EFEITO DA PRÉ-OXIDAÇÃO, COAGULAÇÃO, FILTRAÇÃO E PÓS-CLORAÇÃO NA FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS ORGÂNICOS HALOGENADOS EM ÁGUAS CONTENDO SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

Cristina Filomêna Pereira Rosa Paschoalato

Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de doutor em Engenharia Civil área de concentração em Hidráulica e Saneamento.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Luiz Di Bernardo

São Carlos

2005

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Engenheira **CRISTINA FILOMENA PEREIRA ROSA PASCHOALATO**

Tese defendida e julgada em 29-04-2005 perante a Comissão Julgadora:

Prof. Titular **LUIZ DI BERNARDO (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP) APROVADA

Profª. Associada **ENY MARIA VIEIRA**
(Instituto de Química de São Carlos/USP) APROVADA

Prof. Dr. **MAURÍCIO LUIZ SENS**
(Universidade Federal de Santa Catarina/UFSC) APROVADA

Prof. Dr. **SIDNEY SECKLER FERREIRA FILHO**
(Escola Politécnica/USP) Aprovada

Prof. Dr. **EDSON RODRIGUES FILHO**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar) APROVADA

Profª. Titular **MARIA DO CARMO CALIJURI**
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia (Hidráulica e Saneamento) e
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

“Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo, qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim.”

Chico Xavier

DEDICATÓRIA

A Deus por mais esta oportunidade em minha vida, ao meu marido e companheiro Celso e aos meus filhos Luma e Alexandre pelo amor e compreensão durante esses anos de dedicação aos estudos. Aos meus Pais Arnaldo e Terezinha (*in memoriam*) pelo exemplo de vida. Ao Prof. Dr. Carlos Eduardo

Blundi (*in memorian*) pelo apoio e incentivo. A eles eu dedico este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Luiz Di Bernardo pela brilhante orientação e amabilidade.

A amiga Giovana Katie Wiechetch pela preciosa colaboração sempre com muita amizade.

Ao Prof. Rodrigo Latanze da UNAERP pela dedicação aos ensinamentos de cromatografia.

Aos meus alunos de iniciação científica: Mauricio, Marcio, Patrícia, André e Aline e Taciana pelo carinho e dedicação ao trabalho.

Ao Prof. Jacob Fernando Ferreira da UNAERP pela contribuição especial.

A amiga Ângela Di Bernardo pelo apoio e auxílio imprescindível.

Aos amigos Paulo e Júlio do Laboratório de Saneamento pela ajuda indispensável.

A Prof. Vera Lúcia Soares pelo incentivo permanente.

Ao Prof. Sidinei Marques Roberto pela colaboração.

Ao Prof. Reinaldo Pisani Jr. pelo incentivo e colaboração.

Aos colegas professores do curso de Engenharia química da UNAERP pelo incentivo.

A UNAERP pelo apoio financeiro e utilização dos laboratórios.

A FAPESP pelo apoio financeiro.

*“Ninguém é tão grande que não possa aprender,
nem tão pequeno que não possa ensinar”.*

(Autor desconhecido)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	xii
LISTA DE TABELAS.....	xvii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xx
LISTA DE SIMBOLOS.....	xxii
RESUMO.....	xxiii
ABSTRACT.....	xxiv
 1 INTRODUÇÃO.....	 1
 2 OBJETIVOS.....	 4
 3 REVISÃO DA LITERATURA.....	 5
3.1 Aspectos toxicológicos.....	11
3.2 Formação de subprodutos.....	17
3.2.1 Fatores de influência na formação de subprodutos.....	17
3.2.1.1 Tempo de contato.....	17
3.2.1.2 Temperatura.....	17
3.2.1.3 pH do meio.....	18
3.2.1.4 Característica dos precursores.....	19
3.2.1.5 Dosagem de cloro.....	20
3.3 Precursores de formação de trialometanos.....	20
3.4 Controle da formação de trialometanos.....	23
3.5 Características dos pré-oxidantes alternativos.....	24
3.5.1 Dióxido de cloro.....	25
3.5.2 Permanganato de potássio.....	29

3.5.3 Ozônio.....	31
3.5.4 Peróxido de hidrogênio.....	33
3.5.5 Peroxônio.....	34
3.6 Considerações finais sobre a literatura.....	36
 4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	 38
4.1 Extração de substâncias húmicas.....	42
4.1.1 Caracterização do extrato de substâncias húmicas.....	43
4.2 Caracterização da água de estudo.....	44
4.3 Extrações e análises por cromatografia em fase gasosa.....	46
4.3.1 Extração líquido-líquido.....	46
4.3.2 Análises cromatográficas.....	47
4.3.2.1 Determinação de trihalometanos, cloro hidrato, cloropicrinas, haloacetonitrilas e haloacetonas.....	47
4.3.3 Extração com derivatização.....	51
4.3.3.1 Determinação de ácidos haloacéticos.....	51
4.4 Ensaios para definição de cor, temperatura e dosagem de cloro para determinação do potencial de formação de subprodutos.....	53
4.5 Demanda de pré-oxidantes.....	54
4.5.1 Ensaios de demanda da pré-oxidação com cloro.....	56
4.5.2 Ensaios de demanda da pré-oxidação com dióxido de cloro.....	56
4.5.3 Ensaios de demanda da pré-oxidação com permanganato de potássio.....	58
4.5.4 Ensaios de demanda da pré-oxidação com peróxido de hidrogênio.....	60
4.5.5 Ensaios de demanda da pré-oxidação com ozônio.....	60
4.5.5.1 Determinação da produção de ozônio.....	61
4.5.5.2 Ensaios de demanda com ozônio.....	64
4.5.6 Ensaios de demanda da pré-oxidação com peroxônio.....	65
4.6 Ensaios para determinação da dosagem de coagulante.....	66
4.7 Pós-cloração.....	67

4.8 Potencial de formação de subprodutos orgânicos halogenados	68
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
5.1 Resultados de calibração para análises cromatográficas	72
5.1.1 Resultado de calibração da curva EPA 551	72
5.1.2 Resultado de calibração da curva EPA 552	74
5.2 Características do extrato de substâncias húmicas	75
5.2.1 Análises de Infravermelho	75
5.2.2 Análises de Ultravioleta Visível	76
5.2.3 Análises de metais no extrato de substâncias húmicas	77
5.3 Resultados dos ensaios para definição da cor aparente da água de estudo	78
5.4 Caracterização da água de estudo	79
5.5 Resultados de ensaio para definição de temperatura	80
5.6 Resultados dos ensaios para definição da dosagem de cloro no potencial de formação de subprodutos em 7 dias	82
5.7 Resultados de ensaios de demanda de pré-oxidantes	83
5.7.1 Ensaios de demanda com cloro	83
5.7.2 Ensaios de demanda com dióxido de cloro	84
5.7.3 Ensaios de demanda com permanganato de potássio	85
5.7.4 Ensaios de demanda com peróxido de hidrogênio	87
5.7.5 Ensaios de demanda com ozônio	87
5.7.6 Ensaios de demanda com peróxido de hidrogênio e ozônio (peroxônio)	90
5.8 Resultados de ensaios de jarteste para determinação da dosagem de coagulante	91
5.8.1 Cloro	92
5.8.2 Dióxido de cloro	93
5.8.3 Permanganato de potássio	94
5.8.4 Peróxido de hidrogênio	95
5.8.5 Ozônio	96
5.8.6 Peroxônio	99

5.9 Potencial de formação de subprodutos orgânicos halogenados	100
5.10 Potencial de formação de subprodutos orgânicos halogenados em 24 horas.....	105
5.10.1 Subprodutos da pré-oxidação com cloro.....	106
5.10.1.1 Subprodutos da pré-oxidação cloro, filtração e pós-cloração.....	106
5.10.1.2 Subprodutos da pré-oxidação com cloro, seguido de coagulação, filtração e pós-cloração.....	108
5.10.2 Subprodutos da pré-oxidação com permanganato de potássio....	112
5.10.2.1 Subprodutos da pré-oxidação com permanganato de potássio, filtração e pós-cloração.....	112
5.10.2.1 Subprodutos da pré-oxidação com permanganato de potássio, seguido de coagulação, filtração e pós-cloração.....	115
5.10.3 Subprodutos da pré-oxidação com dióxido de cloro.....	117
5.10.3.1 Subprodutos da pré-oxidação com dióxido de cloro, filtração e pós-cloração.....	118
5.10.3.2 Subprodutos da pré-oxidação com dióxido de cloro, seguido de coagulação, filtração e pós-cloração.....	120
5.10.4 Subprodutos da pré-oxidação com peróxido de hidrogênio.....	122
5.10.4.1 Subprodutos da pré-oxidação com peróxido de hidrogênio, filtração e pós-cloração.....	123
5.10.4.2 Subprodutos da pré-oxidação com peróxido de hidrogênio, seguido de coagulação, filtração e pós-cloração.....	125
5.10.5 Subprodutos da pré-oxidação com ozônio.....	127
5.10.5.1 Subprodutos da pré-oxidação com ozônio, filtração e pós-cloração.....	128
5.10.5.2 Subprodutos da pré-oxidação com ozônio, seguido de coagulação, filtração e pós-cloração.....	130
5.10.6 Subprodutos da pré-oxidação com peroxônio.....	133
5.10.6.1 Subprodutos da pré-oxidação com peroxônio, filtração e pós-cloração.....	133
5.10.6.2 Subprodutos da pré-oxidação com peroxônio, seguido de coagulação, filtração e pós-cloração.....	136

5.11 Avaliação dos subprodutos formados em função do pré-oxidante.....	139
5.11.1 Trialometanos.....	139
5.11.2 Cloro hidratado.....	140
5.11.3 Haloacetonitrilas.....	141
5.11.4 Halocetonas.....	142
5.11.5 Ácidos haloacéticos.....	143
5.11.6 Cloropicrinas.....	144
 6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	 145
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	148

APÊNDICE A

- A – 01 Resumo da curva de calibração EPA 551 (551)
- A – 02 Cromatograma ponto 1
- A – 03 Cromatograma ponto 2
- A – 04 Cromatograma ponto 3
- A – 05 Cromatograma ponto 4
- A – 06 Cromatograma ponto 5
- A – 07 Cromatograma ponto 6
- A – 08 Cromatograma de verificação – ponto 2

APÊNDICE B

- B - 01 Resumo da curva de calibração EPA 552 (HAAO3)
- B - 02 Cromatograma branco calibração
- B - 03 Cromatograma ponto 1
- B - 04 Cromatograma ponto 2
- B - 05 Cromatograma ponto 3
- B - 06 Cromatograma ponto 4
- B - 07 Cromatograma ponto 6
- B – 08 Cromatograma ponto 7
- B – 09 Cromatograma de verificação – ponto 2

APÊNDICE C

C – 01 Cromatograma PF 7 dias branco 30min 551

C – 02 Cromatograma PF 7 dias branco 168h 551

C – 03 Cromatograma PF 7 dias 30 min 551

C –04 Cromatograma PF 7 dias 168h 551

C – 05 Cromatograma PF 7 dias Branco 30 min 552

C – 06 Cromatograma PF 7 dias branco 168h 552

C – 07 Cromatograma PF 7 dias 30 min 552

C – 08 Cromatograma PF 7 dias 168h 552

APÊNDICE D

D – 01 Cromatograma do ensaio com pré-oxidação com cloro, filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C com tempo de contato de 24h –551.

D – 02 Cromatograma do ensaio com pré-oxidação com cloro, filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C com tempo de contato de 24h –552.

D – 03 Cromatograma do ensaio com pré-oxidação com cloro, coagulação filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C com tempo de contato de 24h - 551.

D – 04 Cromatograma do ensaio com pré-oxidação com cloro, coagulação filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C com tempo de contato de 24h –552.

APÊNDICE E

E-01 - Cromatograma do ensaio com pré-oxidação com permanganato de potássio, filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C com tempo de contato de 24h –551.

E-02 - Cromatograma do ensaio com pré-oxidação com permanganato de potássio, filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C com tempo de contato de 24h –552.

E-03 - Cromatograma do ensaio com pré-oxidação com permanganato de potássio, coagulação filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C com tempo de contato de 24h - 551.

E-04- Cromatograma do ensaio com pré-oxidação com permanganato de potássio, coagulação filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C com tempo de contato de 24h –552.

APÊNDICE F

F-01 Cromatograma do ensaio da pré-oxidação com dióxido de cloro, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25°C com tempo de contato de 12h, método 551.

F-02 Cromatograma do ensaio da pré-oxidação com dióxido de cloro, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25°C com tempo de contato de 12h, método 552.

F-03 Cromatograma do ensaio da pré-oxidação com dióxido de cloro, coagulação, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25°C com tempo de contato de 12h, método 551

F-04 Cromatograma do ensaio da pré-oxidação com dióxido de cloro, coagulação, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25°C com tempo de contato de 12h, método 552.

APÊNDICE G

G-01 - Cromatograma do ensaio com pré-oxidação com peróxido de hidrogênio, filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C com tempo de contato de 24h –551.

G-02 - Cromatograma do ensaio com pré-oxidação com peróxido de hidrogênio, filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C com tempo de contato de 24h –552.

G-03 - Cromatograma do ensaio com pré-oxidação com peróxido de hidrogênio, coagulação filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C com tempo de contato de 24h - 551.

G-04- Cromatograma do ensaio com pré-oxidação com peróxido de hidrogênio, coagulação filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C com tempo de contato de 24h –552.

APÊNDICE H

H-01 - Cromatograma do ensaio com pré-oxidação com ozônio, filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C com tempo de contato de 24h –551.

H-02 - Cromatograma do ensaio com pré-oxidação com ozônio, filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C com tempo de contato de 24h –552.

H-03 - Cromatograma do ensaio com pré-oxidação com ozônio, coagulação filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C com tempo de contato de 24h - 551.

H-04- Cromatograma do ensaio com pré-oxidação com ozônio, coagulação filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C com tempo de contato de 24h –552.

APÊNDICE I

I-01 - Cromatograma do ensaio com pré-oxidação com peroxônio, filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C com tempo de contato de 24h – 551.

I-02 - Cromatograma do ensaio com pré-oxidação com peroxônio, filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C com tempo de contato de 24h – 552.

I-03 - Cromatograma do ensaio com pré-oxidação com peroxônio, coagulação filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C com tempo de contato de 24h - 551.

I-04- Cromatograma do ensaio com pré-oxidação com peroxônio, coagulação filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C com tempo de contato de 24h –552.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1- Influência da temperatura e do tempo de contato na formação de clorofórmio.	18
Figura 3.2- Influência do pH na reação halofórmica.	18
Figura 3.3- Efeito da concentração molar de ácido húmico na produção de TAMs em pH 6,7, a 25°C e dosagem de 10mg/L Cl ₂ .	19
Figura 3.4 - Efeito da dosagem de cloro na formação de trialometanos totais. Fonte: TRUSSEL & UMPHERES (1978).	20
Figura 3.5 - Modelo simplificado da estrutura molecular das substâncias húmicas. Fonte: TRUSSEL & UMPHERES (1978).	21
Figura 3.6 - Mecanismo de reação halofórmica. Fonte: TRUSSEL & UMPHERES (1978).	22
Figura 4.1 – Fluxograma da preparação da água de estudo com extrato de substâncias húmicas e caracterizações.	39
Figura 4.2 – Fluxograma do desenvolvimento de duas metodologias analíticas por cromatografia em fase gasosa (CG-DCE).	39
Figura 4.3 – Fluxograma de ensaios com variação de cor, temperatura e dosagem de cloro.	39
Figura 4.4- Fluxograma dos ensaios de demanda com os pré-oxidantes alternativos para determinação de dosagem e tempo de contato a serem aplicados na etapa de pré-oxidação.	40
Figura 4.5- Fluxograma dos ensaios de jarteste para determinação da dosagem de coagulante estabelecendo condições de pH, tempo de contato, gradiente de velocidade na mistura rápida e filtração em papel para obtenção de cor remanescente <5 uH.	40
Figura 4.6- Fluxograma dos ensaios para avaliação do potencial de formação de subprodutos em 7 dias e taxas de formação	41
Figura 4.7- Fluxograma dos ensaios de pré-oxidação, coagulação, filtração, pós-cloração, incubação e análises CG-DCE.	42
Figura 4.8 - Cromatógrafo a gás com detetor de captura de elétrons, Varian, instalado na UNAERP.	48
Figura 4.9 - Fluxograma de sistema piloto para geração de ozônio.	55
Figura 4.10 - Sistema de geração de dióxido de cloro.	57
Figura 4.11 - Curva de calibração para determinação de residual de permanganato de potássio com absorbância em função da concentração, equação da reta e coeficiente de correlação obtido por regressão linear.	59

Figura 4.12- Cilindro de oxigênio e aparelho utilizado para geração de ozônio.	61
Figura 4.13 - Fluxograma dos ensaios experimentais da segunda etapa.	71
Figura 5.1- Cromatograma de calibração do ponto 3 da curva EPA 551.	73
Figura 5.2 - Cromatograma de calibração do ponto 2 da curva EPA 552.	74
Figura 5.3 - Espectro da região do infravermelho das substâncias húmicas.	76
Figura 5.4 - Espectro de Visível na região de 465 a 665 nm para a amostra de substâncias húmicas.	77
Figura 5.5 - Valores de trialometanos em função do tempo de contato em diferentes temperaturas.	81
Figura 5.6 - Taxa ou velocidade de formação em função do tempo de contato para diferentes temperaturas.	81
Figura 5.7 - Demanda de cloro em função da dosagem aplicada para diferentes tempos de contato, a 25°C.	84
Figura 5.8 - Demanda de dióxido de cloro em função da dosagem aplicada para diferentes tempos de contato a 25°C.	85
Figura 5.9 - Demanda de permanganato de potássio em função da dosagem aplicada para diferentes tempos de contato a 25°C.	86
Figura 5.10 - Dosagens obtidas de ozônio em mg/L em função do tempo de contato.	88
Figura 5.11- Produção de ozônio em função do tempo de contato.	88
Figura 5.12- Ilustração da remoção de cor aparente antes e após 30min de ozonização	90
Figura 5.13- Valores de demanda de ozônio em função do tempo de contato.	90
Figura 5.14 - Dosagem de sulfato de alumínio em função da cor remanescente utilizando-se cloro como pré-oxidante.	92
Figura 5.15 - Dosagem de sulfato de alumínio em função da cor aparente remanescente e pH de coagulação utilizando-se dióxido de cloro na pré-oxidação.	93
Figura 5.16- Dosagem de sulfato de alumínio em função da cor aparente remanescente e pH de coagulação utilizando-se KMnO_4 como pré-oxidante.	94
Figura 5.17- Dosagem de sulfato de alumínio em função da cor aparente remanescente e pH de coagulação utilizando-se H_2O_2 como pré-oxidante.	95
Figura 5.18 - Valores de cor remanescente em função da dosagem de sulfato de alumínio para diversos tempos de contato, utilizando-se ozônio como pré-oxidante.	97
Figura 5.19 - Valores de cor remanescente em função da dosagem de sulfato de alumínio, utilizando-se ozônio como pré-oxidante no tempo de contato de 30 minutos.	98
Figura 5.20 - Valores de cor remanescente em função da dosagem de sulfato de alumínio para diferentes proporções de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$.	99

