são: cloro (incluindo seus derivados), cloraminas, ozônio, dióxido de cloro e radiação ultravioleta. Destes, o cloro é o mais amplamente utilizado. (FUNASA, 2007).

Os desinfectantes são também utilizados como oxidantes para controlar a cor, sabor, odor, compostos indesejáveis, crescimento biológico no interior das várias unidades de tratamento, compostos orgânicos e inorgânicos de ferro e manganês, dentre outros. O processo é comumente referido como pré-oxidação e, mais especificamente quando o cloro é empregado, recebe a denominação de pré-cloração (FUNASA, 2007).

O cloro tem sido o principal agente oxidante utilizado nas ETAs, onde são empregados derivados do cloro de origem inorgânica, como o gás cloro, o hipoclorito de sódio, o hipoclorito de cálcio e o dióxido de cloro, como também de origem orgânica, cujo principal representante é o dicloroisocianurato de sódio (MACÊDO, BARRA, 2002).

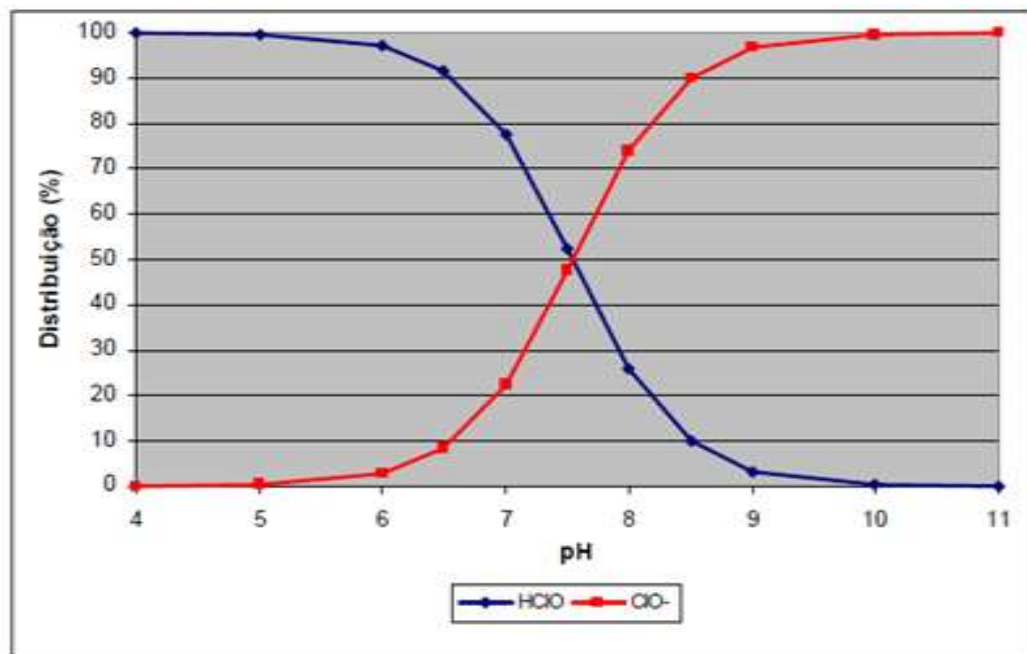
A ação oxidante e sanificante dos derivados clorados é controlada pelo ácido hipocloroso (HClO), um produto resultante da hidrólise da substância clorada. Trata-se de um ácido fraco que em solução aquosa se dissocia para formar o íon hidrogênio e o íon hipoclorito, conforme a seguinte reação:



O HClO e íon hipoclorito (ClO⁻) são denominados de cloro residual livre (CRL). Os compostos clorados são mais efetivos em valores de pH baixos, quando a espécie mais efetiva (HClO) é predominante. Em pH acima de nove, a concentração de HClO em solução é tão

pequena que já não haveria ação sanitizante eficiente, conforme se pode observar na figura 13.

Figura 13 – Estabilidade do cloro residual livre



Fonte: Almeida (2013)

Além de inativar patógenos, os desinfetantes interagem com outras espécies químicas presentes na água dando origem a substâncias que são comumente referidas como subprodutos de desinfecção (SPDs). O termo SPD é usado para descrever um grupo de compostos orgânicos e inorgânicos formados durante a desinfecção da água. Estes subprodutos são gerados pela reação entre o desinfetante e a MON, algas ou substâncias inorgânicas.

O aumento da poluição dos mananciais, principalmente por compostos orgânicos, desencadeou a preocupação em se verificar os efeitos causados pela presença dessas substâncias na água destinada ao abastecimento público (ZARPELON, 2009).

Como parte dessas investigações, foram detectadas várias substâncias, dentre elas os THMs, cuja origem não se encontra no manancial e sim em reações químicas paralelas entre o desinfetante e a MON presente na água bruta. Logo se constatou que tais substâncias, mesmo em pequenas concentrações, podem produzir efeitos crônicos sobre as pessoas em função de seu potencial tóxico.

Algumas dessas substâncias têm sido mais frequentemente monitoradas e reguladas pelos órgãos sanitários. No Brasil, a atual legislação de potabilidade de água, portaria

2914/2011 do ministério da Saúde estipula os valores máximos permitidos (VMPs) para os SPDs constante na tabela 1.

Tabela 1 – Valores máximos permitidos pela portaria 2914/2011/MS para subprodutos da desinfecção.

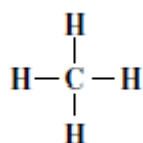
Subproduto	VMP (mg/L)
THM total	0,1
AHA total	0,08
Clorito	1
Bromato	0,01
2,4,6 Triclorofenol	0,2

Fonte: Portaria 2914/2011/MS

Tendo em vista a importância sanitária, no presente trabalho, serão enfatizados os trihalometanos e os ácidos haloacéticos, principalmente devido à maior probabilidade de ocorrência dessas espécies químicas em águas de abastecimento público.

3.5.1 Trihalometanos

Os trihalometanos constituem um grupo de compostos orgânicos que, como o nome indica, podem ser considerados estruturalmente derivados do metano, cuja fórmula estrutural encontra-se a seguir.



Para formação dos THMs, três de seus quatro átomos de hidrogênio são substituídos por um número igual de átomos dos halogênios (bromo e cloro). Estes três átomos de hidrogênio podem estar substituídos por um só tipo de halógeno, como é o caso do triclorometano, ou por dois diferentes elementos como o bromodiclorometano. A tabela 2 apresenta uma descrição sumária das espécies incluídas pela Portaria 2914/2011/MS no cálculo do THM total.

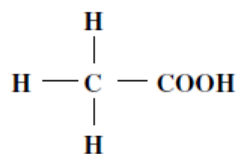
Tabela 2 – Trihalometanos

Nome	Fórmula	Estrutura	Acrônimo
Triclorometano (clorofórmio)	CHCl ₃	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	TCM, CF
Tribromometano (Bromofórmio)	CHBr ₃	$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{Br} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{Br} \end{array}$	TBM, BF
Bromodiclorometano	CHBrCl ₂	$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{Cl} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	BDCM
Dibromoclorometano	CHBr ₂ Cl	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Br} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{Br} \end{array}$	DBCM

Fonte: Adaptado de Xie (2004)

3.5.2 Ácidos Haloacéticos

Os ácidos haloacéticos (AHA) são outro grupo de SPDs halogenados, juntamente com os trihalometanos, que podem ser encontrados em águas de abastecimento. A molécula de ácido acético contém três átomos de hidrogênio na posição alfa (carbono ligado ao grupo COOH).



Ao substituir os átomos de hidrogênio por bromo e cloro (parcial ou completamente), são obtidos um total de nove estruturas. A tabela 3 apresenta as informações de identificação dos sete AHAs incluídos na portaria 2914/2011/MS.

Tabela 3 – Ácidos Haloacéticos

Nome	Fórmula	Estrutura	Acrônimo
------	---------	-----------	----------

Ácido monocloroacético	CH_2ClCOOH	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{Cl} - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	MCAA
Ácido monobromoacético	CH_2BrCOOH	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{Br} - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	MBAA
Ácido dicloroacético	CHCl_2COOH	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	DCAA
Ácido bromocloroacético	CHBrClCOOH	$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	BCAA
Ácido dibromoacético	CHBr_2COOH	$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{Br} \end{array}$	DBAA
Ácido tricloroacético	CCl_3COOH	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	TCAA
Ácido bromodicloroacético	$\text{CBrCl}_2\text{COOH}$	$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{Cl} - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	BDCAA

Fonte: Adaptado de Xie (2004)

Além dessas sete espécies, a portaria 2914/2011/MS acrescentou aos AHAs total, mais dois compostos organoclorados, apresentados na tabela 4, que apesar de não serem derivados do ácido acético, possuem características químicas análogas aos demais compostos do grupo.

Tabela 4 – Organoclorados incluídos entre os ácidos haloacéticos total

Nome	Fórmula	Estrutura	Acrônimo
------	---------	-----------	----------

Ácido Dicloropropiônico	$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{COOH}$	$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{Cl} \end{array} $	DALAPON
1,2,3 – Tricloropropano	$\text{C}_3\text{Cl}_3\text{H}_5$	$ \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \quad \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	PI

Fonte: Adaptado de Xie (2004)

Convém salientar que, ainda que para serem denominados os THMs sejam vistos como precedentes do metano e os AHAs como precedentes do ácido acético, estas duas substâncias não têm nenhuma relação com a formação de SPDs em águas desinfetadas com cloro.

A presença destas substâncias em água tratada tem sido associada ao aumento das taxas de mortalidade por câncer de bexiga nos Estados Unidos (CANTOR *et al.* 1998) e na Espanha (VILLANUEVA *et al.* 2006).

Os resultados de um estudo experimental para avaliação do potencial carcinogênico da água clorada realizado com ratos e camundongos conduzidos nos Estados Unidos, durante um período de dois anos, demonstraram que os THMs são carcinogênicos com ação sobre o fígado, rim e intestinos de roedores (DUNNICK e MELNICK, 1993).

A tabela 5 apresenta a classificação estabelecida pela OMS, quanto ao potencial cancerígeno de seis SPDs.

Tabela 5 – Potencial cancerígeno de subprodutos da desinfecção

SPD	Classificação
Clorofórmio	B ₂
Bromodiclorometano	B ₂
Dibromoclorometano	C

Bromofórmio	B ₂
Ácido dicloroacético	B ₂
Ácido tricloroacético	C

Fonte: Adaptado de Di Bernardo (2005)

Sendo:

B₂ – Evidências limitadas em estudos epidemiológicos, mas suficientes em animais.

C – Evidências limitadas em animais e sem dados relativos a seres humanos

É oportuno ressaltar as dificuldades inerentes aos estudos epidemiológicos associados à presença de SPDs em águas destinadas ao abastecimento público, uma vez que os possíveis danos causados por estes compostos podem estar relacionados a outros fatores, tais como os hábitos alimentares da população estudada ou o tabagismo (FUNASA, 2007).

3.5.3 Formação de SPDs em águas de abastecimento

3.5.3.1 Mecanismos de formação dos SPDs

A formação de SPDs tem como causa a reação entre a matéria orgânica natural (especialmente a fração constituída de ácidos húmicos e fúlvicos) e o desinfetante, a qual é expressa pela equação geral.



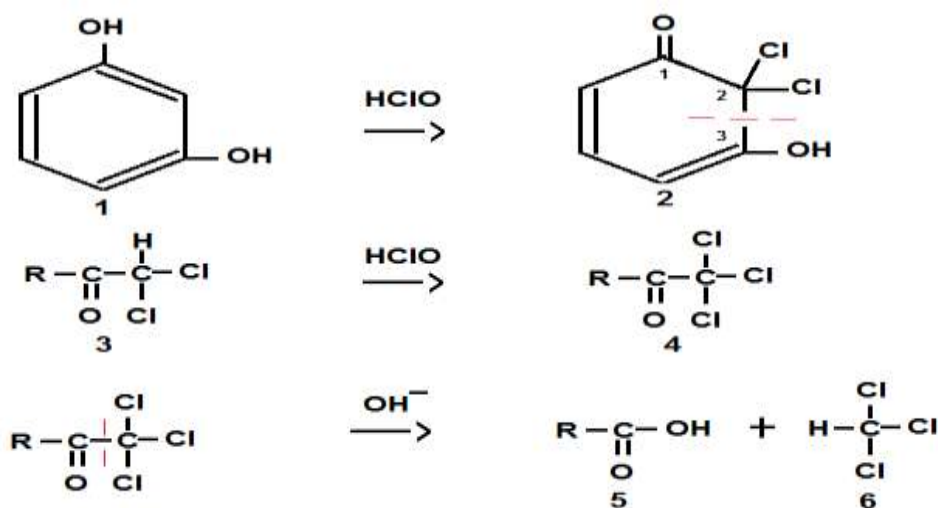
De acordo com Garcia (2005):

As reações mais comuns são a substituição hidrogénio por um cloro, oxidação (que implicam geralmente na ligação a um átomo de oxigénio) e adição (saturação das ligações múltiplas). As reações iniciais são frequentemente seguidas de outras que resultam na quebra da cadeia carbonada, descarboxilação, eliminação e outras reações. Estas reações subsequentes podem ou não envolver um desinfetante

adicional. É importante ter em consideração a natureza das reações dos compostos orgânicos com o cloro aquoso e cloramina para ter uma noção clara da espécie molecular ou iônica envolvida. As moléculas reativas na solução aquosa de cloro ou de cloramina parecem ser óbvias, mas, a complexidade das interações destas moléculas com a água e os compostos nela presentes dá origem a uma série de espécies em solução.

Devido à diversidade de informações acerca da estrutura química das substâncias húmicas, os mecanismos formação de SPDs em água clorada ainda não estão completamente elucidados. Compostos orgânicos com uma única molécula, incluindo propanona, benzeno e o resorcinol, têm sido geralmente utilizados para ilustrar os mecanismos de formação de SPDs em água potável (XIE, 2004).

A sequência de reações a seguir ilustra o mecanismo proposto por Rook (apud RODRIGUEZ, 2007) para formação do clorofórmio a partir do benzeno 1,3-diol (resorcinol).



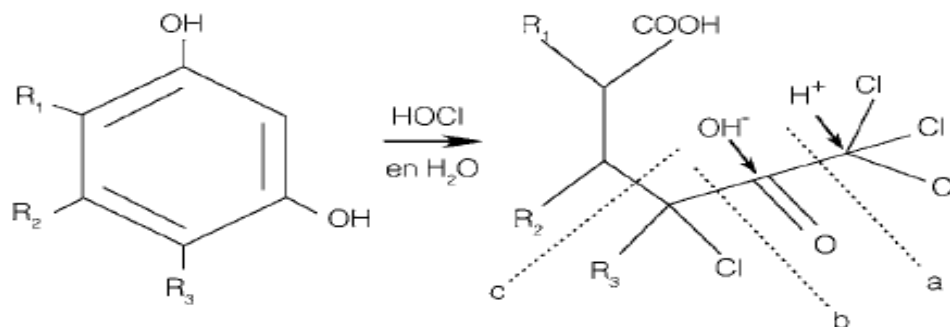
Fonte: BAIRD e CANN (2011)

O carbono da estrutura 1, que se encontra entre os dois outros carbonos que se ligam aos grupos OH, é rapidamente clorado pelo HClO produzido pela cloração da água, resultando na estrutura 2. Subsequentemente, ocorre a clivagem do anel entre os carbonos 2 e 3 da estrutura 2, resultando na estrutura 3, de cadeia aberta. Na presença de HClO , o carbono terminal do referido radical, torna-se triclorado, sendo facilmente deslocado pela hidroxila para formar o clorofórmio representado pela estrutura 6 (BAIRD, CANN, 2011).

