

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**OCORRÊNCIA DE TRIHALOMETANOS E ÁCIDOS HALOACÉTICOS
NA DESINFECÇÃO DE EFLUENTES TRATADOS BIOLÓGICAMENTE**

Carla Andréa Schuck

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul para a obtenção do título de Mestre em Química.

Porto Alegre, julho de 2004

O presente trabalho foi realizado entre junho de 2002 e julho de 2004, no Instituto de Química da UFRGS, sob a orientação da Professora Doutora Maria do Carmo Ruaro Peralba e co-orientação da Professora Doutora Maria Augusta De Luca, inteiramente pela autora, salvo eventuais agradecimentos que apareçam no texto.

Carla Andréa Schuck

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de **MESTRE EM QUÍMICA**, e aprovada em sua forma final, pela orientadora, pela co-orientadora e pela Comissão Examinadora, no Programa de Pós-Graduação em Química da UFRGS.

Orientadora: Dra. Maria do Carmo Ruaro Peralba

Co-orientadora: Dra. Maria Augusta De Luca

Comissão Examinadora:

Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos
Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

Dr. Luiz Olinto Monteggia
Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

Dra. Tânia Mara Pizzolato
Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

Coordenador do Curso:

Prof. Dr. Adriano Lisboa Monteiro

Este trabalho foi desenvolvido e financiado pelo Programa de Pesquisas em Saneamento Básico (PROSAB III - Tema 2), coordenado pelo Prof. Dr. Sérgio João De Luca do Instituto de Pesquisas Hidráulicas (IPH) desta Universidade, o qual gentil e prontamente aceitou trabalhar em parceria com o Instituto de Química, de modo a permitir que este trabalho fosse desenvolvido e concluído no tempo determinado pela CAPES/CNPq. Desta forma, nossos mais sinceros agradecimentos ao Professor Dr. Sérgio João De Luca, pela prestigiosa colaboração.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho e, em especial:

À professora Maria do Carmo Ruaro Peralba pela excelente orientação desta pesquisa, incansável apoio, incentivo e carinho dispensados ao longo do curso e do trabalho.

À professora Maria Augusta De Luca pelos ensinamentos sobre o ferrato(VI) e atenção dedicada às correções desta dissertação.

Ao professor Sérgio João De Luca por sua eficiente orientação e pelos recursos dispensados.

Ao hidrotécnico Álvaro Frantz pela grande ajuda dispensada durante as coletas e ao químico Éverton Regio, pelo eficiente trabalho durante a realização das análises.

Aos meus queridos amigos do IPH/UFRGS, Tiago Carrard Centurião, Mara Regina Rodrigues Domingues e Vera Regina Cougo de Freitas pela amizade, incentivo e colaboração durante todo o trabalho.

A minha querida amiga Ana Maria Geller pela incansável ajuda, amizade, incentivo e carinho.

Aos professores do IPH/UFRGS pelo incentivo e oportunidade concedida à realização deste mestrado.

Finalmente gostaria de expressar meu mais sincero agradecimento a meu marido e meus familiares pelo amor, carinho, incentivo e paciência dedicados em mais esta etapa de minha vida.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE GERAL.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS.....	iv
ÍNDICE DE TABELAS.....	vii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	x
RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1.OBJETIVO GERAL.....	2
1.1.1. Objetivos Específicos.....	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1.DESINFECÇÃO.....	3
2.2.TIPOS DE DESINFETANTES.....	4
2.2.1. Hipoclorito.....	4
2.2.1.1. Geração Eletrolítica de Hipoclorito.....	5
2.2.2. Ferrato(VI).....	7
2.2.2.1. Geração do Ferrato(VI) pelo Método Eletroquímico	7
2.2.2.2. Análise do Ferrato(VI).....	8
2.3.SUBPRODUTOS DE DESINFECÇÃO.....	9
2.3.1. Trihalometanos.....	9
2.3.1.1. Análise dos Trihalometanos – <i>Purge and Trap</i>	10
2.3.2. Ácidos Haloacéticos.....	12
2.3.2.1. Análise dos Ácidos Haloacéticos.....	12
2.3.3. Fatores que influenciam a formação dos subprodutos de desinfecção.....	13
2.4.EFICIÊNCIA DA DESINFECÇÃO.....	15
2.5.SISTEMAS DE TRATAMENTO DE ESGOTOS.....	16
2.5.1. Lodo Ativado (LA).....	16
2.5.2. Reator Seqüencial em Batelada (RSB).....	16
2.5.3. Lagoa Facultativa (LF).....	17
2.5.4. Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente e Manta de Lodo (UASB)..	18

3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
3.1.LIMPEZA DA VIDRARIA.....	20
3.2.DESINFETANTE HIPOCLORITO.....	20
3.2.1. Preparação do Desinfetante.....	20
3.2.2. Determinação da Concentração de Cloro Residual Livre e Cloro Combinado.....	21
3.2.3. Preparação das Amostras.....	21
3.3.DESINFETANTE FERRATO(VI).....	25
3.3.1. Preparação do Desinfetante.....	25
3.3.2. Determinação da Concentração de Ferrato(VI) de Sódio.....	25
3.3.3. Preparação das Amostras.....	26
3.4.SUBPRODUTOS DE DESINFECÇÃO.....	28
3.4.1. Análise dos Trihalometanos.....	28
3.4.1.1. Preparação da Curva Padrão.....	28
3.4.1.2. Condições de Análise.....	28
3.4.2. Análise dos Ácidos Haloacéticos.....	29
3.4.2.1. Preparação da Curva Padrão.....	30
3.4.2.2. Condições de Análise.....	31
3.5.CONTROLE DE QUALIDADE.....	32
3.5.1. Prova em Branco.....	32
3.5.2. Limite de Detecção.....	33
3.5.3. Índices de Recuperação.....	33
3.5.4. Coeficiente de Variação.....	33
3.5.5. Tratamento Estatístico dos Dados.....	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
4.1.RESULTADOS DA ANÁLISE DE TRIHALOMETANOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECTOR SELETIVO DE MASSAS.....	36
4.2.RESULTADOS DA ANÁLISE DE ÁCIDOS HALOACÉTICOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECTOR SELETIVO DE MASSAS.....	38
4.3.RESULTADOS OBTIDOS COM O DESINFETANTE HIPOCLORITO.....	42

4.3.1. Dose, Tempo Reacional, Trihalometanos Totais (TTHM) e Ácidos Haloacéticos Totais (THAA).....	53
4.3.2. pH, Trihalometanos Totais (TTHM) e Ácidos Haloacéticos Totais (THAA).....	57
4.3.3. Demanda Química de Oxigênio (DQO), Carbono Orgânico Dissolvido (COD), Trihalometanos Totais (TTHM) e Ácidos Haloacéticos Totais (THAA).....	58
4.3.4. Cloro Livre, Cloro Combinado, Trihalometanos Totais (TTHM) e Ácidos Haloacéticos Totais (THAA).....	58
4.3.5. Nitrogênio Amoniacal, Trihalometanos Totais (TTHM) e Ácidos Haloacéticos Totais (THAA).....	59
4.3.6. Concentração de Íons Cloreto e Brometo.....	60
4.3.7. Coliformes Totais e Fecais.....	60
4.3.8. Aplicação do Tratamento Estatístico para os Trihalometanos.....	62
4.3.8.1. Efeito do pH.....	62
4.3.8.2. Efeito do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	62
4.3.8.3. Efeito do Nitrogênio Amoniacal (NA).....	64
4.3.9. Aplicação do Tratamento Estatístico para os Ácidos Haloacéticos..	65
4.3.9.1. Efeito do pH.....	65
4.3.9.2. Efeito do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	66
4.3.9.3. Efeito do Nitrogênio Amoniacal (NA).....	67
4.4. RESULTADOS OBTIDOS COM O DESINFETANTE FERRATO(VI).....	68
4.4.1. pH.....	73
4.4.2. Coliformes Totais e Fecais.....	73
4.4.3. Dose, Tempo Reacional e Trihalometanos Totais (TTHM)	73
4.4.4. Dose, Tempo Reacional e Ácidos Haloacéticos Totais (THAA).....	74
5. CONCLUSÕES	75
6. RECOMENDAÇÕES.....	77
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração de um pré-concentrador <i>Purge and Trap</i>	11
Figura 2: Estação de Tratamento de Esgoto Sapucaia – Sistema de Lodo Ativado.....	16
Figura 3: Estação de Tratamento de Esgoto Campus do Vale/UFRGS – Sistema de Reator Seqüencial em Batelada.....	17
Figura 4: Estação de Tratamento de Esgoto Ipanema – Sistema de Lagoa Facultativa.....	18
Figura 5: Estação de Tratamento de Esgoto Esmeralda – Sistema de Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente e Manta de Lodo (UASB).....	19
Figura 6: Procedimento de cloração e descloração das amostras de esgoto biologicamente tratado.....	24
Figura 7: Procedimento de desinfecção com ferrato(VI) de sódio das amostras de esgoto biologicamente tratado.....	27
Figura 8: Espectrograma obtido para o padrão combinado de clorofórmio (1), fluorbenzeno - PI (2), BDCM (3), DBCM (4) e bromofórmio (5) na concentração de 5 µg L ⁻¹ e nas condições descritas nas Tabelas 5 e 6.....	37
Figura 9: A - Espectro de massas obtido para o clorofórmio em uma amostra clorada da ETE Sapucaia, coletada em 25/02/03, com dosagem de hipoclorito de 20 mg L ⁻¹ de Cl ₂ e tempo reacional de 168h; B - Espectro de massas do clorofórmio na amostra padrão.....	38
Figura 10: Espectrograma do padrão combinado dos metil-ésteres dos HAAs nas concentrações de 200 a 600 µg L ⁻¹ , nas condições cromatográficas descritas na Tabela 7. 1 -MBAA, metil-éster; 2 -DCAA, metil-éster; 3 -Dalapon, metil-éster; 4 -TCAA, metil-éster; 5 -BCAA, metil-éster; 6 -1,2,3-tricloropropano (PI); 7 -DBAA, metil-éster; 8 -BDCAA, metil-éster.....	38
Figura 11: A - Espectro de massas do metil-éster do ácido dicloroacético para a amostra da ETE Sapucaia na dosagem de hipoclorito de 20 mg L ⁻¹ Cl ₂ e no tempo reacional de 168h, na coleta realizada em 25/02/03; B - espectro de massas do padrão do metil-éster do ácido dicloroacético.....	42

Figura 12: Comparação dos valores de dosagem de hipoclorito (6, 13 e 20 mg L ⁻¹ Cl ₂) e TTHM (µg L ⁻¹), para o tempo reacional de 1h, nas duas coletas realizadas.	54
Figura 13: Comparação dos valores de dosagem de hipoclorito (6, 13 e 20 mg L ⁻¹ Cl ₂) e TTHM (µg L ⁻¹), para o tempo reacional de 24h, nas duas coletas realizadas.....	54
Figura 14: Comparação dos valores de dosagem de hipoclorito (6, 13 e 20 mg L ⁻¹ Cl ₂) e TTHM (µg L ⁻¹), para o tempo reacional de 168h, nas duas coletas realizadas.....	55
Figura 15: Comparação dos valores de dosagem de hipoclorito (6, 13 e 20 mg L ⁻¹ Cl ₂) e THAA (µg L ⁻¹), para o tempo reacional de 1h, nas duas coletas realizadas.....	55
Figura 16: Comparação dos valores de dosagem de hipoclorito (6, 13 e 20 mg L ⁻¹ Cl ₂) e THAA (µg L ⁻¹), para o tempo reacional de 24h, nas duas coletas realizadas.....	56
Figura 17: Comparação dos valores de dosagem de hipoclorito (6, 13 e 20 mg L ⁻¹ Cl ₂) e THAA (µg L ⁻¹), para o tempo reacional de 168h, nas duas coletas realizadas.....	56
Figura 18: Comparação das concentrações de nitrogênio amoniacal (NA – mg L ⁻¹ N), TTHM (µg L ⁻¹) e THAA (µg L ⁻¹) em função das dosagens de hipoclorito (6, 13 e 20 mg L ⁻¹ Cl ₂) para os tempos reacionais de 1h, 24h e 168h, nos quatro processos de tratamento, nas amostras coletadas no período de fevereiro a março.....	59
Figura 19: Logaritmo da contagem de coliformes totais após os tempos reacionais de 1h, 24h e 168h, para a dosagem de 13 mg L ⁻¹ Cl ₂ , nos processos de Lodo Ativado, RSB, Lagoa Facultativa e UASB, nas coletas de fevereiro e março.....	61
Figura 20: Logaritmo da contagem de coliformes fecais após os tempos reacionais de 1h, 24h e 168h, para a dosagem de 13 mg L ⁻¹ Cl ₂ , nos processos de Lodo Ativado, RSB, Lagoa Facultativa e UASB, nas coletas de fevereiro e março.....	61

Figura 21: Modelo de curva de ajuste entre a concentração de THMs ($\mu\text{g L}^{-1}$) e as medidas de pH, nas dosagens de 6, 13 e 20 mg L^{-1} Cl_2 , nos tempos reacionais de 1h, 24h e 168h, em todos os efluentes, nas duas coletas realizadas.....	62
Figura 22: Modelos de curvas de ajuste entre a concentração de THMs ($\mu\text{g L}^{-1}$) e as concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD) nas dosagens de 6, 13 e 20 mg L^{-1} Cl_2 , nos tempos reacionais de 1h, 24h e 168h, em todos os efluentes, nas duas coletas realizadas.....	63
Figura 23: Modelos de curvas de ajuste entre a concentração de THMs ($\mu\text{g L}^{-1}$) e as concentrações de demanda química de oxigênio (DQO), nas dosagens de 6, 13 e 20 mg L^{-1} Cl_2 , nos tempos reacionais de 1h, 24h e 168h, em todos os efluentes, nas duas coletas realizadas.....	64
Figura 24: Modelos de curvas de ajuste entre a concentração de THMs ($\mu\text{g L}^{-1}$) e as concentrações nitrogênio amoniacal (NA) nas dosagens de 6, 13 e 20 mg L^{-1} Cl_2 , nos tempos reacionais de 1h, 24h e 168h, em todos os efluentes, nas duas coletas realizadas.....	64
Figura 25: Gráfico obtido entre as concentrações de HAAs ($\mu\text{g L}^{-1}$) e as medidas de pH nas dosagens de 6, 13 e 20 mg L^{-1} Cl_2 , nos tempos reacionais de 1h, 24h e 168h, em todas as ETEs.....	66
Figura 26: Modelos de curvas de ajuste entre a concentração de HAAs ($\mu\text{g L}^{-1}$) e as concentrações de carbono orgânico dissolvido nas dosagens de 6, 13 e 20 mg L^{-1} Cl_2 , nos tempos reacionais de 1h, 24h e 168h, em todos os efluentes, nas duas coletas realizadas.....	66
Figura 27: Modelos de curvas de ajuste entre a concentração de HAAs ($\mu\text{g L}^{-1}$) e as concentrações de DQO, nas dosagens de 6, 13 e 20 mg L^{-1} Cl_2 , nos tempos reacionais de 1h, 24h e 168h, em todos os efluentes, nas duas coletas realizadas.....	67
Figura 28: Modelos de curvas de ajuste entre a concentração de THMs ($\mu\text{g L}^{-1}$) e as concentrações de nitrogênio amoniacal, nas dosagens de 6, 13 e 20 mg L^{-1} Cl_2 , nos tempos reacionais de 1h, 24h e 168h, em todos os efluentes, nas duas coletas realizadas.....	68

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Características do gerador de hipoclorito de sódio.....	20
Tabela 2: Parâmetros analisados nas amostras de efluentes biologicamente tratados e técnica de preservação.....	23
Tabela 3: Métodos e equipamentos utilizados para as análises nas amostras de efluentes biologicamente tratados.....	23
Tabela 4: Características da célula eletrolítica para produção de ferrato(VI).....	25
Tabela 5: Condições do <i>Purge & Trap</i> para a análise de Trihalometanos.....	29
Tabela 6: Condições do GC/MS Varian 3800 Saturn 2000 para a análise de THMs.....	29
Tabela 7: Condições do GC/MS Varian 3800 Saturn 2000 para a análise de HAAs.....	31
Tabela 8: Condições do GC/MS Agilent 6890 para a análise do Ácido Monocloroacético.....	32
Tabela 9: Estruturas dos trihalometanos, abreviação, CAS N° (Número de Registro no <i>Chemical Abstract</i>), íon de quantificação e tempo de retenção.....	36
Tabela 10: Coeficientes de correlação para as curvas de calibração das soluções padrão dos trihalometanos, a partir das concentrações de 0,10; 0,25; 0,50; 1,0; 2,5; 5,0; 10; 25; 50; 100 e 200 $\mu\text{g L}^{-1}$, bem como seus limites de detecção.....	37
Tabela 11: Estruturas dos ácidos haloacéticos, abreviação, CAS N° (Número de Registro no <i>Chemical Abstract</i>), íon de quantificação e tempo de retenção dos correspondentes metil-ésteres.....	40
Tabela 12: Coeficientes de correlação para as curvas de calibração dos metil-ésteres dos compostos MCAA, MBAA, DCAA, TCAA, BCAA, DBAA e BDCAA na faixa de concentração de 1,5 a 600 $\mu\text{g L}^{-1}$, limite de detecção e recuperação..	41
Tabela 13: Resultados das análises da ETE Sapucaia (Lodo Ativado), no efluente biologicamente tratado e no efluente clorado, realizadas no mês de fevereiro.....	44

Tabela 14: Resultados das análises da ETE Ipanema (Lagoa Facultativa), no efluente biologicamente tratado e no efluente clorado, realizadas no mês de março.....	45
Tabela 15: Resultados das análises da ETE Esmeralda (UASB), no efluente biologicamente tratado e no efluente clorado, realizadas no mês de março.....	46
Tabela 16: Resultados das análises da ETE Campus do Vale/UFRGS (RSB), no efluente biologicamente tratado e no efluente clorado, realizadas no mês de fevereiro.....	47
Tabela 17: Resultados das análises da ETE Sapucaia (Lodo Ativado), no efluente biologicamente tratado e no efluente clorado, realizadas no mês de junho.....	48
Tabela 18: Resultados das análises da ETE Ipanema (Lagoa Facultativa), no efluente biologicamente tratado e no efluente clorado, realizadas no mês de junho.....	49
Tabela 19: Resultados das análises da ETE Esmeralda (UASB), no efluente biologicamente tratado e no efluente clorado, realizadas no mês de julho.....	50
Tabela 20: Resultados das análises da ETE Campus do Vale/UFRGS (RSB), no efluente biologicamente tratado e no efluente clorado, realizadas no mês de julho.....	51
Tabela 21: Resultados de coeficiente de variação (CV) obtidos para os trihalometanos totais (TTHM) nas amostras analisadas em duplicata (R1 e R2), na dosagem de 6, 13 e 20 mg L ⁻¹ Cl ₂ , no tempo reacional de 24h e nas coletas de fevereiro e março.....	52
Tabela 22: Resultados de coeficiente de variação (CV) obtidos para os ácidos haloacéticos totais (THAA) nas amostras analisadas em duplicata (R1 e R2), na dosagem de 6, 13 e 20 mg L ⁻¹ Cl ₂ , no tempo reacional de 24h e nas coletas de fevereiro e março.....	52
Tabela 23: Resultados de pH, TTHM e THAA para as análises realizadas nos quatro efluentes, com dosagens de 13 mg L ⁻¹ Cl ₂ e tempos reacionais de 1h, 24h e 168h, para as duas amostras coletadas em períodos de fevereiro a março e junho a julho.....	57

Tabela 24: Resultados das análises das amostras do efluente biologicamente tratado (EBT) e do efluente desinfetado com ferrato(VI) de sódio (Na_2FeO_4), nas dosagens de 8, 15 e 23 mg L^{-1} , no tempo reacional de 168 h, coletadas na ETE Sapucaia (Lodo Ativado).....	69
Tabela 25: Resultados das análises das amostras do efluente biologicamente tratado (EBT) e do efluente desinfetado com ferrato(VI) de sódio (Na_2FeO_4), nas dosagens de 8, 15 e 23 mg L^{-1} , no tempo reacional de 168 h, coletadas na ETE Ipanema (Lagoa Facultativa).....	70
Tabela 26: Resultados das análises das amostras do efluente biologicamente tratado (EBT) e do efluente desinfetado com ferrato(VI) de sódio (Na_2FeO_4), nas dosagens de 8, 15 e 23 mg L^{-1} , no tempo reacional de 168 h, coletadas na ETE Campus do Vale/UFRGS (RSB).....	71
Tabela 27: Resultados das análises das amostras do efluente biologicamente tratado (EBT) e do efluente desinfetado com ferrato(VI) de sódio (Na_2FeO_4), nas dosagens de 8, 15 e 23 mg L^{-1} , no tempo reacional de 168 h, coletadas na ETE Esmeralda (UASB).....	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

THMs	Trihalometanos
HAAs	Ácidos Haloacéticos
BDCM	Bromodiclorometano
DBCM	Dibromoclorometano
P&T	<i>Purge and Trap</i>
MCAA	Ácido Monocloroacético
DCAA	Ácido Dicloroacético
TCAA	Ácido Tricloroacético
MBAA	Ácido Monobromoacético
DBAA	Ácido Dibromoacético
TBAA	Ácido Tribromoacético
BCAA	Ácido Bromocloroacético
DBCAA	Ácido Dibromocloroacético
BDCAA	Ácido Bromodicloroacético
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
MTBE	Éter metil terc-butílico
GC/ECD	Cromatógrafo a Gás com Detector de Captura de Elétrons
GC/MS	Cromatógrafo a Gás com Detector Seletivo de Massas
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
DQO	Demanda Química de Oxigênio
LA	Lodo Ativado
RSB	Reator Seqüencial em Batelada
LF	Lagoa Facultativa
UASB	Reator Anaeróbico de Fluxo Ascendente e Manta de Lodo
DPD	N,N-dietil-p-fenilenodiamina
ETE	Estação de Tratamento de Esgotos
ETEs	Estações de Tratamento de Esgotos
EBT	Esgoto Biologicamente Tratado
NA	Nitrogênio Amoniacal
MCAA-me	Ácido Monocloroacético Metil-éster

PI	Padrão Interno
TIC	<i>Total Ion Chromatogram</i> (cromatograma do íon total)
SIM	Monitoramento Seletivo de Íons
TTHM	Trihalometanos Totais
THAA	Ácidos Haloacéticos Totais
CAS N°	Número de Registro no <i>Chemical Abstract</i> (<i>Chemical Abstract Services Registry Number</i>)

RESUMO

Desinfecção é um processo empregado no tratamento de água potável e de efluente líquido. Cloro e seus derivados (desinfetantes mais utilizados) apresentam o inconveniente de formar produtos perigosos à saúde, resultantes de reações com compostos orgânicos. Os compostos Trihalometanos (THMs) e os ácidos haloacéticos (HAAs) estão entre os principais grupos de subprodutos encontrados.

Vários fatores interferem na formação de tais produtos, como por exemplo: pH, temperatura, tempo reacional, nitrogênio amoniacal etc.

O presente trabalho apresenta um estudo da geração de subprodutos provindos da desinfecção de quatro distintos efluentes de estações de tratamento biológico. Hipoclorito de sódio e ferrato(VI) de sódio foram usados como desinfetantes em concentrações e tempos reacionais variados. Análises de pH, demanda química de oxigênio, nitrogênio amoniacal, cloro combinado, THMs e HAAs foram realizadas.

A concentração dos subprodutos foi proporcional à concentração e ao tempo reacional do desinfetante hipoclorito de sódio. Para a mais alta concentração empregada de hipoclorito (20 mg L^{-1}) e maior tempo reacional (168 h), o total de THMs não excedeu ao valor máximo de descarga permitido para efluentes tratados (1 mg L^{-1} de clorofórmio). Os THMs e os HAAs apresentaram-se inversamente correlacionados com a concentração de nitrogênio amoniacal presente no efluente.

Para o desinfetante ferrato(VI) não houve formação de subprodutos halogenados, uma vez que este desinfetante não contribui com átomos de cloro.

ABSTRACT

Disinfection is a process employed in the treatment of drinking water and liquid effluents. Chlorine and its derivatives (most employed disinfectants) present the inconvenience of forming health hazardous products resulting from reactions with organic compounds. Trihalomethanes (THMs) and haloacetic acids (HAAs) are among the main groups of by-products encountered.

Examples of factors interfering in the formation of such products are: pH, temperature, contact time, ammoniacal nitrogen etc.

The present work presents a study of by-products generation from disinfection of four distinct effluents from biological treatment plants. Sodium hypochlorite and ferrate(VI) were used as disinfectants at varying concentrations and reaction times. Analyses of pH, chemical oxygen demand, ammoniacal nitrogen, combined chlorine, THMs and HAAs have been carried out.

By-products concentration was proportional to sodium hypochlorite disinfectant concentration and reaction time. For the highest concentration employed (20 mg L^{-1}) and longest reaction time (168 h), the THMs total did not exceed the maximum allowed discharge limit for treated effluents (1 mg L^{-1} of chloroform). THMs and HAAs were inversely related to the ammoniacal nitrogen concentration.

Formation of halogenated by-products is not observed with ferrate(VI) disinfectant since this disinfectant does not contribute with chlorine atoms.

INTRODUÇÃO

O homem necessita de água de qualidade adequada e em suficiente quantidade para suprir suas necessidades, não só para proteção da saúde, como também para o seu desenvolvimento econômico. Os padrões de qualidade de água têm aumentado consideravelmente, concomitantemente com o decréscimo significativo da qualidade da água bruta. Para que a água alcance esses padrões de qualidade é necessário diminuir a poluição, principalmente na água de consumo público, cuja fonte pode ser contaminada por esgotos municipais, escoamento de águas pluviais, efluentes industriais e outros.

Esgotos domésticos estão se tornando mais complexos e mais numerosos. É cada vez mais necessário o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes para o tratamento destas águas. Por isso, um tratamento adequado dos efluentes e esgotos municipais, antes de atingirem os corpos receptores, é de extrema importância para melhorar a saúde e as condições de vida da comunidade, principalmente através do controle e prevenção de doenças.

Um dos processos de tratamento utilizados é o da desinfecção, cujo principal objetivo é destruir os organismos patogênicos entéricos que podem estar presentes no efluente de esgoto tratado, a fim de tornar a água receptora segura para uso posterior. O cloro mostrou ser um dos agentes desinfetantes mais eficientes, devido ao seu poder de inativação de microorganismos patogênicos e ao seu baixo custo. Porém, o seu uso traz um inconveniente, a formação de subprodutos de desinfecção originados da reação do cloro com a matéria orgânica presente no esgoto. Por outro lado, há outros processos de desinfecção que não originam subprodutos halogenados, como a radiação ultravioleta e o uso do desinfetante ferrato(VI).

Os principais subprodutos de desinfecção utilizando cloro e seus derivados são os trihalometanos e os ácidos haloacéticos. Entre os fatores que interferem na formação destes subprodutos estão o pH, a temperatura, a dosagem do desinfetante, a concentração de carbono orgânico e de nitrogênio amoniacal.