Figura 5.21- Valores de concentração de subprodutos agrupados por famílias em função do tempo de contato.	104
Figura 5.22 - Valores de potencial de formação em 7 dias com cloro expressos em concentração ($\mu\text{g/L}$) e porcentagem (%), com dosagem excessiva de cloro (15mg/L Cl_2).	104
Figura 5.23 - Concentração de subprodutos ($\mu\text{g/L}$), da pré-oxidação com cloro, filtração e pós-cloração em função do tempo de contato a 25°C .	106
Figura 5.24 - Resultados expressos em porcentagem e concentração dos subprodutos da pré-oxidação com cloro, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25°C .	108
Figura 5.25- Resultados de subprodutos com cloro na pré-oxidação, coagulação, filtração em papel, pós-cloração e incubação por 24h a 25°C .	110
Figura 5.26 - Resultados de potencial de formação de 24h dos subprodutos da pré-oxidação com cloro, coagulação, filtração em papel, pós-cloração e incubação por 24h a 25°C expressos em $\mu\text{g/L}$ e percentual.	111
Figura 5.27 - Comparação dos valores de potencial de formação de 7 dias com PF 24h sem coagulação e com coagulação, filtração e pós-cloração.	111
Figura 5.28 - Valores de concentração de subprodutos da pré-oxidação com permanganato de potássio, filtração e pós-cloração em função do tempo de contato a 25°C .	114
Figura 5.29 - Resultados de potencial de formação de 24h dos subprodutos da pré-oxidação com permanganato de potássio, filtração em papel, pós-cloração e incubação por 24h a 25°C expressos em $\mu\text{g/L}$ e percentual.	114
Figura 5.30 - Concentração de subprodutos em função do tempo de contato com o uso da pré-oxidação com permanganato de potássio, coagulação, filtração, pós-cloração e incubação a 25°C em função do tempo de contato.	116
Figura 5.31 - Resultados de potencial de formação de 24h dos subprodutos da pré-oxidação com permanganato de potássio, coagulação, filtração em papel, pós-cloração e incubação por 24h a 25°C expressos em $\mu\text{g/L}$ e percentual.	117
Figura 5.32 - Resultados comparativos de potencial de formação de 7 dias com cloro e permanganato de potássio com presença e ausência de coagulação, filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C .	117
Figura 5.33 - Valores de concentração de subprodutos formados com uso de dióxido de cloro filtração, pós-cloração e incubação a 25°C em função do tempo de contato.	119
Figura 5.34 - Resultados de potencial de formação de 24h dos subprodutos da pré-oxidação com dióxido de cloro, filtração em papel, pós-cloração e incubação por 24h a 25°C expressos em $\mu\text{g/L}$ e percentual.	119

Figura 5.35 - Valores de concentração de subprodutos formados com uso de dióxido de cloro, coagulação, filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C em função do tempo de contato.	121
Figura 5.36 - Valores de potencial de formação após 24h de tempo de contato para pré-oxidação com dióxido de cloro, coagulação, filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C, expressos em percentual e concentração.	122
Figura 5.37- Resultados de PF de 7 dias e 24h com coagulação e 24h sem coagulação, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25°C, expressos em concentração.	122
Figura 5.38- Valores de concentração de subprodutos formados com uso de peróxido de hidrogênio, filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C em função do tempo de contato.	124
Figura 5.39 - Valores de potencial de formação após 24h de tempo de contato para pré-oxidação com peróxido de hidrogênio, filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C, expressos em percentual e concentração.	124
Figura 5.40 - Valores de concentração de subprodutos formados com peróxido de hidrogênio, com coagulação, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25°C em função do tempo de contato.	126
Figura 5.41- Valores de potencial de formação após 24h de tempo de contato para pré-oxidação com peróxido de hidrogênio, coagulação, filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C, expressos em percentual e concentração.	127
Figura 5.42 - Resultados de PF expressos em concentração de 7 dias, 24h com coagulação e 24h sem coagulação, filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C.	127
Figura 5.43 - Valores de concentração de subprodutos formados na pré-oxidação com ozônio, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25°C em função do tempo de contato.	128
Figura 5.44 - Valores de potencial de formação após 24h de tempo de contato para pré-oxidação com ozônio, filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C, expressos em percentual e concentração.	130
Figura 5.45 - Valores de concentração de subprodutos formados na pré-oxidação com ozônio, coagulação, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25°C em função do tempo de contato.	132
Figura 5.46 - Valores de potencial de formação após 24h de tempo de contato para pré-oxidação com ozônio, coagulação, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25°C, expressos em percentual e concentração.	132
Figura 5.47 - Valores de PF de 7 dias e 24h, com o uso de ozônio na pré-oxidação, presença e ausência de coagulação, filtração, pós-cloração, incubação a 25°C expressos em concentração.	133
Figura 5.48 - Valores de concentração de subprodutos formados na pré-oxidação com peroxônio, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25°C em função do tempo de contato.	135

Figura 5.49 - Valores de potencial de formação após 24h de tempo de contato para pré-oxidação com peroxônio, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25°C, expressos em percentual e concentração.	135
Figura 5.50 - Valores de concentração de subprodutos formados com peroxônio, coagulação, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25°C em função do tempo de contato.	137
Figura 5.51- Valores de potencial de formação após 24h de tempo de contato para pré-oxidação com peroxônio em presença de coagulação expressos em percentual e concentração.	138
Figura 5.52 - Resultados comparativos de PF 7dias, com PF de 24h para o peroxônio empregado na pré-oxidação, com coagulação e sem coagulação, filtração, pós-cloração e incubação a 25°C.	138
Figura 5.53 - Resultados de PF de 24h de trialometanos em presença e ausência de coagulação, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25°C em função dos pré-oxidantes aplicados.	139
Figura 5.54 - Resultados de PF 24h de cloro hidrato em presença e ausência de coagulação, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25°C em função dos pré-oxidantes aplicados.	140
Figura 5.55 - Resultados de PF 24h de haloacetonitrilas em presença e ausência de coagulação, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25° em função dos pré-oxidantes aplicados.	141
Figura 5.56 - Resultados de PF 24h de halocetonas em presença e ausência de coagulação, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25° em função dos pré-oxidantes aplicados.	142
Figura 5.57- Resultados de PF 24h de ácidos haloacéticos em presença e ausência de coagulação, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25° em função dos pré-oxidantes aplicados.	143

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1- Resultados obtidos por SANTOS (1988), de TAMs na água distribuída em várias localidades de São Paulo.	9
Tabela 3.2- Lista de informação de saúde para subprodutos da desinfecção (USEPA 1999).	13
Tabela 3.3- Risco relativo a ter câncer em função do volume de água clorada ingerida diariamente e do número de anos relativos à ingestão da água (CANTOR, 1992).	14
Tabela 3.4- Fórmulas químicas e denominações dos trialometanos.	15
Tabela 3.5 - Fórmulas estruturais de subprodutos orgânicos halogenados.	15
Tabela 3.6 - Principais subprodutos formados por uso de ozônio.	33
Tabela 3.7- Potencial padrão de oxi-redução para semi-reações em solução aquosa a 25°C.	36
Tabela 4.1- Parâmetros, métodos analíticos, unidades e limites de detecção.	45
Tabela 4.2 - Resumo da curva de calibração para trialometanos, haloacetoneitrilas, haloacetonas, clorohidrato e cloropicrina em µg/L.	50
Tabela 4.3- Resumo da curva analítica de calibração para ácidos haloacéticos.	53
Tabela 4.4- Curva de calibração de KMnO ₄ instalada no espectrofotômetro DR 2000-HACH.	59
Tabela 4.5 - Resumo das condições estabelecidas para os ensaios de determinação de dosagem de coagulante.	67
Tabela 4.6 - Resumo das condições dos ensaios de potencial de formação de subprodutos da oxidação.	70
Tabela 5.1- Resumo da validação do método EPA 551 obtido para o ponto 3.	73
Tabela 5.2- Resumo de validação do método 552 obtido no ponto 2.	74
Tabela 5.3- Composição elementar das substâncias húmicas e as razões atômicas.	75
Tabela 5.4 – Resultados das análises de metais no extrato de substâncias húmicas.	78
Tabela 5.5 - Resultados obtidos de trialometanos (µg/L), com tempo de contato de 24h a 20°C, com variação de cor aparente e dosagem de cloro (ácido tricloro isocianurico).	78
Tabela 5.6- Características físicas e químicas das águas utilizadas.	79

Tabela 5.7 - Resultados obtidos de trialometanos ($\mu\text{g/L}$) e taxas ($\mu\text{g/L.h}$) com variação de temperatura e tempo de contato.	80
Tabela 5.8 - Resultados de cloro residual livre com tempo de contato de 7 dias a 25°C para definir a dosagem de cloro e confirmação de residual livre persistente.	82
Tabela 5.9 - Resultados de residual de cloro e cálculo de demanda pré-oxidante para água de cor 200uH em função do tempo de contato a 25°C .	83
Tabela 5.10 - Resultados de residual de dióxido de cloro e cálculo de demanda de dióxido de cloro para água de cor 200uH em função do tempo de contato a 25°C .	85
Tabela 5.11- Resultados de residual de permanganato de potássio e cálculo da demanda pré-oxidante para água de cor 200uH a 25°C .	86
Tabela 5.12 - Resultados dos ensaios para determinação da capacidade de produção de ozônio em função do tempo de contato.	87
Tabela 5.13- Resultados obtidos dos ensaios de demanda com ozônio em função do tempo de contato.	89
Tabela 5.14 - Resultados obtidos de ensaios com dosagens de diferentes proporções de peróxido de hidrogênio e ozônio durante 30 minutos com dosagem aplicada de $8,6\text{mg/LO}_3$ em 11 litros água de estudo.	91
Tabela 5.15 - Resultados obtidos nos ensaios com o cloro na pré-oxidação.	92
Tabela 5.16- Resultados do ensaio com o pré-oxidante dióxido de cloro.	93
Tabela 5.17- Resultados obtidos no ensaio com permanganato de potássio.	94
Tabela 5.18- Resultados obtidos nos ensaios com peróxido de hidrogênio.	95
Tabela 5.19 Resultados de pH e cor remanescente em função da dosagem de sulfato de alumínio para diferentes tempos de contato.	96
Tabela 5.20 - Resultados dos ensaios de dosagem de coagulante na água pré-oxidada com ozônio em pH após ozonização de 7,25 e cor remanescente 116uH.	97
Tabela 5.21- Resultados de concentração residual de ozônio e cálculo da dosagem consumida para o tempo de contato de 30 minutos considerando a produção de $0,19\text{g O}_3/\text{h}$.	98
Tabela 5.22- Valores obtidos de cor remanescente e pH de coagulação em função da variação da dosagem de sulfato de alumínio para proporções de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$:0,5, 1,0 e 2,0.	99
Tabela 5.23- Resumo dos resultados obtidos nos ensaios em jarreste de dosagem de sulfato de alumínio e pH de coagulação para os diferentes pré-oxidantes em função da cor aparente remanescente.	100
Tabela 5.24- Resultados de subprodutos orgânicos halogenados obtidos por análises cromatográficas expressos em $\mu\text{g/L}$ à 25°C com dosagem de cloro de 15mg/LCl_2 em água com cor aparente 200 uH.	101

Tabela 5.25- Valores de concentração utilizados no cálculo do potencial de formação em presença de excesso de cloro após 7 dias de tempo de contato à 25°C.	103
Tabela 5.26 - Resultados de subprodutos da pré-oxidação com cloro, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25°C e o cálculo do PF 24h.	107
Tabela 5.27 - Subprodutos da pré-oxidação com cloro (5mgCl ₂ /L), coagulação (14mgSA/L), filtração em papel, pós-cloração (5mgCl ₂ /L) e incubação por 24h a 25°C, em µg/L.	109
Tabela 5.28- Resultados de subprodutos da pré-oxidação com permanganato de potássio (3,5mg KMnO ₄ /L), filtração em papel, pós-cloração (5mgCl ₂ /L) e incubação a 25°C, em µg/L, em função do tempo de contato.	113
Tabela 5.29 - Subprodutos da pré-oxidação com permanganato de potássio, coagulação, filtração, pós-cloração e incubação por 24h a 25°C, em µg/L.	115
Tabela 5.30 – Resultados de subprodutos da pré-oxidação com dióxido de cloro, filtração em papel, pós-cloração e incubação por 24h a 25°C e PF de 24h em µg/L.	118
Tabela 5.31- Resultados de subprodutos da pré-oxidação com dióxido de cloro, coagulação, filtração e incubação por 24h a 25°C em µg/L.	120
Tabela 5.32 – Resultados de subprodutos da pré-oxidação com peróxido de hidrogênio, filtração, incubação por 24h a 25°C e PF de 24h em µg/L.	123
Tabela 5.33- Subprodutos da pré-oxidação com peróxido de hidrogênio, com coagulação, filtração em papel, pós-cloração, incubação por 24h a 25°C e PF de 24h, em µg/L.	125
Tabela 5.34 - Subprodutos da pré-oxidação com ozônio, filtração, incubação por 24h a 25°C e PF de 24h, em µg/L.	129
Tabela 5.35- Subprodutos da pré-oxidação com ozônio, coagulação, filtração em papel, pós-cloração, incubação por 24h a 25°C e PF de 24h, em µg/L.	131
Tabela 5.36 - Subprodutos da pré-oxidação com peroxônio, filtração, em papel, pós-cloração, incubação por 24h a 25°C e PF 24h em µg/L.	134
Tabela 5.37- Subprodutos da pré-oxidação com peroxônio, coagulação, filtração em papel, pós-cloração e incubação por 24h a 25°C, em µg/L.	136

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	Absortion Atomic Spectro
AHAs	Ácidos haloacéticos
BCAA	Ácido bromocloroacético
BCAN	Bromocloroacetoneitrila
BDCAA	Ácido bromodicloroacético
CG-DCE	Cromatografia Gasosa – Detetor Captura de Eletrons
CG-EM	Cromatografia Gasosa – Espectrômetro de Massa
CH	Cloro Hidrato
COT	Carbono Orgânico Total
CP	Cloropicrina
DBAA	Ácido dibromoacético
DBAN	Dibromoacetoneitrila
DBCA	Ácido dibromocloroacético
DCAA	Ácido dicloroacético
DCAN	Dicloro acetoneitrila
DCEL	Detetor de condutividade eletrica
DO3	Demanda de ozônio
DQO	Demanda química de oxigênio
ETA	Estação de tratamento de Água
EUA	Estados Unidos da América
f	Fator de correção da solução padronizada de tiosulfato de sódio
FDA	Food and Drug Administration
FL	Fase líquida
G	Gradiente de velocidade
GM	Gabinete do Ministro
HADs	Haloaldeídos
HANs	Haloacetoneitrilas
HC	Haletos cianogênicos
HF	Halofenóis
HKs	Halocetonas
HPs	Halopicrinas
MBAA	Ácido monobromoacético
MCAA	Ácido monocloroacético
MON	Matéria Orgânica Natural
MTBE	Metil-terc butílico éter
N	Normalidade
P _C	Produção Consumida

PF 24h	Potencial de Formação de 24horas
PF 7 dias	Potencial de Formação de 7 dias
P _G	Produção na fase gasosa
pH	Potencial Hidrogeniônico
PI	Padrão Interno
P _L	Produção na fase líquida
P _T	Produção total aplicada
SA	Sulfato de alumínio
SHs	Substâncias Húmicas
SPD	Subprodutos da desinfecção
TAMs	Triometranos
TBAA	Ácido tribromoacético
TBAN	Tribromoacetona
T _c	Tempo de contato
TCAA	Ácido tricloroacético
TCAN	Tricloroacetona
T _m	Tempo de mistura
T _{mr}	Tempo de mistura rápida
UNAERP	Universidade da Associação de Ensino de Ribeirão Preto
USEPA	United States Environment Protection Agency
UV	Ultra Violeta
UV/Vis	Ultravioleta Visível
V _c	Volume útil da câmara de contato
V _g	Volume gasto

LISTA DE SIMBOLOS

HOCl	Ácido Hipocloroso
NaHCO ₃	Bicarbonato de sódio
CHBrCl ₂	Bromodiclorometano
CHBr ₃	Bromofórmio
cm	Centímetros
CHCl ₃	Clorofórmio
CHBr ₂ Cl	Dibromoclorometano
ClO ₂	Dióxido de Cloro
E°	Potencial de oxi-redução
°C	Grau Celsius
KOH	Hidróxido de potássio
NaOH	Hidróxido de sódio
Ca(ClO) ₂	Hipoclorito de Cálcio
h	Hora
KI	Iodeto de Potássio
KBr	Brometo de potássio
L	Litro
µm	Micrometro
µg/L	Microgramas por litro
mg/L	Miligramas por litro
mL	Mililitro
min	Minutos
M	Molaridade
N	Normalidade
nm	Nanômetro
NTU	Unidade nefelometrica de turbidez
O ₂	Oxigênio
O ₃	Ozônio
KMnO ₄	Permanganato de potássio
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
%	Porcentagem
Al ₂ (SO ₄) ₃ .14,3 H ₂ O	Sulfato de alumínio
Tf	Tempo final
To	Tempo inicial
uH	Unidade Hanzen de cor
V	Volts

RESUMO

PASCHOALATO, C. F. P. R. (2005). *Efeito da pré-oxidação, coagulação, filtração e pós-cloração na formação de subprodutos orgânicos halogenados em água contendo substâncias húmicas*. São Carlos, 2005, 148 p. Tese (doutorado), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

A presença de substâncias húmicas em águas destinadas ao abastecimento tem ocasionado diversos problemas, decorrentes da formação de subprodutos orgânicos halogenados, principalmente quando se emprega a pré-oxidação com cloro. Os compostos orgânicos halogenados, reconhecidamente carcinogênicos e que podem ser encontrados nas águas tratadas e distribuída à população, são: trihalometanos, ácidos haloacéticos, haloaldeídos, halocetonas, halofenóis e halopicrinas. Nas estações de tratamento de água para abastecimento (ETAs), a utilização da etapa de pré-oxidação da água bruta com cloro contribui para a formação desses subprodutos. A presente pesquisa teve como objetivo avaliar o potencial de formação de vinte e dois subprodutos com a utilização dos seguintes pré-oxidantes: cloro, dióxido de cloro, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio, ozônio e peroxônio. O potencial de formação de subprodutos foi simulado em uma água preparada com adição de substâncias húmicas extraídas de solo turfoso, por meio do uso da pré-oxidação, coagulação, filtração e pós-cloração. Os subprodutos foram quantificados por cromatografia gasosa com detetor de captura de elétrons. Os resultados obtidos mostraram que o uso de pré-oxidantes alternativos, tais como: permanganato de potássio; dióxido de cloro; peróxido de hidrogênio; ozônio e peroxônio, associados à coagulação, filtração e pós-cloração formam quantidades mínimas de subprodutos.

Palavras chaves: substâncias húmicas; pré-oxidação; formação de subprodutos; compostos halogenados.

ABSTRACT

PASCHOALATO, C. F. P. R. (2005). *Effect of preoxidation, coagulation, filtration, and post-chlorination on the formation of halogenated organic byproducts in water prepared with humic substances*. São Carlos, 2005, 148p. Thesis (Doctorate), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

The presence of humic substances in water destined for supply has brought many problems, resulting from the formation of halogenated organic subproducts, especially when preoxidation with chlorine is used. Halogenated organic compounds, which are admittedly carcinogenic and can be found in water treated and distributed for the population, are: trihalometano, haloacetic acid, haloaldehyde, haloacetone, halophenol, and halopicrin. In water treatment stations for plants (WTPs), the use of preoxidation with chlorine of the raw water contributes for forming such byproducts. This research aims at evaluating the potential for the formation of twenty two byproducts using the following preoxidants: chlorine, chlorine dioxide, potassium permanganate, hydrogen peroxide, ozone, and peroxone. The potential of byproducts formation was simulated in water prepared with addition of humic substances extracted from peat soil by the use of different chemical products in pre-oxidation, coagulation, filtration, and post-chlorination. Byproducts have quantified by gas chromatography with electron capture detector. The results obtained showed that the use of alternative preoxidant, such as: chlorine, chlorine dioxide, potassium permanganate, hydrogen peroxide, ozone, and peroxone, associated with coagulation, filtration, and post-chlorination form a minimum of byproducts.

Key-words: humic substances; preoxidation; byproduct formation; halogenated compound.