Quando há disponibilidade de íons brometo no meio, a formação de espécies bromadas pode ser explicada de maneira análoga a partir do ácido hipobromoso (HBrO) formado que é também bastante efetivo.

A formação de outros SPDs pode ser explicada com base nas possibilidades explicitadas na figura 14.

Figura 14 – Mecanismos de formação de subprodutos de desinfecção



Fonte: Rodriguez (2007)

Além da clivagem **a** que gera os THMs, verifica-se que a inserção de uma hidroxila em **b**, permite a formação de um ácido haloacético, enquanto que uma terceira clivagem **c** produz halocetonas (RODRIGUEZ, 2007).

3.5.3.2 Fatores que afetam a formação de SPDs

A formação de SPDs em águas para consumo humano depende de vários fatores, tais como, natureza e concentração dos precursores, tipo e dosagem do desinfetante, temperatura, pH, tempo de contato, etc.

No presente trabalho serão abordados os seguintes fatores: pH, disponibilidade do íon brometo e matéria orgânica precursora.

3.5.3.2.1 pH

O pH influencia as características das reações químicas responsáveis pela formação dos SPDs, constituindo um parâmetro operacional, uma vez que pode ser ajustado na ETA previamente à desinfecção.

A formação de THM, por exemplo, ocorre em duas etapas, sendo que a cinética de primeira etapa (rápida) é favorecida pela presença do HClO, a forma não ionizada do residual de cloro livre, que de acordo com as relações de equilíbrio químico (princípio de le Chatelier) predomina em pH ácido. Por outro lado, a segunda etapa da reação é uma hidrólise catalítica que ocorre em meio básico, sendo, portanto, favorecida quando o pH é mais elevado. Uma

vez que a segunda etapa é determinante para a velocidade de todo o processo, a formação de THM é favorecida pelo aumento do pH (KRASNER, 1999).

O efeito varia de acordo com a espécie molecular, de forma que o pH afeta de maneira diferente a formação de outros SPDs. Os AHAs (em particular o ácido tricloroacético) tem sua concentração reduzida pelo aumento do pH (KRASNER,1999). A tabela 6 apresenta a influência do pH na formação de alguns SPDs.

Tabela 6 – Influência do pH na formação de subprodutos da desinfecção

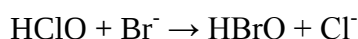
SPD	pH = 5,0	pH = 7,0	pH = 9,4
THM	Menor formação		Maior formação
DCAA	Formação similar, levemente maior para pH=7,0		
TCAA	Formação similar		Maior formação

Fonte: Krasner (1999)

3.5.3.2.2 Presença de brometo

A formação de espécies químicas bromadas durante a cloração depende da presença de brometo na água a ser tratada, sendo este íon normalmente originado das seguintes fontes: água do mar (regiões próxima ao litoral), efluentes industriais, atividade agrícolas, piscicultura, dentre outras (XIE, 2004).

A química da formação de subprodutos bromados inclui primeiramente a oxidação do brometo, de forma a gerar o ácido hipobromoso (HBrO), pela ação do ácido hipocloroso (HClO) de acordo com a reação:



Enquanto o HClO é um oxidante mais efetivo, o HBrO exibe maior tendência à produzir reações de substituição que originam THMs (KRASNER,1999).

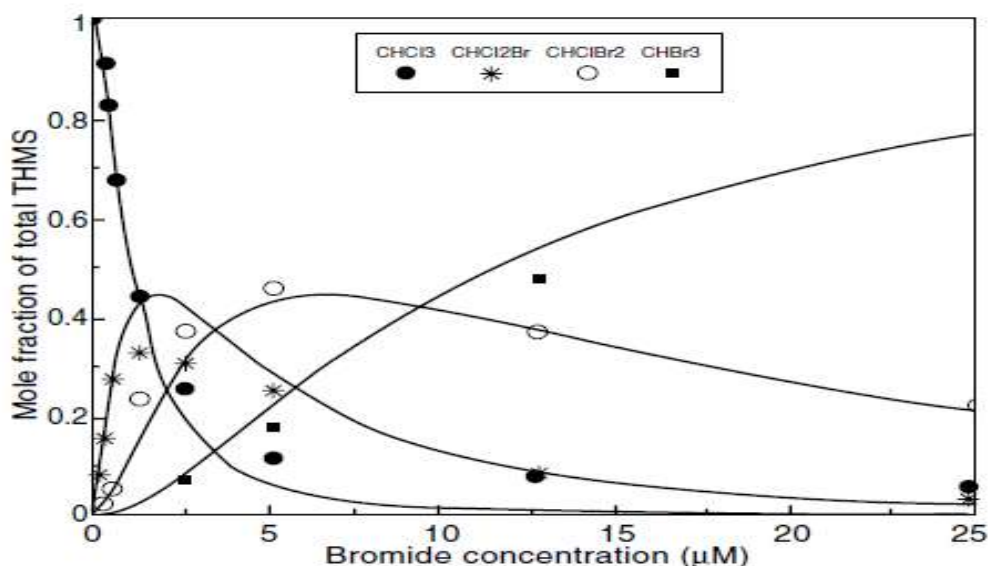
Symons *et al.* (1993), estudaram a influência da concentração de brometos na formação de trihalometanos, encontrando que quando a relação molar brometo/ cloreto aumentou de 0,00026 para 0,0465, a relação entre trihalometanos bromados e clorofórmio (CHCl₃) aumentou de 0,53 para 2,56.

Cowman e Singer (1996, apud KRASNER, 1999), verificaram que o bromo é mais reativo que o cloro nas reações de adição e substituição que formam ácidos haloacéticos.

As concentrações de trihalometanos bromados podem variar entre 1 e 50 µg/L para o bromodiclorometano, 1 a 20 µg/l para o clorodibromometano e 1 a 10 mg/l para o bromofórmio. Devido a seu maior conteúdo de brometo natural, as águas subterrâneas cloradas geralmente apresentam maiores níveis de trihalometanos bromados que as águas superficiais cloradas (GALAD-GORCHEV, 1994).

O aumento da concentração de brometos na água acarreta um aumento dos subprodutos bromados e a diminuição dos subprodutos clorados, conforme se pode constatar na figura 15.

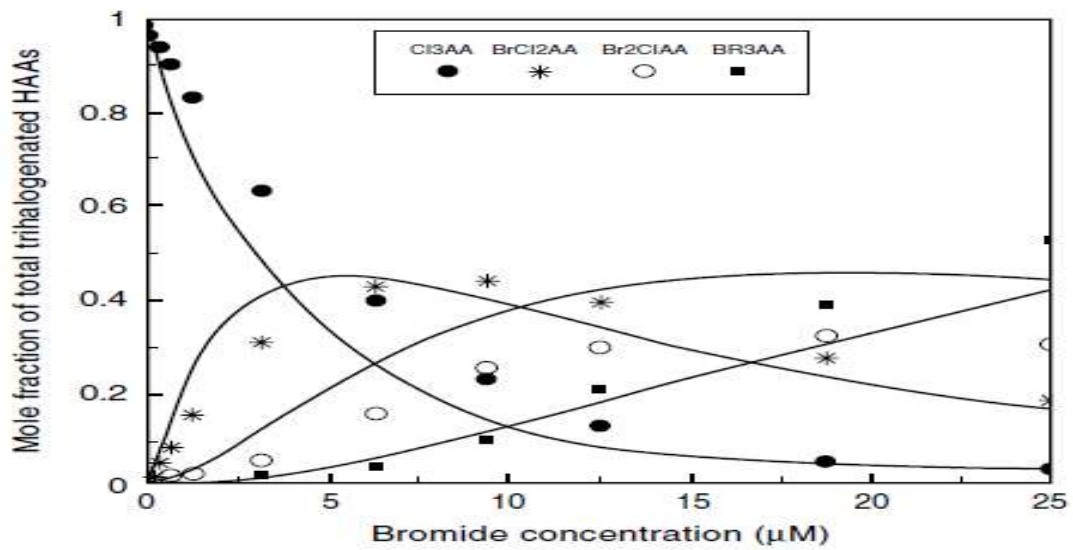
Figura 15 – Influência do Br⁻ sobre as frações de trihalometanos



Fonte: Xie (2004)

Paralelamente, ocorre também um decréscimo dos teores dos ácidos acéticos halogenados conforme se pode observar na figura 16.

Figura 16 - Influência do Br⁻ sobre as frações de ácidos haloacéticos

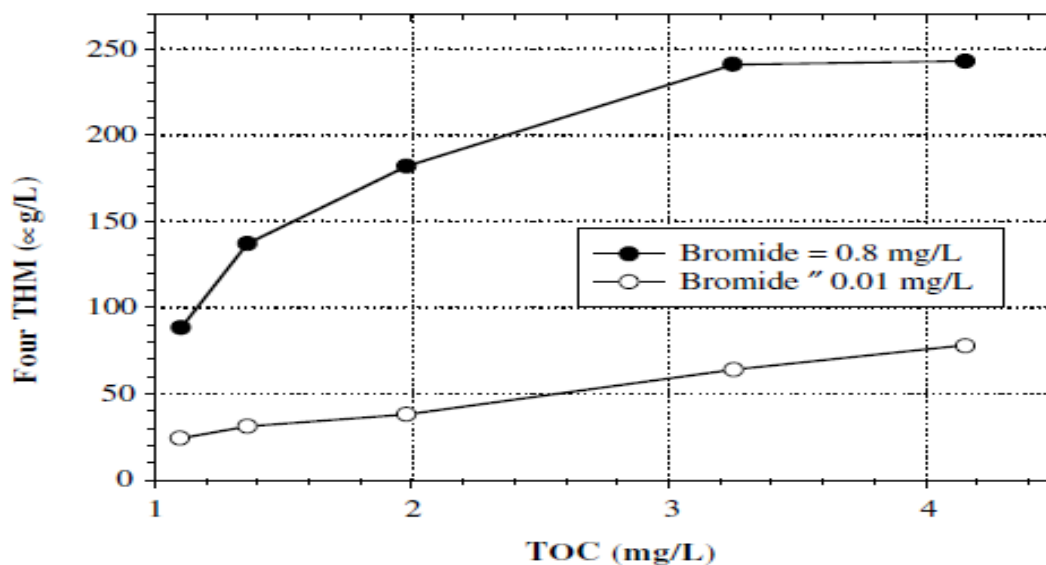


Fonte: Xie (2004)

3.5.3.2.3 Matéria orgânica precursora de SPD

Em geral, águas com maior nível de matéria orgânica natural, quando cloradas, exibem maior tendência a gerar subprodutos. O gráfico apresentado na figura 17 mostra os resultados obtidos para duas amostras de fontes que apresentam teores distintos de brometo. Além de evidenciar a correlação positiva entre COT e formação de THM, os dados também corroboram as conclusões citadas anteriormente acerca da influência do brometo.

Figura 17 – Influência do carbono orgânico total na formação de trihalometanos



Fonte: Xie (2004)

Além das substâncias húmicas, as algas podem ser uma fonte importante de geração de SPDs. Tanto a biomassa como os produtos extracelulares das algas (estes em maior extensão) são capazes de reagir com o cloro para formar trihalometanos (HOEHN *et al.*, 1980).

3.6 Características da matéria orgânica precursora de SPD

A expressão matéria orgânica natural tem sido empregada para designar toda matéria orgânica existente nos reservatórios ou ecossistemas naturais, diferindo da matéria orgânica viva e dos compostos de origem antrópica. Com respeito à sua origem e composição Rocha *et al.* (2009) afirmam que:

Cerca de 20% da MON nos ecossistemas naturais consiste em compostos com estrutura química definida, como carboidratos, aminoácidos, e hidrocarbonetos. Os 80% restantes correspondem a massas de matéria orgânica dentrificadas, pertencentes a um grupo de estrutura química indefinida, com tempo de residência mais longo no ambiente e relativamente resistente à degradação; elas são denominadas matéria orgânica refratária (MOR) [...] A matéria orgânica natural aquagênica (MOA) é aquela formada na água pela excreção e de composição de plâncton e bactérias aquáticas, ao passo que a pedogênica (MOP) refere-se à decomposição de plantas terrestres e de microrganismos, incluindo material lixiviado dos solos e aportado nos sistemas aquáticos. A MOP é formada pela degradação de lignina, carboidratos e proteínas, os quais levam à formação de compostos aromáticos (especialmente substâncias carboxílicas, fenólicas e benzênicas) e, em menor quantidade de compostos alifáticos.

A composição da MON depende das características do manancial e de seu entorno. Na maioria dos ambientes aquáticos, os ácidos orgânicos não voláteis são os que mais contribuem para o conteúdo de COD, sendo considerados refratários por se degradarem muito lentamente em comparação com outras frações constituintes da MON (CROUÉ *et al.*, 1999).

As substâncias húmicas (SH) são os principais constituintes da matéria orgânica natural, globalmente distribuída em ambientes terrestres e aquáticos. Estima-se que 50% do carbono orgânico dissolvido em águas superficiais e oceânicas consiste em matéria orgânica refratária do tipo SH (ROCHA *et al.*, 2009).

A matéria orgânica natural pode ser separada em distintas frações, incluindo ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, ácidos hidrofóbicos, ácidos hidrofílicos e ácidos transfílicos (XIE, 2004).

Toda água contém uma mistura heterogênea de substâncias orgânicas com estrutura não bem definidas, que constituem a matéria orgânica natural, dentre as quais se destacam:

- (a) Substâncias não húmicas

- Efluentes domésticos que introduzem compostos orgânicos constituídos por proteínas, aminoácidos, carboidratos, etc.
- Resíduos sólidos orgânicos lixiviados ou descarregados diretamente.
- Efluentes industriais ou agrícolas.

(b) Substâncias húmicas

- O ácido húmico e o ácido fúlvico, que são polieletrólitos aniônicos, cujo grau de ionização depende do pH, razão pela qual este parâmetro é de grande relevância para a remoção dessas espécies. Trata-se de compostos bastante heterogêneos, geralmente caracterizados por parâmetros não específicos, tais como solubilidade em álcalis ou em ácidos, conteúdo de carbono orgânico (COT e COD) e absorvância no ultravioleta (254 nm).
- Algas e seu material extracelular, decorrentes principalmente de organismos como a *Anabaena*, que mediante fotossíntese produzem material orgânico, que contribuem para o desenvolvimento de cor.
- Substâncias oriundas de vegetais que se encontram em contato com a água (lignina, tanino, etc.), que também contribuem para a cor.

Com relação à caracterização das substâncias húmicas, Di Bernardo e Dantas (2005) comentam que:

A literatura define as substâncias húmicas de maneira bastante diversificada, em função de suas características e de sua natureza heterogênea e complexa. Algumas definições colocam em evidência a natureza polimérica dessas substâncias, outras dão a coloração escura como característica, enquanto as demais elegem os aspectos de natureza química, como predominância de estruturas aromáticas, caráter ácido ou grupos nitrogenados. A maioria das definições se baseia na solubilidade enfatizando que as substâncias húmicas são a fração da matéria orgânica solúvel em álcalis, embora essa não seja de fato uma característica fundamental, mas um critério muito importante em termos técnicos.