O presente trabalho propõe o estudo de subprodutos de desinfecção de quatro efluentes oriundos de processos de diferentes tratamentos biológicos, utilizando hipoclorito de sódio e ferrato(VI) de sódio como desinfetantes, variando as dosagens e os tempos de reação aplicados. Embora a utilização de efluentes

diversos com composição química variada dificulta a avaliação dos parâmetros que influenciam na geração de subprodutos de desinfecção, optou-se por fazê-lo, para que fossem produzidas concentrações de trihalometanos e ácidos haloacéticos o mais próximo possível da realidade.

Em vista do potencial carcinogênico e teratogênico dos subprodutos de desinfecção halogenados e de sua ameaça à saúde humana, o estudo de desinfetantes não clorados torna-se indispensável para prevenir e reduzir a concentração destes subprodutos clorados no tratamento de água e esgoto.

1.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar a presença de trihalometanos e ácidos haloacéticos na desinfecção de efluentes biologicamente tratados, utilizando os agentes oxidantes hipoclorito de sódio e ferrato(VI) de sódio.

1.1.1. Objetivos Específicos

- Implementar e adaptar metodologias analíticas para a análise de trihalometanos e ácidos haloacéticos;
- Comparar as concentrações de trihalometanos (THMs) e ácidos haloacéticos (HAAs) formados durante a desinfecção de diversos efluentes, utilizando hipoclorito e ferrato(VI), individualmente, como desinfetantes;
- Comparar diferentes dosagens de desinfetantes oxidantes em diversos tempos de tratamento, avaliando a dosagem e o tempo que geram menores quantidades de subprodutos (THMs e HAAs);
- Avaliar a influência do pH do meio, da concentração de nitrogênio amoniacal e da matéria orgânica na formação de trihalometanos e ácidos haloacéticos;

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. DESINFECÇÃO

A desinfecção de águas de abastecimento e de águas residuárias consiste no emprego de um agente físico ou químico (desinfetante) para destruir microorganismos patogênicos que possam transmitir doenças através deste meio. A desinfecção é um processo seletivo, uma vez que não destrói todos os microorganismos, mas deve eliminar todos os germes patogênicos, ao contrário de esterilização, onde o agente esterilizante é capaz de destruir completamente todos os organismos (patogênicos e não patogênicos).

No caso da água, três categorias de microorganismos podem ser consideradas patogênicas: vírus, bactérias e protozoários. Entre as doenças de veiculação hídrica causadas por vírus, encontram-se a paralisia infantil e as hepatites A e B. As bactérias causam com maior frequência a febre tifóide, a cólera e as disenterias bacilares. Já os protozoários podem causar amebíase e giardíase [1].

A vida dos microorganismos depende de enzimas, cuja ação é essencial ao metabolismo celular. As enzimas são produzidas no interior das células, sendo protegidas pelas membranas celulares. Considera-se que a destruição (ou inativação) de enzimas é a principal forma de ação dos desinfetantes. Um provável mecanismo para a desinfecção seria a oxidação, com posterior ruptura da parede celular e a difusão no interior das células, com conseqüente interferência na atividade celular [2]. Assim, a capacidade para oxidar moléculas biológicas e difundir-se através da parede celular são pré-requisitos essenciais para qualquer agente desinfetante ser considerado eficiente, bem como a destruição dos organismos patogênicos, em um tempo razoável, na quantidade em que se apresentam e nas condições encontradas na água e no efluente.

2.2. TIPOS DE DESINFETANTES

Dentre os desinfetantes que estão sendo pesquisados no Brasil com vistas ao tratamento de águas e efluentes, podem ser citados o cloro e o hipoclorito de sódio (mais utilizados), cloroaminas, dióxido de cloro, ozônio, íon ferrato(VI), peróxido de hidrogênio, radiação ultravioleta, permanganato de potássio e hipoclorito de cálcio em pastilhas [3].

A cloração (desinfecção com cloro e seus derivados) tem produzido excelentes resultados em termos de inativação de microorganismos patogênicos, uma vez que possui características importantes no que diz respeito à capacidade de penetração através da membrana celular e às reações produzidas com as enzimas da célula. Além de ser excelente desinfetante, o cloro remove ferro, manganês, cor e reduz o gosto e odor dos efluentes tratados [4]. O dióxido de cloro também é eficiente, possuindo o mesmo efeito desinfetante do cloro em pequena dosagem, porém com o inconveniente de apresentar um custo mais elevado [5]. O ozônio, por sua vez, reduz a formação de THMs e HAAs, porém origina outros compostos possivelmente carcinogênicos, tais como os bromatos [6,7], além de seu alto custo de operação e manutenção [8]. Já o íon ferrato(VI), é um oxidante muito forte. Em condições ácidas, o seu potencial de redução é maior do que o do ozônio, o que o torna o mais forte desinfetante/oxidante usado para o tratamento de água potável e água residuária [9].

2.2.1. Hipoclorito

O uso de hipoclorito como desinfetante num processo de cloração, possibilita, além da redução bacteriana, o controle de reações das quais decorram problemas para a operação de sistemas de tratamento. A cloração pode inibir a proliferação de organismos responsáveis pela formação de gases de odores indesejáveis pela atividade bacteriana anaeróbia, também pode auxiliar em outras operações, como o aumento da sedimentabilidade, melhoria da precipitação química e aumento da separação de flutuantes e gorduras pela quebra de emulsões [10].

Quando se aplica cloro na água, seja na forma de hipoclorito ou de gás cloro, ocorrem reações químicas entre o cloro, a água e as impurezas presentes no meio. Algumas reações se processam rapidamente enquanto outras se completam após

alguns dias. Entre os compostos formados, alguns são inertes, outros alteram as características da água, enquanto outros permanecem quimicamente ativos, em condições de prosseguir reações e capazes de exercer ação desinfetante.

Dentre os compostos formados tem-se o cloro residual, cloro residual livre e o cloro residual combinado.

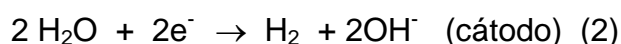
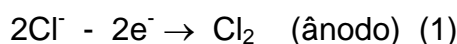
- ◆ Cloro residual: é o cloro ativo capaz de exercer ação desinfetante e oxidante e que está na água após um certo tempo de sua aplicação;
- ◆ Cloro residual livre: é o cloro residual presente na água sob a forma de ácido hipocloroso ou ácido hipocloroso dissociado;
- ◆ Cloro residual combinado: é o cloro residual presente na água, menos o cloro residual livre; apresenta-se sob a forma de composto orgânico nitrogenado (cloroaminas) [1].

O hipoclorito ou outros agentes que liberam cloro são exemplos de biocidas cujo mecanismo de ação é a inibição metabólica através de reações de halogenação com o grupo amino das proteínas bacterianas [11]. O aumento da temperatura, a exposição à luz e o contato com outros metais aumentam a taxa de degradação do hipoclorito de sódio [12].

Existe um limite ambiental para a ocorrência de cloro residual em águas de classe 1, que é de $0,01 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cl}_2$ [13]. Considerando-se um teor de cloro residual médio encontrado em efluentes desinfetados de $3,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cl}_2$ [14]; para que este efluente possa ser lançado no corpo receptor, os efluentes tratados desinfetados devem sofrer a descloração. A descloração é o processo utilizado para remover residuais de cloro livre e combinado, reduzindo assim a sua toxicidade aos organismos aquáticos no ponto de lançamento. É realizada após a cloração e antes da descarga do efluente tratado. Entre os compostos empregados como desclorantes, podem ser citados o carvão ativado, o peróxido de hidrogênio, o dióxido de enxofre, o bissulfito de sódio e o metassulfito de sódio [2].

2.2.1.1. Geração Eletrolítica de Hipoclorito

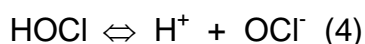
A geração eletrolítica de hipoclorito pode ser realizada a partir de um gerador de hipoclorito operando com solução de NaCl, preparada a partir de sal comum [15]. As reações eletroquímicas que ocorrem nos eletrodos, neste processo são:



Na solução ocorre a reação de geração do íon hipoclorito (ClO^-):

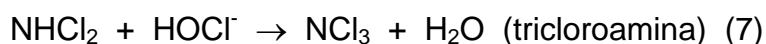
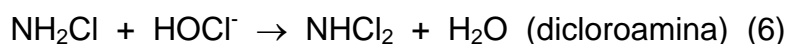
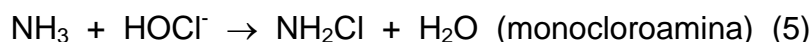


Em meio aquoso, o íon hipoclorito encontra-se em equilíbrio com o ácido hipocloroso (HOCl), segundo a equação abaixo:



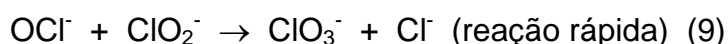
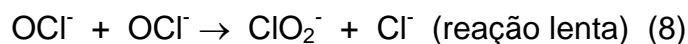
Além do íon hipoclorito gerado e do íon cloreto (Cl^-) remanescente, podem ainda estar presentes no produto final, os seguintes compostos: cloroaminas, dióxido de cloro (ClO_2), clorito de sódio (NaClO_2) e clorato de sódio (NaClO_3).

As cloroaminas são consideradas aproximadamente 100 vezes menos eficientes na desinfecção que o cloro [16]. São formadas quando a água a ser tratada contém amônia ou compostos nitrogenados, segundo as reações abaixo:



O dióxido de cloro também é um desinfetante utilizado para a produção de água potável, possuindo o mesmo efeito desinfetante do cloro [17,18].

Os ânions clorito (ClO_2^-) e clorato (ClO_3^-) podem ser gerados como subprodutos da reação eletroquímica que ocorre no ânodo do eletrolisador ou como resultado da decomposição do próprio hipoclorito em pH alcalino. Neste caso, o mecanismo geralmente aceito é:



Como a reação (9) é bem mais rápida que a reação (8), espera-se que a concentração do intermediário clorito seja muito baixa. Quanto ao ânion clorato, sabe-se que é potencialmente nocivo à saúde humana, porém ainda há controvérsias na literatura quanto a sua toxicidade presente na água potável em baixas concentrações [19].

2.2.2. Ferrato(VI)

O íon ferrato(VI) tem fórmula molecular FeO_4^{2-} e é um poderoso oxidante. Seu potencial de redução varia de +2,2 V a +0,7 V, em soluções ácidas e básicas, respectivamente [9]. Foi identificado por Stahl em 1702, quando este conduziu um experimento, fundindo salitre e limalhas de ferro e dissolvendo a mistura em água, formando um produto de coloração púrpura instável [20].

O ferrato(VI) tem sido utilizado para controle de odores em meio líquido e gasoso, para a precipitação de ferro e manganês em substituição à cloração e para desinfecção de efluentes industriais mistos [21]. Além disso, seu poder coagulante (remoção de turbidez) é comparável ao cloreto férrico e ao sulfato de alumínio [22]. Sua ação desinfetante ocorre pela oxidação da molécula da água, gerando radicais peróxidos, elétrons hidratados e oxidrilas, compostos altamente oxidantes.

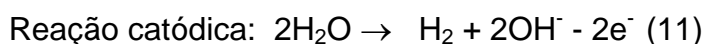
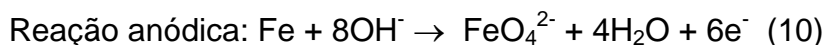
A grande vantagem do ferrato(VI) é que ele não forma subprodutos clorados e, simultaneamente, se reduz para ferro(III), um coagulante por excelência. Além disso, avaliações demonstraram resultados negativos quando se aplicou o teste de Ames de mutagenicidade, sugerindo que o composto não forma subprodutos mutagênicos nas condições utilizadas no estudo [23].

Em geral, há 3 métodos de preparação do ferrato(VI) [24]:

- (a) Oxidação a seco: fusão de vários minerais contendo óxido de ferro sob fortes condições alcalinas e fluxo de oxigênio;
- (b) Oxidação via úmida: oxidação de ferro(III) em fortes condições alcalinas, utilizando hipoclorito ou cloro como oxidante;
- (c) Método eletroquímico: oxidação anódica utilizando ferro ou ligas de ferro como ânodo e hidróxido de sódio ou de potássio como eletrólito;

2.2.2.1. Geração do Ferrato(VI) pelo Método Eletroquímico

O princípio básico de preparação de ferrato(VI) pelo método eletroquímico é mostrado nas equações (10) e (11). Uma barra de ferro é usada como ânodo, esta é dissolvida e oxidada para formar ferrato(VI) de potássio (K_2FeO_4) quando uma alta concentração de hidróxido de potássio é utilizada como eletrólito.



A densidade de corrente, a composição do ânodo e o tipo e concentração dos eletrólitos têm um efeito significativo na eficiência de produção do íon ferrato(VI). A maior produção (rendimento de 40%) é obtida com uma densidade de corrente de 3mA/cm² e com eletrólito na temperatura de 30°C. Alto conteúdo de carbono (0,90%) no ânodo aumenta a eficiência da corrente na geração de ferrato(VI) [25]. Além disso, uma solução de hidróxido de sódio na concentração de 14 mol L⁻¹ é considerada um ótimo eletrólito na síntese eletroquímica de ferrato(VI) [24]. O rendimento com hidróxido de sódio (NaOH) é maior do que com hidróxido de potássio (KOH), possivelmente por ser o ferrato(VI) de sódio mais solúvel [21].

2.2.2.2. Análise do Ferrato(VI)

O íon ferrato(VI) decompõe-se em soluções aquosas gerando óxido de ferro hidratado, oxigênio molecular e íon hidroxila, conforme a reação:



A estabilidade do íon ferrato(VI) em solução depende do pH. Em soluções alcalinas o ferrato(VI) é estável mas, em pH menor do que 6 ou 7, ele decompõe-se. A taxa de decomposição decresce em presença de fosfatos e a baixas temperaturas. A luz tem um efeito significativo na decomposição [25].

Método de titulação potenciométrica com arsenito:

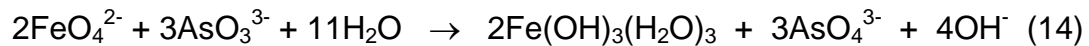
O método desenvolvido por Schreyer et al. em 1950 [26], baseia-se na redução do ferrato(VI) empregando o íon arsenito (AsO₃³⁻) como agente redutor. O método consiste em titular uma alíquota da solução de ferrato(VI) com uma solução padrão de trióxido de arsênio (As₂O₃) em meio alcalino, acompanhando-se o potencial redox da solução titulada com o auxílio de um eletrodo redox.

O trióxido de arsênio em meio alcalino dá origem ao íon arsenito, segundo a reação:



Com os dados de potencial redox (E/Volts) e do volume adicionado do titulante (V/mL) constrói-se um gráfico E X V, onde o ponto de inflexão dessa curva corresponde ao volume de titulante necessário para que ocorra completa redução do

ferrato (ferro VI) a hidróxido de ferro (ferro III), com a conseqüente oxidação do arsenito (arsênio III) a arsenato (arsênio V), segundo a reação:



2.3. SUBPRODUTOS DE DESINFECÇÃO

Apesar do uso de desinfetante ser essencial ao processo de tratamento de água, ele traz um grande inconveniente, a formação de subprodutos. Os subprodutos de desinfecção ocorrem como resultado de reações entre o desinfetante químico e compostos de ocorrência natural (precursores), encontrados em muitas fontes de água e de efluentes.

Os mais importantes e perigosos subprodutos são as substâncias orgânicas halogenadas, como os trihalometanos (THMs) e ácidos haloacéticos (HAAs), que são subprodutos de desinfecção derivados da adição de cloro e hipoclorito. Em água de abastecimento tratada com cloro, os trihalometanos podem representar mais do que 85% do total de subprodutos de desinfecção, enquanto que os ácidos haloacéticos representam 14% [27]. Os subprodutos halogenados podem causar prejuízos à saúde humana, como por exemplo, a má formação embrionária e mutação. Estudos epidemiológicos indicam uma ligação entre o desenvolvimento de câncer de bexiga e subprodutos de desinfecção e estudos em animais têm demonstrado que tumores no fígado, rim e intestino estão associados à ingestão de água tratada com cloro e seus derivados [28, 29].

2.3.1. Trihalometanos

Os trihalometanos são a principal classe de subprodutos típicos de desinfecção por cloração. Os principais THMs são o clorofórmio, o bromofórmio, o bromodiclorometano (BDCM) e o dibromoclorometano (DBCM). Estudos toxicológicos sugerem que o clorofórmio é um composto potencialmente carcinogênico aos humanos. Conseqüentemente, os THMs totais são monitorados no tratamento de água potável. A concentração total máxima de THMs (somatório das quatro espécies) para águas de abastecimento, permissível no Brasil é de 0,1 mg L⁻¹ em

água potável [30]. Já, no que se refere ao tratamento de efluentes domésticos, a legislação brasileira estabelece um limite máximo de lançamento apenas para o clorofórmio, que é de 1 mg L^{-1} [13]. O limite máximo estabelecido para os trihalometanos em água potável, segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) é $80\mu\text{g L}^{-1}$ [31] e a Comunidade Européia adota o limite de $100\mu\text{g L}^{-1}$, segundo o Conselho Diretor de 1998 [7].

Os trihalometanos, também denominados haletos de alquila, são compostos derivados do metano (CH_4) pela substituição de três hidrogênios por halogênios. São pouco miscíveis com a água, mas são miscíveis com a maioria dos compostos orgânicos.

Os THMs podem ser formados de acordo com as reações:

Cl_2 livre + e/ou íons brometo + material orgânico (precursor) \rightarrow THMs + Co-produtos (15)

2.3.1.1. Análise dos Trihalometanos – Purge and Trap

Métodos analíticos para a determinação de quantidades traços destes hidrocarbonetos halogenados geralmente requerem uma etapa de pré-concentração. Várias técnicas de pré-concentração foram desenvolvidas, como extração líquido/líquido com solvente, extração gasosa por *headspace* estático e *Purge and Trap* (P&T) ou *headspace* dinâmico.

A extração líquido-líquido com solvente adiciona uma grande quantidade de solvente em relação à amostra, podendo causar sérias interferências cromatográficas devido às impurezas contidas no solvente, além de ser uma técnica mais trabalhosa quando comparada às técnicas de *headspace* [32].

As vantagens de utilizar métodos de *headspace* estático e P&T incluem preparação mínima de amostra, reprodutibilidade e aumento da sensibilidade. Outros benefícios são o aumento do tempo de vida da coluna e a redução do tempo de análise quando o sistema está acoplado *on-line* com o cromatógrafo gasoso. O *headspace* tem a desvantagem de possuir maior interferência de matriz e de ser menos sensível que o P&T [33]. Por isso, o método de P&T é provavelmente o mais eficiente no que diz respeito à recuperação de componentes voláteis traços em água e efluentes [34]. Esta técnica ganhou alta aceitação devido à alta sensibilidade,

baixa manipulação da amostra e possibilidade de automação das etapas de isolamento/concentração e processo de separação, sem perda de exatidão e precisão.

No método *Purge and Trap* (Figura 1), um gás inerte é borbulhado na amostra causando a remoção dos compostos voláteis para a fase vapor. Os voláteis são adsorvidos em um material sorvente dentro de uma câmara de desorção equipada com um poderoso mecanismo de aquecimento, o qual, quando ativado, permite a desorção dos compostos retidos. Esta técnica possui o mérito de fornecer uma amostra limpa, livre dos interferentes da matriz.



Figura 1: Ilustração de um pré-concentrador *Purge and Trap*.

O método 6200-B proposto pelo *Standard Methods* [35] para a determinação de compostos orgânicos voláteis, utiliza a técnica de *Purge and Trap* associada à cromatografia gasosa com detector seletivo de massas. Neste método, os limites de detecção determinados foram de $0,126 \mu\text{g L}^{-1}$ para o clorofórmio, $0,112 \mu\text{g L}^{-1}$ para o bromodiclorometano, $0,133 \mu\text{g L}^{-1}$ para o dibromoclorometano e $0,131 \mu\text{g L}^{-1}$ para o bromofórmio. As recuperações propostas, calculadas para os THMs através da análise de 7 amostras de água livre de voláteis (branco) fortificadas com $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada THMs, foram de 104% para o bromodiclorometano, 108% para o clorofórmio e dibromoclorometano e 107% para o bromofórmio, com um desvio

padrão relativo de 7% para o BDCM e de 8% para os demais THMs. O coeficiente de correlação linear para a curva de calibração dos compostos orgânicos voláteis analisados por este método, na faixa de concentração de 0,2 a 200 $\mu\text{g L}^{-1}$, devem ser maior que 0,994.

2.3.2. Ácidos Haloacéticos

Os ácidos haloacéticos são subprodutos da desinfecção com cloro e cloroaminas [36], sendo altamente solúveis em água e tóxicos aos humanos, plantas e algas. Existe um total de nove espécies de HAAs de interesse contendo cloro e bromo: ácido monocloraacético (MCAA), ácido dicloroacético (DCAA), ácido tricloroacético (TCAA), ácido monobromoacético (MBAA), ácido dibromoacético (DBAA), ácido tribromoacético (TBAA), ácido bromocloroacético (BCAA), ácido dibromocloroacético (DBCAA) e ácido bromodicloroacético (BDCAA). Os ácidos cloroacéticos são inibidores do crescimento de plantas. Um exemplo é o ácido tricloroacético que já foi usado como herbicida [37,38]. A carcinogenicidade do ácido dicloroacético e do ácido tricloroacético já foi provada [39,40] e a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA) classifica-os como prováveis carcinogênicos humanos. Em vista disso, os ácidos haloacéticos são monitorados pela USEPA em tratamento de água, sendo o limite máximo admissível de 60 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o somatório de cinco espécies de ácidos haloacéticos [31]. Já, para o Brasil e Comunidade Européia, não existe um valor limite para os ácidos haloacéticos em água potável e efluente doméstico.

2.3.2.1. Análise dos Ácidos Haloacéticos

Os HAAs são difíceis de determinar por cromatografia gasosa, devido ao seu forte caráter ácido e hidrofílico. Os compostos orgânicos trihalogenados possuem baixo pKa devido ao efeito de retirar elétrons dos halogênios. Eles são normalmente analisados por cromatografia a gás após extração líquido-líquido com solvente orgânico em meio ácido seguido de etapa de derivatização [36].

A USEPA propõe métodos para a análise de HAAs que utilizam extração básica com MTBE (éter metil terc-butílico) e derivatização com diazometano (Método EPA-552)[41], extração em fase sólida (microcoluna aniônica) e derivatização com

metanol e ácido sulfúrico (Método EPA-552.1)[42], e extração ácida com MTBE e derivatização com metanol e ácido sulfúrico (Método EPA-552.2) [43]. O método que utiliza MTBE parece ser mais robusto, preciso, exato e gasta menos tempo de consumo do que o método de extração em fase sólida [27]. Todos estes métodos utilizam cromatografia a gás com detector de captura de elétrons (GC/ECD) para analisar os derivatizados.

Yuefeng Xie [44] desenvolveu um método para analisar os HAAs baseando-se no método 552.2 da USEPA, porém utilizando cromatografia a gás com detector seletivo de massas (GC/MS) em vez de GC/ECD. Ele comparou os dois métodos e concluiu que o método que utiliza GC/MS oferece um espectrograma com uma linha de base mais limpa, com poucos picos de interferência e menor tempo de corrida. Os limites de detecção deste método, utilizando monitoramento seletivo de íons (SIM) para aumentar a sensibilidade, foram de $0,21\mu\text{g L}^{-1}$ para o MCAA, $0,71\mu\text{g L}^{-1}$ para o MBAA, $0,07\mu\text{g L}^{-1}$ para o DCAA, $0,27\mu\text{g L}^{-1}$ para o BCAA, $0,15\mu\text{g L}^{-1}$ para o TCAA, $0,04\mu\text{g L}^{-1}$ para o DBAA e $0,12\mu\text{g L}^{-1}$ para o BDCAA. As recuperações foram realizadas através da análise de amostras de água tratada, fortificadas com $20\mu\text{g L}^{-1}$ de cada um dos HAAs. Os resultados de recuperação determinados foram de 87% para o MCAA, 73% para o MBAA, 92% para o DCAA, 81% para o BCAA, 137% para o TCAA, 93% para o DBAA e 144% para o BDCAA.

O método proposto por Xie consiste em acidificar a amostra, adicionar sulfato de sódio para aumentar a força iônica na fase aquosa e favorecer o deslocamento dos HAAs para a fase orgânica; adicionar sulfato de cobre II, cuja cor azul permite uma melhor distinção entre as fases formadas. Após, realizar uma extração com MTBE seguida de uma derivatização com metanol/ácido sulfúrico e leve aquecimento, neutralizar o extrato ácido obtido com solução saturada de bicarbonato de sódio, para prevenir danos à coluna cromatográfica, e analisar os derivatizados formados (metil-ésteres dos ácidos haloacéticos) em um GC/MS.

2.3.3. Fatores que influenciam a taxa de formação dos subprodutos de desinfecção

Dentre os fatores que afetam a formação de subprodutos de desinfecção, incluem-se os seguintes:

a- Concentração e propriedades dos precursores orgânicos: a formação de subprodutos de desinfecção está fortemente relacionada à concentração de materiais orgânicos presentes no local onde ocorre a desinfecção [45], uma vez que os THMs são formados através da reação entre cloro/bromo e matéria orgânica. Tais compostos orgânicos presentes na água são provenientes de substâncias húmicas, oriundas da decomposição de matéria orgânica de origem predominantemente vegetal, descargas de efluentes domésticos e efluentes industriais, lixiviação de vias urbanas e solos agriculturáveis.

A aferição do teor de matéria orgânica em efluentes pode ser feita por intermédio da análise de carbono orgânico ou pela análise da demanda química de oxigênio (DQO).

b- Tipo e dosagem de desinfetantes: O uso de dióxido de cloro ao invés de cloro, reduz a formação de subprodutos de desinfecção halogenados [46]. Uma maior dosagem de desinfetante clorado aumenta a formação de subprodutos halogenados [47].

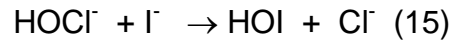
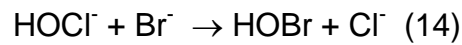
c- pH: com o aumento do pH, a taxa de formação de THMs também aumenta [48, 49]; isto se deve às mudanças dos grupos ativos na superfície da molécula ou mudanças estruturais na forma da molécula, tornando o precursor mais reativo.

A diminuição do pH eleva a concentração de HAAs [50], e o aumento do pH aumenta a formação de THMs, diminuindo a formação de halogenetos orgânicos totais [51,52]. Stevens et al. [53], concluiu que a formação de THMs totais que ocorre a pH alto (9,4) é maior do que em pH baixo (5,0), enquanto que os HAAs não mostraram uma tendência em relação à variação de pH.

d- Temperatura: quanto maior a temperatura, maior a probabilidade de formação de THMs, pois aumenta a energia cinética das moléculas [54]. A formação de HAAs também aumenta com o aumento da temperatura [55].

e- Tempo de reação: a quantidade de trihalometanos e ácidos haloacéticos aumenta com o tempo de reação [56,57], mas não tão drasticamente quanto com o aumento da dosagem [58].

f- Concentração de íons cloreto e brometo: a ocorrência de THMs bromados e iodados deve-se à rápida oxidação pelo cloro livre do brometo e iodeto presentes na água:



O ácido hipobromoso (HOBr) e o ácido hipoiódico (HOI) produzidos, apesar de presentes em baixas concentrações, são mais reativos quimicamente que o HOCl e, portanto, contribuem significativamente na concentração total de THMs [11].