1 INTRODUÇÃO

A partir da década de 70, diversos pesquisadores descobriram que a presença de matéria orgânica natural (MON) em águas pode reagir com o cloro, causando a formação de compostos orgânicos halogenados, denominados subprodutos da desinfecção (SPD). Na década de 90, LYKINS (1994) observou que na desinfecção realizada com cloro livre, resulta a seguinte reação de formação de trialometanos (TAMs) e de outros subprodutos da desinfecção halogenados em presença de matéria orgânica natural e brometos:

Os principais SPD que podem ser formados são:

- **Trialometanos (TAMs):** clorofórmio (CHCl_3), bromodiclorometano (CHBrCl_2), dibromoclorometano (CHBr_2Cl), bromofórmio (CHBr_3);
- **Ácidos Haloacéticos (AHAs):** ácido monocloroacético, ácido dicloroacético, ácido tricloroacético, ácido monobromoacético, ácido dibromocloroacético, ácido tribromoacético, ácido bromocloroacético, ácido bromodicloroacético, ácido dibromocloroacético;
- **Haloacetônitrilas (HANs):** dicloroacetônitrila, tricloroacetônitrila, dibromoacetônitrila, tribromoacetônitrila, bromocloroacetônitrila.
- **Haleto Cianogênicos (HCs):** cloreto cianogênico, brometo cianogênico.
- **Halopicrinas (HPs):** cloropicrina, bromopicrina
- **Haloacetonas (HKs):** 1,1-dicloropropanona, 1,1,1-tricloropropanona, 1,1-dicloro-2-butanona, 3,3-dicloro-2-butanona, 1,1,1-tricloro-2-butanona.

- **Haloaldeídos (HADs):** dicloroacetaldeído, tricloroacetaldeído.
- **Halofenóis (HFs):** 2-clorofenol, 2,4-diclorofenol, 2,4,6-triclorofenol.
- **MX [3-cloro-4-(diclorometil)-5-hidroxi-2(5H)-furanona].**

Quando há necessidade da pré-oxidação com cloro e a água apresenta matéria orgânica natural originada de substâncias húmicas, existe a probabilidade de ocorrer a formação de compostos de cloro e bromo, que são os principais halogênios responsáveis pela formação de TAMs (STEVENS *et al.*, 1976).

Em 1976, o Instituto Nacional de Câncer dos Estados Unidos identificou o clorofórmio como substância carcinogênica. De acordo com as normas e padrão de potabilidade de água para consumo humano atualmente em vigência no Brasil (Portaria 518 de 2004), o valor máximo permissível de trialometanos totais é de 100µg/L.

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

Faz-se necessária a realização de pesquisas com aplicação desses oxidantes químicos alternativos, buscando o conhecimento do potencial de formação de subprodutos e fatores que o influencia, através da realização de análises químicas quantitativas.

Este trabalho de pesquisa vem colaborar para sistematizar os ensaios a serem aplicados na etapa de pré-oxidação nas estações de tratamento de água para avaliação do potencial de formação de subprodutos e técnicas analíticas para quantificar os compostos orgânicos formados.

A etapa final desta pesquisa foi a determinação dos subprodutos formados após terem sido estabelecidas as condições de concentração de substâncias húmicas presentes na água de estudo, demanda dos oxidantes, dosagem de coagulante, filtração e tempo de contato na pós-cloração.

Os possíveis subprodutos formados foram identificados e quantificados através de uma prévia extração líquido-líquido e técnica analítica por cromatografia gasosa com detetor de captura de elétrons (CG-DCE). Considerando a configuração do equipamento disponível no Laboratório de Recursos Hídricos da UNAERP e com a aquisição de colunas e dos padrões cromatográficos, foi possível quantificar 22 compostos orgânicos halogenados:

- Trialometanos (TAMs): clorofórmio (CHCl_3), bromodiclorometano (CHBrCl_2), dibromoclorometano (CHBr_2Cl), bromofórmio (CHBr_3);
- Cloro hidratado (CH);
- Ácidos Haloacéticos (AHAs): ácido monocloroacético (MCAA), ácido (DCAA)dicloroacético, ácido tricloroacético (TCAA), ácido monobromoacético (MCAA), ácido dibromoacético (DBAA), ácido tribromoacético (TBAA), ácido bromocloroacético (BCAA), ácido bromodicloroacético (BDCAA), ácido dibromocloroacético (DBCAA);
- Haloacetônitrilas (HANs): dicloroacetônitrila (DCAN), tricloroacetônitrila (TCAN), dibromoacetônitrila (DBAN), tribromoacetônitrila (TBAN), bromocloroacetônitrila (BCAN);
- Halopicrinas (HP): cloropicrina (CP);
- Haloacetonas (HKs): 1,1-dicloropropanona (DCP), 1,1,1-tricloropropanona (TCP).

2 OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho foi avaliar o potencial de formação de subprodutos orgânicos halogenados gerados em água contendo substâncias húmicas a partir da pré-oxidação com cloro, dióxido de cloro, permanganato de potássio, ozônio, peróxido de hidrogênio e ozônio combinado com peróxido de hidrogênio (peroxônio), coagulação, filtração e pós-cloração.

Baseado nesse objetivo geral, foram estipulados os objetivos específicos do estudo:

- Adaptar metodologias analíticas de cromatografia gasosa para quantificar os subprodutos orgânicos halogenados.
- Definir uma concentração de substância húmica padrão que, em presença de cloro, proporcionasse a formação de subprodutos;
- Determinar a demanda dos pré-oxidantes e dosagem de coagulante para estabelecer condições experimentais específicas e posterior avaliação do potencial de formação com repetitividade;
- Propor um procedimento experimental para avaliar o potencial de formação dos subprodutos gerados em função do tempo;
- Verificar a influência da coagulação e filtração no potencial de formação de subprodutos orgânicos halogenados.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Em 1974, pesquisadores americanos detectaram pela primeira vez a presença de trialometanos na água potável. Estudos realizados por ROOK (1974) na Holanda e por BELLAR, LICHTENBERG e KRONER (1974) nos Estados Unidos mostraram que os trialometanos não são contaminantes em níveis significativos na água bruta, mas são formados durante o processo de tratamento de água para o abastecimento público, através de uma reação química entre alguns compostos orgânicos e derivados de cloro, resultando valores entre 37 a 150 µg/L.

Foi neste período que, em pesquisas realizadas em New Orleans (EUA), surgiram as primeiras correlações entre a água de abastecimento, os trialometanos e alguns tipos de câncer (BELLAR *et al.* 1974; BUN *et al.*, STEVENS *et al.*, 1976; BALSTER e BORZELLECA, 1982; MELNICK, 1987 e 1989).

Em 1975, BUN *et al.*, publicaram um trabalho sobre a formação de trialometanos por cloração de água superficial do rio Missouri, tendo sido avaliado o efeito da adição de haletos de potássio na formação de TAMs. O derivado de cloro utilizado foi hipoclorito de cálcio com dosagem de 7mg/L, resultando valores de 172 µg/L de CHCl_3 , 20 µg/L de CHBrCl_2 e 1 µg/L de CHBr_2Cl .

Em 1976, o *National Institute of Occupational Safety and Health*, dos Estados Unidos da América, recomendou que o valor máximo permitido, em água potável para clorofórmio fosse 2000 µg/L e a *Food and Drug Administration* (FDA) proibiu que esta substância fosse utilizada em drogas, cosméticos e embalagens alimentícias em função dos riscos serem maiores que os benefícios (ABDEL – RAHMAN, 1982).

O *National Academy's Safe Drinking Water Committee* (EUA) divulgou a hipótese de que a ingestão de água contendo clorofórmio (triclorometano) na concentração de 20 µg/L, provocaria um caso a mais de câncer que o normal em cada 33.333 habitantes, com nível de confiança de 95% (ABDEL-RAHMAN, 1982).

Em 1977, a *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) publicou os resultados das pesquisas realizadas em 113 estações de tratamento de água para abastecimento público, listando 27 compostos orgânicos suspeitos de causarem problemas à saúde da população. Dentre eles, quatro eram trialometanos presentes em todas as águas que receberam o cloro na etapa de desinfecção e apresentavam concentrações superiores aos demais contaminantes citados por CANTOR *et al.*, 1978; CANTOR, 1982; BOWMAN *et al.*, 1978; SANTOS, 1988.

BOWMAN *et al.* (1978) estudaram a toxicidade dos halometanos em ratos e comprovaram a sua relação com o câncer. Os pesquisadores CANTOR *et al.* (1978) associaram a mortalidade por câncer com halometanos em água potável e determinaram uma correlação positiva dos níveis de TAMs com vários tipos de câncer, incluindo o de bexiga e de cérebro.

Em 1979, a USEPA estabeleceu que o valor máximo de contaminantes em concentração de trialometanos totais deveria ser de 100 µg/L na água para consumo humano. Os pesquisadores ROOK e EVANS (1979) realizaram estudos para avaliação da remoção dos precursores de TAM utilizando resinas.

No Brasil, BATALHA (1979), publicou o primeiro trabalho sobre TAMs realizado nos sistemas públicos de abastecimento de água verificando a presença de clorofórmio e outros trialometanos na água de consumo humano.

Em São Paulo, RUOCO *et al.* (1981), publicaram um trabalho sobre a presença de trialometanos em águas para consumo humano, incidência e estudos sobre o potencial de formação, chegando às seguintes conclusões: i) não identificaram TAMs em amostras de água bruta de 8 mananciais que

abastecem a cidade de São Paulo; ii) a cloração era responsável pela formação de TAMs; iii) os níveis encontrados para TAMs totais estavam acima do limite máximo (USEPA) de 100 µg/L em apenas uma das estações avaliadas; iiiii) o clorofórmio foi o TAM que apresentou maior concentração e que a maioria dos níveis deste TAM estavam acima do valor máximo recomendado pela Organização Mundial de Saúde (OMS), que é 30 µg/L.

Em 1982, CANTOR publicou a pesquisa “Evidência Epidemiológica da Carcinogenicidade dos Organoclorados em Água Potável”, chegando à conclusão que existe uma correlação positiva e o risco aumenta com o número de anos de exposição do ser humano aos organoclorados e que deve haver controle dos níveis dos subprodutos da cloração e de outros contaminantes orgânicos na água potável.

BALSTER e BORZELLECA (1982) fizeram a avaliação da toxicidade dos trihalometanos como contaminantes da água potável em ratos. Neste mesmo período, GHANBARI, WHEELER e KIRK (1982), estudaram a reação do cloro residual e do dióxido de cloro com lipídios e incorporação do cloro residual pelos lipídios, chegando à conclusão que o ácido hipocloroso (HClO) incorporam muito mais as gorduras do que o dióxido de cloro (ClO₂).

No livro publicado por PERRY (1982), “*Pollution: Causes, Effects and Control*”, no capítulo que trata dos aspectos químicos e analíticos das substâncias envolvidas no ciclo da água são estudados os TAMs, considerando-os como poluentes e apresentados os níveis permitidos de TAMs em águas potáveis na Alemanha (25 µg/L), Canadá (350 µg/L) e Holanda (75 µg/L).

MACÊDO *et al.* (1983), publicaram um trabalho intitulado “Estudos dos trihalometanos”, chegando à conclusão que a cloroamoniação seria o processo mais adequado do ponto de vista técnico e econômico para o controle de TAMs nas águas de abastecimento, pois utilizando a cloração com residual livre *break point* e aplicando amônia na água final a formação de TAMs é interrompida.

Em artigo publicado por McGUIRE (1989), a USEPA, juntamente com a Associação Metropolitana de Agências de Água dos Estados Unidos,

desenvolveu um método analítico para uso nacional que foi aplicado inicialmente em 25 amostras de água. As análises foram realizadas pelo *Laboraty Metropolitan Water District of Southern Califórnia* (MWD). O método analítico desenvolvido para determinação de subprodutos da desinfecção é muito complexo, consome muito tempo e tem custo elevado. Neste experimento, foi utilizada uma coluna capilar de sílica fundida e cromatografia em fase gasosa com detetor de captura de elétrons. As amostras tiveram uma preparação substancial, que consistiu numa extração líquido-líquido com metilação em diazometano. Em geral o teor de trialometanos totais encontrado foi de 50% da concentração dos subprodutos totais de desinfecção (SPD_T), uma fração considerável de ácidos haloacéticos com 25% do SPD_T , seguido dos aldeídos com 7% do SPD_T , outros subprodutos (18%) foram encontrados em valores menores que o limite de detecção do método.

Assim, surgiu uma possível correlação entre o teor de trialometanos totais e de subprodutos totais. Este estudo foi muito significativo em termos econômicos e analíticos, porque surgiu a possibilidade de quantificação de trialometanos e de subprodutos totais por correlação matemática. SANTOS (1988) publicou os resultados obtidos de concentração de TAMs para várias localidades do litoral do Estado de São Paulo, apresentados na Tabela 3.1.

O *Laboratory Metropolitan Water District of Southern California* (MWD) e os pesquisadores KRASNER *et al.* (1989), publicaram um procedimento experimental utilizado em um projeto com 5 anos de controle efetuado em 35 locais de amostragem na Califórnia, EUA. Esta publicação foi de grande importância porque apresentou um procedimento que varia conforme o composto halogenado investigado e considerou outros fatores que influenciam no processo de formação de subprodutos.

Cada amostra analisada foi dividida em quatro partes: uma para determinação de Carbono Orgânico Total (COT) e de absorbância em UV 254nm; a segunda para determinação de formaldeído e acetaldeído (aldeídos); a terceira para determinação de haletos cianogênicos e cloro hidrato; a quarta parte para os outros compostos halogenados.

Um produto químico desclorante específico foi aplicado em cada alíquota de amostra. Pela análise estatística dos resultados obtidos, os pesquisadores encontraram aproximadamente 23% de trialometanos, sendo 50% destes em clorofórmio, 12% de ácidos haloacéticos e 2% haloacetoneitrilas e halocetonas. Uma porcentagem de 63% não definida permaneceu sem identificação analítica com o método utilizado. Apenas o composto cloreto cianogênico foi determinado por um sistema composto de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM).

Tabela 3.1- Resultados obtidos por SANTOS (1988), de TAMs na água distribuída em várias localidades de São Paulo.

Cidade	Valor máximo TAMs (µg/L)	Valor médio TAMs (µg/L)	Valor máximo Clorofórmio (µgCHCl ₃ /L)
Mongaguá	77,00	33,00	70,00
Peruíbe	141,00	45,30	116,00
Samaritá (S. Vicente)	78,40	21,70	54,80
Vicente de Carvalho	129,00	57,94	105,00
Guarujá	146,00	67,90	139,20
Bertioga	133,00	54,60	128,00
Itanhaém	191,00	71,10	137,50
Praia Grande	432,00	69,61	158,00
Cubatão	437,00	87,10	118,40
Santos	587,00	113,61	160,00
São Vicente	641,00	96,50	109,00

A Portaria nº 36 GM do Ministério da Saúde passou a vigorar a partir de 1990, considerando entre os “componentes orgânicos que afetam a saúde”, os trialometanos, limitando o valor máximo permissível a 100 µg/L, com a seguinte observação: “sujeito a revisão em função de estudos toxicológicos em andamento; a remoção ou prevenção não deverá prejudicar a eficiência da desinfecção”. Em 29 de dezembro de 2000, a publicação da portaria nº1469 GM do Ministério da Saúde estabeleceu padrões de

qualidade para água de consumo humano, dos componentes orgânicos que afetam a saúde, cita como valor máximo permissível de concentração de trihalometanos presentes na água em 100 µg/L. Ressalta ainda que estes componentes tem análise obrigatória, seguindo um plano de amostragem em função da população a ser abastecida. Atualmente, a Portaria nº 518, em vigor desde 25 de março de 2004, manteve como valor máximo 100 µg/L.

Em 1990 apareceram os primeiros trabalhos de pesquisa envolvendo estudos sobre os precursores de TAMs, os ácidos húmicos e fúlvicos, ou seja, as substâncias responsáveis pela reação química indesejada.

AMY *et al.* (1990) utilizaram água de irrigação por drenagem e concluíram que, na agricultura da região avaliada, o uso da drenagem representa um potencial significativo na contribuição de precursores de TAMs.

Posteriormente, MILLER *et al.* (1990) publicaram um trabalho que avaliou o potencial de formação de TAMs em função da presença de carbono orgânico dos recursos hídricos do Kansas (EUA). A concentração média de TAMs resultou de 46,7 µg/L, sendo que em somente 8% das amostras coletadas, foi ultrapassado o valor de 100 µg/L.

RECKHOWM e SINGER (1990) publicaram um trabalho indicando que a cloração de águas brutas leva a uma maior formação de TAMs, tendo as concentrações de TAMs variado de 191 a 1280 µg/L, e que o processo de tratamento convencional com uso de coagulante e sedimentação chega a reduzir 60% dos precursores de TAMs.

Em 1991, FAIR e BOLYARD (1991) publicaram os métodos analíticos aprovados pela USEPA para quantificação dos subprodutos da desinfecção (SPD). TARQUINI e RITTMANN (1992) escreveram sobre o uso do dióxido de cloro e carvão ativado, considerados como solução para o controle de TAMs. POURMOGHADAS (1992) publicou um trabalho no qual apresentou a determinação de nove (9) ácidos haloacéticos (AHAs) em água tratada.

AMIRTHARAJAH, DENNET e STUDSTILL (1993) apresentaram o produto químico alternativo, cloreto férrico, como coagulante em substituição ao sulfato de alumínio para a remoção de matéria orgânica dissolvida e precursores de TAMs.

Em 1998, a USEPA propôs um estudo para definir a regulamentação de desinfetantes, desinfecção e subprodutos da desinfecção e propôs a redução dos níveis de trialometanos de 100 para 80 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Em 2000, a publicação “Drinking Water Standards and Health Advisories”, recomendou o valor máximo de TAMs em 80 $\mu\text{g/L}$.

Em São Paulo, TOMINAGA (1998) validou a correlação de dois métodos de análise por cromatografia em fase gasosa, com uso de detectores de captura de elétrons (DCE) e de condutividade elétrica (DCEL). Cita que tais métodos são precisos e exatos para quantificação de TAMs em água de abastecimento público, tendo o DCE resultado mais eficiente na quantificação de clorofórmio.

Os primeiros ensaios de bancada com enfoque na avaliação do potencial de formação de TAMs foram publicados por FIGUEIREDO *et al.* (1999), obtendo resultados a 20°C, com taxas de produção de TAMs de 0,78 a 3,69 $\mu\text{g/h.L}$, respectivamente para cloraminas e hipoclorito de sódio.

3.1 Aspectos toxicológicos

Em setembro de 1998, a revista Saúde publicou uma reportagem “Será que a água da sua casa pode provocar câncer?”, que apresenta os níveis de concentração de TAMs obtidos em amostras de água das seguintes cidades: São Paulo (23 a 76 $\mu\text{g/L}$); Belo Horizonte (10 $\mu\text{g/L}$); Porto Alegre (50 $\mu\text{g/L}$) e Rio de Janeiro (25 $\mu\text{g/L}$). No mesmo ano, a revista Ciência Hoje, publicou uma reportagem “A ameaça que vem das torneiras”, ressaltando os trialometanos como um dos perigos da água tratada.

Os TAMs são rapidamente absorvidos pelo trato gastrointestinal. O clorofórmio, após administração pela via oral, é rápida e quase completamente absorvido (tanto em animais de experimentação como no ser

humano). A concentração sangüínea máxima de clorofórmio marcado (C^{13} ou C^{14}) foi atingida dentro de 60 a 90 minutos após a ingestão.

Na exposição humana por inalação, 60 a 80% de toda quantidade de clorofórmio inalada é absorvida. A exposição a esse composto, em um ambiente contendo 13,2 a 31,8g de $CHCl_3/m^3$ de ar, durante 3 a 10 minutos, resulta numa absorção de 73%. Os Estudos experimentais realizados por BLOEMEN¹ *apud* TOMINAGA (1999), indicam que a exposição ao clorofórmio, por inalação, durante um banho de ducha por 8 minutos, pode ser até 6 vezes maior do que pela ingestão da mesma água durante um período de 24h.

A água da piscina clorada é uma outra importante fonte de exposição aos TAMs (WHO², 1996 *apud* TOMINAGA 1999).