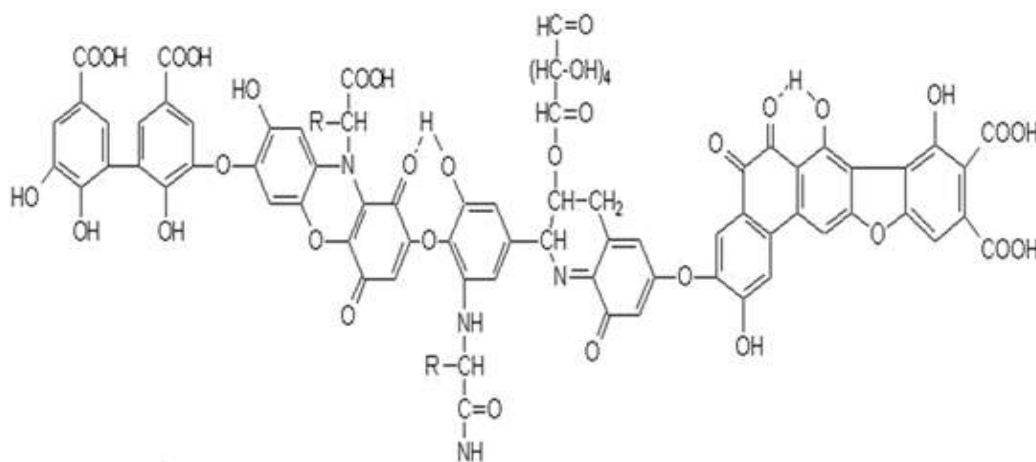
Seguindo essa tendência, Thurman e Malcon (1981) definiram substâncias húmicas aquáticas (SHA) como a porção não específica, amorfa, constituída de carbono orgânico dissolvido em pH 2 e adsorvente em coluna de resina XAD 8, com altos valores de distribuição.

Em virtude da complexidade desse material orgânico, não há ainda uma definição funcional ou sistemática, uma vez que o mesmo é constituído de uma mistura polidispersa de

muitas substâncias com natureza química distinta, apresentando diferentes graus de polimerização de acordo com a origem e idade (DI BERNARDO, DANTAS, 2005).

Não obstante, algumas estruturas têm sido propostas para SH, com base em investigações analíticas, usando técnicas espectrométricas modernas como infravermelho, ultravioleta e ressonância magnética nuclear. A figura 18 apresenta uma estrutura proposta para o ácido húmico.

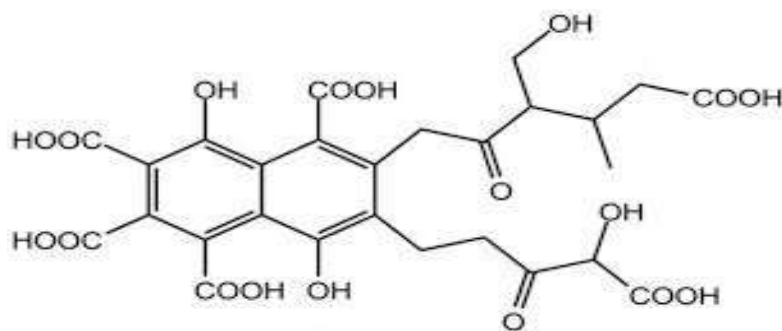
Figura 18 – Estrutura proposta para o ácido húmico



Fonte: AWWA (1999)

Da mesma forma, a figura 19 apresenta uma provável estrutura do ácido fúlvico.

Figura 19 – Estrutura proposta para o ácido fúlvico



Fonte: Di Bernardo e Dantas (2005)

3.7 Remoção de matéria orgânica por meio de coagulação

3.7.1 Aspectos gerais

Os processos convencionais de potabilização de águas superficiais, desenhados de forma a promover prioritariamente a eliminação de contaminantes físicos e biológicos, exibem relativa eficiência quanto à remoção de compostos orgânicos precursores de SPDs, dependendo das características da água bruta e principalmente da tecnologia de tratamento.

Ao longo dos últimos anos têm sido utilizados vários processos que possibilitam a remoção de matéria orgânica do meio aquoso, tais como oxidação, adsorção e filtração em membranas.

Devido ao fato de serem constituídas por colóides hidrofóbicos (moléculas que apresentam baixa solubilidade na água, como argilas e óxidos metálicos, de elevada massa molecular), as substâncias húmicas podem ser removidas por coagulação mais facilmente do que as substâncias não húmicas, que são colóides hidrofílicos cujas moléculas exibem maior interação com a água, sendo desta forma bastante refratárias à coagulação (FREDERICO *et al.*, 1999).

A remoção de COT pode ser maximizada conjuntamente com a remoção de turbidez, dado que a faixa de pH na qual se verifica as maiores remoções de COT, é também efetiva para a redução de turbidez (FREDERICO *et al.*, 1999).

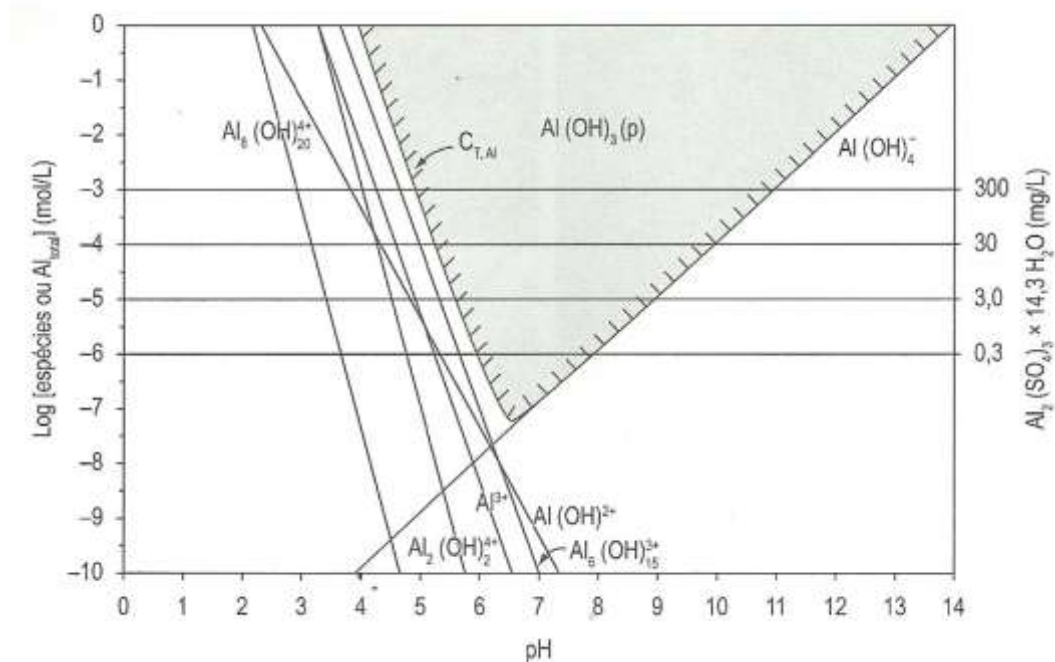
3.7.2 Influência do pH na remoção de precursores de SPDs

O pH da água durante a coagulação influencia fortemente a remoção de precursor, podendo ser ajustado de forma a aumentar a eficiência do processo. De acordo com AWWA (1999):

Vários pesquisadores (Babcock e Singer, 1979; Semmens e Field, 1980; Cheng *et al.*, 1993; Vilage *et al.*, 1997) têm demonstrado que a faixa de pH ótima para maximizar a remoção de precursores encontra-se entre 5 e 6 para sais de alumínio e até 0,5 a uma unidade abaixo disso para sais de ferro, sendo essa diferença creditada aos tipos de espécies químicas resultantes da hidrólise do alumínio e do ferro, que se formam em função do pH.

A figura 20 mostra o digrama de estabilidade das espécies formadas pela hidrólise do alumínio.

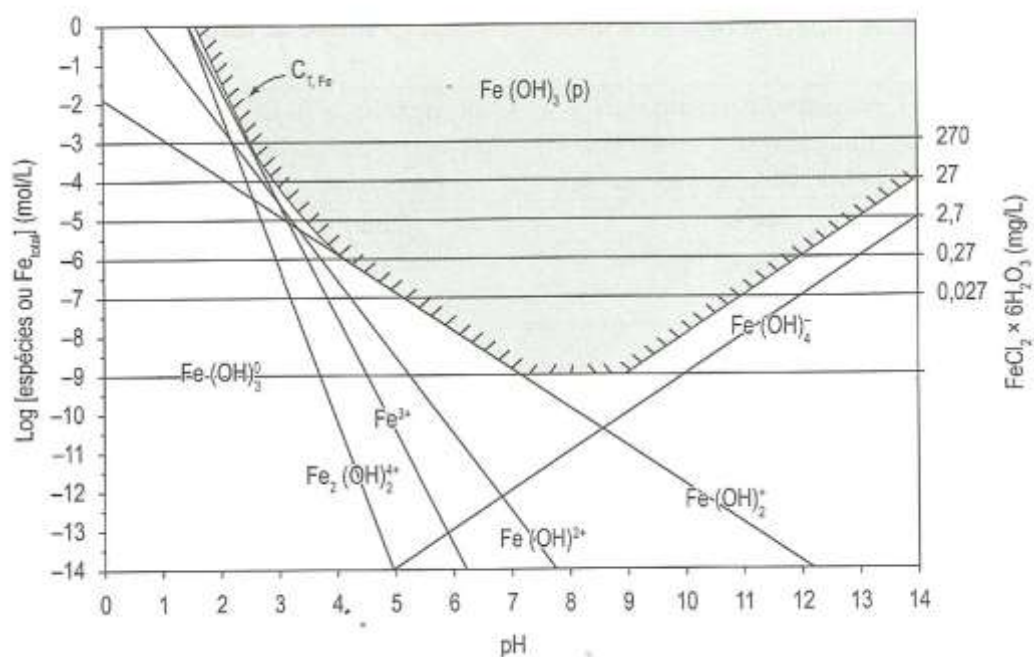
Figura 20 – Diagrama de estabilidade para espécies de alumínio



Fonte: Di Bernardo (2011)

Analogamente, a figura 21 exibe o diagrama de estabilidade para as espécies de ferro.

Figura 21 - Diagrama de estabilidade para espécies de ferro



Fonte: Di Bernardo (2011)

Muitos SPDs sofrem reacções de hidrólise para formar THMs. Estes compostos incluem trihalopropanonas, trihaloacetonitrilas, trihaloacetaldeídos, trihalonitrometanes, e ácidos trihaloacéticos, dentre outros. Halogenetos de cianogênio também sofrem reacções de hidrólise para formar cianato. Em geral, o aumento do pH favorece essas reacções de hidrólise (XIE, 2004).

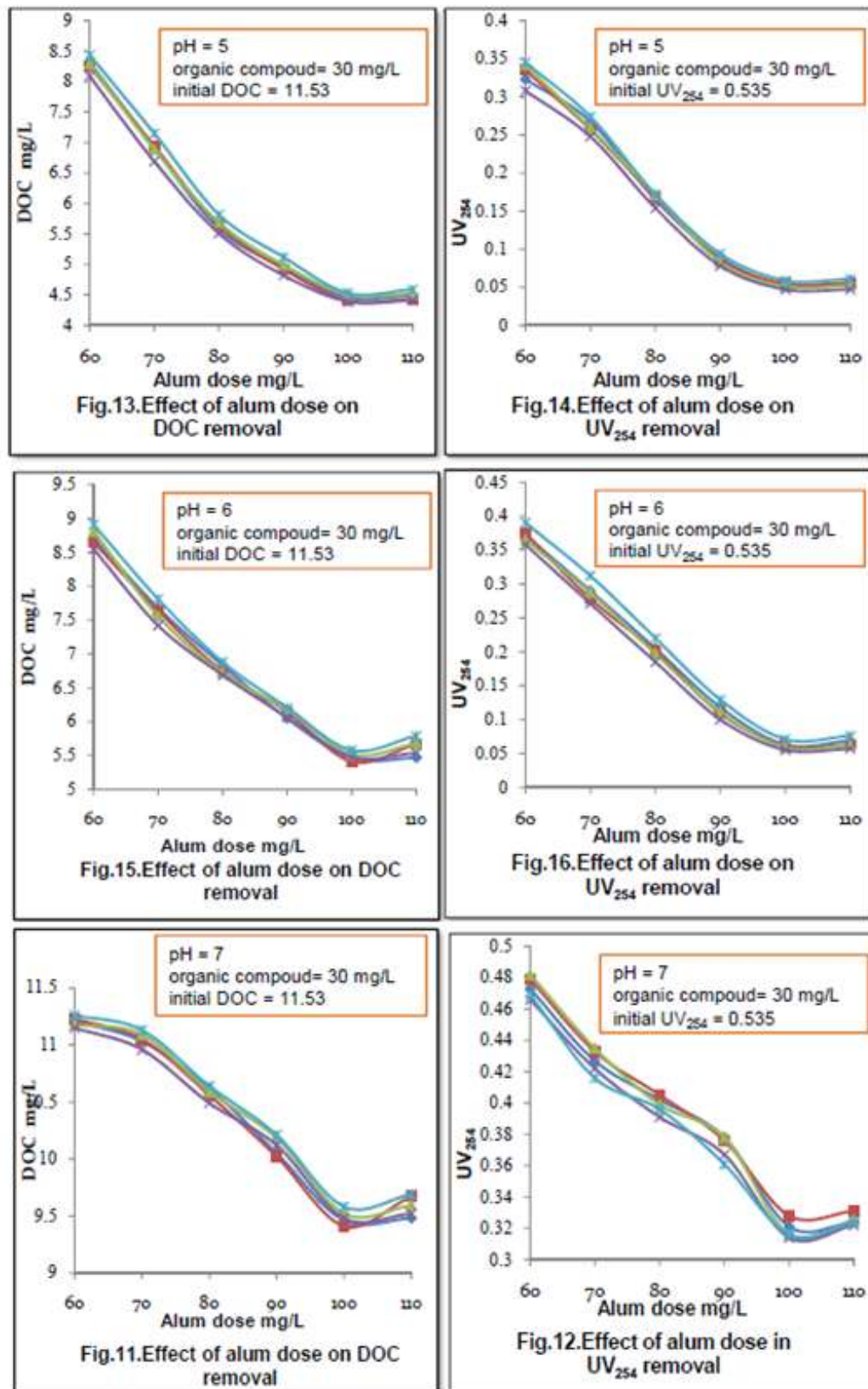
Os efeitos do pH na formação de AHAs pode ser ilustrado com um dos seus precursores, a propanona. A hidrólise da pentacloropropanona resulta na formação de ácido dicloroacético. A um pH elevado, a hidrólise de trichloropropanona reduz significativamente a formação de pentachloropropanona e ácido dicloroacético. A um pH baixo, devido à sua reacção de hidrólise lenta, trichloropropanona pode ser adicionalmente oxidado para pentachloropropanona, o que resulta na formação de ácido dicloroacético (XIE, 2004).

A remoção de precursores por polímeros orgânicos também é significativamente influenciada pelo pH. Amy e Chadik (1983, *apud* AWWA, 1999), relataram que para remoção de precursores por coagulação em águas naturais oriundas de sete fontes diferentes, usando um polímero catiônico, resultou em menores resultados de potencial de formação de THM (PFTHM) quando o pH foi reduzido de 7,6 até 6,0.