Quanto maior a concentração de cloretos e brometos, maior a probabilidade de formação de compostos orgânicos clorados e bromados. Pourmoghaddas et al. [59], mostrou que misturas de THMs bromados e bromados/clorados são formadas quando cloro é usado na presença de bromo.

g- Nitrogênio amoniacal: a cloração de efluentes contendo amônia causa uma insignificante formação de THMs. Na presença de amônia, somente a formação de halogênios orgânicos não purgáveis foi observada, a qual aumenta quando cloro livre é utilizado [60].

2.4. EFICIÊNCIA DA DESINFECÇÃO

A prática de controle microbiológico de qualidade de água no Brasil se fundamenta no controle da presença de bactérias do grupo coliformes, principalmente os coliformes fecais, onde sua ausência indica uma garantia sanitária de segurança microbiológica da água em termos de segurança pública [3].

A detecção de coliformes totais e fecais, quali ou quantitativa, pode ser realizada pelo método dos tubos múltiplos, contagem em membrana filtrante e em substrato cromogênico. Este último apresenta como principal vantagem o tempo de resposta de 24h, uma vez que o mesmo realiza a determinação simultânea de *E. coli* e coliformes totais, prescindindo de ensaios confirmatórios [63].

2.5. SISTEMAS DE TRATAMENTO DE ESGOTO

2.5.1. Lodo Ativado (LA)

Um dos mais importantes métodos de tratamento de esgotos é o que adota o lodo ativado. Como o nome indica, o método utiliza lodo que, por aeração e agitação, forma flocos que acumulam uma população de bactérias aeróbias. O esgoto é misturado ao lodo e ambos são agitados em presença de oxigênio. Depois da aeração a mistura esgoto - lodo passa para um decantador onde o lodo é sedimentado e o efluente líquido é retirado. O lodo retorna continuamente pela extremidade do afluente do tanque de aeração [61].



FIGURA 2: Estação de Tratamento de Esgoto Sapucaia – Sistema de Lodo Ativado

2.5.2. Reator Seqüencial em Batelada (RSB)

O reator seqüencial em batelada consiste em um reator de mistura completa na qual ocorrem todas as etapas de um processo de lodo ativado. Como a biomassa permanece no reator durante todas as etapas do tratamento, não se faz necessário o sedimentador secundário. A operação é realizada em várias fases, iniciando pelo enchimento do reator, onde o efluente é misturado com o lodo ativado. Na fase aeróbia o conteúdo do reator é agitado e aerado. Como resultado, ocorre a

degradação da matéria orgânica e a nitrificação, que consiste na oxidação da amônia a nitrito e nitrato. Segue-se uma fase anóxica na qual o reator continua recebendo agitação porém, não é aerado. Nesta etapa, não há oxigênio dissolvido disponível para os microorganismos, ocorrendo então a denitrificação, processo que reduz os nitritos e nitratos a gás nitrogênio. Após este processo, o reator encontra-se na fase anaeróbia e a decomposição desejada é alcançada. Segue-se com a parada da mistura para que o lodo sedimente e o efluente tratado possa ser retirado do reator. O excesso de lodo também será descarregado, com a maior parte permanecendo no reator para a próxima batelada [62].



FIGURA 3: Estação de Tratamento de Esgoto Campus do Vale/UFRGS – Sistema de Reator Sequencial em Batelada

2.5.3. Lagoa Facultativa (LF)

Uma lagoa facultativa é definida como um tanque ou lagoas extensas e rasas, produzidas artificialmente, e destinadas ao tratamento de esgotos por processos biológicos, químicos e físicos, os quais são normalmente referidos como autopurificação natural. É um método de tratamento aeróbio. Bactérias acompanham uma grande parte da estabilização. O fornecimento de oxigênio é feito através da fotossíntese a partir de algas e da superfície de aeração. Em condições de baixo

oxigênio e pH, fungos podem se tornar elementos predominantes da família ecológica. Protozoárias e várias formas maiores também contribuem no final da fase de purificação [61].



FIGURA 4: Estação de Tratamento de Esgoto Ipanema – Sistema de Lagoa Facultativa

2.5.4. Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente e Manta de Lodo (UASB)

O reator UASB foi inicialmente desenvolvido e aplicado na Holanda. Essencialmente, o processo consiste de um fluxo ascendente de esgotos através de um leito de lodo denso e de elevada atividade. O perfil de sólidos no reator varia de muito denso e com partículas granulares de elevada capacidade de sedimentação próximas ao fundo (leito de lodo), até um lodo mais disperso e leve, próximo ao topo do reator (manta de lodo).

A estabilização da matéria orgânica ocorre em todas as zonas de reação (leito e manta de lodo), sendo a mistura do sistema promovida pelo fluxo ascensional do esgoto e das bolhas de gás. O esgoto entra pelo fundo e o efluente deixa o reator através de um decantador interno localizado na parte superior do reator. Um dispositivo de separação de gases e sólidos, localizados abaixo do decantador, garante as condições ótimas para a sedimentação das partículas que se desgarram da manta de lodo, permitindo que estas retornem à câmara de digestão, ao invés de serem arrastadas para fora do sistema [61].



FIGURA 5: Estação de Tratamento de Esgoto Esmeralda – Sistema de Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente e Manta de Lodo (UASB)

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. LIMPEZA DA VIDRARIA

O procedimento da limpeza da vidraria consistiu na lavagem do material com detergente neutro, enxágüe com água em abundância, seguido de água ultrapura e por fim, enxágüe com acetona comercial. A vidraria foi colocada em forno à temperatura de aproximadamente 300°C por 30 minutos. O material foi embalado com papel alumínio para evitar possível contaminação, assim permanecendo até sua utilização. Para o material volumétrico, após o enxágüe com acetona e evaporação do solvente na temperatura ambiente, foi feito um enxágüe com hexano. Após a evaporação deste, o material foi embalado com papel alumínio.

3.2. DESINFETANTE HIPOCLORITO

3.2.1. Preparação do Desinfetante

A geração de hipoclorito de sódio foi realizada por via eletrolítica, utilizando-se um gerador comercial modelo MAC 25, fabricado pela De Nora do Brasil. As características deste equipamento estão apresentadas na Tabela 1. Para controle de qualidade, utilizou-se água deionizada na geração do hipoclorito de sódio, a fim de prevenir a presença de substâncias que poderiam atuar como interferentes na determinação posterior da concentração de hipoclorito de sódio, especialmente o ferro.

Tabela 1: Características do gerador de hipoclorito de sódio

GERADOR MAC 25	
Alimentação elétrica	220V, AC, 60Hz
Potência útil	300 W
Dimensões	Diâmetro: 30 cm; altura: 1,0 m
Carga de sal	1 kg
Tipo de sal	cloreto de sódio p.a.
Volume de água de diluição	16 litros (água deionizada)
Tempo de operação	6 horas
Concentração de cloro residual livre	7 a 8 g L ⁻¹ Cl ₂

3.2.2. Determinação da Concentração de Cloro Residual Livre e Cloro Combinado

A concentração de cloro residual livre e cloro combinado no hipoclorito de sódio produzido e nas amostras foi determinada através do método Titulométrico de N,N-dietil-p-fenilenodiamina (DPD) Ferroso, segundo *Standard Methods* [64], que utiliza sulfato ferroso amoniacal como titulante e DPD como indicador.

3.2.3. Preparação das Amostras

Para o desenvolvimento deste trabalho, foram programados experimentos com as seguintes condições:

- a) utilização de quatro diferentes esgotos biologicamente tratados (EBT);
- b) utilização das dosagens de hipoclorito de sódio nas concentrações de 6, 13 e 20 mg L⁻¹ Cl₂;
- c) utilização de tempos reacionais do desinfetante de 1h, 24h e 168h (7dias);

As amostras foram provenientes de quatro Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs) de Porto Alegre e região metropolitana, que utilizam quatro diferentes processos de tratamento biológico, abaixo descritas:

- ❖ ETE SAPUCAIA: estação de tratamento de esgotos localizada no município de Sapucaia – RS; Processo de Lodo Ativado.
- ❖ ETE IPANEMA: estação de tratamento de esgotos localizada no bairro Ipanema, Porto Alegre – RS; Processo de Lagoa Facultativa.
- ❖ ETE ESMERALDA: estação de tratamento de esgotos localizada na Vila Esmeralda, Porto Alegre – RS; Processo de Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente (UASB).
- ❖ ETE CAMPUS DO VALE/UFRGS: estação de tratamento de esgotos localizada no Campus do Vale da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre – RS; Processo de Reator Seqüencial em Batelada (RSB).

As doses de hipoclorito de sódio de 6, 13 e 20 mg L⁻¹ Cl₂, foram escolhidas por se tratar das concentrações comumente empregadas em sistemas de tratamento

de efluentes domésticos e os tempos reacionais de 1h, 24h e 168h são tempos comumente empregados em testes de formação de subprodutos em efluentes [65].

A coleta foi realizada na saída do tratamento (efluente de tratamento secundário) em um frasco plástico de capacidade de 20 litros para cada estação. Este volume foi utilizado para preencher diversos frascos de DBO, de aproximadamente 300mL, nos quais adicionou-se as dosagens de hipoclorito de sódio e submeteu-se aos tempos reacionais. Os frascos, devidamente fechados e totalmente preenchidos com o efluente, de modo a não permitir a entrada de ar, foram colocados em incubadora à temperatura de $20 \pm 1^\circ\text{C}$, sob constante agitação. No final do tempo reacional, foi realizado o tratamento das amostras, de acordo com a finalidade do experimento e da posterior análise, conforme esquema da Figura 6. As análises realizadas, a técnica de preservação e o equipamento utilizado estão descritos nas Tabelas 2 e 3.

A amostra EBT (efluente biologicamente tratado de cada ETE), antes da adição de hipoclorito de sódio, foi utilizada como branco, sendo submetida às análises como as demais amostras. A adição de bissulfito de sódio (descolorante) foi realizada na mesma dosagem do desinfetante mantendo-se a agitação por mais 10 minutos. Uma parte da amostra foi retirada antes da adição do descolorante para possibilitar a análise de cloro residual e cloro combinado (monocloroamina e dicloroamina).

Visando à redução de custos, as análises de coliformes totais e fecais foram realizadas somente nas amostras do EBT e nas tratadas com a dosagem de $13 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cl}_2$ para o desinfetante hipoclorito e $15 \text{ mg L}^{-1} \text{ Na}_2\text{FeO}_4$ para o desinfetante ferrato(VI), uma vez que já foram desenvolvidos estudos anteriores, destes efluentes, nas demais dosagens [66].

As amostras para análise por cromatografia de troca iônica dos íons cloreto, brometo, e do COD foram filtradas com filtro de éster de celulose de $0,45\mu\text{m}$ de modo a não danificarem o equipamento utilizado.

Para a realização das análises de THMs e HAAs, encerrados os tempos reacionais, foi feita a preservação da amostra com ácido ascórbico (25 mg para cada 5 mg L^{-1} de cloro residual) e tiosulfato de sódio (3 mg para cada 5 mg L^{-1} cloro residual), conforme metodologia da APHA [64]. Após, as amostras foram filtradas com filtro de éster de celulose de $0,45 \mu\text{m}$ e redistribuídas em dois frascos de 40 mL

(com tampa revestida de teflon), um para a análise de THMs e outro para a análise de HAAs.

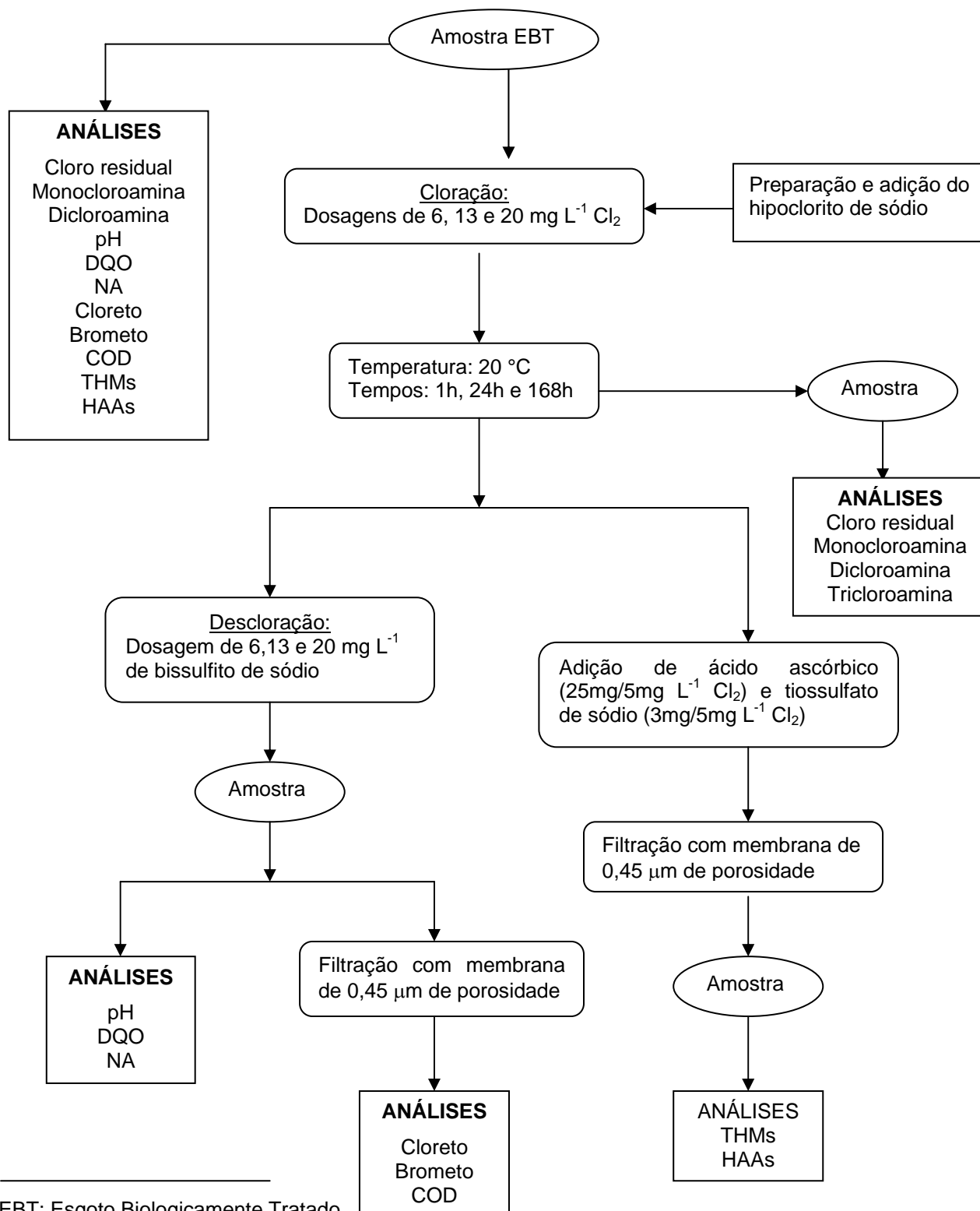
Tabela 2: Parâmetros analisados nas amostras de efluentes biologicamente tratados e técnica de preservação.

PARÂMETROS	PRESERVAÇÃO
pH	Análise imediata
Coliformes Totais e Fecais	Análise imediata
Íons (cloreto, brometo)	Refrigeração (4°C); frasco plástico
DQO	Acidificar com H ₂ SO ₄ até pH<2 e refrigeração (4°C); frasco plástico
COD	Refrigeração (4°C); frasco de vidro âmbar
Nitrogênio Amoniacal	Acidificar com H ₂ SO ₄ até pH<2 e refrigeração (4°C); frasco plástico
Cloro residual	Análise imediata
Cloroaminas	Análise imediata

Tabela 3: Métodos e equipamentos utilizados para as análises nas amostras de efluentes biologicamente tratados.

PARÂMETROS	MÉTODO	EQUIPAMENTO
pH	Medida potenciométrica	Medidor de pH Digimed DMPH -2
Coliformes Totais e Fecais	Método Colilert	Estufa com temperatura em 37°C (± 2°C)
Íons (brometo, cloreto)	Cromatografia de Troca Iônica	Cromatógrafo Iônico Dionex-DX120, coluna IonPac AS4A 4mm
DQO	Método Colorimétrico - Kit Merck n°132	Bloco digestor DQO Hack Fotômetro Merck SQ118
COD	Método de combustão não dispersiva por IV a 680°C	Shimadzu TOC – V CSH
Nitrogênio Amoniacal	Métodos SM 4500-NH ₃ B e 4500-NH ₃ *	Digestor e destilador
Cloro Residual e Cloroaminas	Método Titrimétrico de DPD ferroso*	-

* APHA [64]



EBT: Esgoto Biologicamente Tratado
 COD: Carbono Orgânico Dissolvido
 DQO: Demanda Química de Oxigênio
 NA: Nitrogênio Amoniacal
 THMs: Trihalometanos
 HAAs: Ácidos Haloacéticos

Figura 6: Procedimento de cloração e descloração das amostras de esgoto biologicamente tratado.

3.3. DESINFETANTE FERRATO(VI)

3.3.1. Preparação do Desinfetante

O sal de ferrato(VI) foi obtido em uma célula eletrolítica com duas câmaras separadas por uma membrana NAFION 475 (ionicamente condutora, quimicamente estável e impermeável a gases e líquidos). As câmaras anódica e catódica, com 450 mL de volume cada uma, foram carregadas com a mesma solução alcalina. Não houve controle da temperatura durante os testes, sendo os mesmos conduzidos à temperatura ambiente. As características da célula eletrolítica utilizada para a produção do oxidante estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4: Características da célula eletrolítica para produção de ferrato(VI)

GERAÇÃO DE FERRATO(IV)	
Solução alcalina	NaOH 10 mol/L
Tempo de operação	6 horas
Temperatura	ambiente
Intensidade da corrente	18m A/cm ²
Ânodo	Ferro gusa

O ferrato(VI) de sódio produzido foi acondicionado em frasco fechado e mantido no refrigerador a 4 °C. No dia da coleta do efluente biologicamente tratado, a concentração do mesmo foi determinada.

3.3.2. Determinação da Concentração de Ferrato(VI) de Sódio

A determinação do ferrato(VI) de sódio (Na_2FeO_4) foi realizada pela titulação de alíquotas do ferrato(VI) de sódio produzido, utilizando solução padrão de arsenito ($\text{As}_2\text{O}_3^{3-}$) $0,05\text{mol L}^{-1}$ em meio alcalino como titulante. Com o auxílio de um eletrodo redox, acompanhou-se o potencial redox (E) da solução titulada em função do volume do titulante adicionado (V). O ponto final foi determinado através da construção de um gráfico de E & V. O ponto de inflexão da curva obtida no gráfico corresponde ao volume de titulante necessário para que ocorra a completa redução do ferrato(VI).

Calcula-se a concentração de ferrato(VI) na amostra analisada conforme a equação:

$$C(\text{Na}_2\text{FeO}_4) = \frac{4/3 \times V(\text{As}_2\text{O}_3) \times C(\text{As}_2\text{O}_3) \times 168,82}{V(\text{Na}_2\text{FeO}_4)}$$

Onde:

$V(\text{As}_2\text{O}_3)$ = volume (mL) de As_2O_3 obtido no ponto de inflexão do gráfico E&V

$C(\text{As}_2\text{O}_3)$ = concentração molar de As_2O_3 , após padronização com solução de bromato de potássio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$

168,82 = massa molar do ferrato(VI) de sódio em g mol^{-1}

$V(\text{Na}_2\text{FeO}_4)$ = volume (mL) de ferrato(VI) de sódio usado na titulação

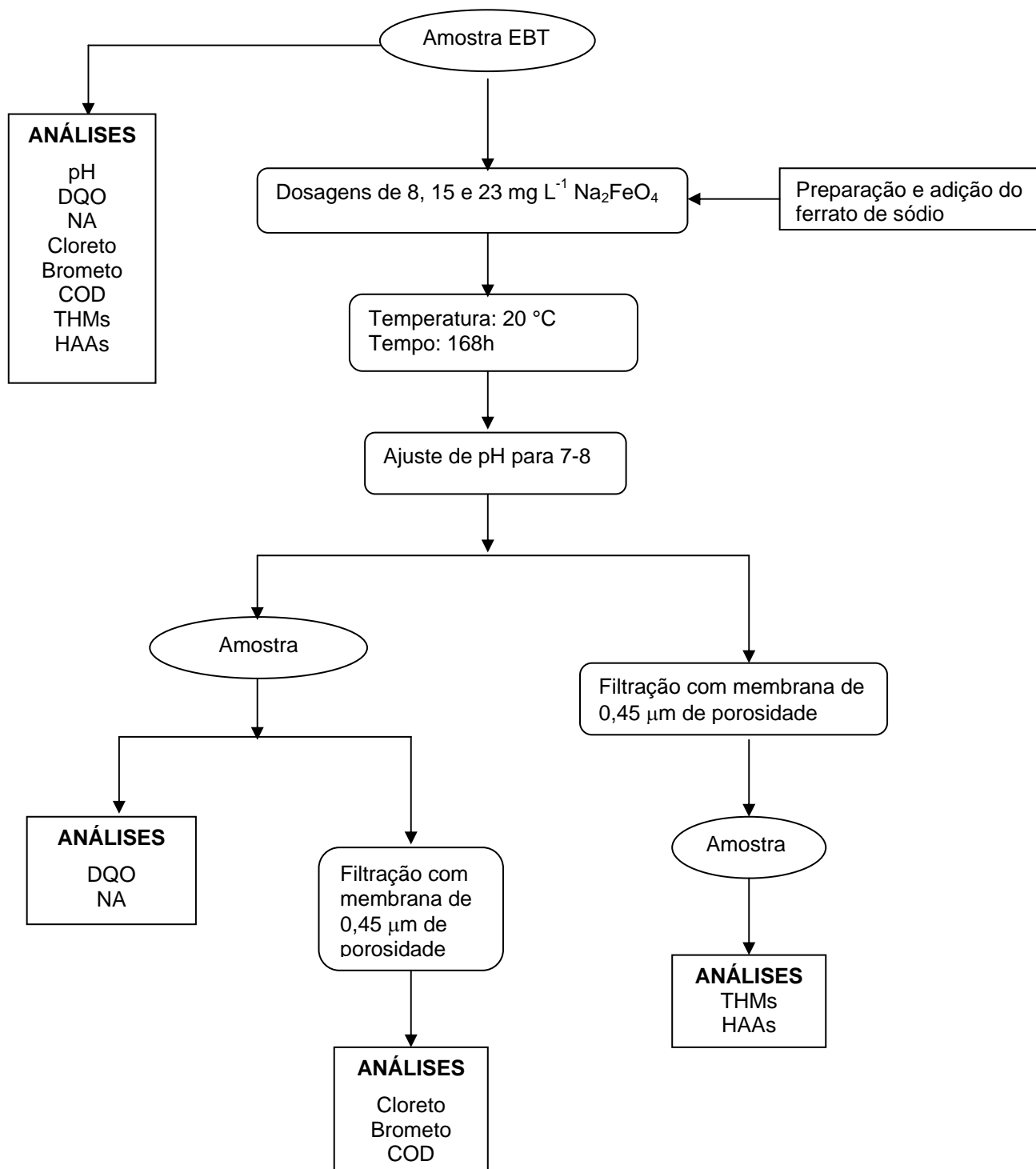
3.3.3. Preparação das Amostras

O experimento de desinfecção com ferrato(VI) foi programado para as seguintes condições:

- quatro diferentes esgotos biologicamente tratados;
- dosagens de ferrato(VI) nas concentrações de 8, 15 e $23 \text{ mg L}^{-1} \text{ Na}_2\text{FeO}_4$;
- medida de tempo reacional em 168 h (7 dias);
- Ajuste de pH para 7 a 8;

As doses de ferrato(VI) de 8, 15 e $23 \text{ mg L}^{-1} \text{ Na}_2\text{FeO}_4$ foram escolhidas por se tratar das concentrações comumente empregadas em sistemas de tratamento de efluentes domésticos [65] e apenas o tempo reacional de 168 horas foi escolhido devido à formação de THMs e HAAs só ser esperada com o uso de desinfetantes clorados.

Os procedimentos de análise e as análises realizadas estão apresentados na Figura 7. As ETEs onde as amostras foram coletadas e a metodologia de coleta foram as mesmas descritas para a desinfecção com hipoclorito de sódio.



EBT: Esgoto Biologicamente Tratado
 COD: Carbono Orgânico Dissolvido
 DQO: Demanda Química de Oxigênio
 NA: Nitrogênio Amoniacal
 THMs: Trihalometanos
 HAAs: Ácidos Haloacéticos

Figura 7: Procedimento de desinfecção com ferrato(VI) de sódio das amostras de esgoto biologicamente tratado.

3.4. SUBPRODUTOS DE DESINFECÇÃO

3.4.1. Análise de Trihalometanos

A análise de trihalometanos foi realizada dentro de 24 horas após o término do tempo de reação com o desinfetante, utilizando um concentrador *Purge & Trap* (P&T) Tekmar 3000 *on line* a um GC/MS Varian Saturn 2000. A quantificação dos analitos foi feita através da técnica de padronização interna, utilizando fluorbenzeno como padrão interno (PI). A curva de calibração foi confeccionada seguindo o procedimento abaixo descrito.

3.4.1.1 Preparação da Curva Padrão

Foram preparadas soluções estoques independentes, em metanol (Merck grau HPLC), de THMs (clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano e bromofórmio) e do PI (fluorbenzeno), na concentração de 10 mg L^{-1} , partindo-se de soluções de $2000 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ de THMs (Supelco/2001 Cat. N° 48140-U) e de fluorbenzeno (Supelco/2001 Cat. N°48943). Alíquotas destas soluções estoques foram diluídas, de modo a obter soluções de THMs nas seguintes concentrações: 0,1 ;0,25; 0,50; 1,0; 2,5; 5,0; 10; 25; 50; 100 e 200 mg L^{-1} , denominadas de soluções de trabalho. A curva padrão foi obtida, através da injeção de 5 mL de água ultrapura (MILLI-Q Gradiente, Millipore) contendo $5 \text{ } \mu\text{L}$ do PI (10 mg L^{-1}) e $5 \text{ } \mu\text{L}$ de cada solução de trabalho. Desta forma, as concentrações finais das soluções para a curva de calibração foram: 0,1; 0,25; 0,50; 1,0; 2,5; 5,0; 10; 25; 50; 100 e $200 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de cada THMs e $1,0 \text{ } \mu \text{L}^{-1}$ de PI.

3.4.1.2 Condições de Análise

As condições do P&T e do GC/MS utilizadas na análise de trihalometanos estão descritas nas Tabelas 5 e 6, respectivamente.