O clorofórmio na corrente sangüínea é transportado para os tecidos. Devido à sua predominante lipossolubilidade, acumula-se em tecidos com alto teor lipídico, como o tecido adiposo, fígado e rins. O clorofórmio parece ser capaz de atravessar a barreira placentária, uma vez que já foi detectado no cordão umbilical em concentrações maiores que no sangue materno. O clorofórmio é biotransformado no fígado levando a formação de fosfogênio, o qual pode reagir rapidamente com a água levando a formação de CO_2 e HCl .

Uma outra via de biotransformação é a reação com a cisteína ou glutathione, gerando produtos secundários, ou com macromoléculas intracelulares induzindo ao dano celular. Os efeitos crônicos observados são caracteristicamente retardados, admitindo períodos de latência para a carcinogenicidade.

Segundo a USEPA (1999), os efeitos na saúde que os SPDs causam são avaliados através de estudos epidemiológicos e ou estudos toxicológicos em animais de laboratório. A Tabela 3.2 apresenta uma relação de vários subprodutos e sua classificação de câncer. O esquema utilizado

¹ BLOEMEN, H.J.; Th, BURN J.(1993) Chemistry and analysis of volatile organic compounds in the environment. Londos: Champman & Hall.

² WORLD HEARTH ORGANIZATION. (1996) Guidelines for drinking water quality. 2. ed. Geneva; 1996. v.2, p.849-872.

pela USEPA (1999) considerou estudos epidemiológicos e estudos realizados em animais que poderiam ter grandes evidências de carcinogenicidade no ser humano.

Para CANTOR *et al.* (1978), existe uma correlação positiva dos níveis de trihalometanos com vários tipos de câncer incluindo o de bexiga e cérebro em ambos os sexos.

Tabela 3.2 - Lista de informação de saúde para subprodutos da desinfecção (USEPA, 1999).

Subproduto	Câncer - Classificação
Clorofórmio	B2
Bromodiclorometano	B2
Dibromoclorometano	C
Bromofórmio	B2
Ácido Monocloroacético	--
Ácido Dicloroacético	B2
Ácido Tricloroacético	C
Dicloroacetonitrila	C
Bromocloroacetonitrila	--
Dibromoacetonitrila	C
Tricloroacetonitrila	--
1,1-Dicloropropanona	-
1,1,1- Tricloropropanona	-
2-Clorofenol	D
2,4- Diclorofenol	D
2,4,6-Triclorofenol	B2
Cloropicrina	--
Cloro Hidrato	C
Cloreto Cianogênico	--
Formaldeído	B1

Nota: **Grupo B**, provável carcinogenicidade humana: B1-Evidência limitada em estudos epidemiológicos e B2-Evidência suficiente por estudos com animais. **Grupo C**, possível carcinogenicidade humana: Evidência limitada em estudos realizados em animais.

Grupo D, não classificado: inadequado para o ser humano e evidência de carcinogenicidade em animal.

Em 1992, os mesmos autores publicaram um trabalho no qual associam os subprodutos da cloração com o câncer, comparando o risco de adquirir a doença em função do número de anos ingerindo água clorada e do volume de água ingerido por dia. A Tabela 3.3 apresenta os resultados da pesquisa.

Tabela 3.3 - Risco relativo a ter câncer em função do volume de água clorada ingerida diariamente e do número de anos relativos à ingestão da água (CANTOR, 1992).

Volume consumido de água clorada por dia (L/d)	Anos de utilização da água clorada				
	0	1-19	20-39	40-59	>60
≤ 0,80	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
0,81 – 1,12	1,0	1,0	0,8	1,6	0,8
1,13 – 1,44	1,2	1,2	0,8	1,3	1,1
1,45 – 1,95	0,8	0,9	1,2	1,7	1,7
1,96	1,2	1,0	1,2	1,7	2,0

Risco máximo: 2,0.

Nota: O grau de risco, calculado pela *National Blader Cancer Study* leva em consideração fatores como o uso de cigarros, idade, sexo, ocupação, área geográfica, tamanho da população e tempo de residência numa determinada localidade.

3.2 Formação de subprodutos

Os trialometanos, considerados os principais subprodutos da cloração, são formados por compostos de carbono simples substituídos por halogênios e possuem a fórmula geral CHX_3 , onde X pode ser cloro, bromo, possivelmente iodo ou combinações dos mesmos. Na Tabela 3.4 são apresentadas suas fórmulas químicas e denominações. Aparecem principalmente na água potável, como subproduto resultante da reação entre substâncias químicas utilizadas no tratamento oxidativo (cloro livre) e

matéria orgânica (ácidos húmicos e fúlvicos) naturalmente presente em mananciais de superfície utilizados para o abastecimento (água bruta). Portanto, a sua formação tem sido relacionada ao uso do cloro.

Os TAMs normalmente encontrados na água são espécies cloradas e bromadas. Com relação às espécies iodadas, ainda não foram encontradas referências da literatura sobre sua formação em água. Portanto, quando se faz referência aos TAMs, na realidade estão sendo mencionados apenas os quatro primeiros compostos da Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Fórmulas químicas e denominações dos trialometanos.

Fórmula química	Denominações
CHCl_3	Triclorometano ou clorofórmio
CHBrCl_2	Bromodiclorometano
CHBr_2Cl	Dibromoclorometano
CHBr_3	Tribromometano ou Bromofórmio
CHCl_2I	Dicloroiodometano
CHClBrI	Bromocloroiodometano
CHClI_2	Clorodiiodometano
CHBr_2I	Dibromoiodometano
CHBrI_2	Bromodiodometano
CHI_3	Triiodometano ou Iodofórmio

Fonte: SYMONS, 1981.

Na Tabela 3.5 estão apresentadas as formulas estruturais de alguns subprodutos que tem sido detectado em água de abastecimento.

Tabela 3.5 - Fórmulas estruturais de alguns subprodutos orgânicos halogenados.

Trialometanos

clorofórmio	bromodiclorometano	dibromoclorometano	bromofórmio

Cloro hidrato:

Cloral Hidrato

Halopicrinas:

Cloropicrina

Haloacetoneitrilas

dicloroacetoneitrila

tricloroacetoneitrila

dibromoacetoneitrila

bromocloroacetoneitrila

Halocetonas:

1,1-dicloropropanona

1,1,1-tricloropropanona

Ácidos haloacéticos:

ácido monocloroacético

ácido dicloroacético

ácido tricloroacético

ácido monobromoacético

ácido dibromoacético

ácido tribromoacético

ácido bromocloroacético

ác. bromodicloroacético

ácido dibromocloracético

3.2.1 Fatores de influência na formação de subprodutos

Vários fatores podem influenciar a reação de formação de subprodutos, destacando-se: tempo de contato, temperatura, pH do meio, característica e concentração de matéria orgânica natural, dosagem de cloro aplicada, residual de cloro livre e concentração de brometos (SINGER, 1994).

3.2.1.1 Tempo de contato

A velocidade da reação de formação de TAMs é lenta, podendo levar de uma hora a vários dias até atingir a produção máxima de subprodutos. Como a estrutura dos precursores é complexa e pouco conhecida, o tempo de contato entre o oxidante (cloro) e os precursores tem um aumento proporcional à formação de TAMs, ou seja, quanto maior o tempo de contato, maior a concentração de TAMs formados.

3.2.1.2 Temperatura

O aumento da temperatura influencia diretamente na reação do aumento da formação de TAMs. Em pesquisa realizada por STEVENS (1976), em Ohio (EUA), a temperatura da água variou de 2 a 28°C entre os períodos de inverno e do verão e, pelo monitoramento realizado na rede de distribuição, foram verificadas concentrações de clorofórmio de 30 a 200 µg/L respectivamente, no aumento da temperatura e do tempo de contato em uma água clorada. Isto acarretou um aumento considerável da concentração de clorofórmio. Na Figura 3.1 está apresentado o resultado deste estudo.

Figura 3.1- Influência da temperatura e do tempo de contato na formação de clorofórmio. Fonte: STEVENS *et al.* (1976).

3.2.1.3 pH do meio

Segundo ROOK (1979), a concentração de TAMs aumenta com o aumento do pH. Em experimento realizado com ácidos fúlvicos em presença de cloro, com tempo de contato de 4h e a 10°C, os resultados obtidos e apresentados na Figura 3.2, mostram um aumento na concentração de clorofórmio em função do pH.

Figura 3.2 - Influência do pH na reação halofórmica para tempo de contato de 4h a temperatura de 10°C. Fonte: ROOK (1979).

3.2.1.4 Características dos precursores

Os ácidos húmicos e fúlvicos têm sua origem resultante da decomposição da vegetação. A maioria destes ácidos contém radicais cetonas, que podem produzir halofórmios após reação com cloro livre (LAWRENCE, 1989).

Segundo SYMONS (1981), a reação de formação de TAMs pode ser esquematizada da seguinte forma:

Espécies halogenadas + Cloro livre + Precursores → TAMs + Subprodutos

Os estudos realizados por STEVENS (1976) mostraram que quanto maior a concentração de precursores, maior a concentração de TAMs. Porém a característica dos precursores tem uma relação direta com o potencial de formação de TAMs. Na Figura 3.3 está apresentado o efeito da variação da concentração de ácidos húmicos na formação de TAMs em um trabalho realizado sob as seguintes condições: água filtrada, pH igual a 6,7, temperatura mantida a 25°C e dosagem de cloro aplicada igual a 10mg Cl₂/L.

Figura 3.3- Efeito da concentração molar de ácido húmico na produção de TAMs em pH 6,7, 25°C e dosagem de 10 mg/L Cl₂.

Fonte: STEVENS *et al.* (1976).

3.2.1.5 Dosagem de cloro

Segundo TRUSSEL & UMPHRES (1978) teoricamente a formação de TAMs pode ocorrer em três fases representadas no diagrama da Figura 3.4. A primeira região é a fase em que ocorre a demanda imediata de cloro aplicado devido à oxidação de compostos inorgânicos como, por exemplo, sulfeto, ferro (II) e amônia; esta reação vai consumir rapidamente uma determinada quantidade de cloro e os TAMs formados são apenas traços.

Na segunda região, depois de satisfeita a demanda imediata, o cloro adicional começa a reagir com a matéria orgânica presente numa reação que tende a linearidade entre a dosagem e a concentração de TAMs formado.

Na terceira região, depois de satisfeitas as duas primeiras demandas, se houver um residual de cloro livre, ocorrerá pequena formação adicional de TAMs.

Figura 3.4 - Efeito da dosagem de cloro na formação de trialometanos totais
Fonte: TRUSSEL & UMPHRES (1978).

3.3 Precursores de formação de trialometanos

Os precursores de formação de TAMs nos corpos d'água que são utilizados como mananciais para o abastecimento podem variar

sazonalmente e dependem do tipo de manancial (rios, lagos, reservatórios ou represas), tipo de solo, vegetação predominante, mata ciliar, ocupação urbana, industrial e agrícola (PARDO, 1996). Os ácidos húmicos e fúlvicos são as matérias orgânicas naturais encontradas em concentrações mais representativas, porém, outras formas de precursores podem eventualmente também estar presente nas águas superficiais.

Segundo TRUSSEL & UMPHERES (1978) a estrutura das moléculas das substâncias húmicas pode ser representada de forma simplificada pelo modelo representado na Figura 3.5, ou seja, uma grande massa amorfa de poliheteros condensados com alguns grupos funcionais estendendo-se a partir de sua superfície que reagem com o cloro para formar os TAMs.

Figura 3.5 - Modelo simplificado da estrutura molecular das substâncias húmicas. Fonte: TRUSSEL & UMPHERES (1978).

O mecanismo proposto por TRUSSEL & UMPHERES (1978) para a reação de formação de trialometanos, apresentado na Figura 3.6, consiste em etapas alternadas de hidrólise e halogenação, sendo a primeira ionização a etapa determinante para a cinética da reação. Segundo os

referidos pesquisadores, esta condição parece prevalecer também para a halogenação do humus aquático natural.

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

A matéria orgânica natural presente em águas superficiais é o principal precursor com o qual os compostos orgânicos halogenados totais reagem para formar estes subprodutos. Na ausência de brometos, ocorre apenas a formação de compostos clorados; no entanto, na presença de brometos, o ácido hipocloroso os oxida para formar o ácido hipobromoso (HBrO), que reage com o cloro residual, formando os compostos que possuem cloro e bromo.

Figura 3.6 - Mecanismo de reação halofórmica.
Fonte: TRUSSEL & UMPHERES (1978).

Assim, surgiu uma possível correlação entre os trialometanos totais e os subprodutos totais. Este estudo foi muito significativo em termos econômicos e analíticos, porque mostrou a possibilidade de controle de trialometanos e de subprodutos totais por correlação matemática.

3.4 Controle da formação de trialometanos

Atualmente, as medidas que vêm sendo aplicadas e estudadas para o controle da formação de trialometanos nas estações de tratamento são as seguintes:

- Uso de oxidantes alternativos na pré-oxidação
- Uso de desinfetante alternativo final
- Remoção de precursores antes da aplicação de cloro
- Remoção de TAMs após a sua formação

O uso de oxidante alternativo proporciona a eliminação ou a diminuição do uso de cloro nas estações de tratamento de água (ETA). Vários oxidantes têm sido testados para redução da formação de subprodutos, dentre eles destacam-se: cloraminas, dióxido de cloro, ozônio, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta. Destes, os quatro primeiros são os mais utilizados no tratamento de água para o abastecimento público (MACEDO, 2001).

Em 2002, TITO BORGES *et al.* (2002) realizou um estudo para verificar a influência da amônia em águas quanto à redução no potencial de formação de trialometanos, o estudo foi realizado em bancada com água preparada por adição de solução de ácido húmico comercial e na presença de sulfato de amônio e de brometo de sódio. A dosagem aplicada na cloração foi de 3,0 mg/LCl₂, o estudo comprovou que o aumento da concentração de amônia provocou uma redução significativa no potencial de formação de trialometanos nas amostras estudadas.

3.5 Características dos pré-oxidantes alternativos

A oxidação química é uma alternativa que tem sido amplamente empregada para a remoção de matéria orgânica em processos de tratamento de água potável e águas residuárias industriais.

As ETAs utilizam a pré-cloração da água bruta, em função do poder oxidante dos derivados de cloro, como hipoclorito de sódio (NaClO), hipoclorito de cálcio [$\text{Ca}(\text{ClO})_2$] e o cloro (Cl_2), ser bastante eficiente visando a redução de sabor e odor. Esta técnica tem sido questionada quando utilizada em águas que apresentam substâncias húmicas e algas devido à possibilidade de formação de trialometanos.

A necessidade do controle de trialometanos incentivou o desenvolvimento de pesquisas envolvendo outros oxidantes, objetivando a substituição do cloro na oxidação das águas de abastecimento público.

Segundo SENS, *et al.* (2003) em uma pesquisa realizada para verificação da influência da pré-oxidação na tratabilidade das águas através da filtração direta descendente em mananciais com grandes concentrações de algas, com ensaios realizados em um sistema piloto de filtração direta descendente com a pré-oxidação por ozônio e o cloro, os resultados foram conclusivos no benefício do uso de ozônio na pré-oxidação de águas contendo altas concentrações de algas, obtendo-se uma redução na formação de TAMs e produzindo água de melhor qualidade.

Porém, vale ressaltar que os mananciais podem sazonalmente apresentar cor elevada devido à presença de substâncias húmicas e a sua remoção por sistemas que operam com tratamento convencional ou por filtração direta, necessitam da utilização da pré-oxidação, que por facilidade e disponibilidade, empregam o cloro, conseguindo atender os padrões de potabilidade em vigor da água final a ser distribuída à população.

No Brasil, a desinfecção da água para consumo humano é usualmente realizada com adição de cloro na forma de gás. Quando usado, o cloro gasoso hidrolisa rapidamente em água para formar o ácido hipocloroso, conforme a Equação 3.1:

O ácido hipocloroso (HOCl), se dissocia fracamente em hidrogênio e íons hipoclorito conforme a Equação 3.2:

A quantidade deste compostos na água (HOCl e OCl⁻) é denominada cloro residual livre. Considerando que a desinfecção ocorre em água com total ausência de MON, a formação de subprodutos é menor.

Os pré-oxidantes alternativos a serem empregados no presente estudo são: dióxido de cloro, permanganato de potássio, ozônio, peróxido de hidrogênio e combinação de peróxido de hidrogênio e ozônio (peroxônio). O cloro deverá ser empregado para obtenção do potencial máximo de formação de subprodutos orgânicos halogenados proporcionando uma referência para uma comparação com os pré-oxidantes alternativos.

3.5.1 Dióxido de cloro

O dióxido de cloro foi aplicado em água pela primeira vez como desinfetante e oxidante em 1944, nos Estados Unidos. Tem sido considerado um desinfetante eficiente mesmo com baixos valores de tempo de contato, é efetivo para o controle de sabor e odor, atua na oxidação de ferro e manganês e não é exercida demanda desse composto se a água a ser tratada contiver amônia.

O dióxido de cloro não produz quantidades significativas de SPDs, exceto a formação de íons clorito e clorato em determinadas condições de pH, pois cerca de 50 a 70% do dióxido de cloro consumido é reduzido a clorito.

Segundo DI BERNARDO (1995), os SPDs formados com o dióxido de cloro, com a exceção do clorito e clorato, ainda não foram estudados

convenientemente, não sendo conhecido o impacto dos mesmos no ser humano. Recentemente, CHANG *et al.* (2001) mostraram que, com dosagens de 1 e 10 mg/L ClO_2 , ocorreu a formação de subprodutos (TAMs entre 13 e 11 $\mu\text{g/L}$, AHAs entre 24,7 e 31 $\mu\text{g/L}$, clorito entre 0,4 e 3,88 mg/L e clorato entre <0,1 e 0,28 mg/L) em água superficial com presença de matéria orgânica.

Em uma pesquisa realizada por FERREIRA FILHO, *et al.* (2003), que teve como objetivos: avaliar o comportamento do dióxido de cloro como agente oxidante no tratamento de águas de abastecimento comparado ao cloro e a formação de subprodutos, concluiu-se que a aplicação do dióxido de cloro é viável em águas que apresentassem baixa demanda de agente oxidante proporcionando a redução na formação de clorito e a formação de TAMs ficou abaixo de 100 $\mu\text{g/L}$.

O dióxido de cloro é um gás que possui alta solubilidade em água, quando esta possui pH entre 2 a 10. O dióxido de cloro pode ser gerado de várias formas, conforme métodos descritos a seguir:

- Utilizando clorato de sódio com peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico

- Utilizando clorito de sódio e ácido clorídrico

- Utilizando clorito de sódio e cloro

- Utilizando clorito de sódio com ácido clorídrico e hipoclorito de sódio.

- Utilizando clorito de sódio e ácido sulfúrico

Quando há excesso de dióxido de cloro, pode ocorrer uma reação de competição proporcionando a formação do indesejável de íon clorato (ClO_3^-) através da seguinte reação química:

A concentração da solução de dióxido de cloro gerada depende da concentração dos produtos utilizados na preparação e pode resultar de 1 a 30 g ClO_2/L . Para uso em ensaios de bancada ou piloto, a solução gerada pode ser coletada e acondicionada sob refrigeração em frasco escuro mantendo por 24h sua concentração original.

Segundo SINGER³(1992) *apud* USEPA (1999), a dosagem de 2mg/L de dióxido de cloro tem uma expectativa de produzir de 1,0 a 1,4mg/L de clorito. Nos EUA, a dosagem típica de dióxido de cloro para desinfecção de água para o abastecimento público varia de 0,07 a 2,0 mg/L, resultando valores médio de concentração de clorito e clorato de 0,24 e 0,20 mg/L, respectivamente. Sua ação como pré-oxidante e desinfetante constitui uma das alternativas de prevenção da formação de TAMS, atuando na oxidação dos precursores antes da desinfecção por adição de cloro.

A USEPA (1999) recomenda que a dosagem de dióxido de cloro não exceda a 1,4 mg/L e limita a concentração total combinada de dióxido de cloro, clorito e clorato em 1,0mg/L de Cl_2 . Em proposta de regulamentação, recomenda um residual máximo de 0,8 mg/L de ClO_2 e 1,0 mg/L para clorito.