A maior eficiência de remoção de MON obtida na faixa de pH entre 5 e 6, é devida à ação das espécies hidrolisadas de alumínio produzindo micro-flocos que também atuam como núcleos para o desenvolvimento de macro-flocos os quais induzem a floculação. À medida que o pH aumenta os grupos carboxílicos das substâncias húmicas vão sendo ionizados, produzindo cargas negativas que requisitam dosagens maiores de coagulante (ASHERY *et al.*, 2010).

Ashery *et al.* (2010) avaliaram a remoção de matéria orgânica natural em água com 30 mg/L de MON, 11,53 mg/L de COD e absorbância UV-254 igual a 0,535, preparada em laboratório pela adição de substâncias húmicas nas seguintes proporções: 68% de ácido húmico, 17% de ácido fúlvico e 15% de outros materiais, obtendo maiores reduções de COD e menores valores de absorção na região ultravioleta a 254 nm, em pH mais baixo (5,0) e com dosagens de alumínio mais elevadas, em torno de 100 mg/L, conforme evidenciam os gráficos apresentados na figura 22.

Figura 22 – Remoção de carbono orgânico total e UV254 em amostra de água sintética



Fonte: Ashery *et al* (2010)

De acordo com AWWA (1999), três tipos de interações concorrem para a remoção de precursores, conforme mostrado na tabela 7.

Tabela 7 – Interações que atuam na remoção de precursores de subprodutos da desinfecção

Interação	Resultado
COD com os íons H^+	▪ Neutralização de grupos funcionais ácidos, fazendo as moléculas de COD menores, menos solúveis e mais hidrofóbicas. ▪ Aumento da remoção do COD por coagulação até um ponto além do qual os prótons começam a inibir a remoção, por competição com os produtos de hidrólise do metal nos sítios ativos de coordenação. ▪ Aumento da adsorção do COD nas superfícies do hidróxido do metal
COD com produtos da hidrólise de ferro ou alumínio	▪ Precipitação de moléculas de COD, cuja solubilidade é excedida na presença de produtos de hidrólise de metal dissolvido ou de polímeros. ▪ Coprecipitação/adsorção de COD com/sobre o hidróxido metálico sólido, com interferência de ânions capazes de competir com o COD pelos sítios ativos de adsorção tornando a carga de superfície mais negativa.
Produtos da hidrólise de ferro e alumínio com os íons H^+	▪ Aumento da relação cargas positivas/superfície, promovendo o aumento da remoção por adsorção e coprecipitação durante a coagulação.

Fonte: AWWA (1999)

3.7.3 Coagulação aprimorada (*Enhanced coagulation*)

A expressão “coagulação aprimorada” (ou “melhorada” ou ainda “intensificada”) tem sido usada com o intuito de traduzir o termo “*Enhanced Coagulation*”, técnica difundida nos EUA, que consiste na modificação do processo de coagulação visando potencializar a remoção de matéria orgânica precursora de SPDs, como parte do processo de potabilização de águas em ETAs de ciclo completo (USEPA, 1999).

A técnica se baseia na constatação de que a remoção de matéria orgânica precursora de SPDs é mais efetiva a valores de pH sensivelmente mais baixos do que os que são normalmente utilizados para redução de turbidez decorrente da presença de material inorgânico.

Apesar de implicar em aumento de custo, devido à utilização de maiores dosagens de coagulante e, frequentemente, de alcalinizantes para correção de pH no final do processo, é recomendável para fontes de água com elevado conteúdo de COT, para as quais outras opções como a pré-oxidação (com ozônio ou dióxido de cloro, por exemplo) ou a adsorção em carvão ativado, que requerem consideráveis alterações na infraestrutura da ETA, seriam mais dispendiosas ainda.

De um modo geral, a coagulação intensificada é adotada tendo em vista os seguintes requisitos:

- i) Obter as remoções de COT necessária sem adição de quantidades excessivas de coagulante.
- ii) Alcançar estas remoções de COT a custos razoáveis.

Várias pesquisas têm mostrado que o COT pode ser utilizado como um indicador da MON, exibindo uma ampla gama de respostas ao tratamento com sais de alumínio e de ferro (USEPA, 1999).

A maior parte desses estudos foi realizada utilizando sulfato de alumínio ($\text{Al}_2\text{SO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}_2\text{SO}_4 \cdot 14,3\text{H}_2\text{O}$) como coagulante, todavia, os sais de ferro tradicionalmente empregados como coagulantes (FeSO_2 e FeCl_3), também têm se mostrado bastante eficazes para a remoção do COT, assim como o cloreto de polialumínio (PAC).

Polímeros catiónicos (bem como polímeros aniônicos e não iônicos), provaram ser útil na geração de flocos sedimentáveis quando doses elevadas de sais de alumínio ou de ferro são usadas, entretanto, tem sido relatado que os mesmos, em virtude de sua natureza orgânica, podem contribuir para um aumento do COT (AWWA, 1989).

Com base nessa premissa, a USEPA elaborou um conjunto de orientações denominado *Enhanced Coagulation and Enhanced Precipitative Softening Guidance Manual*, no qual foram estabelecidos os requisitos, bem como as diretrizes gerais para aplicação da técnica de coagulação intensificada.

De acordo com o referido documento os objetivos principais da técnica são os seguintes: maximizar a remoção de COT, evitando adicionar quantidades excessivas de coagulante e atender aos critérios regulamentares com o menor custo possível.

Visando à consecução desses objetivos, foi desenvolvido um padrão de desempenho contemplando duas situações, ou “passos”, como denominado no referido guia:

1. Remoção de uma percentagem específica de COT, com base nos teores de COT e alcalinidade da água bruta, conforme a tabela 8.

Tabela 8 – Metas de remoção de carbono orgânico total em função do carbono orgânico total e da alcalinidade da água bruta

COT (mg/L)	Alcalinidade em mg CaCO ₃ /L		
	0 – 60	> 60 - 120	> 120
< 4	35	25	15
4 - 8	45	35	25
> 8	50	40	30

Fonte: USEPA (1999)

2. Sistemas de coagulação aprimorada, que não conseguirem atingir o padrão de desempenho estipulado na tabela 8, devem estabelecer um requisito alternativo, especificado no “passo 2” do guia da USEPA, a partir de ensaios de bancada ou em escala piloto. Em essência, o procedimento a ser adotado consiste em adicionar incrementos do coagulante (10 mg Al/L ou o equivalente em Fe) até atingir os valores de pH (alvo) estipulados na tabela 9, sem a adição de ácido.

Tabela 9 - Valores de pH para remoção de carbono orgânico total em função da alcalinidade

Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	pH alvo
0 a 60	5,5
>60 até 120	6,3
>120 até 240	7,0
>240	7,7

Fonte: USEPA (1999)

A tabela 10 mostra a equivalência de dosagens para os principais coagulantes.

Tabela 10 – Equivalência entre dosagens (mg/L) de coagulantes

Sulfato de Alumínio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$	Sulfato de alumínio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$	Cloreto férrico $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sulfato Férrico $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
10	11,2	9,0	9,4
20	22	18	19
30	34	27	28
40	45	36	37
50	56	46	47
60	67	55	56
70	78	64	66
80	90	73	75
90	101	82	84
10	112	91	94

Fonte: USEPA (1999)

A meta de remoção de COT (requisito alternativo) é obtida com base na curva obtida no ensaio de teste de jarros, que relaciona a dosagem de coagulante à remoção de COT, exatamente onde ocorre a mudança da inclinação (dada pelo coeficiente angular) de um valor maior que 0,03 para um valor menor que este.

Segundo o guia da USEPA (1999), a finalidade destes ensaios é estabelecer um requisito alternativo de remoção de COT e não determinar as condições de operação em escala real.

Uma vez que uma exigência de remoção alternativa é definida por testes de bancada (ou em escala piloto) e aprovado pela autoridade competente, os responsáveis pela ETA têm autonomia para alcançar o mesmo nível de remoção na planta em escala real, com qualquer coagulante e outros coadjuvantes tais como polímeros, inclusive com a adição de ácido.

Em resumo, a coagulação intensificada tem se mostrado bastante eficaz para remoção da matéria orgânica precursora, com consequente redução da formação de SPDs na água tratada. Por outro lado, é necessário levar em conta possíveis desvantagens como aumento do custo com coagulantes e polímeros, devido às maiores dosagens; aumento na quantidade de lodo gerado e necessidade de alcalinização da água ao final do tratamento em virtude da redução do pH.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi realizada tendo como fonte de água *in natura* o açude Gavião, localizado no município de Pacatuba-Ce. O manancial, cuja capacidade é 33 milhões de metros cúbicos, supre as duas unidades produtoras de água potável da Cagece que abastecem a RMF, ETA-Gavião (8 m³/s) e ETA-Oeste (0,85 m³/s).

Ambas as estações adotam a tecnologia de filtração direta descendente (FDD), porém, a ETA-Oeste, cuja construção ainda se encontra em andamento, foi projetada para operar com dupla filtração (DF), o que deverá acontecer quando a obra for concluída.

A ETA-Gavião, por sua vez, em virtude do agravamento do processo de eutrofização do açude Gavião, deverá alterar sua tecnologia de tratamento em curto prazo. Desta maneira, o presente trabalho poderá constituir um subsídio tanto para estabelecer os parâmetros de operação da DF na ETA-Oeste, como para o estudo de implantação da nova tecnologia a ser adotada na ETA-Gavião.

4.1 Características da água bruta

A água bruta captada no açude Gavião exibe características bem peculiares, dentre as quais destacamos os acentuados valores de pH, alcalinidade, dureza, cloreto cor aparente e COT. As amplitudes de variação ao longo de um ano das principais características que serviram de base para a presente pesquisa estão relacionadas na tabela 11.

Tabela 11 – Características da água do açude Gavião

	pH	Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	Dureza total (mgCaCO ₃ /L)	Cloreto (mg Cl ⁻ /L)	Turbidez (uT)	Cor (uC)	COT (mg C/L)
Mínimo	7,5	80	80	90	4,7	40	9,0
Máximo	8,5	120	140	180	8,2	50	11,0
Médio	8,0	110	132	130	6,4	40	9,5

Fonte: Elaborada pelo autor¹

1. A partir dos boletins de registro diário da ETA-Gavião (jan. a dez. 2013)

Os altos teores de alcalinidade, dureza total e cloreto, acompanham a tendência geral verificada em nosso estado, sendo decorrentes da formação geológica predominante e das

elevadas taxas de evaporação. A turbidez relativamente baixa é típica de reservatórios com grande tempo de detenção e morfologia propícia à sedimentação, como é o caso do açude gavião. A faixa de pH verificada é resultante principalmente da atividade das algas, que promovem a redução das concentrações de CO₂, aumentando a basicidade do meio. Os elevados valores de cor aparente e COT refletem o aumento da concentração de MON decorrente da eutrofização do manancial.

4.2 Metodologia

A investigação experimental relativa a essa pesquisa envolveu as seguintes etapas:

- Etapa 1 - Comparação entre cloreto férrico e cloreto de polialumínio (PAC) quanto à eficiência para remoção de COT.
- Etapa 2 – Estabelecimento da meta de remoção de acordo o guia da USEPA
- Etapa 3 – Ensaio em ETA-piloto visando atingir a meta estabelecida.

4.2.1 Etapa 1 - Comparação entre cloreto de polialumínio e cloreto férrico

A primeira etapa da pesquisa consistiu em avaliar, por meio de teste de jarros, o desempenho, quanto à remoção de COT, de dois coagulantes amplamente empregados em tratamento de água: PAC e cloreto férrico. A tabela 12 contém as principais informações relativas a esses dois produtos.

Tabela 12 – Características do cloreto de polialumínio e cloreto férrico

PAC-23	Marca ALUCLOR, fórmula $Al_2(OH)_4,5Cl_{1,5}$, massa específica 1,310 g/mL (20 °C), 23% de Al_2O_3, 19% de OH, estado líquido.
Cloreto férrico	Marca VETEC, fórmula $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, PA (pureza 99±2%), estado sólido.

Fonte: Elaborada pelo autor²

2. A partir dos dados apresentados nos rótulos dos respectivos reagentes

Os ensaios foram realizados em um aparelho de teste de jarros, marca Nova Ética, modelo 218 MDB, ilustrado na figura 23.

Figura 23 - Aparelho de teste de jarros



Fonte: Ethik (2013)

O procedimento consistiu em aplicar, em ensaios distintos, dosagens crescentes dos respectivos coagulantes em diferentes valores do pH, ajustados por adição de ácido sulfúrico grau analítico (PA) (pureza de 98% em massa, densidade 1,84g/mL, marca VETEC) e coletar as amostras para medição do COT remanescente logo após o término do tempo de sedimentação. Os parâmetros operacionais aplicados nos dois ensaios estão especificados na tabela 13.

Tabela 13 – Parâmetros operacionais do teste de jarros

Mistura Rápida (coagulação)	Rotação: 120 rpm – tempo de mistura: 3 min
Mistura Lenta (floculação)	Rotação: 20 rpm – tempo de floculação: 10 min
Decantação	Tempo de sedimentação: 3,5 min
	Taxa de aplicação superficial = 28,8 m ³ /m ² /dia

Fonte: Elaborada pelo autor

A figura 24 ilustra o momento do ensaio referente à mistura rápida (coagulação).

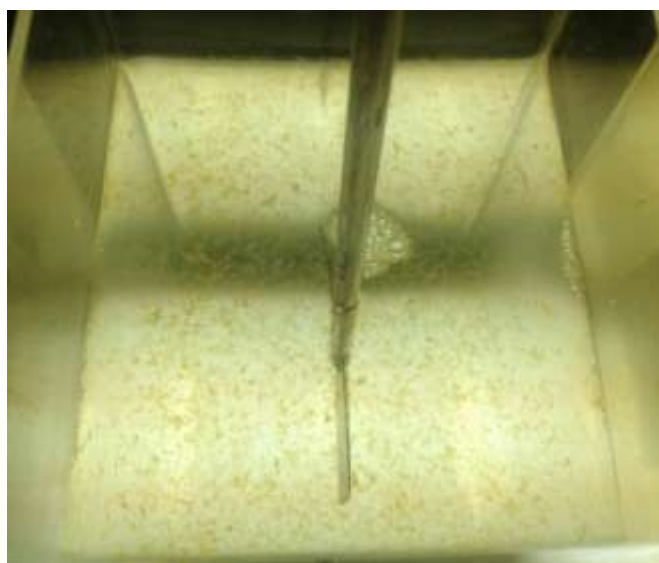
Figura 24 – Teste de Jarros/ Mistura rápida



Fonte: Elaborada pelo autor

A figura 25 ilustra o momento do ensaio referente à mistura lenta (floculação).

Figura 25 – Teste de Jarros / Mistura lenta



Fonte: Elaborada pelo autor

O tempo de sedimentação foi fixado de forma a estabelecer no ensaio uma velocidade de sedimentação correspondente a uma taxa de decantação de valor intermediário aos praticados normalmente, tendo sido tomado como referência à faixa recomendada por Richter (2009) para “ETAs com controle operacional razoável”, conforme mostra o cálculo a seguir:

- $28,8 \frac{\text{m}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{dia}} = 28,8 \text{ m/dia} = 2 \text{ cm/min}$
- $V_s = \frac{7 \text{ cm}}{2 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}} = 3,5 \text{ min}$

A figura 26 ilustra o processo de sedimentação no teste de jarros.