Tabela 5: Condições do Purge & Trap para a análise de Trihalometanos

Purge & Trap	Tekmar 3000
Trap	Vocarb 4000
Tempo de purga	11 minutos
Temperatura de desorção	225°C
Tempo de desorção	2 minutos
Temperatura de purga	Temperatura ambiente (~ 20°C)
Gás de purga	Hélio pureza 99,9995% (Air Products)
Fluxo de gás	30 mL/min

Tabela 6: Condições do GC/MS Varian 3800 Saturn 2000 para a análise de THMs

GC	Varian 3800
Volume de amostra	1µL
Modo de Injeção	<i>Splitless</i>
Temperatura do injetor	160°C
Coluna	Chrompack CP-Sil 8 CB-MS: 30m X 0,25 mm d. i. X 0,25 µm (espessura de filme)
Programação do forno	40°C até 130°C, com taxa de aquecimento de 5°C min ⁻¹ , seguido de aquecimento de 10°C min ⁻¹ até 145°C
Gás de arraste	Hélio de grau de pureza 99,9995% (Air Products)
Fluxo do gás de arraste	1mL/min (constante)
MS	Varian Saturn 2000
Tempo de corte do solvente	1,40 min
Velocidade de aquisição	0,5 s/ <i>scan</i>
Modo de ionização	Impacto eletrônico 70 eV
Intervalo de leitura m/z	45 a 260 u.m.a.
Temperatura do <i>Trap</i>	210 °C
Temperatura do <i>Manifold</i>	70°C
Temperatura da Linha de Transferência	270°C

3.4.2. Análise dos Ácidos Haloacéticos

A análise dos ácidos haloacéticos foi baseada no método de Xie [44] modificado, usando monitoramento de íons, somente para o composto ácido monocloraacético (para aumentar a sua detecção).

Os ácidos haloacéticos foram analisados após a extração e derivatização das amostras, posteriormente ao término do tempo de reação com o desinfetante. Para a

extração, primeiramente, foi feita a acidificação de 25 mL da amostra com H₂SO₄ concentrado (Merck), até pH = 0,5, seguida da adição de 10 g de Na₂SO₄ e 1g de CuSO₄. Esta solução foi vigorosamente agitada, manualmente, por 2 minutos. Após, foram adicionados 3 mL de éter terc-butil metílico (MTBE) da marca Merck grau HPLC, seguida de agitação mecânica por 30 minutos e repouso para a separação das fases aquosa e etérea.

O extrato etéreo foi derivatizado pela adição de 1mL de solução de H₂SO₄/Metanol 10% em 2,5 mL de extrato e aquecimento a 50°C em bloco digestor, por 2h. Após, foi realizada lavagem com 4 mL de solução de NaHCO₃ saturada e agitação por 2 minutos. Efetuada a separação das fases, um volume de 1000 µL do extrato etéreo foi acondicionado em frasco de 2mL e colocado em freezer até a análise no GC/MS.

3.4.2.1. Preparação da Curva Padrão

Foi preparada uma solução estoque na concentração de 5 a 15 mg L⁻¹ de HAAs, partindo-se de um padrão combinado dos HAAs (Supelco/2001 47629-U) nas concentrações de 100µg mL⁻¹ dos ácidos DBAA e TCAA; 200µg mL⁻¹ dos ácidos MBAA, BCAA, BDCAA e 300µg mL⁻¹ dos ácidos MCAA e DCAA, utilizando MTBE (Merck grau HPLC) como solvente.

Alíquotas desta solução estoque foram diluídas de modo a obter soluções de trabalho de HAAs nas concentrações de 1,0; 2,5; 5; 10; 25; 50; 100 e 200µg L⁻¹ de DBAA e TCAA; 2,0; 5; 10; 20; 50; 100; 200 e 400µg L⁻¹ de MBAA, BCAA, BDCAA e 3,0; 7,5; 15; 30; 75; 150; 300 e 600µg L⁻¹ de MCAA e DCAA. Um volume de 2,5mL de cada solução de trabalho foi derivatizado, conforme descrito anteriormente, e a estas soluções foram adicionados 5µL da solução de 1,2,3-tricloropropano 10µg L⁻¹ como padrão interno, preparado a partir de uma solução de 1000µg mL⁻¹ (Supelco/2001 47669-U) diluída com MTBE. Um volume de 1µL, de cada solução, foi injetado no GC/MS.

3.4.2.2. Condições de Análise

As condições do GC/MS utilizadas na análise de ácidos haloacéticos (DCAA, TCAA, MBAA, DBAA, BCAA e BDCAA) estão apresentadas nas Tabelas 7. A condição de análise por monitoramento de íons para o MCAA, distinta dos demais HAAs, ocorreu devido ao mesmo apresentar baixa detecção no modo de análise *scan* dos demais HAAs, e está apresentada na Tabela 8.

Tabela 7: Condições do GC/MS Varian 3800 Saturn 2000 para a análise de HAAs

GC	Varian 3800
Volume de amostra	1 μ L
Modo de Injeção	<i>Splitless</i>
Temperatura do injetor	200°C
Coluna	Chrompack CP-Sil 8 CB-MS: 30m X 0,25 mm d. i. X 0,25 μ m (espessura de filme)
Programação do forno	30°C por 8 min, taxa de aquecimento de 2°C min ⁻¹ até 35°C seguido de aquecimento com taxa de 5°C min ⁻¹ até 90°C seguido de aquecimento com taxa de 20°C min ⁻¹ até 200°C
Gás de arraste	Hélio de grau pureza 99,9995% (Air Products)
Fluxo do gás de arraste	1mL/min (constante)
MS	Varian Saturn 2000
Tempo de corte do solvente	1,40 min
Velocidade de aquisição	0,5 s/ <i>scan</i>
Modo de ionização	Impacto eletrônico 70 eV
Modo de operação do massas	<i>Scan</i> (35 a 400 u.m.a.)
Temperatura do <i>Trap</i>	210 °C
Temperatura do <i>Manifold</i>	70°C
Temperatura da Linha de Transferência	270°C

Tabela 8: Condições do GC/MS Agilent para a análise do Ácido Monocloroacético

GC	Agilent 6890
Volume de amostra	1 μ L
Modo de Injeção	<i>Splitless</i>
Temperatura do injetor	200°C
Coluna	HP5-MS: 30m X 0,25 mm d. i. X 0,25 μ m (espessura de filme)
Programação do forno	30°C por 8 min, taxa de aquecimento de 2°C min ⁻¹ até 35°C seguido de aquecimento com taxa de 5°C min ⁻¹ até 90°C seguido de aquecimento com taxa de 20°C min ⁻¹ até 200°C
Gás de arraste	Hélio de grau pureza 99,9995% (White Martins)
Fluxo do gás de arraste	1mL/min (constante)
MS	Agilent 5973
Tempo de corte do solvente	1,40 min
Velocidade de aquisição	0,5 s/scan
Modo de ionização	Impacto eletrônico 70 eV
Modo de operação do massas	Monitoramento seletivo de íons (49,59,77 e 108 u.m.a.)
Temperatura da Linha de Transferência	290°C

3.5. CONTROLE DE QUALIDADE

3.5.1. Prova em Branco

Para determinar uma possível contaminação de vidrarias e reagentes utilizados nas análises, em cada coleta realizada, adicionou-se uma amostra de água ultrapura, sendo a mesma considerada como amostra branco. Este branco permaneceu na incubadora a 20°C durante 168 horas. No caso da análise dos THMs, a amostra branco com padrão interno foi submetida à injeção direta no *Purge and Trap*. No caso dos HAAs, a amostra branco após 168 horas de incubação, foi submetida ao processo de extração e derivatização, adição de padrão interno e injeção no GC/MS.

3.5.2. Limite de Detecção

O limite de detecção (LD) é geralmente definido como o valor de concentração de um composto requerido para dar um sinal três vezes maior que o desvio-padrão do sinal de fundo (ruído) [67]. Um composto é considerado detectado se a sua concentração na matriz é igual ou superior ao limite de detecção.

Os limites de detecção foram determinados preparando-se 5 mL de misturas-padrão contendo todos os padrões nas concentrações de 0,01; 0,02; 0,03; 0,04 e 0,05 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os THMs e 25mL de misturas-padrão nas concentrações de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os HAAs. As misturas-padrão para a análise dos THMs foram submetidas ao procedimento do item 3.4.1. Para a análise dos HAAs, as misturas-padrão foram submetidas ao procedimento do item 3.4.2.

3.5.3. Índices de Recuperação

Os índices de recuperação foram determinados através da análise de 7 replicatas de uma mistura-padrão contendo 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ dos ácidos DBAA e TCAA, 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ dos ácidos MBAA, BCAA, BDCAA e 60 $\mu\text{g L}^{-1}$ dos ácidos MCAA e DCAA, utilizando água ultrapura como solvente. As replicatas foram submetidas ao procedimento do item 3.4.2.

As recuperações para a análise dos THMs foram realizadas através da adição do composto 4-bromo-fluorbenzeno, na concentração de 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ nas amostras. Estas amostras foram injetadas diretamente no P&T, sem qualquer tratamento prévio (extração, derivatização), além de filtração, sendo a quantificação do 4-bromo-fluorbenzeno efetuada por comparação com uma curva padrão na mesma faixa de concentração dos trihalometanos (item 3.4.1.1).

3.5.4. Coeficiente de Variação

A precisão dos métodos analíticos na análise de traços normalmente é indicada pelo coeficiente de variação. Os coeficientes de variação usando extração em fase líquida variam de laboratório para laboratório e são ordinariamente aceitáveis quando se apresentam abaixo de 20%. Para o cálculo dos coeficientes de

variação foram realizadas análises de THMs e HAAs em duplicata para amostras dos quatro processos de tratamento nas dosagens de 6, 13 e 20 mg L⁻¹ Cl₂ e tempo reacional de 24 horas, durante a coleta de fevereiro e março.

3.5.5. Tratamento Estatístico dos Dados

O programa de estatística SPSS (*Statistical Package for Social Sciences*) foi utilizado com o intuito de verificar possíveis relações entre as variáveis (pH, DQO, COD, nitrogênio amoniacal) e a concentração de THMs e HAAs (os quais são considerados variáveis dependentes) durante a desinfecção com hipoclorito de sódio. Este programa permite determinar um modelo de curva que se ajusta aos dados obtidos, através dos valores de significância (P) e de coeficiente de determinação (R²). Um valor de significância menor que 0,05 indica que o modelo de curva se ajusta aos dados; já o valor de R² indica quanto os valores experimentais se enquadram dentro do modelo de curva proposta. Quanto mais próximo de 1 for o valor de R², maior será o ajuste dos dados à curva e conseqüentemente, maior a correlação entre as variáveis.

Os modelos de curvas pesquisados foram linear, logarítmica, inversa, quadrática, cúbica, composta, potência, tipo S, crescimento, exponencial e logística. O banco de dados foi composto com os dados das variáveis obtidos para o desinfetante hipoclorito de sódio em todas as dosagens, tempos reacionais e estações de tratamento de esgotos, nas duas coletas realizadas. As equações dos modelos de curva pesquisados são:

- *Linear* (LIN): $Y = b_0 + b_1.X$
- *Logarítmica* (LOG): $Y = b_0 + b_1.\ln(X)$
- *Inversa* (INV): $Y = b_0 + b_1/X$
- *Quadrática* (QUA): $Y = b_0 + b_1.X + b_2.X^2$
- *Cúbica* (CUB): $Y = b_0 + b_1.X + b_2.X^2 + b_3.X^3$

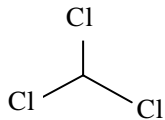
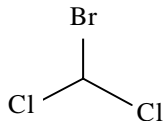
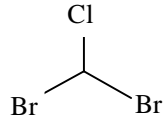
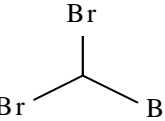
- *Composta* (COM): $Y = b_0 \cdot b_1^X$ ou $\ln(Y) = \ln(b_0) + \ln(b_1) \cdot X$
- *Potência* (POW): $Y = b_0 \cdot X^{b_1}$ ou $\ln(Y) = \ln(b_0) + b_1 \cdot \ln(X)$
- *S* (S): $Y = \exp\{b_0 + b_1/X\}$ ou $\ln(Y) = b_0 + b_1/X$
- *Crescimento* (GRO): $Y = \exp\{b_0 + b_1 \cdot X\}$ ou $\ln(Y) = b_0 + b_1 \cdot X$
- *Exponencial* (EXP): $Y = b_0 \cdot \exp\{b_1 \cdot X\}$ ou $\ln(Y) = \ln(b_0) + b_1 \cdot X$
- *Logística* (LOG): $Y = 1/(1/u + b_0 \cdot b_1^X)$ ou $\ln(1/Y - 1/u) = \ln(b_0 + \ln(b_1) \cdot X)$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. RESULTADOS DA ANÁLISE DE TRIHALOMETANOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECTOR SELETIVO DE MASSAS

A Tabela 9 mostra as estruturas dos THMs, o íon de fragmentação de maior abundância e os tempos de retenção obtidos para estes compostos nesta análise. Os padrões preparados conforme descrito em 3.4.1.1, foram injetados no GC/MS. O *Total Ion Chromatogram* (TIC) do padrão de concentração $5 \mu\text{g L}^{-1}$ está apresentado na Figura 8.

Tabela 9: Estruturas dos trihalometanos, abreviação, CAS N° (Número de Registro no *Chemical Abstract*), íon de quantificação e tempo de retenção.

Nome	Abreviação	CAS N°	Íon de Quantificação (U.M.A.)	Tempo de Retenção (Min)	Estrutura
Clorofórmio ou Triclorometano	TCM	67-66-3	83	2,7	
Bromodiclorometano	BDCM	75-27-4	83	4,2	
Dibromoclorometano	DBCM	124-48-1	129	5,4	
Bromofórmio ou Tribromometano	TBM	75-25-2	173, 175	6,3	

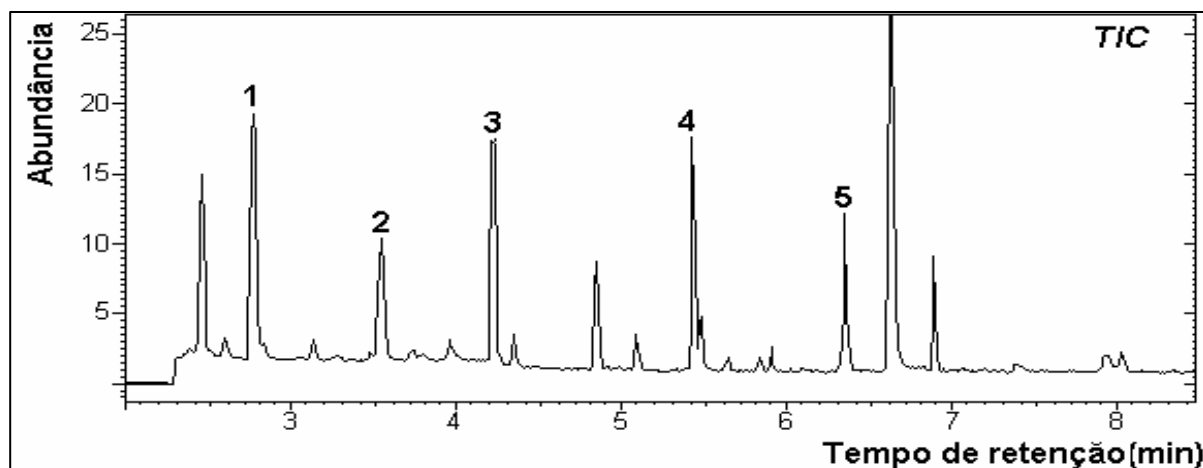


Figura 8: Espectrograma obtido para o padrão combinado de clorofórmio (1), fluorbenzeno - PI (2), BDCM (3), DBCM (4) e bromofórmio (5) na concentração de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ e nas condições descritas nas Tabelas 5 e 6.

A Tabela 10 apresenta os coeficientes de correlação para as curvas de calibração dos compostos clorofórmio, BDCM, DBCM e bromofórmio, obtidos para as misturas padrão (soluções de trabalho) de 0,10; 0,25; 0,50; 1,0; 2,5; 5,0; 10; 25; 50; 100 e $200 \mu\text{g L}^{-1}$, bem como seus limites de detecção. A recuperação obtida utilizando 4-bromofluorbenzeno variou de 94 a 121%, resultado satisfatório uma vez que 80 a 120% de recuperação são níveis recomendados para a análise de trihalometanos [35].

Tabela 10: Coeficientes de correlação para as curvas de calibração das soluções padrão dos trihalometanos, a partir das concentrações de 0,10; 0,25; 0,50; 1,0; 2,5; 5,0; 10; 25; 50; 100 e $200 \mu\text{g L}^{-1}$, bem como seus limites de detecção.

ANALITO	COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO (R^2)	LIMITE DE DETECÇÃO ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Clorofórmio	0,9997	0,05
BDCM	0,9993	0,05
DBCM	0,9970	0,03
Bromofórmio	0,9992	0,03

A Figura 9A, apresenta um exemplo do espectro de massas do clorofórmio detectado em uma amostra clorada da ETE Sapucaia, submetida ao processo de desinfecção com hipoclorito de sódio na dosagem de $20 \text{mg L}^{-1} \text{Cl}_2$ e tempo reacional

de 168 h. O composto foi identificado através da comparação do tempo de retenção e do espectro de massas da amostra com o padrão de clorofórmio (Figura 9B).

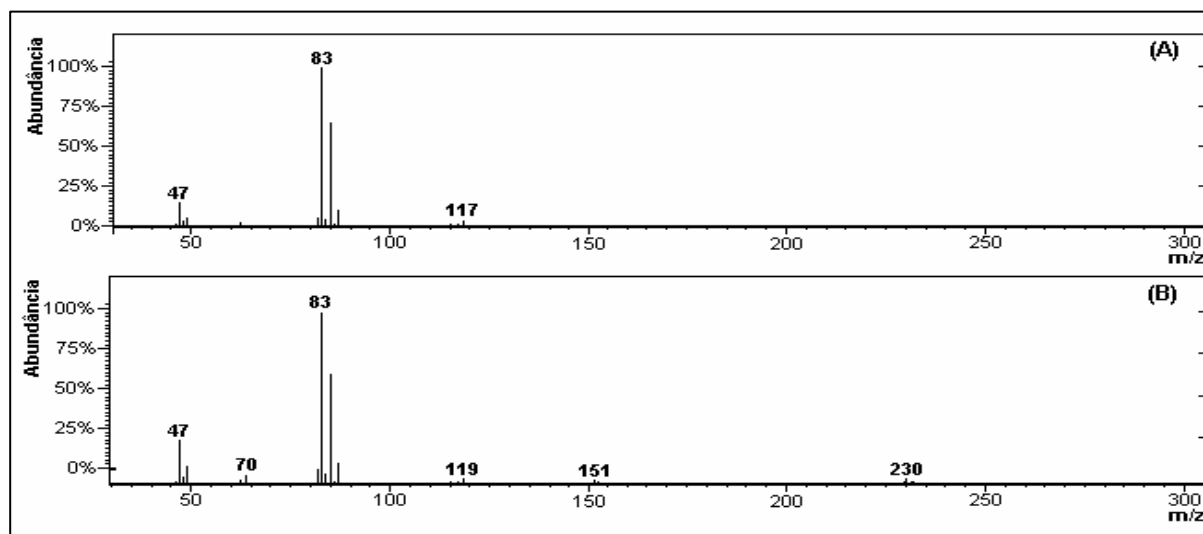


Figura 9: **A** - Espectro de massas obtido para o clorofórmio em uma amostra clorada da ETE Sapucaia, coletada em 25/02/03, com dosagem de hipoclorito de 20 mg L⁻¹ de Cl₂ e tempo reacional de 168h; **B** - Espectro de massas do clorofórmio na amostra padrão.

4.2. RESULTADOS DA ANÁLISE DE ÁCIDOS HALOACÉTICOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECTOR SELETIVO DE MASSAS

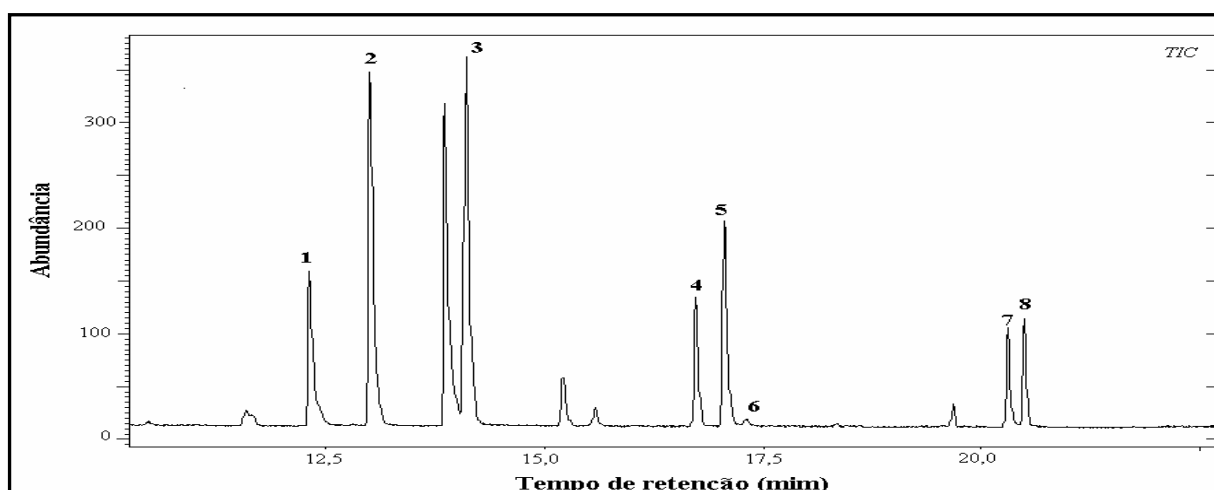


Figura 10: Espectrograma do padrão combinado dos metil-ésteres dos HAAs nas concentrações de 200 a 600 µg L⁻¹, nas condições cromatográficas descritas na Tabela 7. **1**-MBAA, metil-éster; **2**-DCAA, metil-éster; **3**-Dalapon, metil-éster; **4**-TCAA, metil-éster; **5**-BCAA, metil-éster; **6**-1,2,3-tricloropropano (PI); **7**-DBAA, metil-éster; **8**-BDCAA, metil-éster.

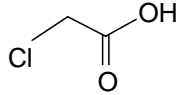
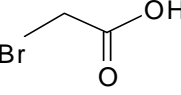
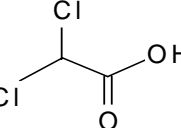
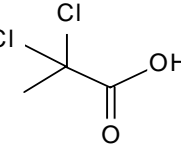
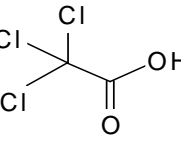
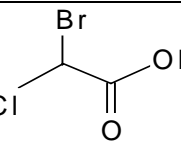
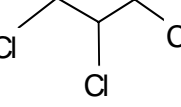
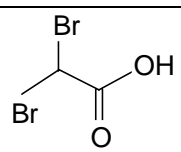
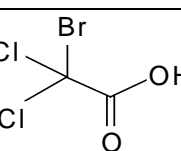
A Figura 10 apresenta o *Total Ion Chromatogram* (TIC) dos metil-ésteres dos ácidos haloacéticos da mistura padrão de 200 a 600 $\mu\text{g L}^{-1}$, preparada segundo descrito no item 3.4.2.1. O composto número 3, Dalapon (ácido 2,2-dicloropropiônico), faz parte do padrão combinado adquirido pela Supelco, mas não foi analisado nas amostras pois não é um composto de interesse, já que não é um ácido haloacético.

A Tabela 11 apresenta as estruturas, o íon de quantificação (íon de maior abundância no espectro de massas) e os tempos de retenção dos mesmos.

A identificação dos compostos derivatizados (metil-ésteres dos ácidos haloacéticos) foi realizada por comparação com os espectros de massas da biblioteca NIST. Somente o metil-éster do ácido monocloroacético (MCAA-me) não foi identificado, possivelmente devido à interferência de sangramento da coluna nesta região.

Segundo Xie [44], a elevada interferência de outros picos observada no pico correspondente ao composto MCAA-me (em amostras reais), pode ser atribuída à existência de outros ácidos orgânicos que também podem ser convertidos a metil ésteres durante a derivatização e detecção utilizando o íon m/z 59. Esta interferência afeta a identificação e quantificação do MCAA-me. Por esse motivo, a análise deste composto foi feita em separado, utilizando o GC/MS no modo de monitoramento seletivo de íons (SIM). Desta forma, a interferência correspondente a fragmentos diferentes gerados por outros compostos é eliminada, aumentando a seletividade e a sensibilidade da análise. O monitoramento seletivo de íons foi realizado no equipamento GC/MS da AGILENT, nas condições descritas na Tabela 8. A seleção dos íons a serem monitorados foi determinada a partir do espectro de massas do MCAA-me, sendo escolhidos seus quatro íons mais abundantes: m/z 49, m/z 59, m/z 77 e m/z 108.

Tabela 11: Estruturas dos ácidos haloacéticos, abreviação, CAS N° (Número de Registro no *Chemical Abstract*), íon de quantificação (U.M.A.) e tempo de retenção dos correspondentes metil-ésteres.

Nome	Abreviação	CAS N°	Íon De Quantificação (U.M.A.)	Tempo De Retenção (Min)	Estrutura
Ácido Monocloroacético	MCAA	79-11-8	59	6,0	
Ácido Monobromoacético	MBAA	79-08-3	59	12,4	
Ácido Dicloroacético	DCAA	79-43-6	59	13,1	
Ácido 2,2-Dicloropropiônico	DALAPON	75-99-0	97	14,3	
Ácido Tricloroacético	TCAA	76-03-9	59	16,5	
Ácido Bromocloroacético	BCAA	5589-96-3	59	16,9	
1,2,3-Tricloropropano	PI	96-18-4	75	17,3	
Ácido Dibromoacético	DBAA	631-64-1	59	21,2	
Ácido Bromodicloroacético	BDCAA	7113-314-7	59	21,5	

A Tabela 12 apresenta os coeficientes de correlação para as curvas de calibração dos compostos MCAA, MBAA, DCAA, TCAA, BCAA, DBAA e BDCAA na faixa de concentração de 1,5 a 600 $\mu\text{g L}^{-1}$. Também estão apresentados os valores de limite de detecção e de recuperação dos mesmos. Considerando que as recuperações deste trabalho, com exceção do MBAA e TCAA, foram acima de 90% com a técnica *scan* de operação do detector de massas (menos sensível), que as recuperações obtidas por Xie [44] ficaram na faixa de 73 a 165%, e que a recomendação do método da EPA [43] é de 80 a 120% para ser considerado satisfatória, pode-se dizer que os resultados são plenamente aceitáveis.

Tabela 12: Coeficientes de correlação para as curvas de calibração dos metil-ésteres dos compostos MCAA, MBAA, DCAA, TCAA, BCAA, DBAA e BDCAA na faixa de concentração de 1,5 a 600 $\mu\text{g L}^{-1}$, limite de detecção e recuperação.

ANALITO	COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO (R^2)	LIMITE DE DETECÇÃO ($\mu\text{g L}^{-1}$)	RECUPERAÇÃO (%)
MCAA	0,9983	1,5	98,7
MBAA	0,9998	5	73,8
DCAA	0,9996	1,5	97,0
TCAA	0,9991	2,5	78,1
BCAA	0,9994	2	92,4
DBAA	0,9986	2,5	90,5
BDCAA	0,9901	5	90,7

A Figura 11A apresenta um exemplo do espectro de massas do composto DCAA, metil-éster, encontrado na amostra da ETE Sapucaia na dosagem de hipoclorito de 20 $\text{mg L}^{-1}\text{Cl}_2$ e no tempo reacional de 168 horas. A identificação foi realizada por comparação com o tempo de retenção e com o espectro de massas obtido para o padrão combinado dos HAAs (Figura 11B).