Em 1986, numa pesquisa realizada com a água do rio Ohio (EUA) por AIETA & BERG (1986), combinações de dosagens de dióxido de cloro e

³ SINGER, P.C. (1992). Formation and characterization of disinfection byproducts. Presented at the first International Conference on the Safety of Water Disinfection: Balancing Chemical and Microbial Risks.

cloro foram avaliadas para se determinar qual é a extensão da formação de TAMs nas condições da prática de uma ETA. A água bruta do rio Ohio foi coagulada, decantada, filtrada e tratada com várias combinações de dióxido de cloro e cloro. Constatou-se que mesmo pequenas dosagens de dióxido de cloro são suficientes para inibir a formação de TAMs em pelo menos 20%.

A substituição do cloro pelo dióxido de cloro na pré-oxidação reduz a formação de subprodutos orgânicos. Alguns compostos orgânicos que podem ser formados, dependendo da dosagem e com presença de fenóis, são: clorofenóis, p-benzoquinona, ácidos oxálicos e maleicos.

Ainda segundo AIETA & BERG (1986), a reação do dióxido de cloro com ácidos húmicos e fúlvicos não provoca a formação de TAMs, porém forma de 1 a 25% de compostos orgânicos não halogenados quando comparado a reação com cloro sob condições idênticas.

As vantagens do uso do dióxido de cloro são as seguintes:

- É mais efetivo que o cloro e cloraminas na inativação de vírus, *Criptosporídio* e *Giardia*;
- Oxida ferro, manganês e sulfetos;
- Pode melhorar a operação de clarificação;
- Não produz compostos halogenados, na ausência de excesso de cloro;
- Facilidade de produção;
- Sua atividade biocida não é afetada pelo pH;
- Fornece residual.

As desvantagens do uso do dióxido de cloro são as seguintes:

- Formação de subprodutos inorgânicos (clorito e clorato);
- Elevado custo de análises laboratoriais para quantificação de cloritos e cloratos;
- Elevado custo de clorito de sódio;
- É explosivo e, portanto deve ser gerado no local de aplicação;

- Sofre decomposição sob ação da luz solar.

Os subprodutos inorgânicos do uso do dióxido de cloro são: cloreto, clorito e clorato. Os principais fatores que afetam as concentrações de dióxido de cloro, clorito e clorato na água final são:

- Dosagem aplicada por demanda de oxidante;
- A exposição à luz solar;
- A razão entre clorito de sódio e cloro durante a geração de dióxido de cloro;
- Reações entre cloro e o clorito com o cloro residual livre.

3.5.2 Permanganato de potássio

Nos EUA, o permanganato de potássio vem sendo utilizado para o tratamento de água desde 1913, onde é empregado em 16% do número total de ETAs, enquanto o cloro é empregado em 63,8% (USEPA, 1999). É um oxidante eficiente para o controle de sabor e odor e para a oxidação de ferro e manganês, especialmente quando esses metais encontram-se complexados com a matéria orgânica natural.

A aplicação de permanganato de potássio na pré-oxidação para controle de gosto e odor, cor ou algas pode levar a redução da formação de subprodutos da desinfecção.

O permanganato de potássio (KMnO_4) é um composto químico altamente reativo nas condições operacionais existentes nas estações de tratamento de água. Possui um poder oxidativo elevado e pode oxidar compostos orgânicos e inorgânicos.

O permanganato de potássio pode inativar várias bactérias e vírus, porém não é empregado como desinfetante porque seria necessário o uso de uma dosagem elevada, resultando em custo elevado. Mas esse agente químico tem sido utilizado com sucesso para oxidação de ferro e manganês,

controle de algas em decantadores e diminuição do potencial de formação de trihalometanos, DANIEL *et al.* (2001).

Comercialmente, o permanganato de potássio encontra-se disponível na forma sólida granulada de coloração violeta, apresenta solubilidade em água (6,4 g/mL a 20°C). Usualmente uma solução de 1 a 4 g/L é preparada em batelada para uso nas ETAs.

O permanganato (Mn^{7+}) é reduzido a dióxido de manganês (MnO_2) (Mn^{4+}) que é precipitado na solução através de uma reação química exotérmica.

Em condições ácidas, suas reações principais são:

Em condições alcalinas, a reação parcial é a seguinte:

As taxas de reação de oxidação dos constituintes encontrados em águas naturais são relativamente rápidas e dependem da temperatura, pH e dosagem de permanganato. Deve-se evitar um residual devido sua tendência de conferir coloração rósea à água.

A literatura ainda não traz referência sobre a formação de subprodutos com uso de permanganato de potássio. Existem vários estudos que relatam a substituição da pré-cloração pela pré-oxidação com KMnO_4 , e mantendo-se a pós-cloração final como único ponto de aplicação de cloro. Dentre eles, destaca-se um estudo realizado por OLIVEIRA (2002) sobre a minimização da formação de TAMs no tratamento de água de abastecimento. Foram realizados ensaios em reatores estáticos (Jar-teste) para simular a ETA, avaliou-se estrategicamente a mudança do ponto de aplicação do desinfetante após clarificação com a coagulação intensificada para aumentar a remoção de precursores de TAMs e utilizou o KMnO_4 como pré-oxidante alternativo. Pelos resultados, OLIVEIRA concluiu que em geral, as concentrações de TAMs na água final foram menores nos ensaios

realizados com o uso do KMnO_4 na pré-oxidação. Porém, usando as dosagens comumente aplicadas em ETAs ($<2,0\text{mg/L KMnO}_4$), não pode ser considerada uma opção viável para minimizar a formação de TAMs, em vista da modesta diminuição. Contudo, pode-se considerar um pequeno efeito adicional na minimização da formação de tamis, nos casos em que a aplicação de permanganato de potássio na água bruta já for realizada na ETA para outros fins, como por exemplo, a oxidação de ferro e manganês, controle de gosto e odor.

O permanganato de potássio como pré-oxidante apresenta as seguintes vantagens (USEPA, 1999):

- Oxida ferro, manganês e compostos causadores de gosto e odor;
- Facilidade de transporte e armazenamento;
- Eficiente no controle da formação de TAMs e de outros subprodutos;
- Controla organismos indesejáveis e é efetivo contra certos vírus;
- Seu uso tem pequeno impacto no processo de tratamento.

O permanganato de potássio como pré-oxidante apresenta as seguintes desvantagens (USEPA, 1999):

- Necessita de longo tempo de contato;
- O residual pode causar coloração rósea na água;
- É tóxico e irritante à pele e mucosas;
- Pode ser fatal se ingerida a solução 1% utilizada na solução a ser dosada.

3.5.3 Ozônio

O ozônio não tem sido muito utilizado no Brasil, mas é comumente empregado na Europa e nos EUA desde o final do século XIX, para desinfecção e oxidação de água de abastecimento público.

O ozônio é o oxidante e o desinfetante mais efetivo usado em tratamento de água, necessita de menor tempo de contato, porém, sua ação desinfetante se dá por meio do residual de oxigênio molecular

remanescente, o qual é instável e raramente encontrado na água após alguns minutos do ozônio ter sido aplicado.

O ozônio é uma forma alotrópica do oxigênio no qual três átomos de oxigênio combinam-se para formar a molécula de ozônio (O_3). É um gás incolor de odor facilmente identificado a partir de concentração de 0,02 a 0,05 mg/L, é altamente corrosivo, tóxico e com baixa solubilidade em água. A sua aplicação nas estações de tratamento de água varia de 0,1 a 1,0 mg/L.

O ozônio decompõe-se espontaneamente na água, por meio de mecanismos complexos que envolvem a geração de radicais livres hidroxilas livres (*OH). Esses são muito reativos, com taxas de reação na faixa de 10^{10} a 10^{13} M/s. A meia vida dos radicais livres hidroxilas é de microsegundos, portanto as concentrações dos mesmos serão sempre menores que 10^{-12} mol/L.

Dois mecanismos de reação podem ocorrer na água:

- oxidação direta dos compostos pelo ozônio molecular ($O_{3(aq)}$);
- oxidação dos compostos pelos radicais livres hidroxilas produzidos durante a decomposição do ozônio.

Segundo GRASSI & JARDIM (1993), a técnica comumente empregada na geração de ozônio, é a descarga em plasma frio ou descarga corona, onde o ozônio é formado pela decomposição do oxigênio molecular e posterior combinação de um átomo do radical oxigênio com uma molécula de oxigênio:

O sistema é composto por uma fonte de oxigênio (ar de insumo), um gerador de ozônio, uma coluna (reator) de contato e um sistema de destruição do gás excedente produzido (*off-gas*).

O gás de insumo passa pelo gerador de ozônio onde é aplicada uma voltagem de 6000 a 20000V a dois eletrodos e esta voltagem produz um arco elétrico. No arco uma parte do oxigênio se transforma em ozônio.

Cerca de 1 a 10% do oxigênio que passam pelos eletrodos se transformam em ozônio.

Na coluna de contato, a água a ser oxidada tem contato com o gás de ozônio formado por dispersão através de uma placa de orifício ocorrendo a transferência do ozônio para a água. O gás excedente liberado da coluna de contato é destruído ou é reciclado ao início do processo.

Segundo USEPA (1999), o ozônio reage com a matéria orgânica natural contida em águas naturais e não forma subprodutos halogenados, mas forma uma variedade de subprodutos orgânicos e inorgânicos decorrentes da oxidação da matéria orgânica natural. Quando existe a presença de íons brometos na água a ser tratada, podem ser formados alguns TAMs. Na Tabela 3.6 estão apresentados os subprodutos possíveis de serem encontrados.

Tabela 3.6 - Principais subprodutos formados por uso de ozônio

Grupo Funcional	Subprodutos
Aldeídos	formaldeído, acetaldeído, glioxal, metil glioxal
Ácidos	acético, oxálico, fórmico e succínico
Subprodutos bromados	Íon bromato, ácido acético bromado
TAMs	bromofórmio, bromopicrina
Outros	peróxido de hidrogênio

Fonte: SINGER, 1992.

3.5.4 Peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio é um forte oxidante e o seu potencial de oxidação, E° , igual a +1,76V. No mercado, pode ser encontrado em concentrações de 30 a 70% (v/v). A solução concentrada é altamente tóxica e irritante e deve ser armazenada em frasco plástico e escuro ao abrigo da luz. O peróxido de hidrogênio pode ser utilizado em combinação com outros produtos químicos como o Fe^{+2} , Cu^{+1} , com irradiação UV e, principalmente com o ozônio, para produzir radicais hidroxilas.

O peróxido de hidrogênio quando em contato com a água, é parcialmente dissociados em íon hidroperóxido, como segue:

A molécula de peróxido de hidrogênio reage lentamente com o ozônio, no entanto, o íon hidroperóxido é altamente reativo (LANGLAIS *et al.*, 1991).

O principal uso do peróxido de hidrogênio no tratamento de água destinada ao consumo humano é com o objetivo de controlar ou eliminar algas e/ou oxidar o ferro e o manganês presentes até os teores limitados pela Portaria 518 (2004), de 0,30 e 0,10 mg/L, respectivamente.

As indústrias que fabricam o peróxido de hidrogênio afirmam que sua decomposição gera subprodutos não prejudiciais à saúde.

3.5.5 Peroxônio

O uso do ozônio em conjunto com o peróxido de hidrogênio é denominado peroxônio. Nesse processo, há um acréscimo na concentração de $\cdot\text{OH}$ em relação ao processo de ozonização. Com a adição do peróxido, a produção do radical hidroxila é de 1:1 de ozônio, aumentando o potencial de oxidação e de desinfecção. A eficiência de oxidação é aumentada pela conversão de moléculas de ozônio em radical hidroxila e pelo aprimoramento da transferência do ozônio da fase gasosa para a fase líquida, aumentando as taxas de reação em geral.

As reações do ozônio e do peroxônio competem pelo substrato. A principal diferença é que a ozonização depende do alto grau da oxidação direta da matéria orgânica pelo ozônio, enquanto o peroxônio depende principalmente da oxidação do radical hidroxila. (DANIEL, 2001).

O mecanismo de reações entre o radical hidroxila e a matéria orgânica pode acontecer por três caminhos: a retirada do hidrogênio de um

grupo $-\text{CH}_2$, adição de radical e transferência de elétrons. Os radicais secundários, formados durante essas reações, podem reagir com ozônio adicional, com um outro radical, ou com outros compostos. Organoperóxidos podem ser formados pela reação do radical carbonil (C) com o oxigênio presente. Esses compostos podem entrar em uma cadeia de reações envolvendo ozônio e radical hidroxila, resultando na formação de novos radicais ou superóxidos (MASTEN & DAVIES, 1997).

Segundo AIETA *et al.* (1988)⁴ *apud* COELHO (2002), o mecanismo da reação e a estequiometria resultante pode ser expressa pelos seguintes mecanismos:

A estequiometria da reação mostra uma relação molar de 0,5 de H_2O_2 para O_3 . Alguns fatores podem influenciar nesta relação. Primeiro, o H_2O_2 pode atuar como consumidor decrescendo a concentração de radicais $\cdot\text{OH}$. Segundo, o O_3 pode reagir diretamente com os radicais $\cdot\text{OH}$ e finalmente, O_3 e $\cdot\text{OH}$ podem ser consumidos por constituintes na água.

Na prática, a relação ótima de H_2O_2 para O_3 é dependente do sistema de geração de ozônio e da qualidade da água a ser tratada.

O ponto de adição do peróxido de hidrogênio ainda é controverso entre os autores consultados. Segundo LANGLAIS *et al.*, (1991), o melhor ponto parece ser aquele no qual o ozônio sozinho já oxidou as moléculas

⁴ AIETA, E. M. *et al.* (1988). *Advanced Oxidation Processes for Treating Groundwater Contaminated with TCE and PCE: Pilot Scale Evaluations*. Journal AWWA, p.64-72.

mais reativas, explorando a seletividade do ozônio, convertendo depois processo para a via radicalar oxidando as moléculas refratárias.

A título de comparação são apresentados, na Tabela 3.7 as semi-reações de alguns oxidantes e os potenciais padrão de oxi-redução (E^0_{red}) em solução aquosa a 25°C, que são mais comumente empregados no tratamento de água.

Tabela 3.7 – Potencial padrão de oxi-redução para semi-reações em solução aquosa a 25°C.

Oxidante	Semi-reação	E^0_{red} (volts)
Radical livre hidroxila	$\text{OH}^- + \text{H}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,85
Ozônio	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
Peróxido de hidrogênio	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,78
Permanganato	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,68
Dióxido de cloro	$\text{ClO}_{2(\text{aq})} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2^-$	0,95
Ácido hipocloroso	$\frac{1}{2} \text{HOCl} + \frac{1}{2}\text{H}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{Cl}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	1,48
Íon clorito	$\frac{1}{2} \text{OCl}^- + \text{H}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cl}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	1,64
Monocloamina	$\frac{1}{2} \text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{Cl}^- + \frac{1}{2} \text{NH}_4$	1,40
Dicloroamina	$\frac{1}{4} \text{NHCl}_2 + \frac{3}{4}\text{H}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{Cl}^- + \frac{1}{4}\text{NH}_4$	1,34
Oxigênio	$\frac{1}{4} \text{O}_{2(\text{aq})} + \text{H}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	1,23

Fonte: AWWA (1999).

3.6 Considerações finais sobre a literatura

Os resultados apresentados na literatura sobre a formação de subprodutos decorrentes da reação de matéria orgânica presente em mananciais de abastecimento de água com diferentes pré-oxidantes, principalmente com cloro, que é usualmente utilizado nas ETAs no Brasil, revelam a importância da realização de estudos sobre a toxicidade destes subprodutos que são compostos orgânicos halogenados prejudiciais à saúde humana. No Brasil, tem sido investigado principalmente a formação de

trialometanos na água potável, sendo que os padrões de potabilidade prescritos na Portaria 518/2004, exige-se apenas o controle de trialometanos como subprodutos da desinfecção com limite máximo permissível de 100µg/L, não exigindo o controle da presença de outros compostos, tais como os ácidos haloacéticos, cloro hidratado e haloacetoneitrilas, que podem afetar igualmente a saúde da população e devem ser considerados.

O uso do cloro na pré-oxidação, em águas contendo matéria orgânica natural, é responsável pela maior parcela dos subprodutos orgânicos halogenados formados e a utilização de oxidantes alternativos vem sendo estudada e aplicada em outros países. No Brasil, na literatura consultada, OLIVEIRA *et al.* (2002), realizaram ensaios em escala de bancada, para a verificação da minimização da formação de trialometanos, porém não foi encontrado uma referência sobre a padronização de ensaios com pré-oxidação que possibilitem a simulação da formação de subprodutos nas ETAs.

O presente trabalho foi proposto para avaliar o efeito da pré-oxidação, coagulação, filtração e pós-cloração na formação de subprodutos orgânicos halogenados. Neste sentido, foi necessário o desenvolvimento de ensaios de demanda pré-oxidante, metodologias analíticas para quantificação de 22 compostos orgânicos halogenados e a adaptação de um procedimento experimental (APHA, 1998) para avaliar o potencial de formação de subprodutos quando se utilizam a pré-oxidação com cloro, dióxido de cloro, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio, ozônio e peroxônio no tratamento de água para abastecimento.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho proposto foi desenvolvido em cinco etapas preliminares, que possibilitaram a definição dos parâmetros utilizados nos ensaios experimentais para avaliação da formação dos subprodutos orgânicos halogenados. Nas Figuras 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, e 4.5 estão apresentados os fluxogramas dessas etapas.

As referidas etapas preliminares foram as seguintes:

- Extração de substâncias húmicas, preparação da água de estudo e caracterizações através de análises físico-químicas;
- Desenvolvimento de duas metodologias analíticas por cromatografia em fase gasosa com extração e calibração para determinação de 22 compostos orgânicos halogenados;
- Ensaio com variação de cor, temperatura e dosagem de cloro para o estabelecimento dos parâmetros adotados nos ensaios experimentais.
- Ensaio de demanda com os pré-oxidantes para determinação de dosagem e tempo de contato aplicados na pré-oxidação;
- Ensaio em reatores estáticos para determinação da dosagem de coagulante estabelecendo condições de pH, tempo e gradiente de mistura rápida e filtração em filtro de papel Whatman 40 para obtenção de cor remanescente <5 uH.

Figura 4.1 – Fluxograma da preparação da água de estudo com extrato de substâncias húmicas e caracterizações.

Figura 4.2 – Fluxograma do desenvolvimento de duas metodologias analíticas por cromatografia em fase gasosa (CG-DCE).

Figura 4.3 – Fluxograma de ensaios com variação de cor, temperatura e dosagem de cloro.

Figura 4.4- Fluxograma dos ensaios de demanda com os pré-oxidantes alternativos para determinação de dosagem e tempo de contato a serem aplicados na etapa de pré-oxidação.

Figura 4.5- Fluxograma dos ensaios de jarteste para determinação da dosagem de coagulante estabelecendo condições de pH, tempo de contato, gradiente de velocidade na mistura rápida e filtração em papel para obtenção de cor remanescente <5 uH.

Os ensaios experimentais foram divididos em duas etapas: sendo a primeira etapa com uso de cloro para avaliação do potencial de formação de 7 dias (PF_7) dos subprodutos orgânicos halogenados e as respectivas taxas de formação, realizada com a água de estudo de cor 200uH, submetida a

uma dosagem elevada de cloro que foi determinada em ensaios preliminares, fornecendo um residual de cloro livre persistente acima de 3,5mg/L após 7 dias de tempo de contato em pH 7,0, a 25°C. Alíquotas de 100mL foram coletadas em diferentes tempos de contato que variaram de 2h (T_0) a 7 dias (T_f), descloradas com adição de aproximadamente $2,0g \pm 1,0$, de ácido ascórbico granulado, extraídas e analisadas por CG-DCE.