Figura 26 – Teste de Jarros / Sedimentação



Fonte: Elaborada pelo autor

4.2.2 Etapa 2 – Estabelecimento da meta de remoção de carbono orgânico total

Uma vez definido qual coagulante apresentou melhor desempenho para a água em estudo, foi procedida a segunda etapa da pesquisa que consistiu na aplicação do protocolo estabelecido no “passo 2” do guia da USEPA (1999).

Em um novo teste de jarros, foram adicionados à água em estudo incrementos de 9,0 mg/L de cloreto férrico (dosagem equivalente a 10 mg/L de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, adotado como referência pelo guia USEPA (1999), conforme a tabela 10), até um máximo de 162 mg/L, sendo o pH final devido somente à hidrólise do cloreto férrico, ou seja sem adição de ácido.

Os parâmetros operacionais foram os mesmos aplicados na etapa 1. Da mesma forma, foram coletadas amostras 3,5 min após o término da mistura lenta para medição do COT

remanescente. Em seguida, com base nos resultados obtidos, foi construída a curva de dosagem de FeCl_3 versus COT remanescente, a partir da qual foi possível estabelecer a meta de remoção de COT.

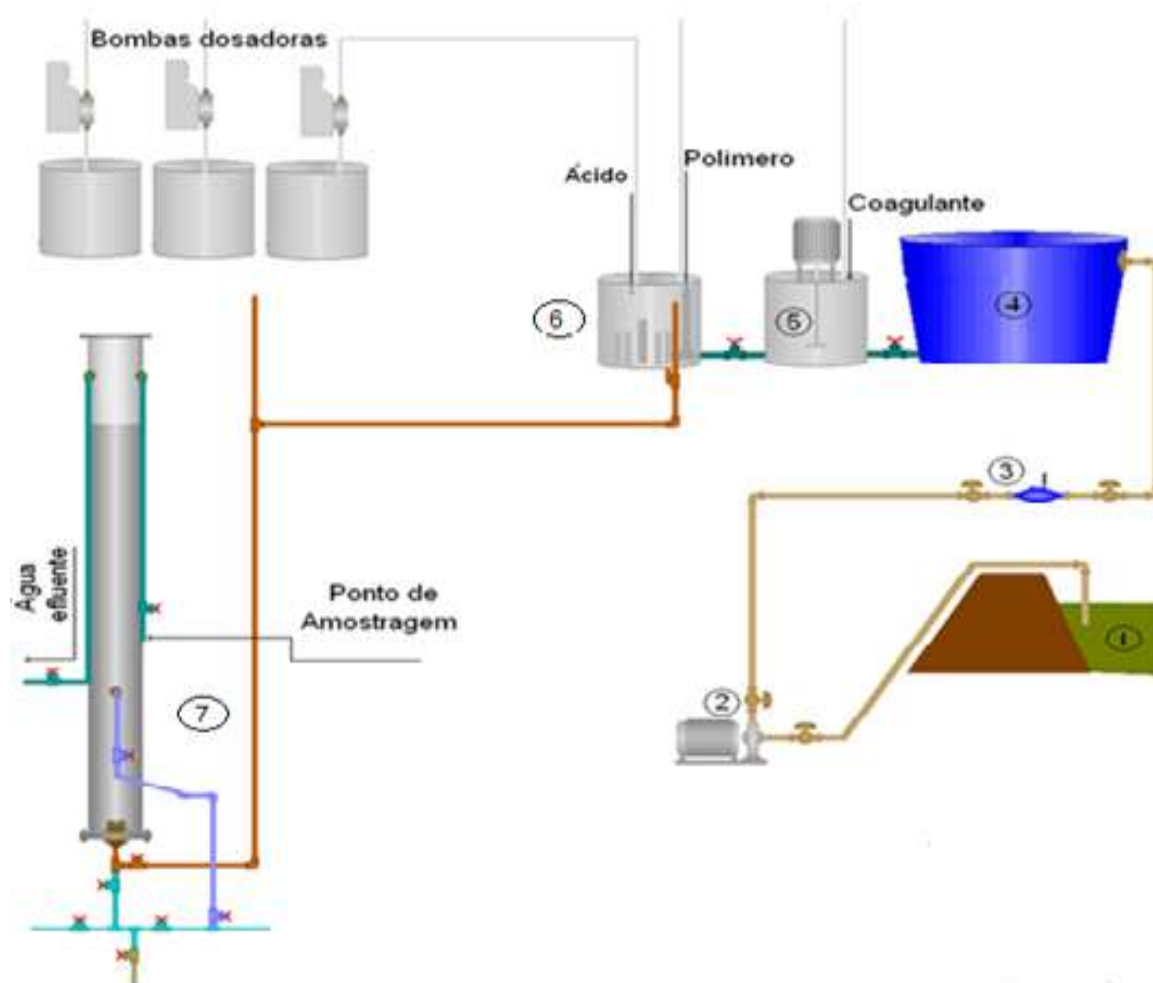
4.2.3 Etapa 3 - Ensaios em ETA-piloto visando atingir a meta de remoção de carbono orgânico total

Estabelecida à meta de remoção de COT, e, tendo em vista o objetivo de atingir a referida meta por meio de coagulação seguida de filtração direta ascendente, foram procedidos ensaios em uma ETA-Piloto, mediante as seguintes condições:

- Coagulante: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Mecanismo predominante: adsorção-neutralização de cargas
- Adição de polímero catiônico (Policloreto de dialildimetilamônio - PoliDADMAC[®])
- Faixa de pH: 5,0 a 6,5, ajustado com ácido nítrico comercial (50% de pureza, densidade 1,44 g/ml, marca PLURIQUÍMICA).

A ETA-Piloto utilizada no experimento possui um reservatório (4) diretamente interligado ao manancial (açude Gavião), exatamente no ponto de captação da ETA-Gavião. As bombas dosadoras foram calibradas (em todas as carreiras de filtração) por meio de buretas e o leito filtrante do filtro-piloto (7) apresenta a mesma composição do filtro em escala real da ETA-Gavião, com tamanho efetivo de 0,55 mm e coeficiente de desuniformidade menor que 1,6. A vazão do filtro-piloto foi mantida estável por meio do registro (3) e medida coletando-se uma porção do volume filtrado no ponto de amostragem em uma proveta graduada. A figura 27 apresenta um esquema da referida ETA-Piloto.

Figura 27 – Esquema da estação de tratamento de água piloto



Legenda:

- 1- Manancial
- 2- Bomba de captação
- 3- Medidor de vazão
- 4- Caixa de água bruta
- 5- Câmara de mistura rápida
- 6- Câmara de mistura lenta
- 7- Filtro

Fonte: Elaborada pelo autor

Os parâmetros operacionais aplicados na ETA-Piloto estão relacionados na tabela 14.

Tabela 14 – Parâmetros operacionais da estação de tratamento de água piloto

Vazão da ETA Piloto	300 L/h
Vazão inicial no Filtro (Q_F)	240 L/h
Taxa de Filtração (T_F)	186 m ³ /m ² /dia
Carreira de filtração	3h

Fonte: Elaborada pelo autor

A taxa de filtração foi estipulada com base na vazão e na área do filtro piloto, conforme o cálculo a seguir:

- Diâmetro do filtro piloto (d) = 0,20 m
- Área do filtro piloto = $\frac{\pi D^2}{4} = \frac{3,1416 \cdot (0,20)^2}{4} = \mathbf{0,031 \text{ m}^2}$
- Q_F = 240 L/h = **5,76 m³/dia**
- T_F = $\frac{Q_F}{A_F} = \frac{5,76 \text{ m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}}{0,031 \text{ m}^2} = \mathbf{186 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{dia}}$

Foram testadas quatro combinações de dosagens de coagulante e polímero catiônico, especificadas na tabela 15. Os resultados obtidos foram submetidos a uma análise de variância (ANOVA), com o intuito de averiguar a influência das variáveis controladas (dosagem de FeCl₃ e dosagem de polímero catiônico) na resposta final obtida (remoção de COT) .

Tabela 15 – Combinações de dosagens de coagulante e polímero – Ensaios em filtro-piloto

Dosagens (mg/L)		
Ensaio	FeCl₃	Polímero
1	10	1
2	10	2
3	20	1
4	20	2

Fonte: Elaborada pelo autor

4.2.4 Medições analíticas

As medições analíticas foram realizadas no laboratório do centro de pesquisa em água da gerência de desenvolvimento operacional, pesquisa e Inovação da Cagece e no laboratório de processos da ETA-Gavião, estando todas de acordo com a 22ª edição do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. As referências metodológicas estão apresentadas na tabela 16

Tabela 16 – Referências metodológicas das análises

Parâmetro	Método
pH	Eletrométrico (4500-H ⁺)
Cor Aparente	Comparação visual (2120 B)
Turbidez	Nefelométrico (2130 B)
Alcalinidade	Titulométrico (2230 B)
COT	Combustão/IV (5310 B)

Fonte: APHA (2012)

Uma vez que a ETA-Gavião é certificada pela norma ISO 9001:2000, todos os equipamentos de medição têm suas performances controladas e periodicamente checadas mediante um plano de calibração e auditorias. No que diz respeito à garantia da exatidão e precisão das medidas, conforme determina o item 7.6 da referida norma, todos os equipamentos são calibrados e verificados com padrões rastreáveis ao *National Institute of Standards and Technology* (NIST/USA), com exceção do turbidímetro, cujos padrões atendem ao método 180.1 da USEPA.

Para quantificação do parâmetro COT, foi utilizado o analisador de carbono SHIMADZU, modelo TOC-L, apresentado na figura 28.

Figura 28 – Analisador de carbono orgânico total



Fonte: Elaborada pelo autor

O parâmetro turbidez foi verificado por meio de análises realizadas em um turbidímetro HACH modelo 2100-Q, apresentado na figura 29.

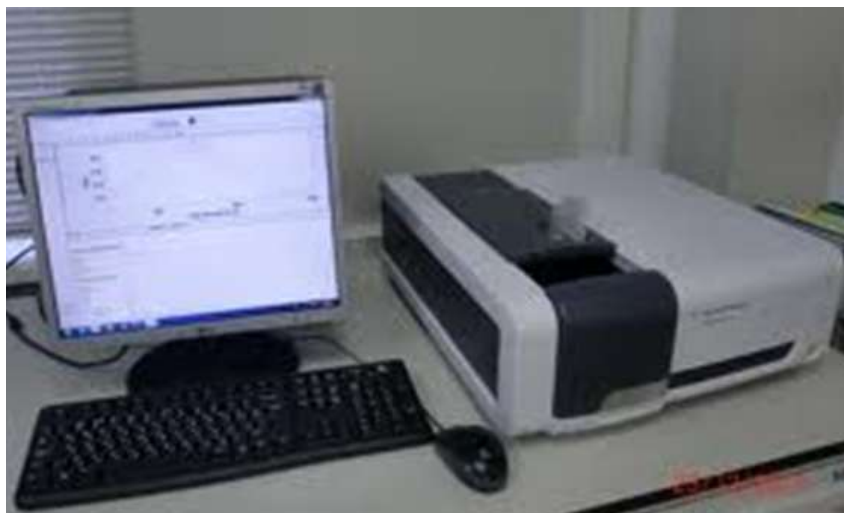
Figura 29 – Turbidímetro



Fonte: HACH (2013)

O teor de substâncias húmicas foi estimado mediante medição da absorbância na região ultravioleta no comprimento de onda 254nm, considerada um parâmetro substituto (*surrogate*) para quantificação desses compostos. As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis, marca Agilent, modelo Cary-60.

Figura 30 – Espectrofotômetro ultravioleta- visível



Fonte: Elaborada pelo autor

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Etapa 1 - Comparação entre cloreto férrico e policloreto de alumínio quanto à eficiência na remoção de carbono orgânico total.

Os testes de jarros realizados com FeCl_3 e PAC, permitiram avaliar a extensão da remoção de COT pela ação desses dois coagulantes. As dosagens e os valores de pH foram estabelecidos de maneira que ficassem situados na faixa intermediária da região ótima de coagulação, tendo como referência o diagrama de coagulação do sulfato de alumínio (figura 13).

A tabela 17 contém os valores de percentagem de remoção referentes às combinações de dosagem e pH aplicadas no ensaio com cloreto férrico.

Tabela 17 – Percentual de remoção de carbono orgânico total com cloreto férrico

Dosagem	pH					
	4,5	5	5,5	6	6,5	7
25	26,41	38,81	28,53	14,53	13,15	14,53
30	35,21	39,77	21,74	18,77	18,77	14,85
35	36,90	42,74	28,42	17,82	17,82	16,33
40	42,71	43,19	40,72	27,17	27,17	17,89

Fonte: Elaborada pelo autor

Analogamente, a tabela 18 exibe os resultados referentes ao ensaio com PAC.

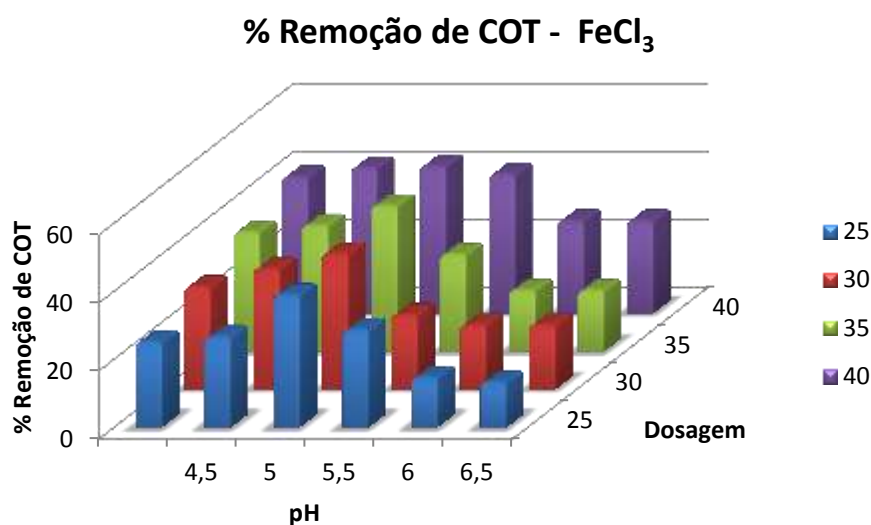
Tabela 18- Percentual de remoção de carbono orgânico total com cloreto de polialumínio

Dosagem	pH					
	4,5	5	5,5	6	6,5	7
25	8,66	27,37	24,36	26,76	26,10	27,18
30	14,35	24,02	26,06	26,33	27,53	28,39
35	19,69	27,59	27,42	26,38	28,37	29,39
40	21,90	27,93	27,72	26,89	28,68	30,12

Fonte: Elaborada pelo autor

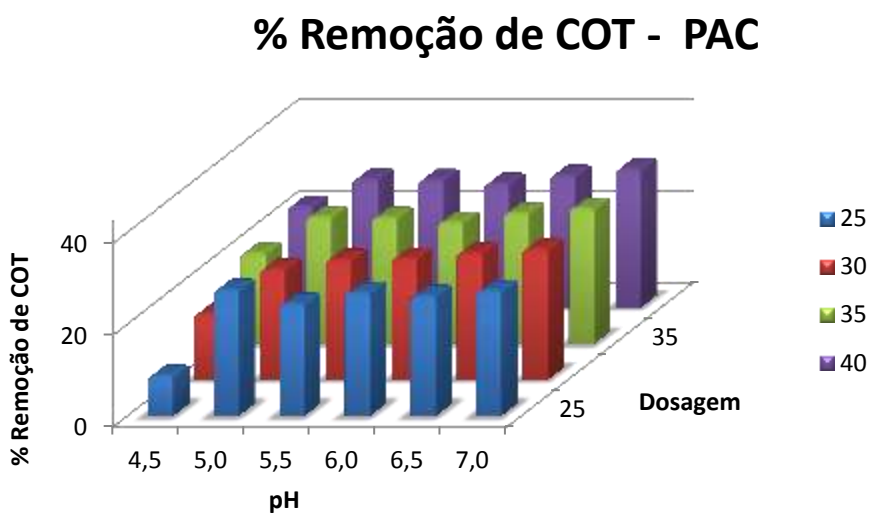
Com base nesses resultados, e, visando a uma melhor visualização, foram construídos gráficos tridimensionais referentes às respostas (percentagem de remoção de COT) obtidas com o cloreto férrico (figura 31) e com o PAC (figura 32).