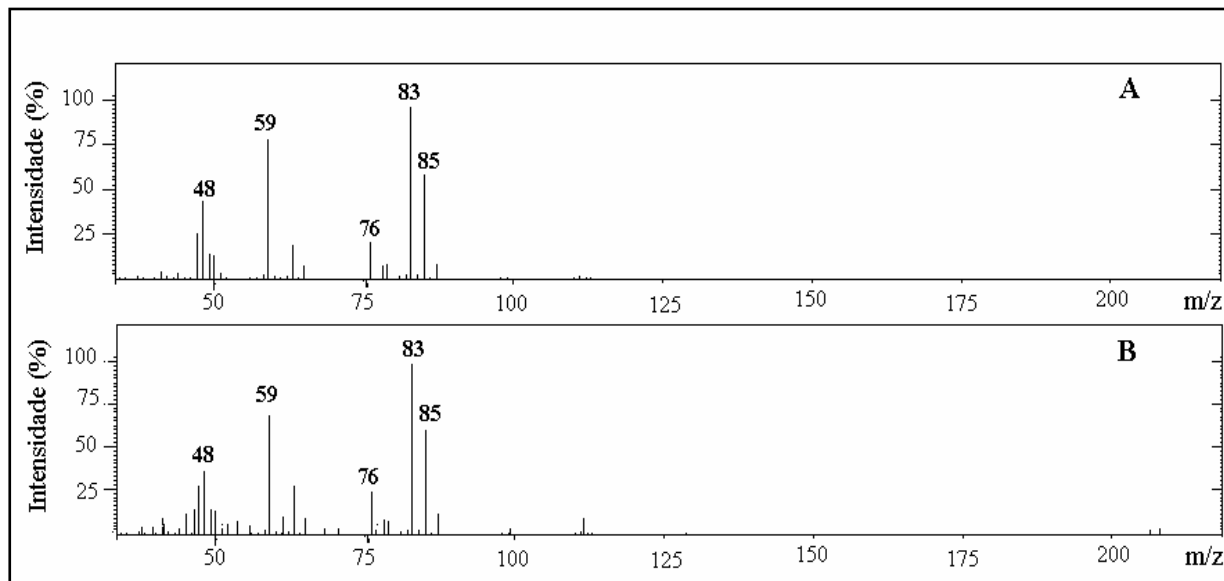


Figura 11: **A-** Espectro de massas do metil-éster do ácido dicloroacético para a amostra da ETE Sapucaia na dosagem de hipoclorito de $20\text{mg L}^{-1} \text{Cl}_2$ e no tempo reacional de 168h, na coleta realizada em 25/02/03; **B-** espectro de massas do padrão do metil-éster do ácido dicloroacético.

As amostras correspondentes aos testes prova em branco não apresentaram nenhuma contaminação com os analitos pesquisados (THMs e HAAs), uma vez que os espectrogramas obtidos não acusaram nenhum sinal correspondente a estes analitos.

4.3. RESULTADOS OBTIDOS COM O DESINFETANTE HIPOCLORITO

A fim de se obter resultados mais significativos, a desinfecção com hipoclorito de sódio foi realizada em duas amostras de cada processo de tratamento. Na primeira etapa as coletas foram realizadas no período de fevereiro a março de 2003, onde as três dosagens do desinfetante foram utilizadas para a análise de THMs e HAAs, sendo os demais parâmetros realizados somente na dosagem de $13 \text{mg L}^{-1} \text{Cl}_2$. Na segunda etapa as coletas foram feitas no período de junho a julho de 2003, onde todos os parâmetros foram analisados em todas as dosagens e tempos reacionais, exceto os coliformes totais e fecais.

Como o efluente biologicamente tratado de cada estação varia de um dia para o outro, não foi possível fazer a média dos resultados obtidos e assim, optou-se por apresentá-los separadamente. As Tabelas 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 e 20

apresentam os resultados dos ensaios realizados segundo a descrição do item 3.2.3., TTHM representa o total (soma) das concentrações dos quatro trihalometanos analisados e THAA representa a soma das concentrações dos sete ácidos haloacéticos estudados. Analisando as tabelas, pode-se observar que em todos os processos de tratamento, dosagens e tempo reacional, houve predominância do clorofórmio dentre os trihalometanos e dos ácidos dicloroacético e tricloroacético dentre os ácidos haloacéticos analisados.

Tabela 13: Resultados das análises da ETE Sapucaia (Lodo Ativado), no efluente biologicamente tratado e no efluente clorado, realizadas no mês de fevereiro.

ETE SAPUCAIA - LODO ATIVADO										
Parâmetros	EBT	6 mg L⁻¹			13 mg L⁻¹			20 mg L⁻¹		
Data: 25/02/2003	-	1h	24h	168h	1h	24h	168h	1h	24h	168h
Temperatura (°C)	22,0	*	*	*	20,0	20,0	20,0	*	*	*
pH	6,9	*	*	*	7,0	7,3	7,0	*	*	*
COD (mg L ⁻¹)	10,3	*	*	*	9,8	10,9	14,4	*	*	*
DQO (mg L ⁻¹ O ₂)	18	*	*	*	15	22	15	*	*	*
N Amoniacal (mg L ⁻¹ -N)	2,2	*	*	*	2,1	2,1	0,1	*	*	*
Cloreto (mg L ⁻¹ Cl ⁻)	66,10	*	*	*	93,30	98,20	101,60	*	*	*
Brometo (mg L ⁻¹ Br ⁻)	<0,01	*	*	*	<0,01	<0,01	<0,01	*	*	*
Colif. Totais(NMP/100mL)	2,1x10 ⁶	*	*	*	<1,0	6,1x10 ⁴	>2,4x10 ⁶	*	*	*
Colif. Fecais(NMP/100mL)	3,0x10 ⁵	*	*	*	<1,0	5,2x10 ¹	1,8x10 ⁴	*	*	*
Clorofórmio (µg L ⁻¹)	0,39	24,92	47,24	59,57	47,07	109,60	152,25	58,29	176,20	268,80
BDCM (µg L ⁻¹)	<0,05	3,85	6,72	7,37	5,44	9,73	13,33	5,67	11,51	15,51
DBCM (µg L ⁻¹)	<0,03	0,29	0,40	0,51	0,34	0,50	0,80	0,33	0,59	0,88
Bromofórmio (µg L ⁻¹)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
TTHM (µg L⁻¹)	0,44	29,07	54,37	67,46	52,86	119,84	166,39	64,30	188,31	285,15
MCAA (µg L ⁻¹)	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5
MBAA (µg L ⁻¹)	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
DCAA (µg L ⁻¹)	<1,5	12,6	9,3	7,9	19,6	38,2	34,6	22,4	96,6	63,1
TCAA (µg L ⁻¹)	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5
BCAA (µg L ⁻¹)	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
DBAA (µg L ⁻¹)	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5
BDCAA (µg L ⁻¹)	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
THAA (µg L⁻¹)	<5,0	21,9	18,6	17,2	28,9	47,5	43,9	31,7	105,9	72,4

Tabela 14: Resultados das análises da ETE Ipanema (Lagoa Facultativa), no efluente biologicamente tratado e no efluente clorado, realizadas no mês de março.

ETE IPANEMA - LAGOA FACULTATIVA										
Parâmetros	EBT	6 mg L⁻¹			13 mg L⁻¹			20 mg L⁻¹		
Data: 19/03/2003	-	1h	24h	168h	1h	24h	168h	1h	24h	168h
Temperatura (°C)	21,0	*	*	*	20,0	20,0	20,0	*	*	*
pH	7,4	*	*	*	7,5	7,6	7,8	*	*	*
COD (mg L ⁻¹)	13,5	*	*	*	14,6	15,5	17,7	*	*	*
DQO (mg L ⁻¹ O ₂)	13	*	*	*	18	19	25	*	*	*
N Amoniacal (mg L ⁻¹ -N)	4,8	*	*	*	3,6	3,1	3,6	*	*	*
Cloreto (mg L ⁻¹ Cl ⁻)	37,4	*	*	*	88,7	88,9	90,8	*	*	*
Brometo (mg L ⁻¹ Br ⁻)	<0,01	*	*	*	<0,01	<0,01	<0,01	*	*	*
Colif. Totais (NMP/100mL)	1,9x10 ⁶	*	*	*	1,0x10 ¹	<1,0	1,0x10 ⁴	*	*	*
Colif. Fecais (NMP/100mL)	4,2x10 ³	*	*	*	<1,0	<1,0	<1,0	*	*	*
Clorofórmio (µg L ⁻¹)	0,12	5,25	8,43	18,51	10,90	17,70	35,47	20,70	30,35	49,25
BDCM (µg L ⁻¹)	<0,05	0,43	0,68	0,99	1,05	1,67	2,96	2,25	3,38	5,75
DBCM (µg L ⁻¹)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,13	0,32	0,19	0,33	0,73
Bromofórmio (µg L ⁻¹)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
TTHM (µg L⁻¹)	0,17	5,71	9,14	19,53	11,98	19,51	38,76	23,15	34,07	55,74
MCAA (µg L ⁻¹)	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5
MBAA (µg L ⁻¹)	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
DCAA (µg L ⁻¹)	<1,5	3,6	12,8	35,4	5,3	13,3	38,0	8,8	20,1	50,9
TCAA (µg L ⁻¹)	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5
BCAA (µg L ⁻¹)	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
DBAA (µg L ⁻¹)	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5
BDCAA (µg L ⁻¹)	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
THAA (µg L⁻¹)	<5,0	12,9	22,1	44,7	15,8	23,9	48,8	18,1	31,5	60,2

Tabela 15: Resultados das análises da ETE Esmeralda (UASB), no efluente biologicamente tratado e no efluente clorado, realizadas no mês de março.

ETE ESMERALDA - UASB										
Parâmetros	EBT	6 mg L⁻¹			13 mg L⁻¹			20 mg L⁻¹		
Data: 24/03/2003	-	1h	24h	168h	1h	24h	168h	1h	24h	168h
Temperatura (°C)	21,0	*	*	*	20,0	20,0	20,0	*	*	*
pH	6,9	*	*	*	7,5	8,2	7,8	*	*	*
COD (mg L ⁻¹)	14,9	*	*	*	18,4	17,3	20,2	*	*	*
DQO (mg L ⁻¹ O ₂)	26	*	*	*	25	32	38	*	*	*
N Amoniacal (mg L ⁻¹ -N)	26,0	*	*	*	23,4	23,7	11,1	*	*	*
Cloreto (mg L ⁻¹ Cl ⁻)	59,7	*	*	*	106,1	107,0	93,2	*	*	*
Brometo (mg L ⁻¹ Br ⁻)	<0,01	*	*	*	<0,01	<0,01	<0,01	*	*	*
Colif. Totais (NMP/100mL)	5,3x10 ⁶	*	*	*	4,1x10 ⁴	4,1x10 ²	>2,4x10 ⁶	*	*	*
Colif. Fecais(NMP/100mL)	3,1x10 ⁵	*	*	*	3,0	<1,0	<1,0	*	*	*
Clorofórmio (µg L ⁻¹)	<0,05	1,21	2,16	5,35	2,62	5,73	20,64	3,84	9,88	26,10
BDCM (µg L ⁻¹)	<0,05	<0,05	<0,05	0,12	<0,05	<0,05	1,02	2,25	3,38	5,75
DBCM (µg L ⁻¹)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,19	0,33	0,73
Bromofórmio (µg L ⁻¹)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
TTHM (µg L⁻¹)	0,05	1,26	2,21	5,50	2,67	5,78	21,69	6,29	13,60	32,59
MCAA (µg L ⁻¹)	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5
MBAA (µg L ⁻¹)	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
DCAA (µg L ⁻¹)	<1,5	2,3	11,5	14,4	3,3	16,9	40,7	7,9	22,4	83,4
TCAA (µg L ⁻¹)	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5
BCAA (µg L ⁻¹)	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
DBAA (µg L ⁻¹)	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5
BDCAA (µg L ⁻¹)	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
THAA (µg L⁻¹)	<5,0	11,6	20,8	23,7	12,6	26,2	50,0	17,2	31,7	92,7

Tabela 16: Resultados das análises da ETE Campus do Vale/UFRGS (RSB), no efluente biologicamente tratado e no efluente clorado, realizadas no mês de fevereiro.

ETE CAMPUS DO VALE/UFRGS - RSB										
Parâmetros	EBT	6 mg L ⁻¹			13 mg L ⁻¹			20 mg L ⁻¹		
Data: 26/02/2003	-	1h	24h	168h	1h	24h	168h	1h	24h	168h
Temperatura (°C)	22,0	*	*	*	20,0	20,0	20,0	*	*	*
pH	6,8	*	*	*	6,9	7,1	7,0	*	*	*
COD (mg L ⁻¹)	13,5	*	*	*	14,6	15,5	17,7	*	*	*
DQO (mg L ⁻¹ O ₂)	24	*	*	*	29	24	25	*	*	*
N Amoniacal (mg L ⁻¹ -N)	7,7	*	*	*	8,6	5,8	0,9	*	*	*
Cloreto (mg L ⁻¹ Cl ⁻)	81,2	*	*	*	103,5	94,1	107,2	*	*	*
Brometo (mg L ⁻¹ Br ⁻)	<0,01	*	*	*	<0,01	<0,01	<0,01	*	*	*
Colif. Totais (NMP/100mL)	1,3x10 ⁶	*	*	*	1,0x10 ²	4,1x10 ²	>2,4x10 ⁶	*	*	*
Colif. Fecais (NMP/100mL)	3,1x10 ⁵	*	*	*	<1,0	<1,0	2,3x10 ²	*	*	*
Clorofórmio (µg L ⁻¹)	0,34	1,78	4,43	8,11	3,46	8,81	21,59	5,31	14,30	33,83
BDCM (µg L ⁻¹)	<0,05	0,11	0,29	0,55	0,19	1,13	3,33	0,38	2,38	7,33
DBCM (µg L ⁻¹)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,13	0,63	<0,03	0,32	1,44
Bromofórmio (µg L ⁻¹)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
THM (µg L⁻¹)	0,39	1,92	4,75	8,69	3,68	10,08	25,56	5,72	17,01	42,61
MCAA (µg L ⁻¹)	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5
MBAA (µg L ⁻¹)	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
DCAA (µg L ⁻¹)	<1,5	2,5	13,1	19,2	4,0	20,3	44,9	5,7	23,1	68,1
TCAA (µg L ⁻¹)	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5
BCAA (µg L ⁻¹)	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
DBAA (µg L ⁻¹)	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5
BDCAA (µg L ⁻¹)	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
THAA (µg L⁻¹)	<5,0	11,8	22,4	28,5	13,3	29,6	54,2	15,0	32,4	77,4

Tabela 17: Resultados das análises da ETE Sapucaia (Lodo Ativado), no efluente biologicamente tratado e no efluente clorado, realizadas no mês de junho.

ETE SAPUCAIA - LODO ATIVADO										
Parâmetros	EBT	6 mg L⁻¹			13 mg L⁻¹			20 mg L⁻¹		
Data: 17/06/2003	-	1h	24h	168h	1h	24h	168h	1h	24h	168h
Temperatura (°C)	19,5	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
pH	7,2	7,3	7,1	7,0	7,3	7,0	7,0	7,1	6,9	6,8
COD (mg L ⁻¹)	9,1	9,2	9,4	9,7	8,8	8,8	9,4	8,9	15,4	15,1
DQO (mg L ⁻¹ O ₂)	19	20	27	15	17	21	17	15	19	21
N Amoniacal (mg L ⁻¹ -N)	0,3	0,5	0,2	0,1	0,3	0,2	0,1	0,3	0,2	0,1
Cloreto (mg L ⁻¹ Cl ⁻)	72,67	75,93	75,59	74,92	84,27	84,48	83,27	90,68	91,30	91,07
Brometo (mg L ⁻¹ Br ⁻)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cloro Livre (mg L ⁻¹ Cl ₂)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,6	<0,1	<0,1	3,7	0,3	<0,1
Monocloroamina (mg L ⁻¹ Cl ₂)	<0,1	1,3	0,4	<0,1	1,2	0,2	<0,1	4,1	0,9	0,1
Dicloroamina (mg L ⁻¹ Cl ₂)	<0,1	0,8	0,2	0,1	0,6	0,4	0,1	1,1	0,7	0,2
Tricloroamina (mg L ⁻¹ Cl ₂)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cloro Combinado(mg L ⁻¹ Cl ₂)	<0,1	2,1	0,6	0,2	1,8	0,6	0,2	5,2	1,6	0,3
Clorofórmio (µg L ⁻¹)	1,21	16,37	39,80	55,48	31,20	119,01	151,70	42,33	191,20	304,10
BDCM (µg L ⁻¹)	<0,05	1,10	2,63	3,41	1,92	5,31	6,90	2,75	6,50	8,58
DBCM (µg L ⁻¹)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,16	<0,03	<0,03	0,15	0,27
Bromofórmio (µg L ⁻¹)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
TTHM (µg L⁻¹)	1,26	17,50	42,46	58,92	33,15	124,48	158,63	45,11	197,86	312,96
MCAA (µg L ⁻¹)	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5
MBAA (µg L ⁻¹)	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
DCAA (µg L ⁻¹)	<1,5	7,3	10,0	4,1	13,6	31,5	8,8	17,1	53,0	15,7
TCAA (µg L ⁻¹)	<2,5	6,9	8,9	13,4	20,2	35,6	27,6	32,2	84,4	133,6
BCAA (µg L ⁻¹)	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
DBAA (µg L ⁻¹)	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5
BDCAA (µg L ⁻¹)	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
THAA (µg L⁻¹)	<5,0	22,2	26,9	25,5	41,8	75,1	44,4	57,3	145,4	157,3

Tabela 18: Resultados das análises da ETE Ipanema (Lagoa Facultativa), no efluente biologicamente tratado e no efluente clorado, realizadas no mês de junho.

ETE IPANEMA - LAGOA FACULTATIVA										
Parâmetros	EBT	6 mg L⁻¹			13 mg L⁻¹			20 mg L⁻¹		
Data: 24/06/2003	-	1h	24h	168h	1h	24h	168h	1h	24h	168h
Temperatura (°C)	19,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
pH	7,5	7,8	7,4	7,4	7,6	7,3	7,3	7,5	7,3	7,1
COD (mg L ⁻¹)	14,8	10,8	10,1	10,0	9,7	9,9	16,6	10,2	10,5	16,6
DQO (mg L ⁻¹ O ₂)	15	18	20	28	16	20	31	18	19	30
N Amoniacal (mg L ⁻¹ -N)	7,1	4,9	5,8	4,9	5,5	5,2	7,1	4,0	5,2	5,8
Cloreto (mg L ⁻¹ Cl ⁻)	23,82	74,04	42,00	43,90	63,03	62,17	42,31	62,08	74,63	37,15
Brometo (mg L ⁻¹ Br ⁻)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cloro Livre (mg L ⁻¹ Cl ₂)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,2	<0,1	0,2	0,2	0,2
Monocloroamina (mg L ⁻¹ Cl ₂)	<0,1	3,1	3,4	1,9	5,5	6,5	5,2	10,5	9,9	5,8
Dicloroamina (mg L ⁻¹ Cl ₂)	0,1	0,5	0,1	<0,1	0,3	0,3	0,1	1,2	0,9	0,2
Tricloroamina (mg L ⁻¹ Cl ₂)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cloro Combinado(mg L ⁻¹ Cl ₂)	0,2	3,6	3,5	2,0	5,8	6,0	5,3	11,7	10,8	6,0
Clorofórmio (µg L ⁻¹)	0,20	2,76	3,74	5,80	5,29	8,81	16,92	10,80	12,73	15,33
BDCM (µg L ⁻¹)	<0,05	0,19	0,29	0,40	0,47	0,73	1,47	0,25	1,26	1,82
DBCM (µg L ⁻¹)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Bromofórmio (µg L ⁻¹)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
TTHM (µg L⁻¹)	0,25	2,98	4,06	6,23	5,79	9,57	18,42	11,08	14,02	17,25
MCAA (µg L ⁻¹)	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5
MBAA (µg L ⁻¹)	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
DCAA (µg L ⁻¹)	<1,5	2,0	5,6	8,9	2,4	9,4	19,1	2,4	9,7	17,3
TCAA (µg L ⁻¹)	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	2,5	2,6	2,8	<2,5	3,4	<2,5
BCAA (µg L ⁻¹)	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
DBAA (µg L ⁻¹)	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5
BDCAA (µg L ⁻¹)	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
THAA (µg L⁻¹)	<5,0	11,2	14,9	18,2	13,0	20,0	29,9	11,6	21,1	16,6

Tabela 19: Resultados das análises da ETE Esmeralda (UASB), no efluente biologicamente tratado e no efluente clorado, realizadas no mês de julho.

ETE ESMERALDA - UASB										
Parâmetros	EBT	6 mg L⁻¹			13 mg L⁻¹			20 mg L⁻¹		
Data: 01/07/2003	-	1h	24h	168h	1h	24h	168h	1h	24h	168h
Temperatura (°C)	19,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
pH	7,2	8,1	7,4	7,2	8,0	7,4	7,2	8,0	7,3	7,1
COD (mg L ⁻¹)	23,0	26,2	24,8	27,4	28,8	24,8	25,9	22,6	25,6	28,2
DQO (mg L ⁻¹ O ₂)	60	59	60	38	62	60	36	63	67	37
N Amoniacal (mg L ⁻¹ -N)	29,2	29,5	31,7	4,3	28,9	28,3	5,2	28,3	31,7	4,3
Cloreto (mg L ⁻¹ Cl ⁻)	64,23	58,06	58,93	41,51	75,10	67,72	57,47	66,15	71,85	77,44
Brometo (mg L ⁻¹ Br ⁻)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cloro Livre (mg L ⁻¹ Cl ₂)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Monocloroamina (mg L ⁻¹ Cl ₂)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	3,1	1,1	<0,1	7,3	6,1	2,1
Dicloroamina (mg L ⁻¹ Cl ₂)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,2	0,1	<0,1
Tricloroamina (mg L ⁻¹ Cl ₂)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cloro Combinado(mgL ⁻¹ Cl ₂)	<0,1	0,1	0,1	0,1	3,2	1,2	0,1	7,5	6,2	2,2
Clorofórmio (µg L ⁻¹)	1,73	1,51	2,28	2,51	2,98	3,83	3,45	3,49	7,85	16,81
BDCM (µg L ⁻¹)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,14	0,28
DBCm (µg L ⁻¹)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Bromofórmio (µg L ⁻¹)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
TTHM (µg L⁻¹)	1,88	1,56	2,33	2,56	3,03	3,88	3,50	3,54	8,02	17,12
MCAA (µg L ⁻¹)	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5
MBAA (µg L ⁻¹)	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
DCAA (µg L ⁻¹)	<1,5	<1,5	<1,5	1,8	3,2	7,4	12,9	4,1	6,2	22,2
TCAA (µg L ⁻¹)	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5
BCAA (µg L ⁻¹)	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
DBAA (µg L ⁻¹)	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5
BDCAA (µg L ⁻¹)	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
THAA (µg L⁻¹)	<5,0	10,0	10,0	11,0	12,4	16,6	22,2	13,4	15,4	31,4

Tabela 20: Resultados das análises da ETE Campus do Vale/UFRGS (RSB), no efluente biologicamente tratado e no efluente clorado, realizadas no mês de julho.

ETE CAMPUS DO VALE/UFRGS - RSB										
Parâmetros	EBT	6 mg L⁻¹			13 mg L⁻¹			20 mg L⁻¹		
Data: 08/07/2003	-	1h	24h	168h	1h	24h	168h	1h	24h	168h
Temperatura (°C)	18,5	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
pH	5,4	5,7	5,2	5,4	4,7	4,7	5,1	4,0	3,9	4,3
COD (mg L ⁻¹)	19,7	20,0	20,9	23,0	19,9	21,0	24,3	19,8	21,4	21,8
DQO (mg L ⁻¹ O ₂)	37	25	32	29	25	32	27	28	29	31
N Amoniacal (mg L ⁻¹ -N)	13,8	13,5	13,8	14,2	13,8	14,8	13,8	14,5	14,8	14,8
Cloreto (mg L ⁻¹ Cl ⁻)	58,45	44,38	61,50	60,28	56,33	66,43	62,42	68,88	69,13	56,70
Brometo (mg L ⁻¹ Br ⁻)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cloro Livre (mg L ⁻¹ Cl ₂)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Monocloroamina (mg L ⁻¹ Cl ₂)	<0,1	0,2	0,1	<0,1	0,7	0,4	<0,1	4,4	1,8	0,4
Dicloroamina (mg L ⁻¹ Cl ₂)	<0,1	1,0	0,5	<0,1	2,5	2,4	0,1	4,5	6,5	3,4
Tricloroamina (mg L ⁻¹ Cl ₂)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cloro Combinado(mg L ⁻¹ Cl ₂)	<0,1	1,2	0,6	0,1	3,2	2,8	0,2	8,9	8,3	3,8
Clorofórmio (µg L ⁻¹)	1,62	3,09	3,56	3,43	4,53	6,06	6,45	4,73	10,04	16,25
BDCM (µg L ⁻¹)	<0,05	0,19	0,29	0,30	0,39	0,96	1,03	0,42	2,25	3,40
DBCM (µg L ⁻¹)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Bromofórmio (µg L ⁻¹)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
TTHM (µg L⁻¹)	1,67	3,31	3,88	3,76	4,95	7,05	7,51	5,18	12,32	19,68
MCAA (µg L ⁻¹)	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5
MBAA (µg L ⁻¹)	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
DCAA (µg L ⁻¹)	<1,5	2,4	3,9	4,2	4,6	8,4	10,1	4,8	12,3	18,8
TCAA (µg L ⁻¹)	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	3,4	3,1	<2,5	3,5	<2,5	2,7
BCAA (µg L ⁻¹)	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	2,0	2,6	<2,0	2,2	3,5
DBAA (µg L ⁻¹)	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5
BDCAA (µg L ⁻¹)	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
THAA (µg L⁻¹)	<5,0	11,7	13,2	13,4	16,0	20,5	21,0	16,3	22,8	32,0

Tabela 21: Resultados de coeficiente de variação (CV) obtidos para os trihalometanos totais (TTHM) nas amostras analisadas em duplicata (R1 e R2), na dosagem de 6, 13 e 20 mg L⁻¹ Cl₂, no tempo reacional de 24h e nas coletas de fevereiro e março.