Os resultados obtidos nesse ensaio forneceram o PF_7 de 22 subprodutos em presença de excesso de cloro, ou seja, a capacidade máxima de formação dos subprodutos investigados em uma água contendo substâncias húmicas originada por turfa, assim como a taxa ou velocidade de formação dos mesmos. Esse PF_7 foi o parâmetro de referência para avaliação da redução ou de não formação de subprodutos dos pré-oxidantes em estudo, inclusive para a situação pré-oxidação com cloro e pós-cloração.

Figura 4.6 - Ensaio para avaliação do potencial de formação de subprodutos em 7 dias e taxas de formação.

Na segunda etapa simulou-se o sistema de tratamento de água com ensaios experimentais realizados para cada pré-oxidante em estudo com

dosagens definidas por ensaios de demanda e mantendo-se fixas as seguintes condições: cor aparente da água em estudo, tempo de contato na pré-oxidação, dosagem de coagulante, tempo e gradiente de mistura rápida, pós-cloração, pH do meio, temperatura de incubação, tempo de contato na pós-cloração. Esta etapa está apresentada na Figura 4.7.

Figura 4.7 – Fluxograma dos ensaios de pré-oxidação, coagulação, filtração, pós-cloração, incubação e análises CG-DCE.

4.1 Extração de substâncias húmicas

As substâncias húmicas utilizadas para a preparação da água de estudo foram obtidas a partir de turfa conforme o procedimento de extração descrito a seguir.

A turfa foi coletada junto às margens do rio Moji-Guaçu, no km 40 da rodovia SP-255, do município de Luís Antônio, SP. Em seguida, a turfa foi seca em temperatura ambiente, triturada e peneirada.

Para a extração das substâncias húmicas (SHs) foi utilizado o método sugerido por ROCHA *et al.* (2000), que verificou os parâmetros adequados a serem utilizados na extração alcalina de SHs a partir de turfa. As etapas necessárias para esse processo de extração foram as seguintes:

- extração em solução 0,5 mol/L de hidróxido de sódio (NaOH);
- agitação de 4 horas;
- razão turfa/extrator 1:20 (m/v);
- temperatura ambiente (22 a 27 °C);
- decantação por 48 horas.

A solução sobrenadante produzida foi coletada e acondicionada em embalagens de papel celofani. Essas embalagens foram imersas em um banho com solução de HCl 1%, para redução do pH até <2, posteriormente as embalagens foram lavadas com água do poço não clorada até teste de ausência de cloretos por titrimetria com auxílio de solução padronizada de nitrato de prata (AgNO₃). O volume total de extrato obtido foi armazenado em frasco plástico e estocado à temperatura de 4°C.

O extrato obtido foi caracterizado por análises químicas.

4.1.1 Caracterização do extrato de substâncias húmicas

O extrato de substâncias húmicas obtido por extração em NaOH, foi caracterizado pelo mesmo procedimento utilizado por CAMPOS (2004).

Para a realização das análises no extrato de substâncias húmicas foram necessários 200 mL de amostra que foram liofilizados em um liofilizador da marca Edwards, modelo F101-02-000.

As análises químicas elementares das frações das SH foram realizadas em um aparelho CHNS-O da marca Fisons, EA 1108. As porcentagens dos elementos carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) foram obtidas diretamente e o elemento oxigênio (O) foi calculado por diferença.

Para a realização das análises de Infra Vermelho (IV) foi empregado um espectrômetro da marca Bomem MB-102, utilizando a técnica de transformada de Fourier. Para essa análise foram confeccionadas pastilhas do material liofilizado, na proporção aproximada de 1:100 (1,0 mg de amostra e 100 mg de KBr), realizou-se 16 varreduras de espectro com 4cm^{-1} de resolução.

Para as análises de UV/Vis das SHs foi utilizado um equipamento Hitachi modelo U3501. Dissolveu-se uma pequena quantidade de cada fração de SHs em 10 mL de solução de NaHCO_3 0,05 mol/L e determinadas as razões entre as absorbâncias de 465 nm e 665 nm (E_4/E_6).

4.2 Caracterização da água de estudo

A água de estudo foi preparada utilizando-se a água de um poço artesiano localizado na Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP) em Ribeirão Preto, SP, coletada em um ponto antes da adição do cloro. Uma determinada quantidade de extrato de substâncias húmicas foi adicionada a essa água para obtenção da água de estudo com cor aparente de 200 ± 5 uH, definida por ensaios apresentados posteriormente.

As características da água do poço e da água de estudo foram avaliadas através de métodos analíticos (APHA, *et al.*, 1998), discriminados na Tabela 4.1.

As técnicas analíticas utilizadas para determinação de metais foram de espectrofotometria por absorção atômica, tendo sido empregado o sistema de queimador com chama ar-acetileno, exceto para as determinações de mercúrio e arsênio em que foi utilizado o sistema de gerador de hidretos e forno de grafite para bário e chumbo. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro de absorção atômica AA Analyst 700, marca Perkin Elmer.

Tabela 4.1- Parâmetros, métodos analíticos, unidades e limites de detecção

PARÂMETRO	UNIDADE	LDM	MÉTODO
pH	adimensional	0-14	Potenciométrico
Cor aparente	uH (PtCo)	1	Espectrofotométrico
Turbidez	NTU	0,1	Nefelométrico
COT	mg/L	0,1	Infravermelho
UV 254nn	abs	0,01	Espectrofotométrico
Alcalinidade bicarbonato	mg/L CaCO ₃	1	Titrimétrico
Oxig. Consumido	mg/L O ₂	0,1	Titrimétrico
DQO	mg/L O ₂	10	Espectrofotométrico
Nitrogênio amoniacal	mg/L N-NH ₃	0,01	Espectrofotométrico Nessler
Dureza Total	mg/L CaCO ₃	1	Titrimétrico EDTA
Cloretos	mg/L Cl ⁻	1	Titrimétrico – HgNO ₃
Brometo	mg/L	0,1	Espectrofotométrico
Nitrato	mg/L N-NO ₃	0,01	Espectrofotométrico UV
Nitrito	mg/L N-NO ₂	0,01	Espectrofotométrico
Série de Sólidos	mg/L	1	Gravimétrico
Manganês	mg/L Mn	0,001	ABS Chama Ar-acetileno
Ferro	mg/L Fe	0,001	ABS Chama Ar-acetileno
Bário	mg/L Ba	0,001	ABS - Forno de Grafite
Zinco	mg/L Zn	0,001	ABS Chama Ar-acetileno
Níquel	mg/L Ni	0,001	ABS Chama Ar-acetileno
Cobre	mg/L Cu	0,001	ABS Chama Ar-acetileno
Arsênio	µg/L As	0,1	ABS –Gerador Hidreto
Cobalto	mg/L Co	0,001	ABS Chama Ar-acetileno
Mercúrio	µg/L Hg	0,1	ABS – Gerador Hidreto
Cádmio	mg/L Cd	0,001	ABS Chama Ar-acetileno
Chumbo	µg/L Pb	0,1	ABS Forno de grafite
Cromo	mg/L Cr	0,001	ABS Chama Ar-acetileno
Prata	mg/L Ag	0,001	ABS Chama Ar-acetileno

Um volume de 50 mL de amostra da água em estudo foi previamente digerido com a adição de porções iguais de ácido nítrico e ácido clorídrico. O extrato de 50 mL digerido, filtrado e reconstituído foi aspirado no equipamento de Absorção Atômica, para quantificação dos metais

avaliados. Os resultados obtidos de leitura (em triplicata) de absorvância foram calculados através de uma curva analítica padrão de calibração de absorvância em função da concentração, obtendo-se resultados expressos em unidade de concentração.

Uma alíquota de 50 mL da água do poço sem cloração e um volume idêntico de água destilada, foram digeridas pelo mesmo procedimento e os extratos foram reconstituídos e analisados para verificação de constituintes naturais que poderiam estar presentes na água do poço e branco analítico para eliminação de interferentes dos ácidos adicionados para digestão.

4.3 Extrações e análises por cromatografia em fase gasosa

A utilização de procedimentos de extração são requisitos preliminares para as análises de compostos orgânicos através da técnica analítica de cromatografia gasosa.

Para atender a proposta de realização desse trabalho, foi necessária a utilização de duas extrações distintas, uma para a determinação de triometanos, cloro hidrato, haloacetoneitilas, halocetonas e cloropictina e a outra para determinação de ácidos haloacéticos. Os extratos obtidos foram analisados por métodos distintos.

4.3.1 Extração líquido-líquido

O método utilizado para extração de triometanos, cloro hidrato, cloropictinas, halocetonas e haloacetoneitilas, foram baseados no procedimento descrito pela USEPA 551.1 (1995).

Foram realizados diversos ensaios de extração para verificação da recuperação analítica e padronização do procedimento, pois a determinação do volume de amostra em função do volume de solvente utilizado é importante para completa extração.

Uma alíquota de 10 mL de amostra armazenada a 4°C foi rapidamente coletada e inserida em um frasco do tipo *vial* de 25mL, ao qual

foi adicionado um volume de 10 µL de diclorometano 1% (o diclorometano foi o padrão interno (PI) do método e deverá ser introduzido em todas as amostras, padrões da curva de calibração e brancos).

A seguir, foram adicionados no *vial* 4mL de Metil-Terc Butilico Éter (MTBE), mantido a 4°C, e aproximadamente 1,0 g de sulfato de sódio puro, agente secante da fase orgânica.

O frasco *vial* foi agitado vigorosamente por 2 minutos e imediatamente acondicionado em freezer à -4°C.

Duas fases, bem definidas, separam-se dentro do frasco *vial*: a fase orgânica superior, chamada de extrato e a fase inferior, chamada de fase aquosa. A fase orgânica foi retirada e transferida para um frasco tipo *vial* de 4mL, acondicionada em freezer e conservada para análise em CG-DCE por um período máximo de 7 dias. A fase aquosa foi descartada.

4.3.2 Análises cromatográficas

As análises cromatográficas foram realizadas no laboratório de Recursos Hídricos da UNAERP, em Ribeirão Preto. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo a gás (CG), da marca Varian, modelo 3600CX, com detetor de captura de elétrons (DCE), o equipamento está apresentado na Figura 4.8.

4.3.2.1 Determinação de trihalometanos, cloro hidrato, cloropicrinas haloacetoneitrilas e haloacetonas

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

Figura 4.8- Cromatógrafo a gás com detetor de captura de elétrons, Varian, instalado na UNAERP.

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

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

Por este método foram determinados os seguintes compostos:

- Trialometanos (TAMs): clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano, bromofórmio;
- Cloro hidratado (CH);
- Haloacetoneitrilas (HANs): dicloroacetoneitrila, tricloroacetoneitrila, dibromoacetoneitrila, tribromoacetoneitrila, bromocloroacetoneitrila;
- Halopicrinas (HPs): cloropicrina;
- Haloacetonas (HKs): 1,1-dicloropropanona, 1,1,1-tricloropropanona.

O composto utilizado como padrão interno (PI) foi o diclorometano grau cromatográfico, marca J.T. Baker e foram utilizados os seguintes padrões para calibração:

- Padrão misto de trialometanos, marca Supelco (48140-U) para TAMs;
- Padrão puro de grau cromatográfico de bromofórmio, marca MERCK.
- Padrão misto de halogenados voláteis (EPA 551 B), marca Supelco (48046), para haloacetoneitrilas, cloropicrina e haloacetonas;
- Padrão puro de cloro hidratado, marca Supelco (47335-U);

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

A curva analítica de calibração foi diluída em meio aquoso utilizando-se balões volumétricos aferidos de 10 mL. A água utilizada para diluição dos padrões (meio aquoso), foi previamente purificada partindo de um volume de 5 litros de água ultrapura, obtida em um purificador Milli-Q. Para garantir a isenção de compostos voláteis, cloro e matéria orgânica a água ultrapura passou pelo seguinte procedimento:

- Adição de carvão ativado e filtração em 0,45µm;
- Fervura por 10 minutos;
- Exposição à radiação UV por 1 minuto;
- Borbulhamento de nitrogênio por 5 min;

- Resfriamento e acondicionamento em frasco de vidro escuro a 4°C.

Em cada balão foram adicionados volumes excedentes de 10 µL de padrão interno, diclorometano 1%, inclusive em um branco, seguido de uma leve agitação. Posteriormente um volume de 4mL de MTBE (a 4°C) foi adicionado para extração líquido-líquido, seguido de forte agitação por 5 minutos e decantação a temperatura de -4°C.

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

Na Tabela 4.2 está apresentado um resumo da curva de calibração do método 551.1 USEPA para determinação de trialometanos, clorohidrato, haloacetoneitrilas, halocetonas e cloropirina.

Tabela 4.2 - Resumo da curva de calibração para trialometanos, haloacetoneitrilas, halocetonas, clorohidrato e cloropirina em µg/L.

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

4.3.3 Extração com derivatização

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

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

Como este procedimento gera uma reação exotérmica, o resfriamento é muito importante para evitar perdas dos compostos voláteis. Após completa dissolução e resfriamento da amostra, foram adicionados 5mL de MTBE (gelado), manteve-se uma agitação por 10 min seguido de repouso para separação das fases, com auxílio de uma pipeta transferiu-se 3mL da fase orgânica para um tubo de vidro com tampa rosqueável, no qual foi adicionado 1 mL de solução ácida de metanol 10%. Após fechamento do frasco, o mesmo foi mantido sob aquecimento imerso em banho de água à 50°C por 2h.

Finalmente, o frasco foi resfriado e adicionaram-se 4mL de solução saturada de bicarbonato de sódio em incrementos de 1mL.

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

4.3.3.1 Determinação de ácidos haloacéticos

O método utilizado para esta determinação cromatográfica, foi baseado nas recomendações da USEPA 552.2, porém as condições de

operação do equipamento não são idênticas e podem variar de um equipamento para outro equipamento. Devido a este fato, houve a necessidade de se adequar diversas condições que são variáveis na metodologia.

As condições cromatográficas otimizadas foram as seguintes:

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

Para elaboração da curva de calibração foi utilizada uma mistura de padrões da marca Supelco (4-7787), originalmente dissolvida em meio MTBE, com os seguintes compostos de ácidos haloacéticos (AHAs): ácido monocloroacético, ácido dicloroacético, ácido tricloroacético, ácido monobromoacético, ácido dibromoacético, ácido tribromoacético, ácido bromocloroacético, ácido bromodicloroacético, ácido dibromocloroacético.

A concentração original de cada composto da mistura padrão e a variação de concentração obtida esta apresentada na Tabela 4.4

As soluções com concentrações variadas foram obtidas a partir de diluição da mistura original em meio MTBE. A seguir, seis balões volumétricos e aferidos foram utilizados para elaboração de 5 pontos de diferentes concentrações e 1 branco de calibração. A curva analítica foi diluída em meio aquoso com água isenta de compostos orgânicos voláteis, e cada ponto da curva foi derivatizado por metilação ácida conforme descrito no item 4.3.3.

Na Tabela 4.3 está apresentado um resumo da curva analítica 552 de calibração.

Tabela 4.3- Resumo da curva analítica de calibração para ácidos haloacéticos.

Compostos	Conc. original (mg/L)	Curva de Calibração (µg/L)					
		Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6
MCAA	600	6	9	12	15	24	30
MBAA	400	4	6	8	10	16	20
DCAA	600	6	9	12	15	24	30
TCAA	200	2	3	4	5	8	10
BCAA	400	4	6	8	10	16	20
BDCAA	400	4	6	8	10	16	20
DBAA	200	2	3	4	5	8	10
CDBAA	1000	10	15	20	25	40	50
TBAA	2000	20	30	40	50	80	100
PI	10	50µL	50µL	50µL	50µL	50µL	50µL

4.4 Ensaios para definição de cor, temperatura e dosagem de cloro para determinação do potencial de formação de subprodutos.

Os principais parâmetros que influem na formação de subprodutos são a concentração de substâncias húmicas, a temperatura e a dosagem de oxidante. Esses parâmetros foram fixados a partir de resultados preliminares obtidos por ensaios específicos.

Nesse estudo, a cor aparente foi o parâmetro de referência para avaliação da concentração de substâncias húmicas na água de estudo, cujo valor foi definido em um ensaio com 4 tipos de água preparadas com cor aparente de 100, 200, 300 e 400uH. Foram adicionados 10, 20 e 30mg/L de cloro (ácido tricloro isocianúrico, 90%), em cada litro de amostra e foram incubadas por 24h à temperatura de 20°C. Em seguida, adicionou-se nas amostras um agente desclorante (ácido ascórbico) e efetuou-se a extração para determinação de TAMs por CG-ECD.

A temperatura de incubação foi definida após resultados obtidos de um ensaio realizado em uma água contendo substância húmica com cor aparente 100uH, dosagem de 10mg/L de cloro e incubação à temperatura de 20, 25 e 30°C. Foram coletadas alíquotas em tempos de contato de 2, 4, 12

e 24h e em seguida, foram realizadas as extrações e determinações de TAMs por CG-DCE.

Outro parâmetro previamente definido foi a dosagem de cloro aplicada na água de estudo. A dosagem deve fornecer um residual livre superior a 3,5 mg/L Cl_2 , após 7 dias de contato na temperatura de 25°C em pH do meio igual a 7,0, corrigido com adição de tampão de fosfato. Esse procedimento é recomendado pela APHA *et al.* (1998) para a determinação do potencial de formação de TAMs em presença de excesso de cloro em água bruta. Para determinação da dosagem de cloro excessiva, 4 litros de amostra de água de estudo foram divididas em 4 frascos de 1 litro, dosaram-se diferentes concentrações de cloro (hipoclorito de cálcio), de: 12,5, 15, 17 e 20 mg/L Cl_2 . Depois de 7 dias à temperatura de 25°C em pH 7,0, foram determinados os residuais livres de cloro.

4.5 Demanda de pré-oxidantes

As dosagens dos pré-oxidantes (cloro, permanganato de potássio, dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio) aplicadas na água de estudo foram determinadas em função dos resultados obtidos em ensaios de demanda de pré-oxidante em função do tempo de contato. As dosagens de ozônio e peroxônio foram determinadas em função da capacidade de geração de ozônio do sistema piloto instalado na UNAERP. Na Figura 4.9 é apresentado um fluxograma do sistema.

Os ensaios de demanda dos pré-oxidantes foram realizados em bancada com regime hidráulico descontínuo (batelada) por meio de reatores estáticos (jarteste), que é constituído de 6 jarros (recipientes) e fornece gradiente de velocidade entre 10 e 2.000 s^{-1} , um espectrofotômetro visível DR 2000, cronômetro digital, potenciômetro digital para leitura de pH, cubetas, pipetas e béqueres. O volume de amostra submetido a cada dosagem foi de 2 litros e o sistema permaneceu sob agitação branda em temperatura ambiente controlada à temperatura de 25°C $\pm$ 1.

O procedimento foi realizado, segundo recomendações de Di BERNARDO *et al.* (2002), na seguinte seqüência:

- Colocar as porções de água em estudo (Cor 200 uH) em cada um dos seis jarros, enchendo-os simultaneamente de modo a assegurar a homogeneidade da água contida em cada jarro, até a obtenção de 2 litros;
- A agitação foi acionada e mantida em torno de 100s^{-1} (90 rpm) e a temperatura ambiente do laboratório controlada por um aparelho de ar condicionado a $25^{\circ}\text{C} \pm 1$;
- Em cada jarro foi adicionado um volume de solução de pré-oxidante para obtenção de dosagens variáveis e crescentes;
- Nos intervalos de tempo de contato de 15, 30, 60, 90 e 120 minutos, foram retiradas alíquotas para determinação do residual do oxidante aplicado.

Com a obtenção do teor residual de pré-oxidante empregado em função do tempo de contato foram determinadas as demandas de pré-oxidantes através da diferença entre a dosagem e o residual obtido.

O sistema piloto utilizado para geração de ozônio consiste em uma coluna de 1,5m de altura e 11cm de diâmetro, com aproximadamente 12 litros de capacidade, conforme esquema mostrado na Figura 4.9.

Figura 4.9 - Fluxograma do sistema piloto para geração de ozônio.