Figura 31 – Ensaio com cloreto férrico



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 32– Ensaio com cloreto de polialumínio



Fonte: Elaborada pelo autor

A análise dos gráficos permite inferir que o cloreto férrico apresentou melhor desempenho quanto à remoção de COT, exibindo valores de remoção superiores a 40%, notadamente na faixa de pH entre 4,5 e 6,0 e associado à dosagens mais elevadas (35 a 40 mg/L), sendo esse resultado, compatível com o aumento da capacidade de desestabilização das estruturas dos ácidos húmicos e fúlvicos por meio das interações mencionadas anteriormente na tabela 7.

Com respeito ao PAC, observa-se que os melhores resultados foram obtidos também a dosagens mais altas (35 a 40 mg/L) e na faixa de pH entre 5,0 e 7,0, que é normalmente a faixa ótima de desempenho desse produto. Essa constatação é corroborada pelo fato de serem exatamente essas as combinações de dosagem e pH mais favoráveis ao mecanismo de coagulação por varredura, conforme podemos constatar no diagrama de coagulação apresentado na figura 10.

Assim, com base nos resultados verificados, elegemos o cloreto férrico o coagulante mais efetivo e, portanto, o mais adequado ao estabelecimento da meta de remoção de COT prevista no “passo 2” do guia da USEPA.

5.2 Segunda etapa - Estabelecimento da meta de remoção de carbono orgânico total

A aplicação do procedimento estabelecido no “passo 2” do guia da USEPA, gerou os dados apresentados na tabela 19.

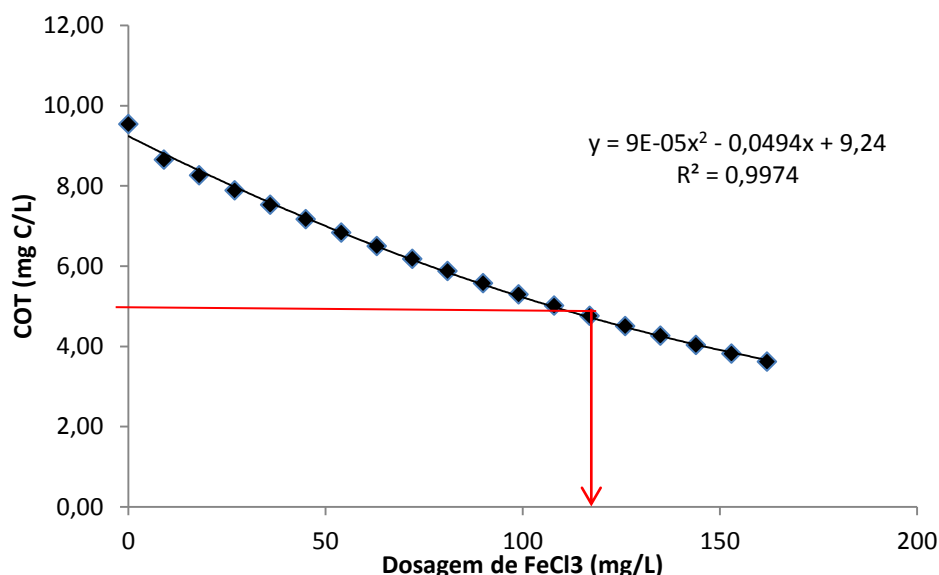
Tabela 19 – Resultados dos testes de jarros

Dosagem De FeCl₃ (mg/L)	COT remanescente (mg/L)	Redução De COT (mg/L)	Inclinação da curva	Remoção de COT %
0	9,54			
9	8,65	0,89	0,0887	9,05
18	8,27	0,39	0,0387	12,99
27	7,89	0,38	0,0376	16,82
36	7,53	0,36	0,0364	20,54
45	7,17	0,35	0,0353	24,14
54	6,83	0,34	0,0342	27,62
63	6,50	0,33	0,0330	30,99
72	6,18	0,32	0,0319	34,24
81	5,87	0,31	0,0308	37,38
90	5,58	0,30	0,0296	40,40
99	5,29	0,29	0,0285	43,30
108	5,02	0,27	0,0274	46,09
117	4,76	0,26	0,0262	48,77
126	4,50	0,25	0,0251	51,33
135	4,27	0,24	0,0240	53,77
144	4,04	0,23	0,0228	56,10
153	3,82	0,22	0,0217	58,31
162	3,61	0,21	0,0206	60,40

Fonte: Elaborada pelo autor

A partir dos resultados obtidos, foi possível traçar a curva dosagem de FeCl_3 versus COT remanescente apresentada na figura 33.

Figura 33 – Carbono orgânico total remanescente versus dosagem de cloreto férrico



Fonte: Elaborada pelo autor

Conforme se pode verificar no gráfico, o ajuste da curva dosagem versus COT remanescente originou a função polinomial $y = 9.10^{-5}x^2 - 0,0494x + 9,24$, cuja derivada é $dy/dx = 1,8.10^{-4}x - 0,0494$. Segundo o guia da USEPA, a meta de remoção é estabelecida exatamente no ponto em que a inclinação, dada pelo coeficiente angular da curva, muda de um valor maior que 0,03 (em módulo) para um valor menor que este. Assim, calculando-se a primeira derivada da curva e fazendo esta igual à -0,03 (o sinal negativo é devido à variação decrescente), encontra-se o ponto onde ocorre a mudança de inclinação estipulada, ou seja, substituindo-se $\frac{dy}{dx}$ por -0,03, ponto onde deve ocorrer a variação da inclinação associada ao estabelecimento da meta, e substituindo o valor de COT encontrado na equação que descreve a curva dosagem de FeCl_3 versus COT remanescente, constatamos que a meta de remoção corresponde à dosagem de 107,8 mg/L, que equivale a uma percentagem de remoção de COT igual a 48%, que constitui a meta a ser atingida na terceira etapa, conforme se pode verificar nos cálculos a seguir.

- $\frac{dy}{dx} = 1,8.10^{-4}x - 0,0494$

- Para $\frac{dy}{dx} = -0,03 \rightarrow x = \frac{-0,03+0,0494}{1,8 \cdot 10^{-4}} = 107,8$
- $y = 9 \cdot 10^{-5} \cdot (107,8)^2 - 0,0494 \cdot (107,8) + 9,24 = 4,96$
- $\%COT \text{ removido} = \frac{9,54-4,96}{9,54} \cdot 100 = \mathbf{48\%}$ (meta de remoção de COT)

5.3 Etapa 2 - Ensaios em ETA-piloto para atingimento da meta de remoção de carbono orgânico total

Os ensaios realizados na ETA-Piloto visando atingir a meta estabelecida na etapa 2, produziram os resultados apresentados nas tabelas 20 a 23.

A partir dos resultados contidos nas referidas tabelas, foram construídos três tipos de gráficos: variação do pH, turbidez e COT remanescente ao longo da carreira de filtração; absorvância UV_{254} em função do COT remanescente e percentual de remoção de COT ao longo da carreira de filtração.

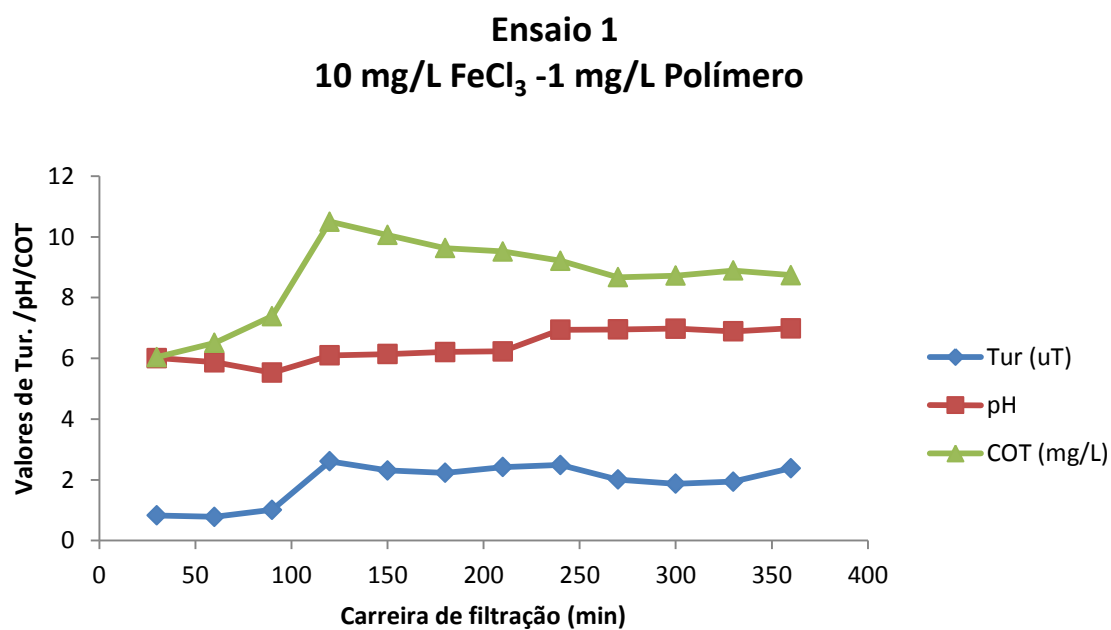
As informações evidenciadas nos gráficos mencionados, apresentados nas figuras 34 a 45, permitiram estimar a extensão da remoção de COT e de precursores de SPD, bem como verificar o atingimento da meta de remoção de COT.

Tabela 20 – Resultados do ensaio 1

10 mg/L FeCl ₃ -1 mg/L Polímero					
Tempo (min)	Turbidez (uT)	pH	COT (mg/L)	UV ₂₅₄	Remoção de COT (%)
30	0,83	6,01	6,04	0,071	42,59
60	0,78	5,87	6,51	0,078	38,12
90	1,01	5,53	7,39	0,094	29,75
120	2,61	6,1	10,5	0,143	0,19
150	2,31	6,14	10,06	0,138	4,37
180	2,23	6,21	9,63	0,131	8,46
210	2,42	6,23	9,52	0,128	9,51
240	2,49	6,94	9,21	0,125	12,45
270	2,01	6,95	8,67	0,117	17,59
300	1,87	6,98	8,72	0,119	17,11
330	1,94	6,89	8,89	0,126	15,49
360	2,38	6,99	8,74	0,122	16,92

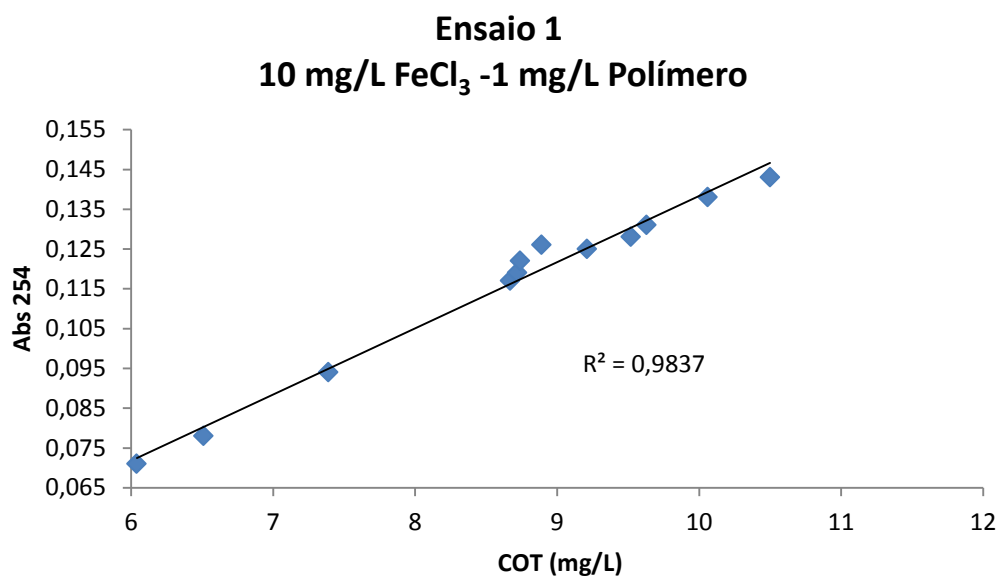
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 34 – Ensaio 1 (10 mg/L FeCl_3 - 1 mg/L Polímero)



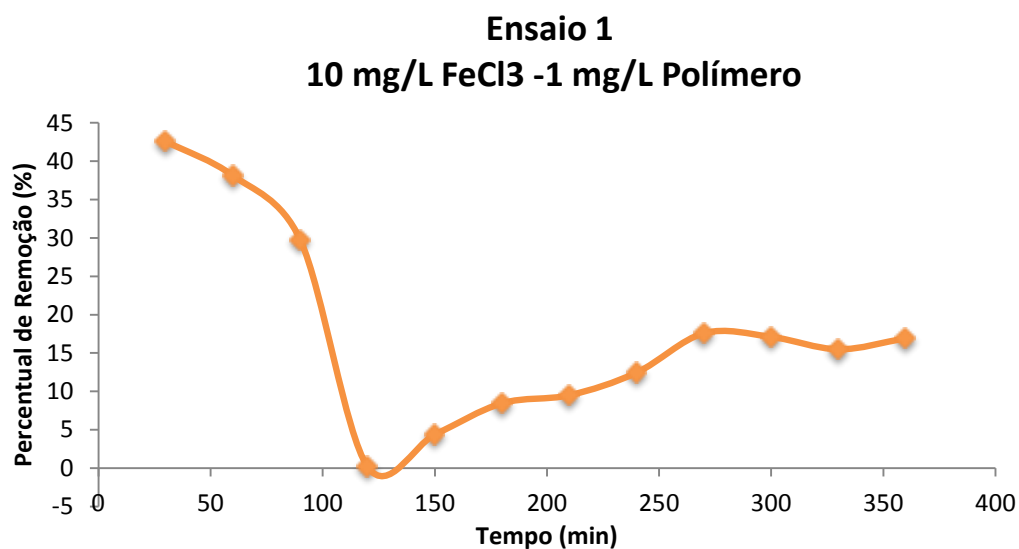
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 35 – Absorbância em UV-254 nm – Ensaio 1



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 36 – Percentual de remoção de carbono orgânico total – Ensaio 1