COLETA	AMOSTRA	TTHM (µg L ⁻¹)-R1	TTHM (µg L ⁻¹)-R2	Desvio Padrão	Média (µg L ⁻¹)	CV (%)
SAPUCAIA (25/02/03)	24H-6	54,37	45,47	6,3	49,9	12,3
	24H-13	119,80	127,40	5,4	123,6	4,3
	24H-20	188,31	169,51	13,3	178,9	7,4
CAMPUS DO VALE (25/02/03)	24H-6	4,75	4,50	0,2	4,6	3,8
	24H-13	10,08	11,93	1,3	11,0	11,9
	24H-20	17,01	16,74	0,2	16,9	1,1
IPANEMA (25/02/03)	24H-6	9,14	9,02	0,1	9,1	0,9
	24H-13	19,51	21,01	1,1	20,3	5,2
	24H-20	34,07	34,75	0,5	34,4	1,4
ESMERALDA (25/02/03)	24H-6	2,21	2,40	0,1	2,3	5,8
	24H-13	5,78	6,99	0,9	6,4	13,4
	24H-20	13,60	12,61	0,7	13,1	5,3

Tabela 22: Resultados de coeficiente de variação (CV) obtidos para os ácidos haloacéticos totais (THAA) nas amostras analisadas em duplicata (R1 e R2), na dosagem de 6, 13 e 20 mg L⁻¹ Cl₂, no tempo reacional de 24h e nas coletas de fevereiro e março.

COLETA	AMOSTRA	THAA (µg L ⁻¹)-R1	THAA (µg L ⁻¹)-R2	Desvio Padrão	Média (µg L ⁻¹)	CV (%)
SAPUCAIA (25/02/03)	24H-6	18,6	19,5	0,6	19,0	3,2
	24H-13	47,5	43,7	2,7	45,6	5,8
	24H-20	105,9	95,9	7,1	100,9	7,0
CAMPUS DO VALE (25/02/03)	24H-6	22,4	26,6	3,0	24,5	12,1
	24H-13	29,6	31,7	1,5	30,7	4,9
	24H-20	32,4	27,8	3,2	30,1	10,7
IPANEMA (25/02/03)	24H-6	22,1	19,1	2,1	20,6	10,2
	24H-13	23,9	26,7	2,0	25,3	7,9
	24H-20	31,5	29,4	1,5	30,4	4,9
ESMERALDA (25/02/03)	24H-6	20,8	18,4	1,7	19,6	8,5
	24H-13	26,2	25,8	0,3	26,0	1,2
	24H-20	31,7	34,4	1,9	33,0	5,7

Os testes de reprodutibilidade do método de análise para os THMs e HAAs, realizados para algumas amostras, apresentaram coeficiente de variação menor do que 20%, conforme mostrado nas Tabelas 21 e 22, indicando uma boa confiabilidade nas metodologias empregadas.

Visando um melhor entendimento dos dados, foi feita uma relação dos principais parâmetros analisados, isto é, tempo reacional, dosagem de Cl_2 , pH, DQO, COD, cloroaminas e nitrogênio amoniacal, com o total da concentração dos quatro trihalometanos (TTHM) e dos sete ácidos haloacéticos (THAA) analisados.

4.3.1. Dose, Tempo Reacional, Trihalometanos Totais (TTHM) e Ácidos Haloacéticos Totais (THAA)

As Figuras 12 a 14 apresentam a comparação dos valores de dosagens de hipoclorito (6, 13 e 20 $\text{mg L}^{-1} \text{Cl}_2$) com a concentração total de trihalometanos nos tempos reacionais de 1h, 24h e 168h. As Figuras 15 a 17 apresentam a comparação dos valores de dosagens de hipoclorito (6, 13 e 20 $\text{mg L}^{-1} \text{Cl}_2$) com a concentração total de ácidos haloacéticos, também para os tempos reacionais de 1h, 24h e 168h. Todas as figuras representam os resultados para os distintos processos de tratamento nas coletas de fevereiro e março e nas coletas de junho e julho. A união dos pontos por linha nas Figuras 12 a 17 é um auxiliar visual para representar uma tendência do sistema, já que se tratam de diferentes ETEs, não sendo um ajuste matemático.

Observando as figuras, pode-se verificar que os valores de concentração para o TTHM e THAA apresentaram uma relação direta de aumento com a dosagem de hipoclorito de sódio e tempo reacional, concordando com a literatura [68, 69, 70].

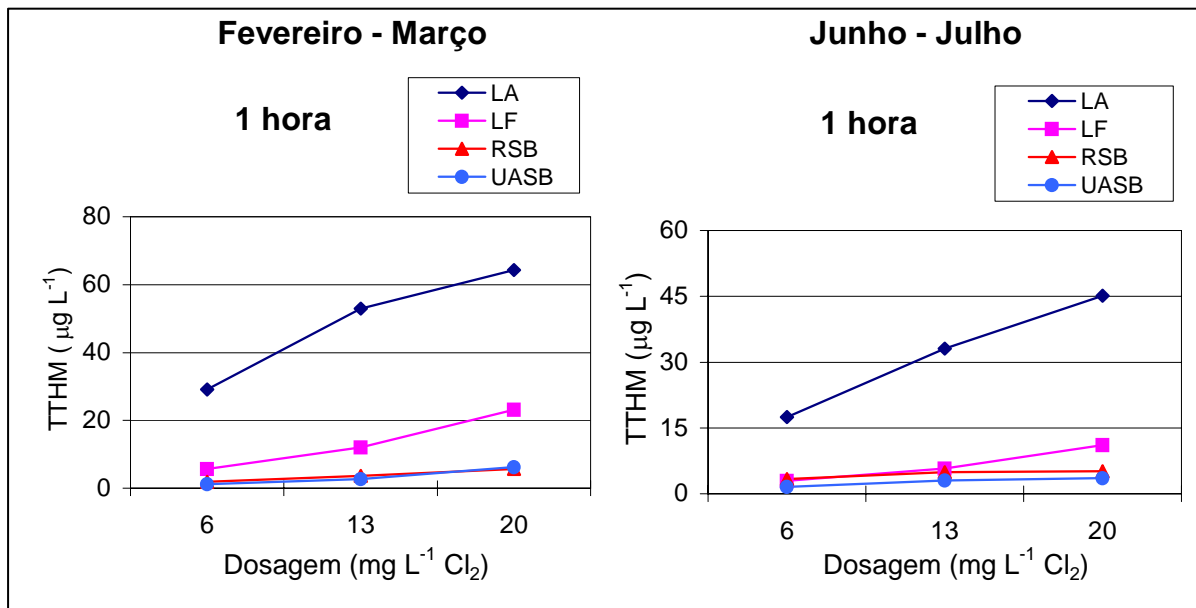


Figura 12: Comparação dos valores de dosagem de hipoclorito (6, 13 e 20 mg L⁻¹ Cl₂) e TTHM, para o tempo reacional de 1h, nas duas coletas realizadas.

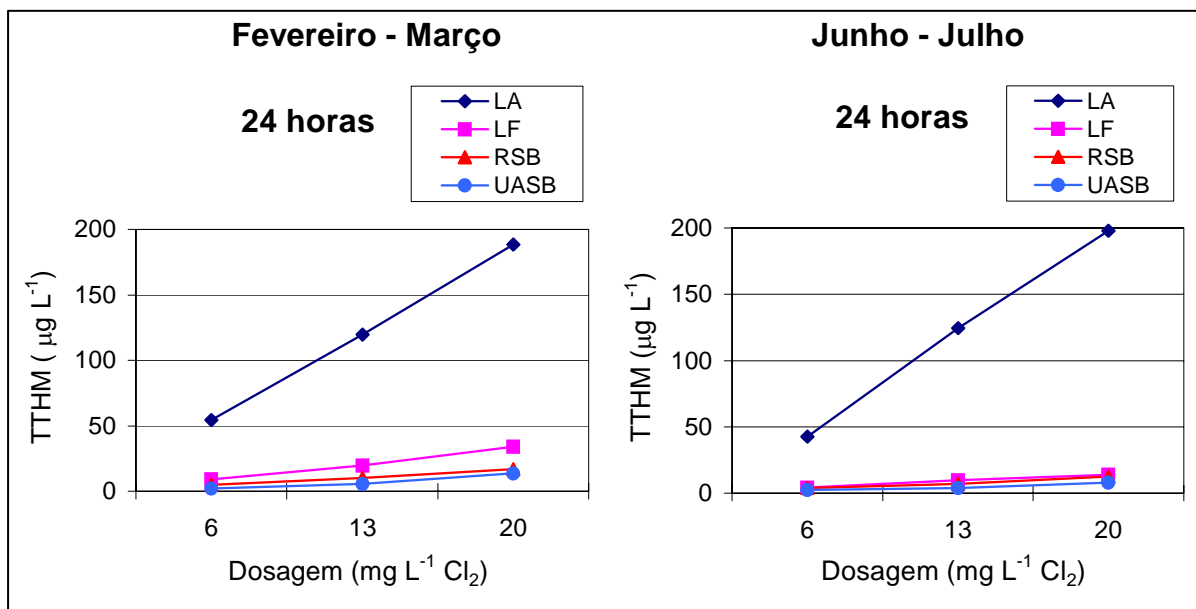


Figura 13: Comparação dos valores de dosagem de hipoclorito (6, 13 e 20 mg L⁻¹ Cl₂) e TTHM, para o tempo reacional de 24h, nas duas coletas realizadas.

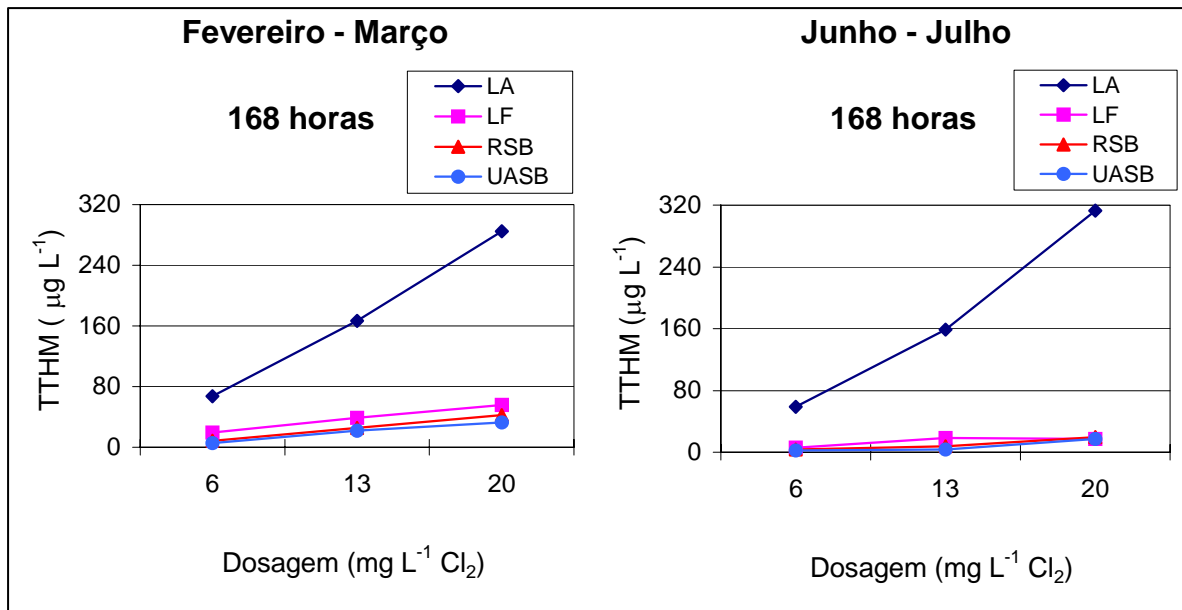


Figura 14: Comparação dos valores de dosagem de hipoclorito (6, 13 e 20 mg L⁻¹ Cl₂) e TTHM, para o tempo reacional de 168h, nas duas coletas realizadas.

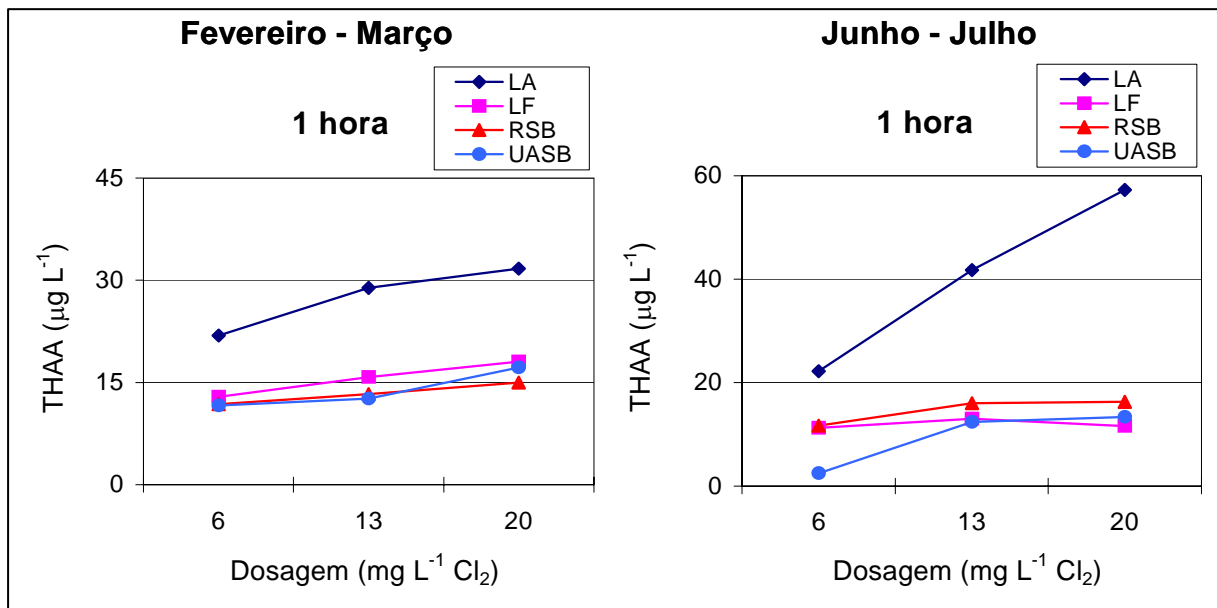


Figura 15: Comparação dos valores de dosagem de hipoclorito (6, 13 e 20 mg L⁻¹ Cl₂) e THAA, para o tempo reacional de 1h, nas duas coletas realizadas.

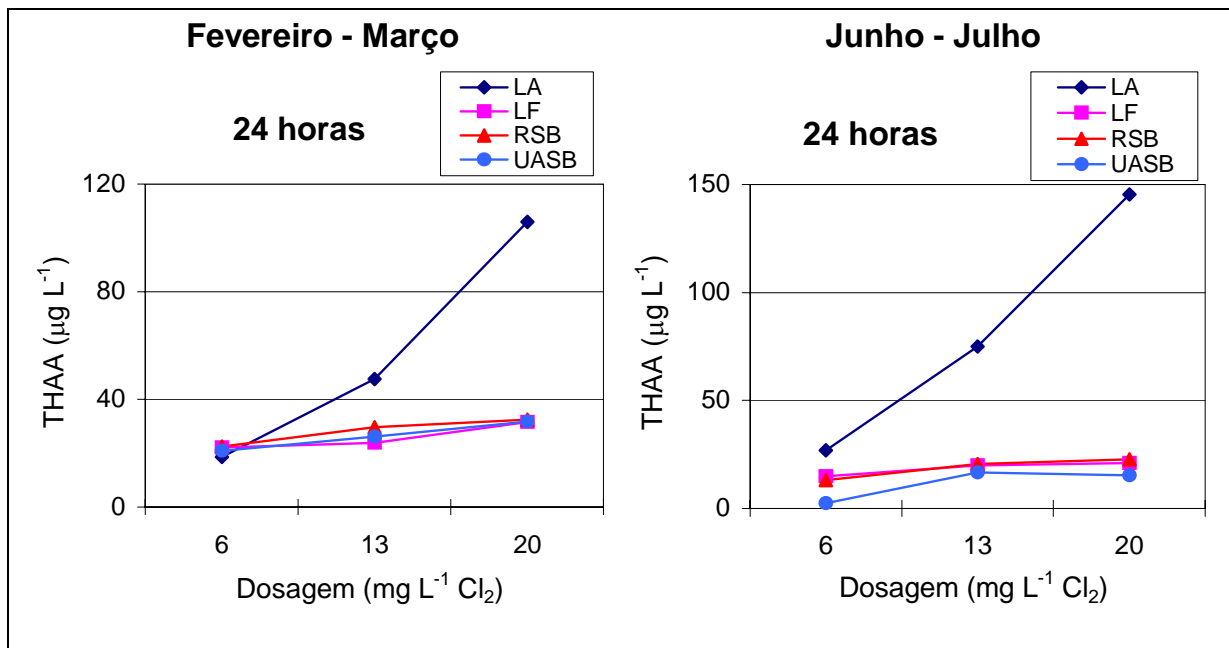


Figura 16: Comparação dos valores de dosagem de hipoclorito (6, 13 e 20 mg L⁻¹ Cl₂) e THAA (µg L⁻¹), para o tempo reacional de 24h, nas duas coletas realizadas.

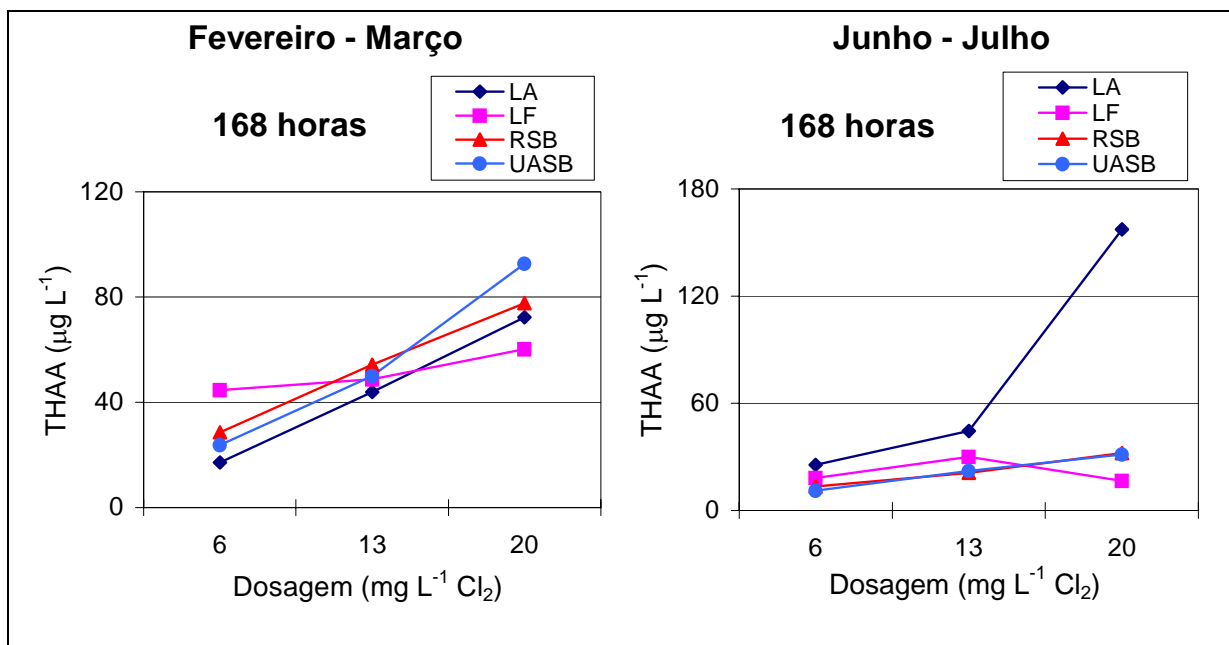


Figura 17: Comparação dos valores de dosagem de hipoclorito (6, 13 e 20 mg L⁻¹ Cl₂) e THAA (µg L⁻¹), para o tempo reacional de 168h, nas duas coletas realizadas.

4.3.2. pH, Trihalometanos Totais (TTHM) e Ácidos Haloacéticos Totais (THAA)

A Tabela 23 apresenta a comparação dos valores de pH na dosagem de 13 mg L⁻¹ para os tempos reacionais de 1h, 24h e 168h; nos quatro processos de tratamento e nas duas coletas realizadas. Observa-se que os valores totais de trihalometanos e dos ácidos haloacéticos não aumentaram com o aumento do valor do pH. Segundo a literatura [48, 49] ocorre um aumento dos TTHM com o aumento do pH, fato não constatado para as faixas de pH utilizadas neste trabalho. Já para os ácidos haloacéticos, a literatura apresenta dados divergentes, podendo a concentração destes decrescer com o aumento do pH [51, 52, 71] ou não mostrar uma tendência definida em relação à variação do pH [53].

Tabela 23: Resultados de pH, TTHM e THAA para as análises realizadas nos quatro efluentes, com dosagens de 13 mg L⁻¹ Cl₂ e tempos reacionais de 1h, 24h e 168h, para as duas amostras coletadas em períodos de fevereiro a março e junho a julho.

Período Fev/Mar	ETE CAMPUS DO VALE/UFRGS			ETE SAPUCAIA			ETE IPANEMA			ETE ESMERALDA		
	1H	24h	168h	1h	24h	168h	1h	24h	168h	1h	24h	168h
pH	6,9	7,1	7,0	7,0	7,3	7,0	7,5	7,6	7,8	7,5	8,2	7,8
TTHM (µg L ⁻¹)	3,68	10,08	25,56	52,86	119,84	166,39	11,98	19,51	38,76	2,67	5,78	21,69
THAA (µg L ⁻¹)	13,30	29,60	54,20	28,90	47,50	43,90	15,80	23,91	48,82	12,62	26,21	50,01
Período Jun/Jul	ETE CAMPUS DO VALE/UFRGS			ETE SAPUCAIA			ETE IPANEMA			ETE ESMERALDA		
	1H	24h	168h	1h	24h	168h	1h	24h	168h	1h	24h	168h
pH	4,7	4,7	5,1	7,3	7,0	7,0	7,6	7,3	7,3	8,0	7,4	7,2
TTHM (µg L ⁻¹)	4,95	7,05	7,51	33,15	124,48	158,63	5,79	9,57	18,42	3,03	3,88	3,50
THAA (µg L ⁻¹)	16,01	20,50	21,01	41,80	75,10	44,40	13,01	20,01	29,90	12,40	16,60	22,20

Analisando as Tabelas 17 a 20, nota-se que o pH manteve-se constante com a dosagem do hipoclorito e tempo reacional, em cada estação de tratamento, sendo verificado que este não está relacionado com a concentração dos trihalometanos e ácidos haloacéticos, para cada tratamento.

Os valores de pH determinados no EBT variaram conforme a estação de tratamento, assumindo valores de 5,4 a 7,5. O valor de 5,4 obtido na estação Campus do Vale/UFRGS é um valor atípico, uma vez que trabalhos anteriores

realizados nesta estação [66] apresentaram pH em torno de 7,0, o que é mais coerente com um processo RSB. Como esta estação de tratamento recebe efluentes de todas as unidades do Campus do Vale, o valor de 5,4 pode indicar a ocorrência de uma descarga ácida neste período de coleta.

4.3.3. Demanda Química de Oxigênio (DQO), Carbono Orgânico Dissolvido (COD), Trihalometanos Totais (TTHM) e Ácidos Haloacéticos Totais (THAA)

Segundo os resultados apresentados nas Tabelas 13 a 20, o maior valor de trihalometanos totais ($312,96 \mu\text{g L}^{-1}$) e ácidos haloacéticos totais ($157,3 \mu\text{g L}^{-1}$), ocorreu na estação com processo de lodo ativado, que apresentou a menor quantidade de COD e DQO, 15,1 e 21 $\text{mg L}^{-1} \text{O}_2$, respectivamente, divergindo dos dados da literatura, que propõem que os THMs são diretamente proporcionais à quantidade de matéria orgânica presente na água [48, 58, 69].

4.3.4. Cloro Livre, Cloro Combinado, Trihalometanos Totais (TTHM) e Ácidos Haloacéticos Totais (THAA)

Os valores de cloro livre, monocloraamina, dicloroamina e tricloroamina foram determinados no efluente clorado, imediatamente após o término do tempo reacional e antes da adição de bissulfito (desclorante). O cloro combinado foi obtido através da soma de monocloraamina e dicloroamina. Os resultados encontram-se nas Tabelas 17 a 20.

Segundo os dados obtidos, verifica-se que a concentração de cloro combinado aumenta com a dosagem de hipoclorito, e decresce com o tempo reacional. Quando é feita a comparação da concentração do cloro combinado com a concentração dos trihalometanos, observa-se que há uma relação inversa, isto é, uma diminuição do cloro combinado em função de um aumento dos THMs. Segundo a literatura [72], em amostras de pH 6 a 9, o ácido hipocloroso (HOCl) prevalece em relação ao cloro, e é responsável pela formação de trihalometanos. Assim, quando a concentração de THMs aumenta a concentração de cloro residual livre (HOCl) diminui.

O composto tricloroamina não foi detectado em nenhum dos casos, concordando com os dados da literatura [10], que afirma que as reações de cloro

com nitrogênio só formam tricloroamina em amostras com pH menores do que 4,5 (as amostras em estudo apresentaram pH na faixa de 4,7 a 8,2).

4.3.5. Nitrogênio Amoniacal, Trihalometanos Totais (TTHM) e Ácidos Haloacéticos Totais (THAA)

A Figura 18 apresenta a comparação dos dados de nitrogênio amoniacal, TTHM e THAA, em função da dosagem de hipoclorito e do tempo reacional. A união dos pontos por linha é um auxiliar visual para representar uma tendência do sistema, já que se trata de ETEs diferentes, não sendo um ajuste matemático.

Os valores de nitrogênio amoniacal obtidos para as diferentes dosagens e tempos reacionais para cada estação de tratamento mostraram comportamento semelhante ao observado para o pH, isto é, mantiveram-se constante, exceto no caso da estação UASB, onde a concentração inicial de nitrogênio amoniacal é, inicialmente, bem elevada, sofrendo uma brusca diminuição após 168 horas.

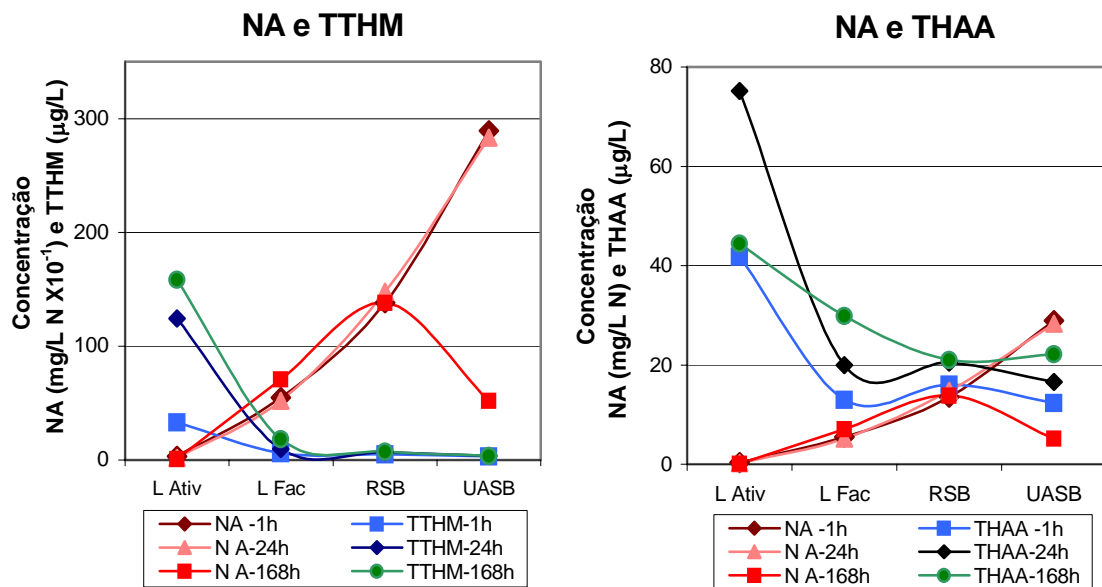


Figura 18: Comparação das concentrações de nitrogênio amoniacal (NA- $\text{mg L}^{-1} \text{N}$), trihalometanos totais (TTHM) e ácidos haloacéticos totais (THAA) em função das dosagens de hipoclorito ($6, 13$ e $20 \text{ mg L}^{-1} \text{Cl}_2$) para os tempos reacionais de 1h, 24h e 168h, nos quatro processos de tratamento.