4.5.1 Ensaios de demanda da pré-oxidação com cloro

A solução de cloro utilizada para realização do ensaio de pré-oxidação de água com SHs foi preparada utilizando-se o produto comercial hipoclorito de cálcio (70%) granulado, em concentração de 1g/L. O teor de cloro ativo do produto comercial utilizado foi confirmado através do método analítico titrimétrico com iodeto de potássio e tiosulfato de sódio.

A partir da solução recém-preparada foram calculados volumes que aplicados fornecessem dosagens que variaram de 2 a 25mg/L de cloro.

O método utilizado para determinação de cloro residual livre foi colorimétrico com leituras em espectrofotômetro visível da marca HACH, modelo DR 2000, programa nº80 com uma curva de calibração de DPD variando de 0,1 a 2,2 mg/L Cl_2 de concentração, em comprimento de onda de 530 nm em cubeta de 1cm.

Com os resultados obtidos de residual foram calculadas as demandas através da diferença entre dosagem aplicada e o residual em função do tempo de contato.

O critério utilizado para determinação da demanda de cloro necessária para completa oxidação de toda matéria orgânica presente na forma de extrato de SH da água em estudo foi o valor de dosagem que fornecesse uma demanda superior a aproximadamente duas vezes o residual. Este procedimento é recomendado para determinação de potencial de formação de subprodutos descrito pelo método 2350 B (APHA *et al.*, 1998).

4.5.2 Ensaios de demanda da pré-oxidação com dióxido de cloro

Segundo USEPA (1999), a dosagem de dióxido de cloro não deve ultrapassar 1,4 mg/L ClO_2 e o residual não deve ser superior a 0,5 mg/L ClO_2 . Esses valores de dosagem foram recomendados para evitar a formação de subprodutos inorgânicos indesejáveis, como clorito e clorato. Porém, o ensaio de demanda teve como objetivo a avaliação da ação do

pré-oxidante e verificação da permanência de residual livre. Os ensaios de demanda de pré-oxidação com dióxido de cloro foram realizados pelo método 2350D da APHA *et al.*, (1998).

A solução de dióxido de cloro foi gerada em um equipamento instalado na Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo (EESC-USP), mostrado na Figura 4.10, o qual produz uma solução de dióxido de cloro a partir de uma solução diluída de ácido clorídrico e clorito de sódio. A concentração de ClO_2 obtida na solução foi de 95,8 mg/L Cl_2 ou 182 mg/L ClO_2 .

Figura 4.10 - Sistema de geração de dióxido de cloro instalado EESC-USP.

As leituras de concentração e residual de dióxido de cloro foram efetuadas por método colorimétrico com adição de DPD em 530 nm num equipamento espectrofotômetro modelo DR 2000, HACH. Os valores obtidos em concentração de cloro livre foram multiplicados por 1,9 (correção estequiométrica) para obtenção de concentração residual em dióxido de cloro (mg/L ClO_2). Devido à falta de equipamento específico, não foram possíveis as determinações das concentrações de clorito e clorato após dosagem de dióxido de cloro.

Foi utilizado como “branco” a própria água de estudo para eliminação da interferência de absorbância em função da cor existente na água de estudo.

4.5.3 Ensaio de demanda de pré-oxidação com permanganato de potássio

As dosagens foram efetuadas a partir de uma solução preparada com uma massa de permanganato de potássio, KMnO_4 , dissolvida em água deionizada e fervida, 1000 g/L. A seguir, foi preparada a solução de 10 mg/L.

As leituras de residual de permanganato foram efetuadas em um espectrofotômetro DR 2000, HACH, em comprimento de onda de 530 nm, através de uma curva analítica de calibração com leituras de absorbância em função de diferentes concentrações de solução de permanganato de potássio em meio ácido sulfúrico ($\text{pH} < 2$). Utilizou-se a água de estudo com cor como branco para eliminação da interferência nas leituras de absorbância. Na Tabela 4.4 e na Figura 4.11 têm-se as concentrações, leituras de absorbância e a curva de calibração obtida para determinação do residual de KMnO_4 respectivamente.

Os procedimentos utilizados nos ensaios foram idênticos aos demais, porém, a alíquota retirada para leitura de residual foi acidificada com ácido sulfúrico 6N até $\text{pH} < 2$. As dosagens de permanganato de potássio utilizadas nos ensaios variaram de 1,0 a 12 mg KMnO_4 /L, com tempos de contato de: 10, 20, 30, 60, 90 e 120 minutos.

As leituras obtidas de residual de permanganato após a pré-oxidação foram duvidosas. Como ocorreu a oxidação da matéria orgânica, a água de estudo perdeu a coloração amarelada inicial e passou a apresentar uma coloração rósea. Este fato causou uma interferência nas leituras de absorvância.

Portanto, o critério adotado para determinação da dosagem de permanganato foi a obtenção do primeiro tom róseo persistente.

Tabela 4.4 - Curva de calibração de KMnO_4 instalada no espectrofotômetro DR 2000-HACH.

Volume de solução 10 mg/L de KMnO_4 em 100mL	Concentração mg/L KMnO_4	Absorvância $\lambda:530 \text{ nm}$ (cm^{-1}) Cubeta de 25mL
10	1,0	0,006
15	1,5	0,019
20	2,0	0,035
25	2,5	0,050
30	3,0	0,067
35	3,5	0,083

Figura 4.11 - Curva de calibração para determinação de residual de permanganato de potássio com absorvância em função da concentração, equação da reta e coeficiente de correlação obtido por regressão linear.

4.5.4 Ensaios de demanda de pré-oxidante com peróxido de hidrogênio

Foi utilizada uma solução comercial pura com 35% v/v de concentração, marca Clamarim 503 da Degussa-Hüls. A confirmação da concentração foi determinada pelo método recomendado por MASSCHELEN (1977), que consiste na adição de 5 mL de H_2SO_4 20% em 10 mL da solução de H_2O_2 e titulometria com KMnO_4 (0,1N) até obtenção de uma coloração rosa. O cálculo foi feito utilizando-se a equação (4.1):

$$\text{mg/L H}_2\text{O}_2 = (\text{mL gastos de KMnO}_4 \text{ 0,1 N}) * 170,1 \text{ ou}$$

$$\% \text{ H}_2\text{O}_2 = (\text{mL gastos de KMnO}_4 \text{ 0,1 N}) * 0,017 \quad (4.1)$$

As medidas de residual de peróxido de hidrogênio foram realizadas pelo método espectrofotométrico UV ($\lambda = 260 \text{ nm}$) com cobalto e bicarbonato para a faixa de leitura de 0,02 a 0,2 mg/L. A curva analítica de calibração foi preparada por uma solução de 10.000 mg/L obtida a partir da solução comercial.

O método consiste na adição sucessiva de 1 mL de solução de hexametáfosfato e 1 mL de solução de cobalto em 80 mL de amostra em balão volumétrico de 100 mL. Completava-se o volume com solução de bicarbonato de sódio saturada para realizar as leituras do residual de H_2O_2 das amostras.

4.5.5 Ensaios de demanda da pré-oxidação com ozônio

Os ensaios de pré-oxidação com ozônio e peroxônio foram realizados em um sistema piloto instalado no laboratório da UNAERP. O sistema foi constituído de um cilindro de oxigênio puro, um aparelho gerador de ozônio, uma coluna de acrílico, cilíndrica medindo 1,5m de altura e 11 cm de

diâmetro, um rotâmetro para controle de vazão de gás, uma pedra porosa para difusão das bolhas, mangueiras, pinças e um erlenmeyer com tampa perfurada para adsorção de ozônio não dissolvido *off gas*. A Figura 4.12 mostra o cilindro, o aparelho gerador de ozônio e a coluna.

Figura 4.12 - Cilindro de oxigênio e aparelho utilizado para geração de ozônio.

4.5.5.1 Determinação da produção de ozônio

A capacidade de produção (geração) de ozônio na câmara de contato foi determinada pela seguinte metodologia:

- Um volume de 11 litros de água de poço (sem SHs) foi introduzido na coluna;
- Adicionou-se uma massa de iodeto de potássio para resultar concentração de 2%;
- A alimentação de oxigênio foi mantida com uma vazão de 2mL/min e o ozônio gerado foi conduzido e dissolvido na massa líquida de água da

coluna por meio de uma mangueira com uma pedra porosa na extremidade da coluna;

- O excesso de gás de ozônio, denominado *off gas*, produzido e não dissolvido na câmara de contato foi adsorvido em um recipiente (*erlenmeyer* de 800mL) contendo um volume de 400mL de uma solução de KI 2%;
- Após a estabilidade do fluxo de oxigênio, foi ligado o aparelho para dar início à geração e introdução do ozônio na coluna e depois de um tempo de contato, interrompeu-se a geração de ozônio e imediatamente retirou-se o frasco do *off gas* e coletaram-se 3 alíquotas de 200mL da fase líquida para determinação da concentração residual de ozônio. Esse procedimento foi repetido para os seguintes tempos de contato: 5, 10, 15, 20, 25 e 30 min.

As concentrações de residual de ozônio na fase líquida e na fase gasosa (*off gas*), foram determinadas por titrimetria pelo método iodométrico (APHA *et al.*, 1998), diferenciando-se apenas nos volumes de amostra empregados na titulação.

As alíquotas coletadas foram fixadas com adição de 20mL de solução de H₂SO₄ (1N) e protegendo-a contra a incidência de luz ambiente.

Depois, as alíquotas foram tituladas com uma solução de tiosulfato de sódio (0,025N) até a mesma adquirir uma coloração amarelo palha. Em seguida, foram adicionados 5 gotas de indicador de amido, tornando o meio com uma coloração azulada e a titulação foi completada até a amostra tornar-se incolor. O volume de solução de tiosulfato de sódio foi anotado.

Para o cálculo da produção de ozônio em g/h, foram consideradas a soma da quantidade de ozônio dissolvido na fase líquida e a quantidade de ozônio adsorvida na fase gasosa (*off gas*) em função do tempo de contato, conforme a equação (4.2):

$$P_T = P_L + P_G \quad (4.2)$$

onde:

P_T : Produção total de ozônio (gO₃/h)

P_L : Produção de ozônio na fase líquida (g O₃/h)

P_G : Produção de ozônio adsorvido na fase gasosa *off gas* (g O₃/h)

A produção de ozônio na fase líquida foi calculada pela seguinte equação (4.3):

$$P_L = (D_L \cdot V_c \cdot /T_c) \cdot 0,06 \quad (4.3)$$

onde:

D_L : dosagem de ozônio na fase líquida (mg O_3 /L)

V_c : volume de líquido introduzido na câmara de contato (11L)

T_c : tempo de contato (min)

A dosagem ou concentração de ozônio dissolvida na fase líquida, foi calculada pela seguinte equação (4.4):

$$D_L = V_g \cdot N \cdot f \cdot 24000/V_a \quad (4.4)$$

onde:

V_g : volume gasto de tiosulfato de sódio na titulação (mL)

N : normalidade do tiosulfato de sódio (0,025N)

V_a : volume da alíquota de amostra retirada para titulação (200mL)

A produção de ozônio da fase gasosa (*off gas*) foi calculada pela equação (4.5):

$$P_G = (D_G \cdot V_G \cdot /T_c) \cdot 0,06 \quad (4.5)$$

onde:

D_G : Dosagem de ozônio na fase gasosa (mg O_3 /L)

V_G : volume da solução de KI 2% no *off gas* (400mL)

O cálculo da concentração de ozônio na fase gasosa (*off gas*) foi obtido pela equação (4.6):

$$D_G = V_g \cdot N \cdot f \cdot 24000/V_a \quad (4.6)$$

onde:

V_g : volume gasto de tiosulfato de sódio (mL)

N : normalidade do tiosulfato de sódio (0,025N)

V_a : Volume de alíquota de amostra retirada para titulação (400mL)

4.5.5.2 Ensaios de demanda com ozônio

Após terem sido realizados os ensaios que permitiram o cálculo para a determinação da capacidade de geração de ozônio, foram realizados os ensaios de demanda utilizando-se um volume de 11L de água de estudo introduzidos na coluna de ozonização.

Os ensaios de demanda foram realizados para diferentes tempos de contato de aplicação de ozônio, sendo: 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 40 min.

Para cada tempo de contato foram determinadas as concentrações de residual de ozônio na fase líquida e na fase gasosa (*off gas*).

Para a determinação da demanda de ozônio, foi necessário o cálculo da produção consumida considerando-se a capacidade de produção de ozônio subtraída do residual obtido na fase líquida e do residual da fase gasosa (*off gas*), conforme a equação (4.7):

$$P_C = P_T - P_L - P_G \quad (4.7)$$

onde:

P_C : produção consumida (g O_3 /h)

P_T : produção total aplicada (g O_3 /h)

P_L : produção na fase líquida (g O_3 /h)

P_G : produção na fase gasosa (g O_3 /h)

A produção de ozônio na fase líquida foi calculada pela equação (4.3) e a produção na fase gasosa pela equação (4.5). Para a determinação das concentrações nas fases líquida e gasosa, foram recolhidas alíquotas de 200mL e 400mL respectivamente. As concentrações foram calculadas utilizando-se as equações (4.4) e (4.6).

A demanda de ozônio foi calculada a partir da seguinte equação (4.8):

$$DO_3 = P_C \cdot T_c \cdot 1000/V_c \cdot 60 \quad (4.8)$$

onde:

DO₃: demanda consumida de ozônio (mg O₃/L)

P_C: Produção consumida (g O₃/h)

T_c: tempo de contato (min)

V_c: volume útil da câmara de contato (11L)

4.5.6 Ensaio de demanda de pré-oxidante com peróxido

A demanda de peróxido de hidrogênio combinado com ozônio foi definida pelos resultados obtidos em ensaios realizados com uso de diferentes proporções de peróxido de hidrogênio e ozônio.

Considerando que o peróxido de hidrogênio reage com o ozônio conforme a seguinte reação química (4.9):

Pela relação estequiométrica da reação, tem-se a seguinte relação de proporcionalidade:

$$\frac{C_{\text{H}_2\text{O}_2}}{1} = \frac{C_{\text{O}_3}}{2} \quad (4.10)$$

$$2 \text{H}_2\text{O}_2 = C_{\text{O}_3} \quad \text{ou} \quad \text{CH}_2\text{O}_2 = 0,5 \cdot C_{\text{O}_3}$$

A proporção de aplicação de peróxido de hidrogênio/ozônio deve ser estudada para cada água de estudo. Foram efetuados os ensaios variando-se as proporções de H₂O₂/O₃, sendo utilizados 0,5, 1,0 e 2,0. A obtenção do menor valor de cor remanescente foi o parâmetro utilizado para a escolha da proporção H₂O₂/O₃ adotada.

Foi utilizada uma solução de peróxido de hidrogênio (30%v/v) para a preparação de uma solução de concentração 1% v/v. Com base nos valores obtidos, foram calculados os volumes de solução de peróxido de hidrogênio a 1%v/v, a serem adicionados para obtenção das proporções desejadas.

4.6 Ensaios para determinação da dosagem de coagulante

Após terem sido determinadas as dosagens a serem aplicadas na etapa de pré-oxidação, foram necessárias à realização de ensaios de jarreste para determinação da dosagem de coagulante a ser empregada. Estes ensaios foram realizados separadamente para cada pré-oxidante em estudo sendo: cloro, dióxido de cloro, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio, ozônio e peroxônio.

Para obtenção de reprodutibilidade dos resultados nos ensaios com os diversos coagulantes, algumas condições foram fixadas. A Tabela 4.5 apresenta essas condições.

Devido a sua larga aplicação em estações de tratamento de água no Brasil, o coagulante escolhido foi o sulfato de alumínio. Uma solução de 5.000 mg/L foi preparada a partir de uma solução comercial com massa específica de 1,330 g/L e 675,6 g/L.

Quando necessário, o pH de coagulação foi corrigido com auxílio de uma solução de ácido clorídrico (0,01N).

Os procedimentos utilizados para a realização dos ensaios de jarreste foram os seguintes:

- Preencher os 6 jarros com a água de estudo de cor 200uH de forma alternada até completar 2 litros;
- Acionar a agitação e controlar em $100s^{-1}$;
- Adicionar simultaneamente a dosagem idêntica de pré-oxidante que foi determinada anteriormente;
- Aguardar exatamente 30 min;
- Medir o pH e se necessário adicionar alíquota de HCl 0,1N para manter o pH da solução em 6,0;
- Alterar a agitação de 100 para a agitação em $1000s^{-1}$;
- Adicionar volumes crescentes de solução coagulante de sulfato de alumínio;
- Aguardar exatamente 1 min;
- Filtrar em filtro de papel Whatman 40.

Com o filtrado obtido, foram efetuadas leituras de pH e de cor remanescente em espectrofotômetro através de uma curva de calibração de absorvância em função da concentração de cor (uH). O parâmetro utilizado para determinação da dosagem ótima foi o ensaio que fornecesse uma cor remanescente menor que 5 uH.

Tabela 4.5 - Resumo das condições estabelecidas para os ensaios de determinação de dosagem de coagulante.

Parâmetros	Condições
Água de estudo	2L
Temperatura ambiente	25°C
pH	7,60
Pré-oxidação:	
Tempo de contato	30 min
Dosagem	Resultados dos ensaios de demanda de pré-oxidação
Gradiente de velocidade de mistura	100 s ⁻¹
Coagulação:	
pH	5,5
Tempo de contato	1 min
Gradiente de velocidade de mistura rápida	1000 s ⁻¹
Filtração:	
Filtro de papel	Whatman 40

4.7 Pós-cloração

A etapa de pós-cloração foi efetuada sob condições idênticas para todos os pré-oxidantes em estudo.

O cloro é um oxidante que reconhecidamente causa a formação de subprodutos; assim, neste trabalho, os ensaios com o cloro foram importantes para se comparar os oxidantes alternativos em estudo. Logo, o estabelecimento de uma condição favorável à formação dos subprodutos em presença de cloro foi imposta para os outros oxidantes.

Ao longo deste trabalho foi observado que a formação dos subprodutos pode variar com o tipo de cloro aplicado.

Inicialmente foi utilizado o produto ácido tricloro isocianúrico, comercialmente conhecido como “cloro orgânico ou tricloro”, comercializado em pastilhas para uso em piscinas, com teor de cloro ativo de 90%. Os resultados obtidos sobre a formação de trialometanos foram relativamente baixos e sua aplicação aumenta o teor de carbono orgânico total.

Efetuaram-se também alguns ensaios de oxidação seguidos de análises de TAMs com o uso de hipoclorito de cálcio e com hipoclorito de sódio. As maiores concentrações de TAMs e a persistência de residual foi o critério adotado para escolha do tipo de oxidante.

A solução de hipoclorito de cálcio utilizada foi preparada com uma concentração de aproximadamente 700mg/L.

A dosagem aplicada nesta etapa foi definida em 5mg/L; usualmente esta dosagem, aplicada em água filtrada, pode ser elevada, porém, devido ao objetivo principal desse trabalho ter sido o de avaliar o efeito da pré-oxidação, coagulação, filtração e pós-cloração no potencial de formação de subprodutos orgânicos halogenados, uma dosagem pouco superior à estabelecida.

Uma condição importante para esta avaliação é a presença de residual de cloro livre após o período de contato de 24h. Portanto, a dosagem em excesso foi importante para propiciar a formação dos subprodutos identificados na etapa posterior e os ensaios com os pré-oxidantes alternativos, submetidos às mesmas condições de pós-cloração deverão ter ou não a redução da formação de subprodutos.

4.8 Potencial de formação de subprodutos orgânicos halogenados

Os ensaios para a determinação do potencial de formação de subprodutos orgânicos halogenados (PF) da oxidação de água com presença de substâncias húmicas extraídas de solo turfoso constitui a etapa determinante do trabalho. Os ensaios experimentais foram efetuados segundo adaptação da metodologia 5710 A e B (APHA *et al.*, 1998). A Tabela 4.6 apresenta um resumo das condições do ensaio.