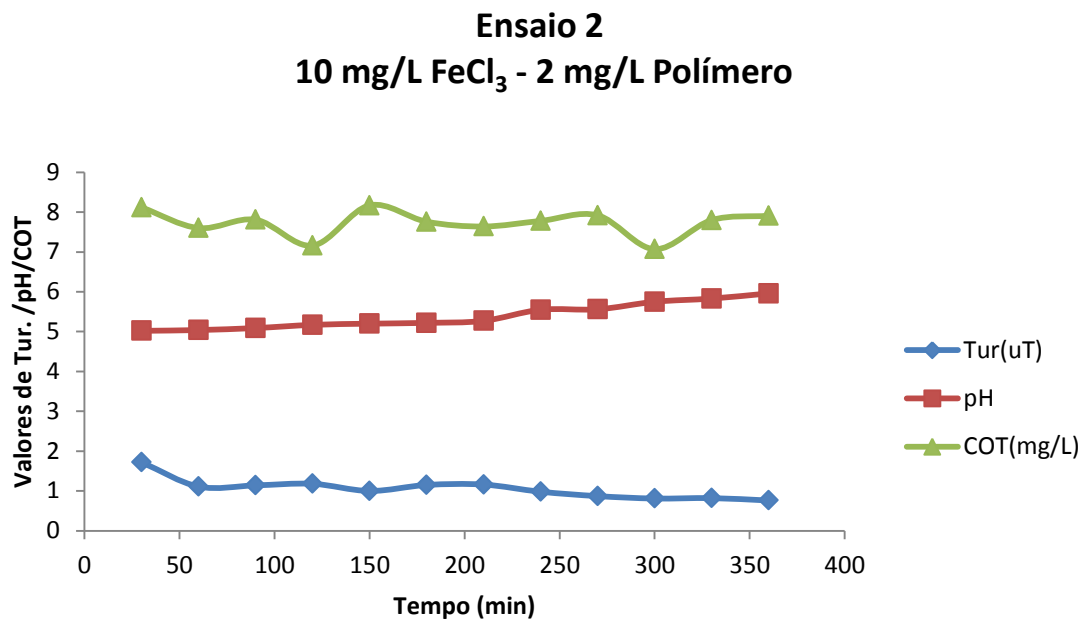
Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 21 – Resultados do ensaio 2

10 mg/L FeCl₃ - 2 mg/L Polímero					
Tempo (min)	Turbidez (uT)	pH	COT (mg/L)	UV₂₅₄	Remoção de COT (%)
30	1,72	5,02	8,12	0,086	23,11
60	1,11	5,04	7,6	0,102	28,03
90	1,14	5,09	7,81	0,099	26,04
120	1,18	5,17	7,16	0,100	32,20
150	1	5,2	8,17	0,099	22,63
180	1,15	5,22	7,76	0,097	26,52
210	1,16	5,27	7,64	0,096	27,65
240	0,98	5,55	7,78	0,097	26,33
270	0,87	5,56	7,92	0,106	25,00
300	0,81	5,75	7,07	0,089	33,05
330	0,82	5,83	7,8	0,097	26,14
360	0,76	5,96	7,91	0,093	25,09

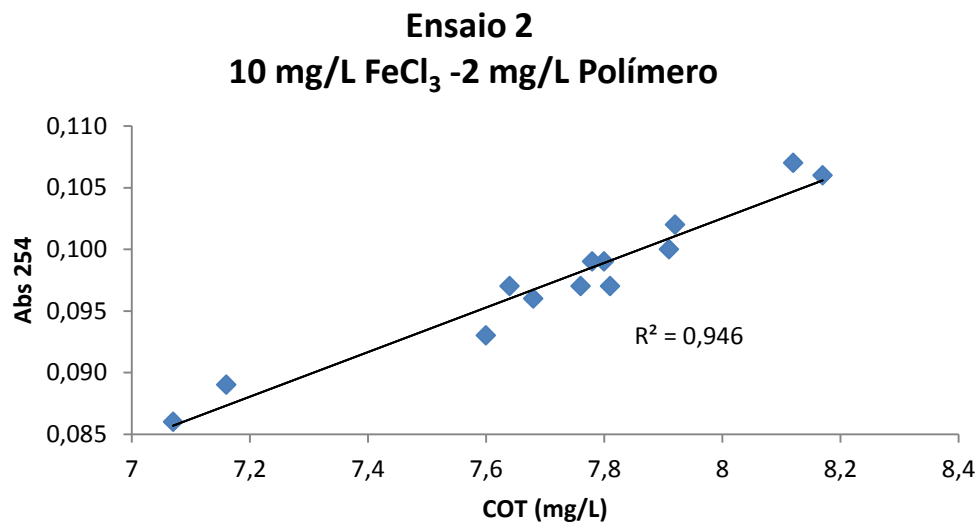
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 37– Ensaio 2 (10 mg/L FeCl₃ - 2 mg/L Polímero)



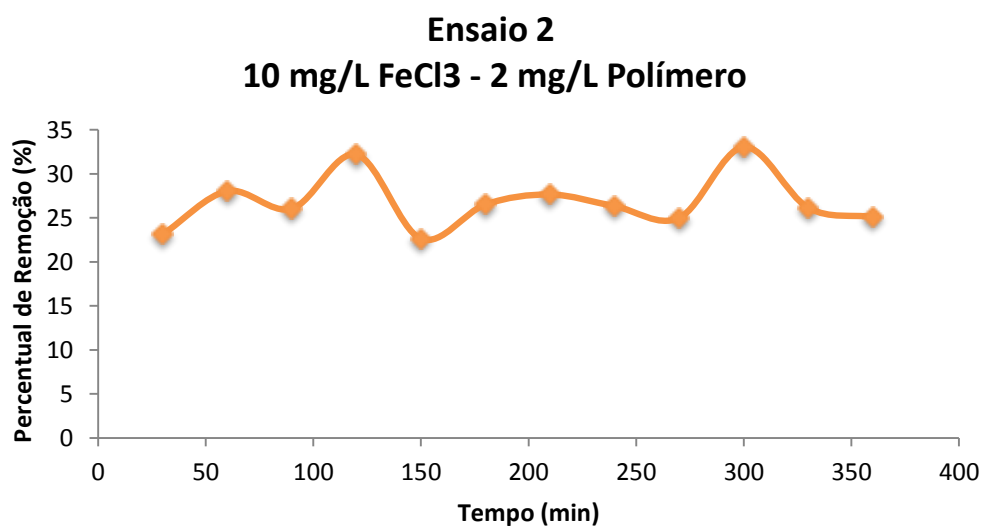
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 38 – Absorbância em UV-254 nm – Ensaio 2



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 39 – Percentual de remoção de COT – Ensaio 2



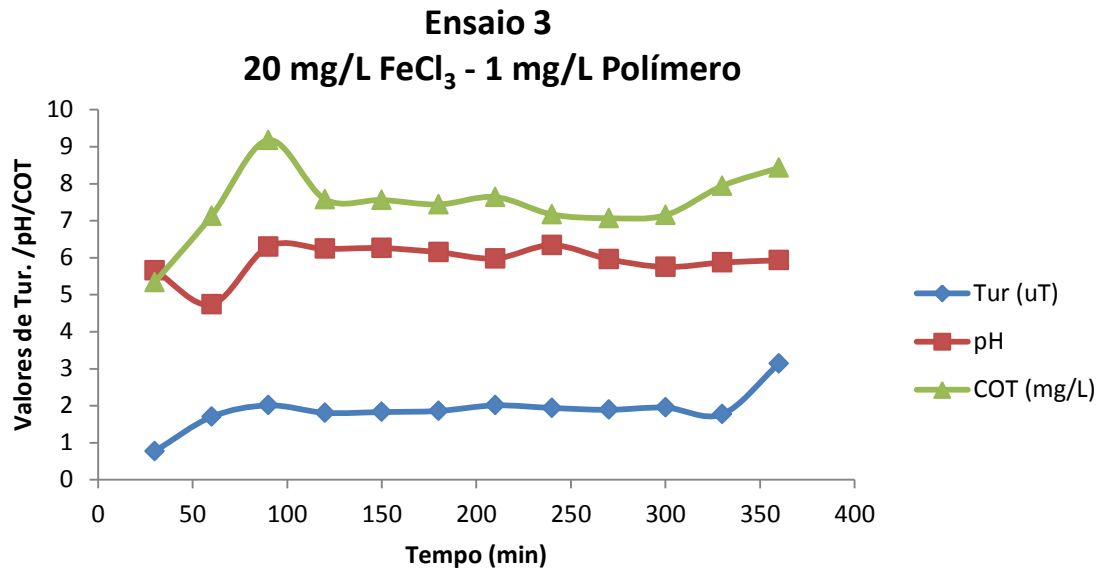
Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 22 – Resultados do ensaio 3

20 mg/L FeCl ₃ - 1 mg/L Polímero					
Tempo (min)	Turbidez (uT)	pH	COT (mg/L)	UV ₂₅₄	Remoção de COT (%)
30	0,77	5,66	5,34	0,053	43,91
60	1,7	4,74	7,13	0,084	25,11
90	2,01	6,3	9,18	0,118	3,57
120	1,81	6,24	7,58	0,095	20,38
150	1,83	6,26	7,56	0,093	20,59
180	1,86	6,15	7,44	0,089	21,85
210	2,01	5,98	7,64	0,093	19,75
240	1,94	6,34	7,17	0,091	24,68
270	1,89	5,96	7,07	0,087	25,74
300	1,95	5,75	7,15	0,090	24,89
330	1,77	5,87	7,94	0,105	16,60
360	3,14	5,93	8,43	0,111	11,45

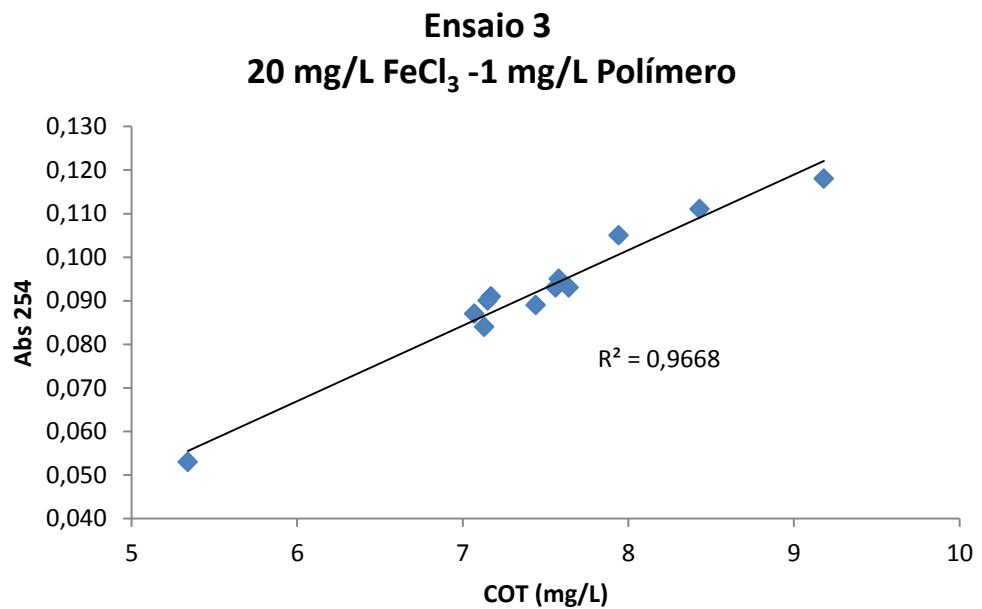
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 40 – Ensaio 3 (20 mg/L FeCl₃ - 1 mg/L Polímero)



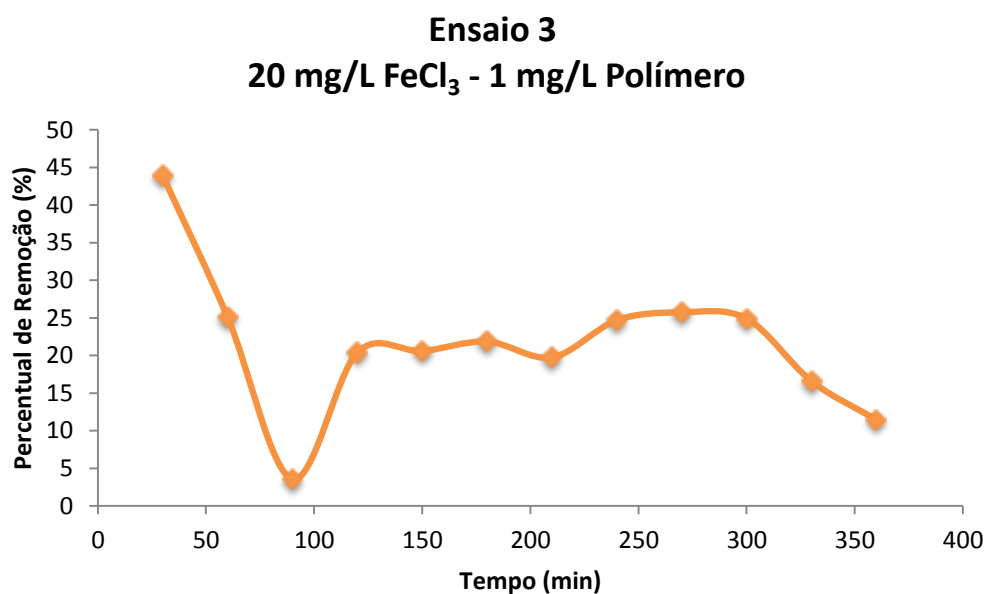
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 41 – Absorbância em UV-254 nm – Ensaio 3



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 42 – Percentual de remoção de carbono orgânico total – Ensaio 3



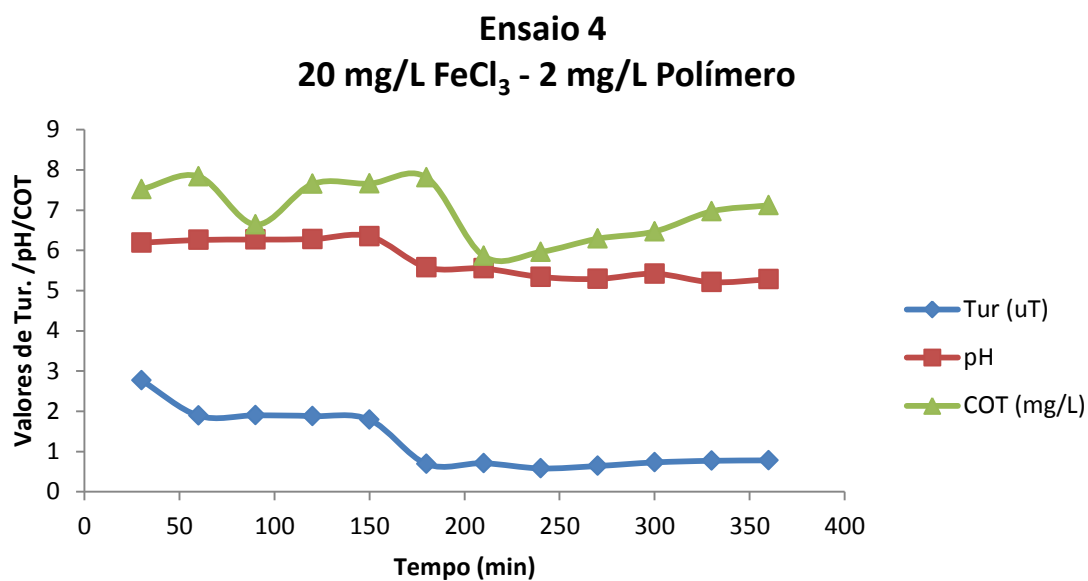
Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 23- Resultados do ensaio 4