É bem evidente a relação inversa da concentração de nitrogênio amoniacal com a concentração de trihalometanos. Por exemplo, na estação onde a concentração de nitrogênio amoniacal é de $0,1 \text{ mg L}^{-1} \text{ N}$ (Lodo Ativado) obteve-se $45 \mu\text{g L}^{-1}$ de trihalometanos totais, enquanto que na estação UASB, onde a concentração de nitrogênio amoniacal foi de $22,6 \text{ mg L}^{-1} \text{ N}$, a concentração de TTHM foi de $3,5 \mu\text{g L}^{-1}$.

4.3.6. Concentração de Íons Cloreto e Brometo

A presença de íons brometo conjuntamente com moléculas de cloro gera o ácido hipobromoso (HOBr). Megan et al. [73] indicaram que o HOBr reage mais rapidamente com a matéria orgânica do que o ácido hipocloroso, formado na presença de cloro e íons cloreto, portanto, embora em baixas concentrações, o ácido hipobromoso tem papel importante na formação de subprodutos de desinfecção. Segundo Chang [74], a concentração de trihalometanos aumenta levemente com o aumento da concentração de íons brometo. No presente trabalho, as concentrações de íons brometo estavam abaixo de limite de detecção do método, ou seja, $<0,01 \text{ mg/L}$, em todas as amostras analisadas, portanto não foi possível fazer a relação deste com a formação de subprodutos de desinfecção.

4.3.7. Coliformes Totais e Fecais

Para avaliar a eficiência da desinfecção foram realizados testes de coliformes totais e fecais após o tempo reacional de 1h, 24h e 168h, para a dosagem de $13 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cl}_2$.

Os resultados demonstraram sensível redução na contagem de coliformes totais para a dosagem de $13 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cl}_2$ (Figura 19), principalmente na primeira hora de desinfecção, atingindo os valores mais baixos ($< 1,0 \text{ NMP/100mL}$) no processo de lodo ativado e o mais alto no processo UASB ($4,1 \times 10^4 \text{ NMP/100mL}$), que continha também o maior número de coliformes totais antes da cloração. Após a primeira hora, ocorreu um recrescimento gradativo até as 168h de tempo reacional, concordando com trabalhos anteriores desenvolvidos no Instituto de Pesquisas Hidráulicas [66] que haviam comprovado um decaimento de 3 a 5 unidades log nos mesmos efluentes para a contagem de coliformes totais e fecais nas dosagens de 6

e $13 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cl}_2$ e recrescimento após 20h, nas 2 dosagens e nas 4 ETEs. Este recrescimento pode ter ocorrido devido ao total consumo de desinfetante e à existência de sólidos que protegiam os patógenos da ação do desinfetante [75].

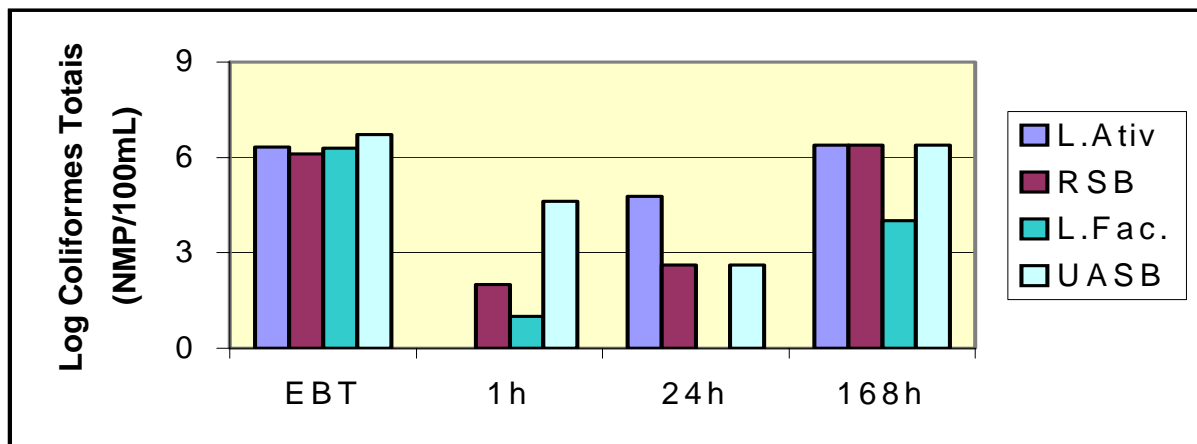


Figura 19: Logaritmo das contagens de coliformes totais após os tempos reacionais de 1h, 24h e 168h, para a dosagem de $13 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cl}_2$, nos processos de Lodo Ativado, RSB, Lagoa Facultativa e UASB, nas coletas de fevereiro e março.

Já para os coliformes fecais, a redução na primeira hora de tratamento foi bem mais acentuada, mostrando que somente o processo UASB não obteve valores menores que $1,0 \text{ NMP}/100\text{mL}$. O recrescimento pode ser observado nos processos de lodo ativado e RSB (Figura 20).

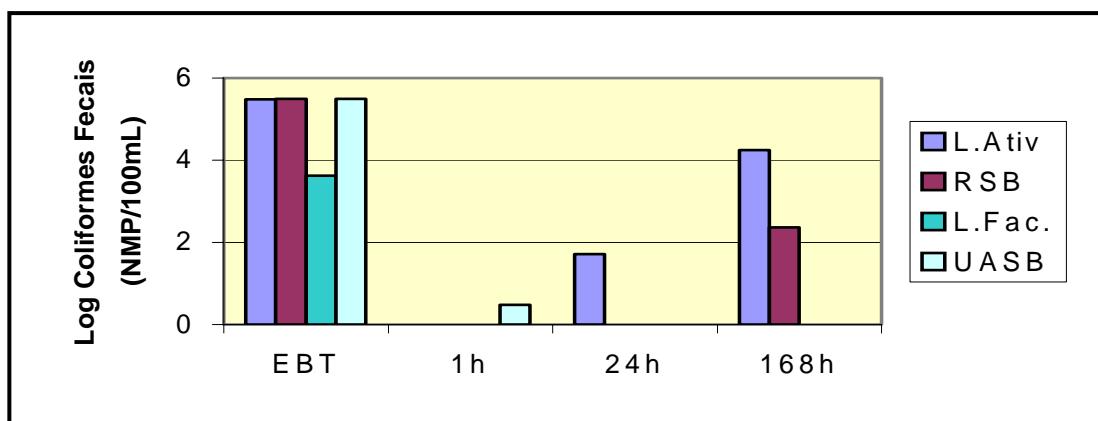


Figura 20: Logaritmo das contagens de coliformes fecais após os tempos reacionais de 1h, 24h e 168h, para a dosagem de $13 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cl}_2$, nos processos de Lodo Ativado, RSB, Lagoa Facultativa e UASB, nas coletas de fevereiro e março.

4.3.8. Aplicação do Tratamento Estatístico para os Trihalometanos

4.3.8.1. Efeito do pH

O programa de estatística SPSS foi utilizado com o intuito de verificar possível relação entre a variável pH e a concentração de THMs em todas as amostras, tempos reacionais e dosagens do desinfetante hipoclorito de sódio. Os únicos métodos de estimação de curvas que apresentaram resultados significativos foram os das curvas quadrática e cúbica. Dentre esses dois, a maior significância foi obtida com a curva cúbica ($P= 0,039$), que também forneceu o maior coeficiente de determinação ($R^2=0,135$), conforme mostra a Figura 21. Apesar de apresentar valor de significância menor que 0,05, o valor de R^2 é muito baixo, o que demonstra a uma correlação quase nula entre estas variáveis para os modelos de curva estudados.

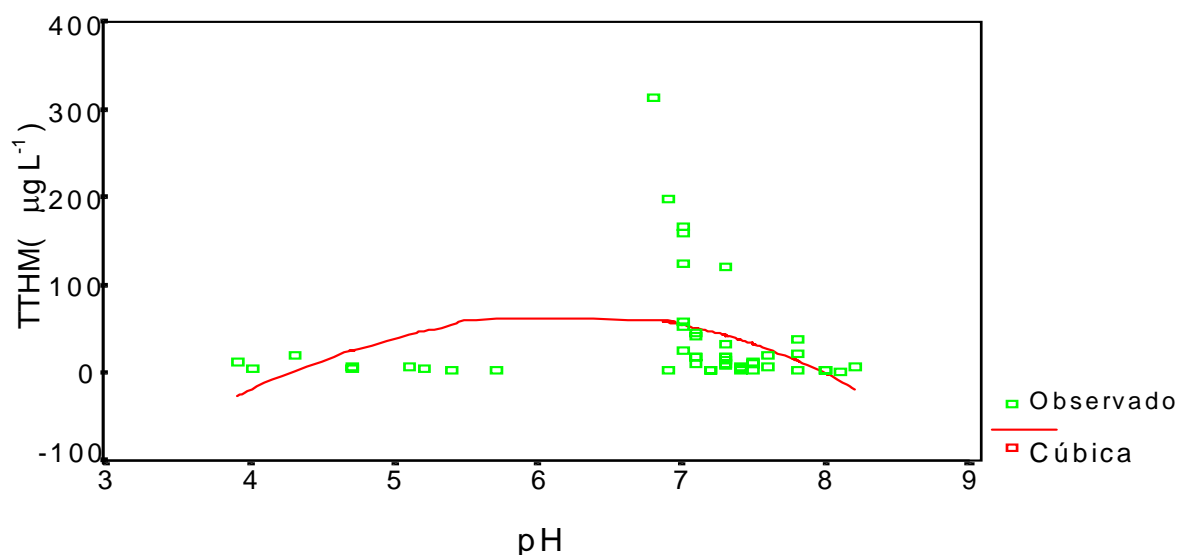


Figura 21: Modelo de curva de ajuste entre a concentração de THMs ($\mu\text{g L}^{-1}$) e as medidas de pH, nas dosagens de 6, 13 e 20 mg L^{-1} Cl_2 , nos tempos reacionais de 1h, 24h e 168h, em todos os efluentes, nas duas coletas realizadas.

4.3.8.2. Efeito do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Para a variável COD, as curvas ajustadas pelos métodos Composição, Crescimento, Exponencial e Logística foram as que tiveram maior significância e maior valor de R^2 . Os valores encontrados foram $P < 0,001$ para a significância e

0,273 para o R^2 , em todos os modelos de curva citados anteriormente, o que resultou na sobreposição das curvas, aparentando uma só curva, conforme visto na Figura 22. Já para a variável DQO a curva de maior significância foi obtida pelo método da potência, cujo valor de R^2 foi de 0,317 e o valor de significância de $P < 0,001$ (Figura 23).

Ambos parâmetros de COD e DQO obtiveram níveis de significância muito menores do que 0,05, demonstrando que estes parâmetros são altamente significativos, porém os coeficientes de determinação também se apresentaram extremamente baixos, indicando uma baixíssima correlação entre as variáveis para os modelos de curva estudados.

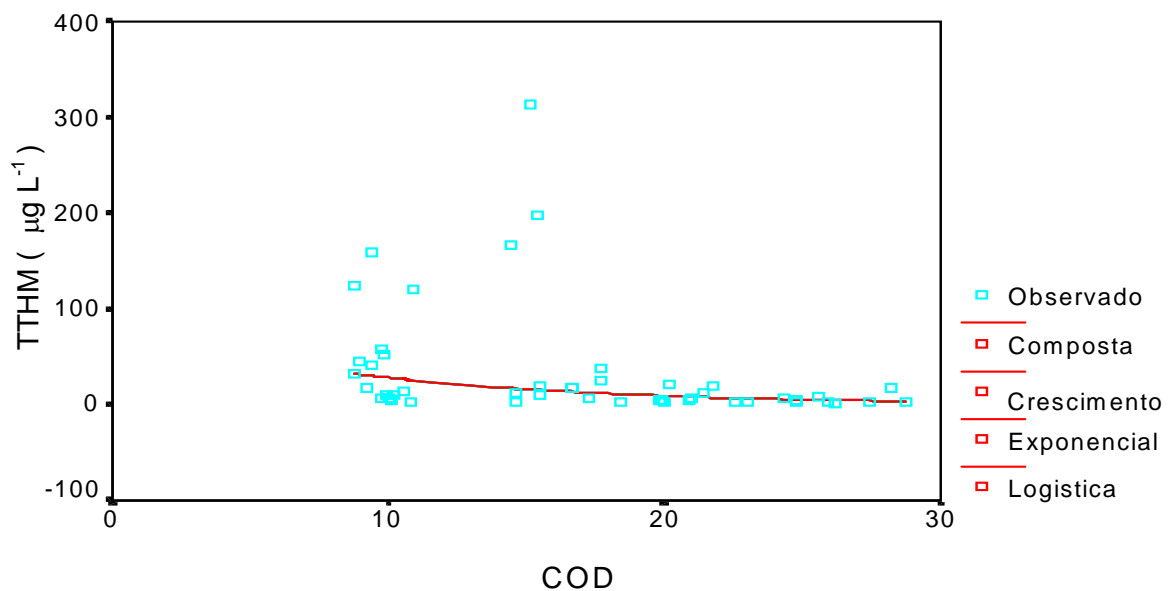


Figura 22: Modelos de curvas de ajuste entre a concentração de THMs ($\mu\text{g L}^{-1}$) e as concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD) nas dosagens de 6, 13 e 20 mg L^{-1} Cl_2 , nos tempos reacionais de 1h, 24h e 168h, em todos os efluentes, nas duas coletas realizadas.

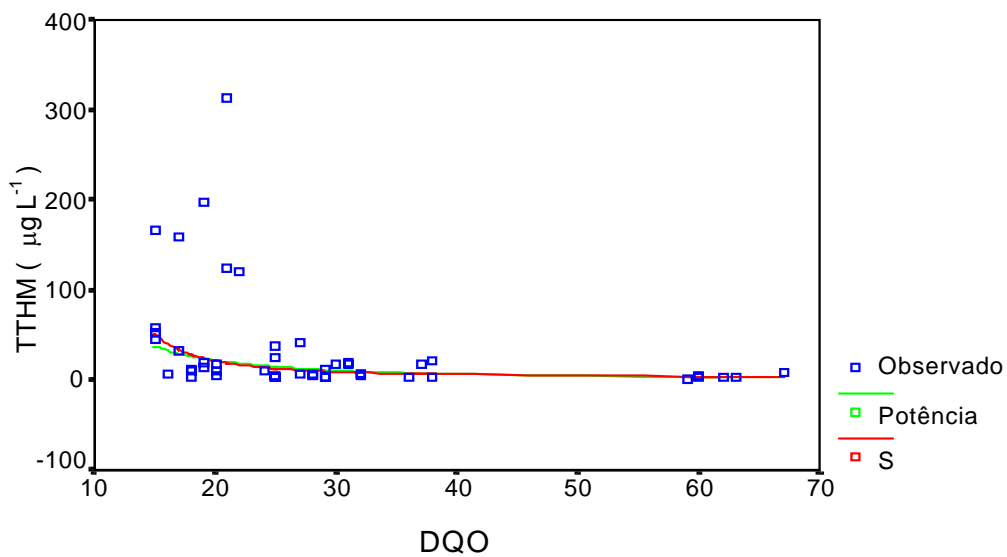


Figura 23: Modelos de curvas de ajuste entre a concentração de THMs ($\mu\text{g L}^{-1}$) e as concentrações de demanda química de oxigênio (DQO), nas dosagens de 6, 13 e 20 mg L^{-1} Cl_2 , nos tempos reacionais de 1h, 24h e 168h, em todos os efluentes, nas duas coletas realizadas.

4.3.8.3. Efeito do Nitrogênio Amoniacal (NA)

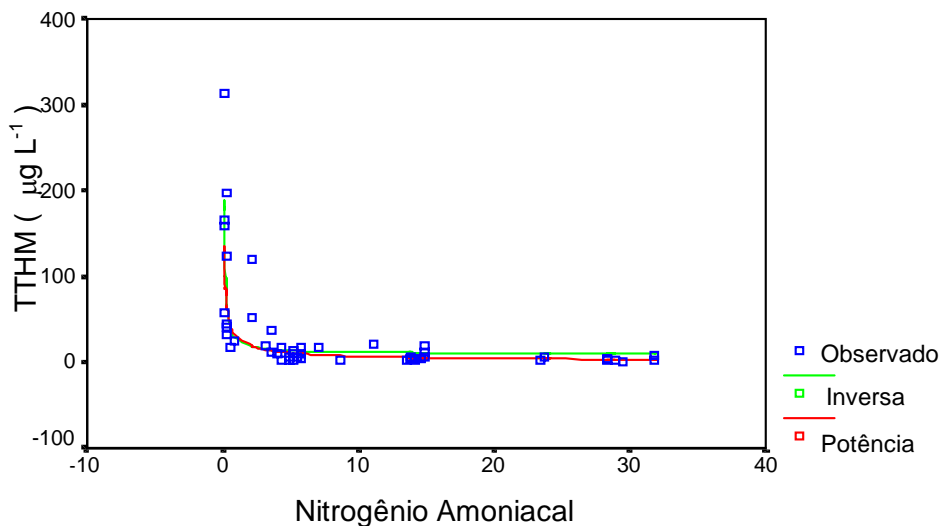


Figura 24: Modelos de curvas de ajuste entre a concentração de THMs ($\mu\text{g L}^{-1}$) e as concentrações nitrogênio amoniacal (mg L^{-1} N) nas dosagens de 6, 13 e 20 mg L^{-1} Cl_2 , nos tempos reacionais de 1h, 24h e 168h, em todos os efluentes, nas duas coletas realizadas.

As curvas ajustadas obtidas relacionando a concentração de THMs com a concentração de nitrogênio amoniacal, em todos os processos de tratamento, tempos reacionais e dosagens do desinfetante hipoclorito de sódio tiveram alta significância ($P < 0,001$). Porém, as duas curvas de melhor ajuste, de acordo com os valores de coeficiente de determinação, foram a Inversa e a Potência, cujos R^2 apresentaram valores de 0,646 e 0,707, respectivamente, conforme mostrado na Figura 24. Segundo esta figura, verifica-se que o nitrogênio amoniacal desfavorece a formação de THMs quando a concentração for superior $1 \text{ mg L}^{-1} \text{ N}$.

De todas as variáveis analisadas neste estudo, pode-se verificar que somente o nitrogênio amoniacal apresentou uma tendência razoável de correlação, isto é, aumento da concentração do NA, decréscimo dos THMs .

4.3.9. Aplicação do Tratamento Estatístico para os Ácidos Haloacéticos

4.3.9.1. Efeito do pH

O tratamento estatístico SPSS foi aplicado para a análise de HAAs com a variável pH, em todas as amostras, tempos reacionais e dosagens do desinfetante hipoclorito de sódio. Nenhum dos métodos de ajuste de curva teve significância menor que 0,05. Isto pode ser visualizado na Figura 25 que representa o gráfico das concentrações de HAAs ($\mu\text{g L}^{-1}$) e das medidas de pH nas dosagens de 6, 13 e 20 $\text{mg L}^{-1} \text{ Cl}_2$, nos tempos reacionais de 1h, 24h e 168h, em todas as ETES.

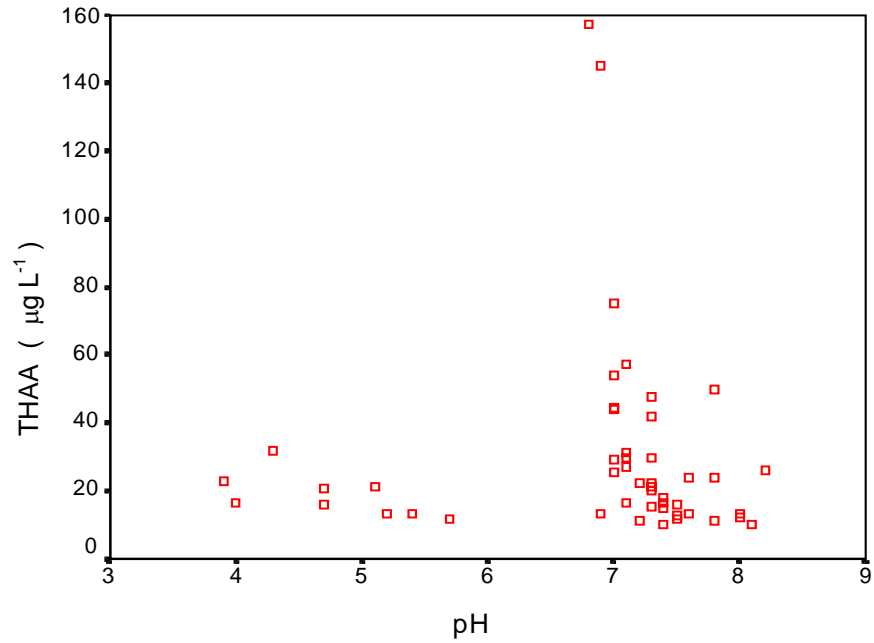


Figura 25: Gráfico obtido entre as concentrações de HAAs ($\mu\text{g L}^{-1}$) e as medidas de pH nas dosagens de 6, 13 e 20 mg L^{-1} Cl_2 , nos tempos reacionais de 1h, 24h e 168h, em todas as ETEs.

4.3.9.2. Efeito do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e Demanda Química de Oxigênio (DQO)

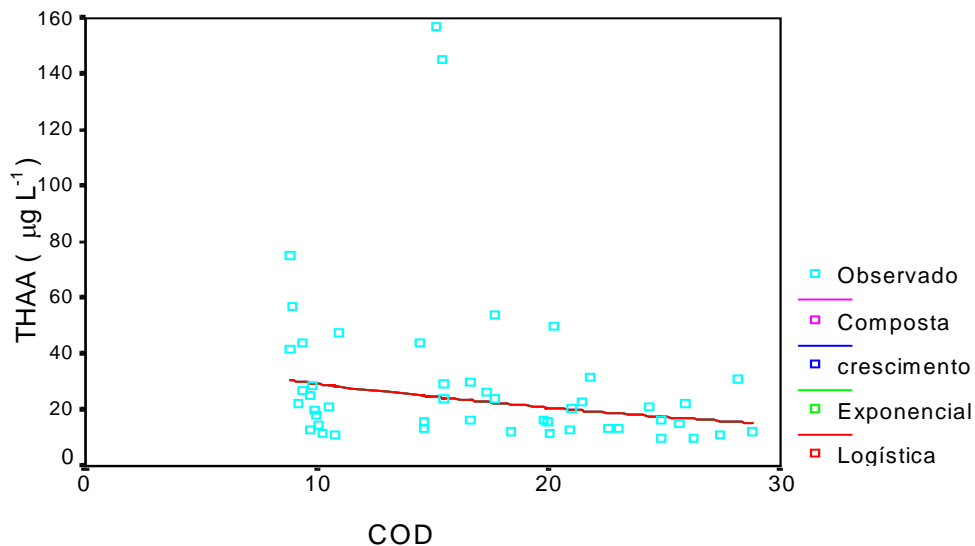


Figura 26: Modelos de curvas de ajuste entre a concentração de HAAs ($\mu\text{g L}^{-1}$) e as concentrações de carbono orgânico dissolvido nas dosagens de 6, 13 e 20 mg L^{-1} Cl_2 , nos tempos reacionais de 1h, 24h e 168h, em todos os efluentes, nas duas coletas realizadas.

Para a variável COD as curvas de maior significância e de maior R^2 foram Composta, Crescimento, Exponencial e Logística, ocorrendo sobreposição das curvas (Figura 26). Os valores encontrados foram de 0,020 para a significância e 0,112 para o R^2 , em todos os modelos de curva citados anteriormente. Já para a variável DQO, as curvas de maior significância foram as mesmas que para o COD, acrescentada da curva de potência (Figura 27). O valor de R^2 foi de 0,156 em todas as curvas e o valor de significância foi de 0,005, para a potência e 0,006 para as demais. Conforme verificado a correlação é muito baixa.

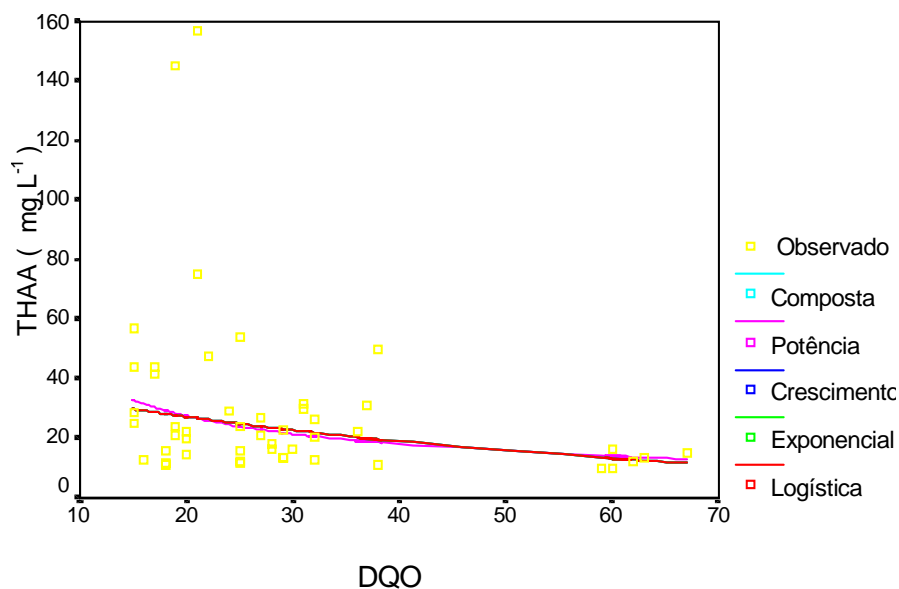


Figura 27: Modelos de curvas de ajuste entre a concentração de HAAs ($\mu\text{g L}^{-1}$) e as concentrações de DQO, nas dosagens de 6, 13 e 20 mg L^{-1} Cl_2 , nos tempos reacionais de 1h, 24h e 168h, em todos os efluentes, nas duas coletas realizadas.

4.3.9.3. Efeito do Nitrogênio Amoniacal (NA)

Todas as curvas ajustadas obtidas relacionando a concentração de HAAs com a concentração de nitrogênio amoniacal, em todos os processos de tratamento, tempos reacionais e dosagens do desinfetante hipoclorito de sódio tiveram alta significância ($P \leq 0,001$), mas as duas de melhor ajuste, de acordo com os valores de coeficiente de determinação, foram a Logarítmica e a Potência, cujos R^2 foram 0,397 e 0,508 respectivamente, conforme mostra a Figura 28.

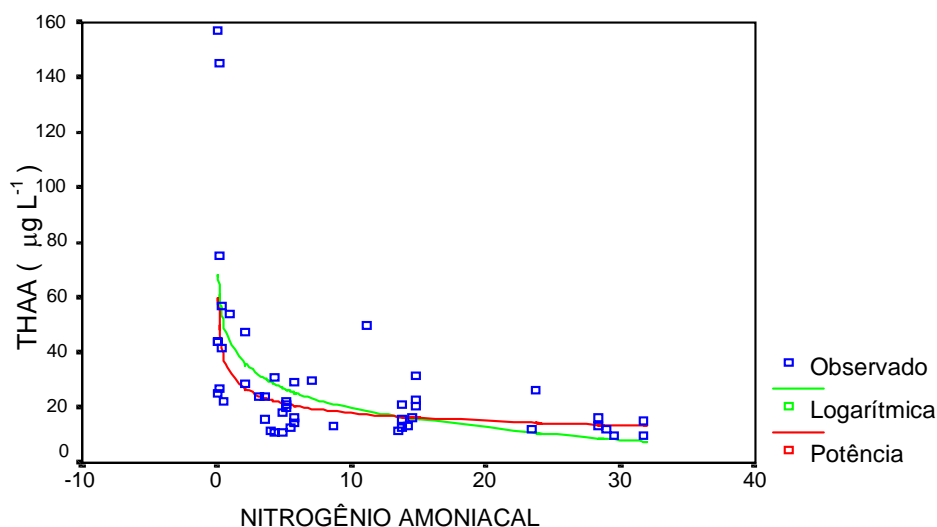


Figura 28: Modelos de curvas de ajuste entre a concentração de HAAs ($\mu\text{g L}^{-1}$) e as concentrações de nitrogênio amoniacoal, nas dosagens de 6, 13 e 20 mg L^{-1} Cl_2 , nos tempos reacionais de 1h, 24h e 168h, em todos os efluentes, nas duas coletas realizadas.

Analisando e comparando todos os dados estatisticamente obtidos, pode-se dizer que COD, DQO e NA apresentaram valores de significância inferiores a 0,05. Porém, somente a variável nitrogênio amoniacoal apresentou um coeficiente de determinação significativo (maior que 50%). Portanto, pode-se inferir que o nitrogênio amoniacoal e os HAAs estão correlacionados, isto é, aumento da concentração do NA, decréscimo dos HAAs, como é observado na Figura 28.

4.4. RESULTADOS OBTIDOS COM O DESINFETANTE FERRATO(VI)

As Tabelas 24, 25, 26 e 27 apresentam os dados obtidos para as análises de trihalometanos e ácidos haloacéticos realizadas antes (EBT) e após a adição de 8, 15 e 23 mg L^{-1} Na_2FeO_4 de desinfetante ferrato(VI) de sódio, nas amostras coletadas durante o mês de abril de 2003. As Tabelas supracitadas apresentam também os resultados dos demais parâmetros analisados na dosagem de 15 mg L^{-1} de Na_2FeO_4 e tempo reacional de 168 horas.

Tabela 24: Resultados das análises das amostras do efluente biologicamente tratado (EBT) e do efluente desinfetado com ferrato(VI) de sódio (Na_2FeO_4), nas dosagens de 8, 15 e 23 mg L^{-1} , no tempo reacional de 168 h, coletadas na ETE Sapucaia (Lodo Ativado).

ETE SAPUCAIA – LODO ATIVADO				
Parâmetros	EBT	8mg L⁻¹ Na₂FeO₄	15 mg L⁻¹ Na₂FeO₄	23 mg L⁻¹ Na₂FeO₄
Data: 22/04/2003	-	168h	168h	168h
Temperatura (°C)	24,6	-	20,0	-
pH	7,5	-	7 – 8*	-
COD (mg L^{-1})	10,1	-	15,8	-
DQO ($\text{mg L}^{-1} \text{O}_2$)	10	-	10	-
N Amoniacal ($\text{mg L}^{-1}\text{-N}$)	3,1	-	0,4	-
Cloreto ($\text{mg L}^{-1} \text{Cl}^-$)	60,27	-	70,66	-
Brometo ($\text{mg L}^{-1} \text{Br}^-$)	<0,01	-	<0,01	-
Coliformes Totais (NMP/100mL)	$4,2 \times 10^5$	-	$5,2 \times 10^1$	-
Coliformes Fecais (NMP/100mL)	$1,0 \times 10^5$	-	<1,0	-
Clorofórmio ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,27	0,30	0,17	0,13
BDCM ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
DBCM ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Bromofórmio ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
TTHM ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,32	0,35	0,22	0,18
MCAA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5
MBAA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
DCAA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5
TCAA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5
BCAA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
DBAA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5
BDCAA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
THAA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0

* pH ajustado

Tabela 25: Resultados das análises das amostras do efluente biologicamente tratado (EBT) e do efluente desinfetado com ferrato(VI) de sódio (Na_2FeO_4), nas dosagens de 8, 15 e 23 mg L^{-1} , no tempo reacional de 168 h, coletadas na ETE Ipanema (Lagoa Facultativa).

ETE IPANEMA – LAGOA FACULTATIVA				
Parâmetros	EBT	8mg L⁻¹ Na₂FeO₄	15 mg L⁻¹ Na₂FeO₄	23 mg L⁻¹ Na₂FeO₄
Data: 29/04/2003	-	168h	168h	168h
Temperatura (°C)	24,6	-	20,0	-
pH	7,5	-	7 – 8*	-
COD (mg L^{-1})	20,7	-	17,6	-
DQO ($\text{mg L}^{-1} \text{O}_2$)	29	-	22	-
N Amoniacal ($\text{mg L}^{-1}\text{-N}$)	1,2	-	0,3	-
Cloreto ($\text{mg L}^{-1} \text{Cl}^-$)	50,16	-	45,80	-
Brometo ($\text{mg L}^{-1} \text{Br}^-$)	<0,01	-	<0,01	-
Coliformes Totais (NMP/100mL)	$5,8 \times 10^5$	-	$8,3 \times 10^1$	-
Coliformes Fecais (NMP/100mL)	$2,0 \times 10^3$	-	<1,0	-
Clorofórmio ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,14	0,12	<0,05	0,09
BDCM ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
DBCM ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Bromofórmio ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
TTHM ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,19	0,17	<0,05	0,14
MCAA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5
MBAA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
DCAA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5
TCAA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5
BCAA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
DBAA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5
BDCAA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
THAA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0

* pH ajustado

Tabela 26: Resultados das análises das amostras do efluente biologicamente tratado (EBT) e do efluente desinfetado com ferrato(VI) de sódio (Na_2FeO_4), nas dosagens de 8, 15 e 23 mg L^{-1} , no tempo reacional de 168 h, coletadas na ETE Campus do Vale/UFRGS (RSB).

ETE CAMPUS DO VALE/UFRGS - RSB				
Parâmetros	EBT	8mg L ⁻¹ Na ₂ FeO ₄	15 mg L ⁻¹ Na ₂ FeO ₄	23 mg L ⁻¹ Na ₂ FeO ₄
Data: 29/04/2003	-	168h	168h	168h
Temperatura (°C)	24,8	-	20,0	-
pH	6,3	-	7 – 8*	-
COD (mg L ⁻¹)	19,0	-	15,8	-
DQO (mg L ⁻¹ O ₂)	43	-	30	-
N Amoniacal (mg L ⁻¹ -N)	6,8	-	0,3	-
Cloreto (mg L ⁻¹ Cl ⁻)	78,79	-	91,86	-
Brometo (mg L ⁻¹ Br ⁻)	<0,01	-	<0,01	-
Coliformes Totais (NMP/100mL)	2,0x10 ⁵	-	2,0x10 ²	-
Coliformes Fecais (NMP/100mL)	2,0x10 ⁵	-	<1,0	-
Clorofórmio (µg L ⁻¹)	2,78	0,89	0,13	0,48
BDCM (µg L ⁻¹)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
DBCM (µg L ⁻¹)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Bromofórmio (µg L ⁻¹)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
TTHM (µg L⁻¹)	2,83	0,94	0,18	0,53
MCAA (µg L ⁻¹)	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5
MBAA (µg L ⁻¹)	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
DCAA (µg L ⁻¹)	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5
TCAA (µg L ⁻¹)	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5
BCAA (µg L ⁻¹)	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
DBAA (µg L ⁻¹)	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5
BDCAA (µg L ⁻¹)	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
THAA (µg L⁻¹)	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0

* pH ajustado

Tabela 27: Resultados das análises das amostras do efluente biologicamente tratado (EBT) e do efluente desinfetado com ferrato(VI) de sódio (Na_2FeO_4), nas dosagens de 8, 15 e 23 mg L^{-1} , no tempo reacional de 168 h, coletadas na ETE Esmeralda (UASB).

ETE ESMERALDA - UASB				
Parâmetros	EBT	8mg L⁻¹ Na₂FeO₄	15 mg L⁻¹ Na₂FeO₄	24 mg L⁻¹ Na₂FeO₄
Data: 22/04/2003	-	168h	168h	168h
Temperatura (°C)	22,4	-	20,0	-
pH	7,1	-	7 – 8*	-
COD (mg L^{-1})	19,3	-	24,4	-
DQO ($\text{mg L}^{-1} \text{O}_2$)	27	-	21	-
N Amoniacal ($\text{mg L}^{-1}\text{-N}$)	23,8	-	0,8	-
Cloreto ($\text{mg L}^{-1} \text{Cl}^-$)	58,88	-	46,45	-
Brometo ($\text{mg L}^{-1} \text{Br}^-$)	<0,01	-	<0,01	-
Coliformes Totais (NMP/100mL)	$1,8 \times 10^6$	-	<1,0	-
Coliformes Fecais (NMP/100mL)	$1,0 \times 10^5$	-	<1,0	-
Clorofórmio ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,12	0,28	0,13	0,10
BDCM ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
DBCm ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Bromofórmio ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
TTHM ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,17	0,33	0,18	0,15
MCAA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5
MBAA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
DCAA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5
TCAA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5
BCAA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
DBAA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5
BDCAA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
THAA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0

* pH ajustado

Analisando as tabelas pode-se verificar que os dados de COD, DQO, nitrogênio amoniacal, cloretos, brometos, apresentaram valores semelhantes aos determinados nos efluentes coletados para os testes de desinfecção com o hipoclorito.

Comportamento divergente foi observado para os parâmetros de pH, coliformes totais e fecais, THMs e HAAs, os quais são discutidos a seguir:

4.4.1. pH

Após a adição do desinfetante ferrato(VI) de sódio, o pH das amostras variou de 13 (menor dosagem aplicada) a 14 (maior dosagem aplicada). Tal fato ocorreu devido ao ferrato(VI) de sódio ter sido produzido a partir de solução fortemente alcalina (NaOH 10 mol L⁻¹). Desta forma, após o término do tempo reacional de 168 horas, o pH foi ajustado para 7 a 8, com o objetivo de eliminar a toxicidade do ferrato(VI), uma vez que este efluente desinfetado deverá ser lançado diretamente em um corpo receptor, tal como um arroio ou rio, por exemplo.

4.4.2. Coliformes Totais e Fecais

Diferentemente do que ocorreu com o hipoclorito, não houve recrescimento do número de coliformes totais e fecais após o tempo reacional de 168 horas. Isto aconteceu, possivelmente, pelo fato do pH ser extremamente alcalino (13 a 14), condição drástica para a sobrevivência destas bactérias.

4.4.3. Dose, Tempo Reacional e Trihalometanos Totais (TTHM)

Observou-se que a adição de ferrato(VI) não gerou os THMs, devido aos valores obtidos não apresentarem variação considerável em relação ao EBT. As pequenas variações observadas nas diferentes dosagens podem estar relacionadas a uma variabilidade da amostra em questão, uma vez que foi verificado que, na divisão da amostra total, apesar de ter sido realizada uma prévia homogeneização, houve casos em que os sólidos em suspensão não foram igualmente divididos. Somado a este fator, estas pequenas diferenças também podem ser atribuídas à própria metodologia de análise, por se tratar de análise de traços com valores inferiores a 5 µg L⁻¹.

4.4.4. Dose, Tempo Reacional e Ácidos Haloacéticos Totais (THAA)

Para os ácidos haloacéticos, os resultados obtidos (Tabelas 24 a 27) foram inferiores aos limites de detecção do método, nos quatro efluentes analisados, para todos os tempos reacionais e dosagens de ferrato(IV) estudados.

Os dados gerados neste trabalho concordaram com os dados da literatura [24, 76]. Uma vez que este tipo de desinfetante não contribui com átomos de halogênios para a formação dos compostos halogenados estudados, a formação de tais compostos é de probabilidade muito baixa.

5. CONCLUSÕES

Do presente trabalho pode-se concluir que:

A metodologia de análise aplicada na determinação dos compostos THMs e HAAs foi eficiente, uma vez que permitiu a detecção em nível de traços. Os valores de limite de detecção encontrados para os trihalometanos foram mais baixos que os encontrados no método proposto pelo Standard Methods, onde se utiliza GC/ECD e Purge and Trap e estão muito abaixo do limite máximo permitido em água potável, segundo legislação brasileira ($100 \mu\text{g L}^{-1}$).

Os valores de limite de detecção encontrados para ácidos haloacéticos foram maiores que os obtidos no método proposto por Xie, que utilizou GC/MS com monitoramento seletivo de íons. Porém, este fato não invalidou o presente método para a análise de efluentes, uma vez que a concentração detectada foi suficiente para o estudo de efluentes. No caso de efluentes, estas concentrações são certamente maiores do que os limites máximos permitidos em água potável, que nos Estados Unidos é de $60 \mu\text{g L}^{-1}$.

As concentrações de THMs e HAAs foram diretamente proporcionais às dosagens do desinfetante hipoclorito e aos tempos reacionais. Portanto, a menor dosagem combinada com o menor tempo reacional, forneceram as condições de menor geração dos subprodutos.

A desinfecção de efluentes biologicamente tratados com o desinfetante hipoclorito produziu teores consideráveis de THMs e HAAs em relação ao EBT. Porém, este aumento foi pouco significativo em termos de risco à saúde humana, uma vez que o limite máximo nacional permissível, para lançamento de efluentes, é de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ para o clorofórmio e não há limite registrado de lançamento para os HAAs.

Os maiores valores de THMs e HAAs, foram obtidos para os efluentes provenientes de processo de tratamento de lodo ativado.

Para o desinfetante hipoclorito pode-se inferir que as concentrações geradas de subprodutos de desinfecção são baixas para os efluentes que contêm alto teor de nitrogênio amoniacal, podendo-se deduzir que as concentrações de THMs e HAAs são inversamente proporcionais à concentração de nitrogênio amoniacal.

O ferrato(VI) mostrou ser um eficiente desinfetante de esgoto doméstico, reduzindo em poucas horas um grande número de coliformes totais e fecais.

Não houve formação dos compostos dos grupos trihalometanos e ácidos haloacéticos, considerados potencialmente carcinogênicos, para os tratamentos utilizando o desinfetante ferrato(VI) nas dosagens empregadas.

A desinfecção com ferrato(VI) é uma alternativa frente à desinfecção com cloro e derivados, uma vez que as dosagens empregadas, além de não formarem subprodutos como os THMs e HAAs, mostraram ser eficientes para inativar bactérias do grupo coliformes, não sendo observado recrescimento de coliformes fecais sete dias após o tratamento, ao contrário do que ficou evidenciado na desinfecção com hipoclorito.

6. RECOMENDAÇÕES

Este trabalho não esgota as possibilidades de pesquisas posteriores com respeito à formação de subprodutos clorados na desinfecção de efluentes provenientes de tratamento biológico. Recomenda-se, então, avaliar o potencial de formação de trihalometanos e ácidos haloacéticos em efluentes onde a faixa de concentração de nitrogênio amoniacal é menor do que $5 \mu\text{g L}^{-1}$, e verificar quais parâmetros (demanda química de oxigênio, carbono orgânico total, pH) são mais significativos nesta faixa de concentração.

Outras recomendações seriam pesquisar a causa da ocorrência de recrescimento na contagem de coliformes totais e fecais apenas em determinadas estações de tratamento de esgotos domésticos; e utilizar dosagens maiores do desinfetante hipoclorito, a fim de evitar o recrescimento após 7 dias.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]- Richter, C.A.; Netto, J.M.A.; *Tratamento de Água – Tecnologia Atualizada*; Edgar Blücher Ltda: São Paulo, 1991.
- [2]- Bryant, E.A.; Fulton, G.P.; Budd, G.C.; *Desinfection Alternatives for Safe Drinking Water*; V.N.R.: Nova Iorque, 1992.
- [3]- Daniel, L.A. (coord.); *Processos de Desinfecção e Desinfetantes Alternativos na Produção de Água Potável*; Projeto PROSAB; ABES: Rio de Janeiro, 2001.
- [4]- Water quality and treatment: a handbook of community water supplies; American Water Works Association, 4ª Ed.; McGraw-Hill: Nova Iorque, 1990.
- [5]- Chang, C.Y.; Hsieh, Y.H.; Hsu, S.S.; Hu, P.Y.; Wang, K.H.; *J. of Hazardous Materials* **2000**, B79, 89.
- [6]- Liu, Y.; Mou, S.; *Chemosphere* **2004**, 55, 1253.
- [7]- Nissinen, T.K.; Miettinen, I.T.; Martikainen, P.J.; Vartiainen, T.; *Chemosphere* **2002**, 48, 9.
- [8]- Richardson, S.D.; *Trends in Anal. Chem.* **2003**, 22 (10), 666.
- [9]- Sharma, V.K.; *Advances in Environ. Res.* **2002**, 6, 143.
- [10]- Viessman, W.J.; Hammer, M.J.; *Water Supply and Pollution Control*. 6ª Ed., Addison Wesley Longman: Califórnia, 1998.
- [11]- White, C., *Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants*, 4ª Ed.; John Wiley & Sons: Nova Iorque, 1999.
- [12]- EPA Guidance Manual: *Alternatives Disinfectants and Oxidants*, Washington, DC, 1999.
- [13]- CONAMA, Portaria nº 020, Artigo 21, 18/06/1986.
- [14]- Metcalf & Eddy, Inc, *Wastewater Engineering – Treatment Disposal Reuse*; 3ª Ed., McGraw-Hill: Singapura, 1991.
- [15]- De Luca, S.J.; Santana, M.A.; *Hipoclorito gerado eletronicamente “in loco”: subprodutos e avaliação de sua capacidade desinfetante no tratamento de águas*. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE INGENIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL, 27., 2000, Porto Alegre. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 2000, p. 142.
- [16]- Duong, H.A.; Berg, M.; Hoang, M.H.; Pham, H.V.; Gallarg, H.; Giger, W.; Gunten, U.V.; *Water Res.* **2003**, 37, 3242.
- [17]- Helin, L.; Ling, B.; *Water Treat. Technol.* **1987**, 15(3), 174.

- [18]- Huang, J.; Wang, L.; Ren, F.M.; *Water Res.* **1997**, 31(3), 607.
- [19]- Adam, L.C.; Gorgan, G.; *Anal. Chem.* **1995**, 67, 535.
- [20]- Delaude, L.; Lazlo, P.; Lehance, P.; *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 8505.
- [21]- Cantelli, M.; Dissertação de Mestrado – *Síntese e aplicação do ferrato(VI) de potássio no tratamento de efluentes industriais* – PGIPH – UFRGS, 1989.
- [22]- De Luca, S.J.; Cantelli, M.; De Luca, M.A.; *Water Sci. Technol.* **1992**, 26, 2077.
- [23]- De Luca, S.J.; Chao, A.C.; Smallwood, C.; *J. Env. Eng. Div. ASCE* **1983**, 109(5), 1159.
- [24]- Jiang, J.Q.; Lloyd, B.; *Water Res.* **2002**, 36, 1397.
- [25]- De Luca, M. A.; De Luca S. J.; *Quím. Nova* **2003**, 26(3), 420.
- [26]- Schreyer, J.M.; Thompson, G.W.; Ockerman, L.T.; *Anal. Chem.* **1950**, 22, 691.
- [27]- Viorica, L.A.; Goor, T.; Gas, B.; Coufal, P.; *J. of Chromatogr. A* **2003**, 993, 143.
- [28]- Lee, S.C.; Guo, H.; Lam, S.M.J.; Lau, S.L.A.; *Environ. Res.* **2003**, 12, 02.
- [29]- Yang, C.Y.; Chiu, H.F.; Cheng, M.F.; Tsai, S.S.; *Environ. Res.* **1998**, 78, 01
- [30]- MINISTÉRIO DA SAÚDE, Portaria nº 518 de 25/03/2004.
- [31]- <http://www.epa.gov>
- [32]- Kurán, P.; Soják, L.; *J. of Chromatogr. A* **1996**, 733, 119.
- [33]- Golfinopoulos, S.K.; Themistokles, D.L.; Nikolaou, A.D.; *Chemosphere* **2001**, 45, 275.
- [34]- Gonzalez, L.; Lorenzo, M.; Valdes, L.; *Sci. of the Total Environ.* **1989**, 81/82, 257.
- [35]- Método 6200 B: Purge and Trap Capillary-Column Gas Chromatography/Mass Spectrometric Method. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20ª Ed.; American Public Health Association: Washington, 1998.
- [36]- Loos, R.; Barceló, D.; *J. of Chromatogr. A* **2001**, 938, 45.
- [37]- Berg, M.; Müller, S.R.; Mühlermann, J.; Wiedmer, A.; Schwarzenbach, R.P.; *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34, 2675.
- [38]- Scott, B.F.; Mactavish, D.; Spencer, C.; Strachan, W.M.J.; Muir, D.C.G.; *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34, 4266.
- [39]- Parnell, M.J.; Koller, L.D.; Exon, J.H.; Arnzen, J.M.; *Environ. Health Perspect.* **1986**, 69, 73.
- [40]- Richard, A.M.; Hunter, E.S.; *Teratology.* **1993**, 53, 352.
- [41]- USEPA Método 552: Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid extraction, derivatization with diazomethane and gas

chromatography with electron capture detection. *Environmental Monitoring and System Laboratory*, Cincinnati, OH, 1991.

- [42]- USEPA Método 552.1: Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by ion-exchange liquid-solid extraction and gas chromatography with electron capture detector. *Environmental Monitoring and System Laboratory*, Cincinnati, OH, 1992.
- [43]- USEPA Método 552.2: Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid extraction, derivatization and gas chromatography with electron capture detection. *Environmental Monitoring and System Laboratory*, Cincinnati, OH, 1995.
- [44]- Xie, Y.; *Water Res.* **2001**, 35(6), 1599.
- [45]- Galapate, R.P.; Agustiani, E.; Baes, A.U.; Ito, K.; Okada, M.; *Water Res.* **1999**, 33(1), 2555.
- [46]- Narkis, N.; *Water Sci. Technol.* **1995**, 31, 105.
- [47]- Adin, A.; Katzhendler, J.; Alkaaslassy, D.; *Water Res.* **1991**, 25(7), 797.
- [48]- Tumbas, I.I.; Dalmacija, B.; Tamas, Z.; Karlovic, E.; *Water Res.* **1999**, 33, 3715.
- [49]- Clark, R.M.; Lykins, B.W.; *J. Environ. Eng.* **1994**, 120, 759.
- [50]- Singer, P.C.; Obolensky A.; Greiner A.; *J. Am. Water Works Assoc.* **1995**, 878(10), 83.
- [51]- Kampioti, A.A.; Stephanou, E.G.; *Water Res.* **2002**, 36, 2596.
- [52]- Kim, J.; Chung, Y.; Shin, D.; Kim, M.; Lee, Y.; Lim, Y.; Lee, D.; *Desalination*, **2002**, 151, 1.
- [53]- Stevens, A.A.; Moore, L.A.; Miltner, R.J.; *J. Am. Water Works Assoc.* **1989**, 81(8), 54.
- [54]- Clark, R.M.; Thurnau, R.C.; Sivaganesan, M.; Ringhand, P.; *J. Environ. Eng.* **2001**, 127(6), 493.
- [55]- Amy, G.L.; Chadik, P.A.; Chowdhury, Z.K.; *J. Am. Water Works Assoc.* **1987**, 79(7), 89.
- [56]- Chen, W.J.; Weisel, C.P.; *J. Am. Water Works Assoc.* **1998**, 90(4), 151.
- [57]- Rodriguez, M.J.; Sérodes, J.B.; *Water Res.* **2001**, 35 (6), 1572.
- [58]- Serodes, J.B.; Rodriguez, M.J.; Li, H.; Bouchard, C.; *Chemosphere* **2003**, 51, 253.
- [59]- Pourmoghaddas, H.; Stevens, A.A.; Kinmen, R.N.; Dressman, R.C.; Moore, L.A.; Ireland, J.C.; *J. Am. Water Works Assoc.* **1993**, 85(1), 82.
- [60]- Rebhun, M.; Grossman, L.H.; Manka, J.; *Water Environ. Res.* **1997**, 69(6), 1154.

- [61]- Chernicharo, C. A. L.; *Princípio do Tratamento Biológico de Águas Residuárias*; Vol. 5; SEGRAC: Belo Horizonte, 1997.
- [62]- Pavselj, N.; Hvala, N.; *ISA Translations* **2001**, 40, 41.
- [63]- Longaray, S.; Staruck, J.; Lima, J.M.C.; *Revista ECOS* **1999**, 14,28.
- [64]- APHA – AWWA – WPCF; *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20ª Ed.; American Public Health Association: Washington, 1998.
- [65]- De Luca, S.J.; Prosab III, tema II., Relatório final de pesquisa – MCT/FINEP/CNPq/CEF; Rio de Janeiro, 2003.
- [66]- De Luca, S.J.; Prosab II, tema I., Relatório final de pesquisa – MCT/FINEP/CNPq/CEF; Rio de Janeiro, 2000.
- [67]- Leite, F.; *Validação em Análise Química*; Ed. Átomo: Campinas, 1998.
- [68]- Tsai, C.T.; Kuo, C.T.; Lin, S.T.; *Water Res.* **1999**, 33(3), 778.
- [69]- Sadiq, R.; Rodriguez, M.J.; *Sci. of the Total Environ.* **2004**, 321, 21.
- [70]- Carlson, M.; Hardy, D.; *J. Am. Water Works Assoc.* **1998**, 90(2), 95.
- [71]- Diehl, A.C.; Speitel, J.G.E.; Symons J.M., Krasner, S.W.; Hwang, C.J.; Barret, S.E.; *J. Am. Water Works Assoc.* **2000**, 92(6), 76.
- [72]- Abdullah, M.P.; Yew, C.H.; Ramli, M.S., *Water Res.* **2003**, 37, 4637.
- [73]- Megan, G.R.; Singer, P.C.; Obolensky, A.; Symons; *J. Am. Water Works Assoc.* **2002**, 94(1), 103.
- [74]- Chang, C.Y.; Hsieh, Y.H.; Lin, Y.M.; Hu, P.Y.; Liu, C.C.; Wang, K.H.; *Chemosphere*, **2001**, 44, 1153.
- [75]- De Luca, S.J.; Regio, E.R.; *Efluentes desinfetados com hipoclorito de sódio: eficiência e subprodutos*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 22., 2003, Joinville. **Anais...**Rio de Janeiro; ABES, 2003, p 82.
- [76]- De Luca, S. J.; *Engenharia Sanitária e Ambiental*, ABES, **2002**, 7(3), 103.