20 mg/L FeCl ₃ - 2 mg/L Polímero					
Tempo (min)	Turbidez (uT)	pH	COT (mg/L)	UV ₂₅₄	Remoção de COT (%)
30	2,77	6,19	7,52	0,091	21,42
60	1,89	6,26	7,84	0,102	18,08
90	1,9	6,27	6,64	0,079	30,62
120	1,88	6,28	7,65	0,099	20,06
150	1,79	6,35	7,66	0,097	19,96
180	0,69	5,58	7,81	0,100	18,39
210	0,71	5,55	5,86	0,067	38,77
240	0,58	5,34	5,96	0,071	37,72
270	0,64	5,29	6,29	0,075	34,27
300	0,73	5,42	6,47	0,079	32,39
330	0,77	5,21	6,97	0,085	27,17
360	0,78	5,28	7,12	0,089	25,60

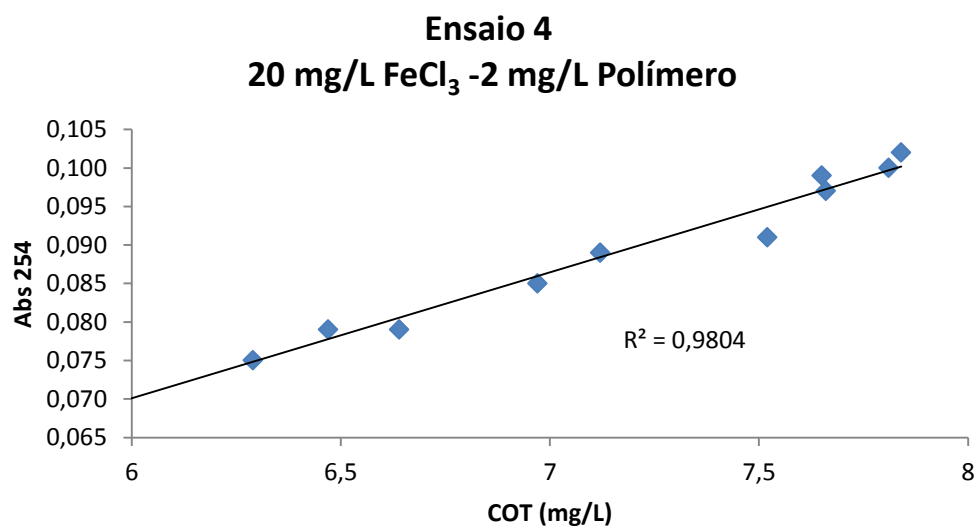
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 43 – Ensaio 4 (20 mg/L FeCl_3 - 2 mg/L Polímero)



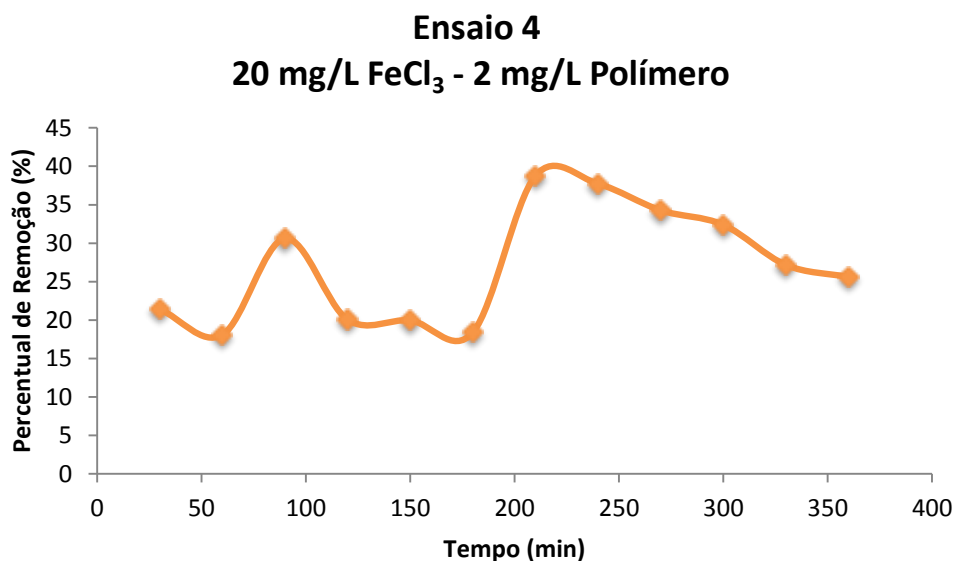
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 44 – Absorbância em UV-254 nm – Ensaio 4



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 45 – Percentual de remoção de carbono orgânico total – Ensaio 4



Fonte: Elaborada pelo autor

A análise dos gráficos permite constatar que a maior eficiência de remoção de COT (32, 39 a 38,77%) associada à menor turbidez (0,58 a 0,73 uT) foi obtida no ensaio 4, com dosagens mais elevadas, tanto de FeCl₃ como de polímero, onde os níveis de remoção de COT se situaram em torno de 36%, na faixa de pH entre 5,5 e 6,5.

Observa-se também uma correlação direta entre COT remanescente e absorção UV₂₅₄, indicando que a matéria orgânica presente na água bruta é constituída em grande parte de substâncias húmicas precursoras de SPDs, que tipicamente exibem máximos de absorção em torno do comprimento de onda de 254 nm.

A análise de variância (ANOVA) apresentada na tabela 24, revela que os dois fatores controlados (dosagem de FeCl₃ e de polímero), contribuem efetivamente para a remoção de COT, porém o polímero influencia menos. Tal efeito é, provavelmente, devido ao fato de que em virtude de sua natureza orgânica, o aumento da dosagem de polímero pode propiciar residuais que falseiam (aumentando) o COT remanescente.

Tabela 24 – ANOVA de dois fatores para ensaios em filtro piloto

Polímero		FeCl3	
	10	20	
1	42,59	43,91	
2	33,05	34,27	

RESUMO	Contagem	Soma	Média	Variância
1	2	86,5	43,25	0,87
2	2	67,32	33,66	0,74
10	2	75,64	37,82	45,51
20	2	78,18	39,09	46,46

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Linhas	91,97	1	91,97	36787,2	0,00	161,45
Colunas	1,61	1	1,61	645,2	0,03	161,45
Erro	0,00	1	0,00			
Total	93,58	3				

Fonte: Elaborada pelo autor

6 CONCLUSÕES

Uma avaliação geral dos resultados obtidos nos permite emitir as seguintes conclusões:

- Com respeito à comparação entre os coagulantes selecionados, os testes de jarros definiram que o cloreto férrico apresenta melhor desempenho que o PAC, quanto à remoção de COT para a água em estudo, principalmente a pH mais baixo.
- A aplicação do procedimento descrito no “passo 2” do guia da USEPA revelou uma extensão de redução de COT bastante ampla, possibilitando até 60% de remoção com cloreto férrico, estabelecendo uma meta de 48% de remoção de COT para a água em estudo.
- As combinações de coagulante e polímero não produziram redução de COT maior ou pelo menos igual à meta estipulada. Os melhores resultados, obtidos no ensaio 4, giram em torno de 36%. Não obstante, esse valor é bastante significativo, correspondendo a aproximadamente 75% da meta.
- Os valores pontuais destacados, especialmente os superiores a 35%, representam uma informação significativa em termos da possibilidade de aperfeiçoar o processo de forma que a meta possa ser atingida em curto prazo.
- Embora a meta não tenha sido atingida, o nível médio de remoção obtido (36%) no ensaio 4, comparado aos valores praticados atualmente em escala real nas ETAs Gavião e Oeste, representa uma melhoria significativa, o que torna a proposta desta pesquisa bastante promissora no que tange à atualização desses sistemas, especialmente a ETA-Gavião.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA. A. S. O. **Avaliação do potencial de formação de trihalometanos em água para consumo humano - comparação entre dois desinfetantes à base de cloro.** Fortaleza, 2013. 55 p.
- ASHERY. A. F.; RADWAN. K.; RASHED. M. I. G. A. **The effect of pH control on turbidity and NOM removal in conventional water treatment.** Fifteenth International Water Technology Conference, Alexandria, IWTC 15, 2010. p. 1-16.
- APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** 22. ed. Washington: APHA/ AWWA/ WEF, 2012.
- AWWARF (AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION RESEARCH FOUNDATION). **Procedures Manual for Polymer Selection in Water Treatment Plants,** AWWA, Denver, 1989.
- AWWARF (AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION RESEARCH FOUNDATION). **Removal of DBP Precursors by Enhanced Coagulation and Lime Softening.** AWWA, Denver, 1999.
- BAIRD, Colin; CANN, Michael. **Química Ambiental.** 4.ed. Porto Alegre: Bookman, 2011, 844 p.
- BRASIL. Fundação Nacional de Saúde. **Potenciais fatores de risco à saúde decorrentes da presença de subprodutos de cloração na água utilizada para consumo humano.** Brasília: Funasa, 2007. 126 p.
- BRASIL. Portaria 2914, de 11 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil.** Brasília, 2011.
- CANTOR, K. P., LYNCH, C. F., HILDESHEIM, M. E., DOSEMECI, M., LUBIN, J., ALAVANJA, M., CRAUN, G. Drinking water source and chlorination byproducts. I. Risk of bladder cancer. **Epidemiology**, v.9, p. 21-28, 1998.
- CETESB. **Técnica de abastecimento e tratamento de água.** 2. ed. São Paulo, 1977. 894 p.
- CROUÉ, Jean-Philippe et al. **Formation and Control of Disinfection By-Products in Drinking Water.** Chapter four: «Natural Organic Matter: Structural Characteristics and Reactive Properties. p. 65-93, American Water Works Association, 1999.
- DI BERNARDO, L. (coord.). **Tratamento de Água para abastecimento por filtração direta.** Rio de Janeiro: ABES, RiMa, 2003. 498p.
- DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água.** 2.ed.São Carlos: RiMa, 2005. 792 p.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B.; VOLTAN, P. E. N. **Tratabilidade de água e resíduos gerados em estações de tratamento de água**. São Carlos: LDiBe, 2011. 454 p.

DUNNICK, J. K.; MELNICK, R. R. **Assessment of carcinogenic potential of chlorinated water: experimental studies of chlorine, chloramine, and trihalomethanes**. *J. Natl. Cancer Inst.* v. 85, n. 10, p. 817-22, 1993.

ESTEVES, F. A. (coord.). **Fundamentos de limnologia**. 3.ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011. 826 p.

ETHIK, Ethik technology. **Catálogo de equipamentos**. Disponível em <www.ethik.com.br>. Acesso em 15 dez. 2013.

FERREIRA FILHO, S. S. Remoção de compostos orgânicos precursores de subprodutos da desinfecção e seu impacto na formação de trihalometanos em águas de abastecimento. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.6, n1 e 2, p. 53-60, junho 2001.

FREDERICO, E. A. *et al.* **Remoção de compostos orgânicos naturais no processo convencional de tratamento de água: influência do pH e da dosagem de coagulante na eficiência do processo**. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES), Rio de Janeiro, 10 a 14 de maio de 1999.

GALAD-GORCHEV Hend. **Subproductos de la Desinfección Química de interés para la Salud**. 13 p. Regional Symposium on Water Quality: Balancing the Microbial and Chemical Risk in Drinking Water Disinfection, OPS, Bs. As., 25-27 de octubre de 1994.

GARCIA, I. **Removal of natural organic matter by enhanced coagulation in Nicaragua**. Stockholm, 2005, 56. Licentiate Thesis - Department of Chemical Engineering and Technology, Royal Institute of Technology.

HACH. Hach Company. **Catálogo de equipamentos**. Disponível em <<http://www.hach.com>>. Acesso em 15 dez.2013.

HOEHN R.C. et al. **Algae as Sources of Trihalometane Precursors**.14 p. Journal AWWA, Vol. 88, Nº 8, Agosto 1980.

JAFELICCI JÚNIOR, M.; VARANDA, L. C. **O mundo dos coloides**. Química Nova na Escola, n. 9, maio 1999. Disponível em: <<http://qnint.s bq.org.br/qni/visualizarConceito.php?idConceito=26>>. Acesso em: 20 abr. 2013.

JOHNSON, J. D., JENSEN, J. THM and toxicity formation – toutes, rates and precursors. In: **AWWA – SEMINAR PROCEEDINGS – STRATEGIES FOR THE CONTROL OF TRIHALOMETHANES**, 1983, Las Vegas: American Waters Works Association – AWWA, 1983. p.1-21.

KRASNER Stuart W. **Formation and Control of Disinfection By-Products in Drinking Water**. Chapter two: «Chemistry of Disinfection By Products Formation», pp 27-52, American Water Works Association, 1999.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. 3.ed. Campinas: Editora Átomo, 2010. 494 p.

MACÊDO, J. A. B.; BARRA, M. M. **Derivados clorados de origem orgânica uma solução para o processo de desinfecção de água potável e para a desinfecção de indústrias.** In: SIBESA – VI SIMPÓSIO ÍTALO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL 2002, Vitória.

MACÊDO, J. A. B. Subprodutos do processo de desinfecção de água pelo uso de derivados clorados - disinfection byproducts. Juiz de Fora: DBP, 2001. 87p.

REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J.G. (org.). **Água doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação.** 3.ed. São Paulo: Escrituras Editora, 2006. 748p.

RICHTER, C. A. **Água, métodos e tecnologia de tratamento.** São Paulo: Editora Blucher, 2009. 340p.

RODRÍGUEZ, M. J. *et al.* Subproductos de la desinfección del agua potable: formación, aspectos sanitarios y reglamentación. Bogotá. Interciencia, n. 11, vol. 32, p. 749-756, nov. 2007.

ROCHA, J. C; ROSA, A. H; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental.** 2.ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 256 p.

TELLES, D. D. A.; COSTA, R. H. P. G. **Reúso da água: conceitos, teorias e práticas.** 2.ed. São Paulo: Blucher, 2010. 408 p.

THURMAN, E. M.; MALCOLM, R. L. Preparative isolation of aquatic substances. Environment Science of Technology, v. 15, p.463 – 466, 1981.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Enhanced Coagulation and Enhanced Precipitative Softening Guidance Manual**, 1999. Disponível em: <<http://www.epa.gov/safewater/mdbp/coaguide.pdf>>. Acesso em: 15 abr. 2013.

U S CENTERS FOR DISEASE CONTROL. **Vaccination and the Control of Seven Infectious Diseases in the US (1900-1970)**, 1997. Disponível em: <<http://www.dolmetsch.com/USDiseaseData1900to1970.html#table6>>. Acesso em: 15 abr. 2013.

VIANNA, M. R. **Hidráulica aplicada às estações de tratamento de água.** Belo Horizonte: Instituto de Engenharia Aplicada, 1992. 344p.

VILLANUEVA, C. M.; CANTOR, K. P.; KING, W. D. *et al.* Total and specific fluid consumption as determinants of bladder cancer risk. **Int. J. Cancer**, v. 118, n. 8, p. 2040-2047, 2005.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking water quality. Health criteria and other supporting information.** 3. ed. Geneva: 2004. v. 2.

XIE, F. Yuefeng. **Disinfection By Products in Drinking Water: Formation, Analysis and Control.** Lewis Publishers, 2004. 154 p.

ZARPELON, A; RODRIGUES, E. M. **Os trihalometanos na água de consumo humano.** Disponível em <<http://www.sanepar.com.br/sanepar/sanare/v17/TRIALOMETANOS.htm>>. Acesso em: 15 abr. 2013.