Considerando que os principais fatores que influenciam na formação dos subprodutos são tipo de oxidante, temperatura, concentração de matéria orgânica, pH e tempo de contato, alguns ensaios preliminares foram necessários e foram descritos no item 4.4. Os resultados desses ensaios estabeleceram as condições de cor aparente da água de estudo, temperatura de incubação e dosagem de cloro do PF de 7 dias. Estas condições foram utilizadas nos ensaios experimentais de potencial de formação de subprodutos para cada pré-oxidante em estudo.

Em relação ao pH e tempo de contato, o referido método recomenda a adição de um tampão de fosfato para fixar o valor do pH da água de estudo em 7,0 e o tempo de contato final para avaliação do PF recomendado foi de 24h.

No procedimento adaptado para realização do ensaio experimental de potencial de formação (PF 24h), foi utilizado um volume de 8L de amostra de água de estudo divididos em quatro jarros (jarteste) de 2L e um volume de 4L de água de poço sem adição de substâncias húmicas, divididos e dois jarros de 2L.

Em seguida aplicou-se uma dosagem de pré-oxidante em estudo em todos os jarros, definidas pela demanda, descrita no item 4.5. Após 30 minutos de tempo de contato com um gradiente de velocidade de mistura em $100s^{-1}$, foi aplicado uma dosagem de coagulante (sulfato de alumínio), 2 jarros de água com cor não receberam a adição de coagulante (a dosagem de coagulante foi definida no item 4.6).

Depois de decorrido 1 minuto de tempo de mistura rápida com gradiente de velocidade de mistura rápida de $1000s^{-1}$, iniciou-se a filtração em papel Whatman 40. Os volumes filtrados foram recolhidos em três frascos distintos, sendo:

- frasco de água de estudo com cor e com coagulação (4L);
- frasco de água de estudo com cor e sem coagulação (4L);
- frasco de água do poço sem cor e com coagulação (4L).

O pH das amostras filtradas e recolhidas nos diferentes frascos foi fixado em 7,0, com adição de uma solução tampão de fosfato.

Uma solução de cloro, recém-preparada, foi adicionada em cada frasco para obtenção de uma dosagem de 5mg/L de cloro (pós-cloração). Imediatamente, os frascos foram fechados e lacrados com papel parafinado para evitar perdas de compostos voláteis por evaporação.

A seguir, os frascos foram submetidos à temperatura de 25 ± 1 °C, em um equipamento de banho-maria termostatizado.

Nos tempos de contato de: 0,5, 2, 6, 12 e 24h, os frascos foram abertos e rapidamente coletados 100mL de amostra em um frasco contendo aproximadamente 1g de agente desclorente (ácido ascórbico).

Os frascos identificados foram imediatamente lacrados e acondicionados em geladeira à temperatura de 4°C. Em seguida cada frasco foi utilizado para extrações líquido-líquido e posterior análises por cromatografia gasosa (CG-DCE).

O tempo máximo recomendado entre a coleta e a extração não deve ser superior a 7 dias e o tempo máximo entre extração e análise cromatográfica não deve ser superior a 14 dias quando acondicionando à temperatura de -4°C (freezer).

A Tabela 4.6 apresenta um resumo das condições do ensaio e a Figura 4.13 apresenta um fluxograma da etapa determinante.

Tabela 4.6 - Resumo das condições dos ensaios de potencial de formação de subprodutos da oxidação.

VARIÁVEIS		CONDIÇÕES
Temperatura		25°C em banho termostatizado
pH		7,0 com adição de tampão de fosfato
Cor remanescente		<5uH
Dosagem na pós-cloração		5mg/L Cl ₂
Volume de amostra	250mL em frasco escuro de vidro e fechado.	
Tempo de contato		0,5; 2; 6; 12 e 24h
Inibidor (desclorente)		Ácido ascórbico

Figura 4.13 - Fluxograma dos ensaios experimentais da segunda etapa.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resultados de calibração para análises cromatográficas

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

Os resultados analíticos obtidos de concentração por cromatografia foram expressos em $\mu\text{g/L}$; essa sensibilidade elevada requer padronizações dos procedimentos de extração e calibrações analíticas com soluções validadas. Para uma confiabilidade analítica é aceitável um desvio padrão de até 20%.

Foi necessária a elaboração de duas curvas analíticas de calibração para identificação de 22 compostos orgânicos halogenados. As curvas foram denominadas de curva EPA 551 para TAMs, CH, CP, HANs e HKs e curva EPA 552 para determinações de AHAs.

5.1.1 Resultado de calibração da curva EPA 551

Na Tabela 5.1 e na Figura 5.1 estão apresentados os resultados obtidos da validação, desvio padrão e o cromatograma referente a um ponto da curva que foi analisado como verificação. Nos Apêndices A estão todos os resultados e cromatogramas obtidos para calibração da curva EPA 551 e um resumo com as equações lineares obtidas para cada composto.

Tabela 5.1- Resumo da validação do método EPA 551 obtido para o ponto 3.

Compostos EPA 551	Tempo Retenção (min)	Expectativa (µg/L)	Resultados (µg/L)	Desvio Padrão (%)
IP – Padrão interno	4,262	----	----	0
Clorofórmio	6,748	60	69,99	16,7
Tricloroacetoneitrila	8,901	30	31,92	6,4
Dicloroacetoneitrila	9,374	30	32,63	8,8
Bromodichlorometano	9,895	60	64,45	7,4
Cloro hidratado	10,257	80	91,61	14,5
1,1-Dicloropropanona	10,839	30	30,55	1,8
Cloropicrina	13,101	30	30,88	2,9
Dibromoclorometano	13,467	60	62,42	4,0
Bromocloroacetoneitrila	14,453	30	29,19	2,7
1,1,1-tricloropropanona	15,516	30	32,57	8,6
Dibromoacetoneitrila	17,003	30	31,45	4,8
Bromofórmio	17,164	100	108,89	8,9

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

Figura 5.1 - Cromatograma de calibração do ponto 3 da curva EPA 551

5.1.2 Resultado de calibração da curva EPA 552

Na Tabela 5.2 e na Figura 5.2 estão apresentados os resultados obtidos da calibração, desvio padrão e o cromatograma referente a um ponto da curva que foi analisado como verificação. Nos Apêndices B estão apresentados todos os resultados e cromatogramas obtidos para calibração da curva EPA 552 e um resumo com as equações lineares obtidas para cada composto.

Tabela 5.2- Resumo de validação do método 552 obtido no ponto 2.

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

Cromatograma: Método HAAO3.mth, HAAOZ016.run.

Figura 5.2- Cromatograma de calibração do ponto 2 da curva EPA 552.

5.2 Características do extrato de substâncias húmicas

A composição química do extrato de SHs foi obtida através da análise elementar e razões atômicas, na Tabela 5.3 estão apresentados os resultados. O valor obtido de 53,31% de oxigênio indica a presença de compostos carboxílicos e carboidratos.

Tabela 5.3- Composição elementar das substâncias húmicas e as razões atômicas.

Massa %				Razões atômicas		
C	H	N	O	H/C	O/C	C/N
40,30	4,37	1,82	53,31	1,30	0,99	25,77

De acordo com ROCHA & ROSA (2003), as razões molares H/C e C/N geralmente têm sido utilizadas para estimar o grau de aromaticidade e de humificação das substâncias húmicas, respectivamente. A razão molar H/C = 1,30 indica elevada aromaticidade e a razão molar C/N indica alto grau de humificação.

5.2.1 Análises de Infravermelho

Os resultados obtidos por espectros na região de infravermelho (IV), realizados com as substâncias húmicas, estão apresentados na Figura 5.3, os quais exibiram bandas típicas de absorção. Segundo ROCHA & ROSA (2003), os espectros na região do IV das substâncias húmicas mostram bandas largas provavelmente por causa da sobreposição das bandas de absorção dos constituintes individuais da mistura heterogênea de grupos os quais constituem as substâncias húmicas.

Na região de 3390 cm^{-1} , observa-se uma banda larga caracterizada pela ligação de H a grupos OH provenientes de grupos alcoólicos e carboxílicos. Em 2900 cm^{-1} aparece uma banda característica de vibrações de grupos CH_3 e CH_2 , próxima a moléculas de oxigênio de cadeias alifáticas. Uma banda forte aparece na região próxima a 1600 cm^{-1} , podendo ser

atribuída às vibrações COO^- e $\text{C}=\text{C}$ de aromáticos, junto com as bandas de olefinas $\text{C}-\text{C}$.

Próximo de 1400 cm^{-1} aparece uma banda característica de deformação $\text{O}-\text{H}$, deformação angular CH_3 , $\text{C}-\text{O}$ característico de estiramento de grupamentos fenólicos OH e estiramento anti-simétrico de COO^- . Ainda nessa região pode-se atribuir em 1450 cm^{-1} um estiramento característico de grupos CH de alifáticos (ROCHA & ROSA, 2003).

Na região entre $100\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ aparecem bandas que podem ser atribuídas a estiramentos $\text{C}-\text{O}$ de polissacarídeos e ainda a vibrações de ligações $\text{C}-\text{C}$ de alifáticos ou CH de anéis aromáticos.

Figura 5.3 – Espectro da região do infravermelho das substâncias húmicas.

5.2.2 Análises de Ultravioleta Visível

Na Figura 5.4 está apresentado o espectro visível na região de 400 a 800 nm para a amostra de substâncias húmicas, de onde foi possível calcular a razão de absorção no comprimento de onda de 465 nm e 665 nm (razão E_4/E_6). O valor da razão E_4/E_6 encontrado foi de 3,20, indicando que as substâncias húmicas se apresentavam em um estágio de humificação

avançado. Segundo TRAINA *et al.* (1990)⁵ *apud* ROCHA & ROSA (2003) a aromaticidade das substâncias húmicas pode ser estimada quantitativamente por espectroscopia na região visível. O tamanho molecular das substâncias húmicas influi na quantidade de unidades aromáticas. As frações de maior tamanho molecular contêm maior número de estruturas aromáticas, ocorrendo uma gradual diminuição das estruturas aromáticas nas frações de menor tamanho molecular.

Figura 5.4- Espectro de visível na região de 465 a 665 nm para a amostra de substâncias húmicas.

5.2.3 Análises de metais no extrato de substâncias húmicas

O método utilizado foi de espectrofotometria por absorção atômica com queimador de chama ar-acetileno (APHA *et al.*, 1998). Um volume de 50 mL de amostra do extrato de substâncias húmicas foi previamente digerida com a adição de porções iguais de ácido nítrico e ácido clorídrico com aquecimento seguido de filtração e reconstituição volumétrica com água deionizada isenta de metais.

⁵ TRAINA, S. J.; NOVAK, J.; SMECK, N.E (1990) *An Ultraviolet Absorbance Method of Estimating the Percent Aromatic Carbon Content of Humic Acids*. J. Environmental Quality, v. 19, p. 151-3.

Na Tabela 5.4 estão apresentados os resultados obtidos, bem como a concentração e leitura dos padrões utilizados. O extrato apresentou uma concentração elevada de ferro.

Tabela 5.4 – Resultados das análises de metais no extrato de substâncias húmicas.

Metais	Resultados	Padrão de Calibração	Leitura do Padrão
Manganês	0,113 mgMn/L	0,100	0,108
Ferro	18,690 mgFe/L	1,000	1,012
Zinco	0,405 mgZn/L	1,000	1,116
Níquel	0,119 mgNi/L	1,000	1,080
Cobre	1,542 mgCu/L	1,000	1,093
Chumbo	0,478 mgPb/L	1,000	1,025
Cromo	0,353 mgCr/L	1,000	1,042

5.3 Resultados dos ensaios para definição da cor aparente da água de estudo

Os resultados dos ensaios realizados em amostras de água de estudo preparada com diferentes concentrações de substâncias húmicas em função de diferentes dosagens de cloro (ácido tricloro isocianúrico) estão apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Resultados obtidos de trialometanos ($\mu\text{g/L}$), com tempo de contato de 24h a 20°C, com variação de cor aparente e dosagem de cloro (ácido tricloro isocianurico).

Dosagem de cloro mg/L Cl_2	Cor aparente aproximada (uH)			
	100uH	200uH	300uH	400uH
10	46,12	93,38	82,91	76,46
20	46,64	80,02	123,64	164,78
30	36,74	81,65	95,88	127,95

Pela avaliação dos resultados obtidos nos ensaios, definiu-se por realizar o presente trabalho com uma água de estudos com cor 200 uH devido ao fato de terem sido obtidos valores de TAMs próximos a 100 $\mu\text{g/L}$ e cor aparente de 200 uH pode ocorrer em corpos d'água naturais.

5.4 Caracterização da água de estudo

Na tabela 5.6 estão apresentados os resultados obtidos por análises físico-químicas da água do poço e da água de estudo.

Tabela 5.6- Características físicas e químicas das águas utilizadas.

Parâmetro	Unidade	Água poço	Água de estudo
pH	adimensional	6,22	7,60
Cor aparente	uH (PtCo)	2	202
Turbidez	NTU	0,21	2,5
Carbono orgânico total	mg/L	<1	6,078
UV 254nm	abs	0,013	0,264
Alcalinidade bicarbonato	mg/L CaCO ₃	12,5	13
Oxigênio consumido	mg/L O ₂	<0,1	5,3
DQO	mg/L O ₂	<5	17
Nitrogênio amoniacal	mg/L N-NH ₃	<0,01	<0,01
Dureza Total	mg/L CaCO ₃	5	10
Cloretos	mg/L Cl ⁻	1	10,1
Brometo	mg/L	<0,1	<0,1
Nitrato	mg/L N-NO ₃	0,686	1,668
Nitrito	mg/L N-NO ₂	<0,001	0,003
Sólidos totais	mg/L	17	65
Manganês	mg/L Mn	0,002	0,020
Ferro	mg/L Fe	<0,001	0,590
Bário	mg/L Ba	<0,01	0,050
Zinco	mg/L Zn	0,102	0,257
Níquel	mg/L Ni	<0,001	<0,001
Cobre	mg/L Cu	0,012	0,154
Arsênio	µg/L As	<0,01	0,05
Mercúrio	µg/L Hg	<0,1	2,45
Cádmio	mg/L Cd	0,001	0,005
Chumbo	µg/L Pb	0,108	0,625
Cromo	mg/L Cr	0,002	0,027
Prata	mg/L Ag	<0,01	<0,01

5.5 Resultados de ensaios para definição de temperatura

Os ensaios para definição de temperatura foram realizados em uma água de estudo preparada com cor aparente de 100uH e a dosagem de cloro foi de 10mg/L (ácido tricloro isocianúrico). As amostras foram incubadas em diferentes temperaturas e, para diferentes tempos de contato, coletou-se uma alíquota para extração e análise de TAMs por CG-DCE. Na Tabela 5.7 estão apresentados os resultados obtidos, dentre os TAMs investigados, apenas o clorofórmio foi detectado.

Tabela 5.7 - Resultados obtidos de trihalometanos ($\mu\text{g/L}$) e taxas ($\mu\text{g/L.h}$) com variação de temperatura e tempo de contato.

Tempo (h)	Temperatura					
	20°C		25°C		30°C	
	TAMs ($\mu\text{g/L}$)	Taxa ($\mu\text{g/L.h}$)	TAMs ($\mu\text{g/L}$)	Taxa ($\mu\text{g/L.h}$)	TAMs ($\mu\text{g/L}$)	Taxa ($\mu\text{g/L.h}$)
2	26,28	13,14	27,15	13,57	38,36	19,18
4	26,15	6,54	41,96	10,49	43,56	10,89
12	43,52	3,63	56,08	4,67	66,36	5,53
24	62,35	2,60	63,43	2,64	52,23	2,18

Nas Figuras 5.5 estão apresentados os resultados obtidos de formação de TAMs em função do tempo de contato para as diferentes temperaturas. Observou-se que até 12h de tempo de contato a formação de TAMs foi maior com o aumento da temperatura, após 24h, no ensaio com 30°C, houve uma diminuição no valor de TAMs, esse fato pode ser devido a uma perda por volatilização de TAMs no momento de abertura do frasco para coleta. O maior valor obtido de TAMs foi de 60 $\mu\text{g/L}$ em 25°C após 24h. Portanto, para realização do presente trabalho adotou-se a temperatura de 25°C, por ser uma temperatura com ocorrência natural em certos corpos d'água no Brasil.

Figura 5.5 - Valores de trialometanos (clorofórmio) em função do tempo de contato em diferentes temperaturas.

Na Figura 5.6 estão apresentados os resultados de taxa ou velocidade de formação em função do tempo de contato para diferentes temperaturas.

Figura 5.6 - Taxa de formação de clorofórmio em função do tempo de contato para diferentes temperaturas.

Pelos resultados obtidos verificou-se que após 12 horas de tempo de contato a influência da temperatura apresentou-se com variação de taxas desprezíveis.

5.6 Resultados dos ensaios para definição da dosagem de cloro no potencial de formação de subprodutos em 7 dias

O potencial de formação de subprodutos orgânicos em 7 dias da água de estudo com cor 200uH foi determinado através de um ensaio com variação de dosagens que garantissem um excesso de residual de cloro livre após 7 dias de tempo de contato a 25°C em pH 7,0. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.8.

As dosagens de 15, 17,5 e 20 mg/L de cloro, forneceram um residual de 3,5, 3,9 e 4,4 mg/L Cl_2 respectivamente. Segundo a metodologia referenciada, após 7 dias o residual livre deve estar entre 3,5 e 5,0 mg/L. Portanto, adotou-se a dosagem de 15 mg/L para ser aplicada nos ensaios de potencial de formação de 7 dias.

Tabela 5.8 - Resultados de cloro residual livre com tempo de contato de 7 dias a 25°C para definir a dosagem de cloro e confirmação de residual livre persistente.

Tipo de cloro	Dosagem (mg Cl_2/L)	Cloro residual livre após 7 dias (mg Cl_2/L)
	12,5	0,48
Hipoclorito de cálcio granulado com (70% p/p) de cloro disponível	15,0	3,50
	17,5	3,90
	20,0	4,40

5.7 Resultados dos ensaios de demanda de pré-oxidantes

Todos os ensaios para determinação de demanda de pré-oxidantes foram realizados em uma sala com temperatura controlada a $25^{\circ}\text{C} \pm 1$. Utilizou-se água de estudo com cor aparente de 200 uH, o gradiente de velocidade para a mistura foi estabelecido em 100s^{-1} e o tempo de contato igual a 30 minutos.

A seguir são apresentadas por tabelas e gráficos contendo resultados obtidos nos ensaios de demanda dos pré-oxidantes: cloro; dióxido de cloro; permanganato de potássio; peróxido de hidrogênio; ozônio e peroxônio.

5.7.1 Ensaios de demanda com cloro

A Tabela 5.9 apresenta os resultados obtidos de cloro residual livre para diferentes dosagens de cloro em função do tempo de contato. Os valores de demanda foram obtidos através do cálculo da diferença entre a dosagem de cloro aplicada e cloro residual livre obtido. Na Figura 5.7 esta apresentada a demanda de cloro em função da dosagem para cada tempo de contato.

Tabela 5.9 - Resultados de residual de cloro e cálculo de demanda pré-oxidante para água de cor 200uH em função do tempo de contato a 25°C .

	Tempo de contato (min)	Dosagem (mg Cl_2/L)					
		3,0	5,0	10,0	12,0	15,0	20,0
Residual	10	1,12	3,18	7,85	9,7	11,5	16
Demanda		1,880	1,820	2,150	2,300	3,500	4,000
Residual	30	1,11	2,78	7,25	8,55	11,4	14,4
Demanda		1,890	2,220	2,750	3,450	3,600	5,600
Residual	60	0,92	2,56	6,85	8,05	11,1	14,2
Demanda		2,080	2,440	3,150	3,950	3,900	5,800
Residual	90	0,6	2,03	6,6	7,75	10,7	14,1
Demanda		2,400	2,970	3,400	4,250	4,300	5,900
Residual	120	0,43	1,74	6,05	7,65	10	13,9
Demanda		2,570	3,260	3,950	4,350	5,000	6,100

Figura 5.7 - Demanda de cloro em função da dosagem aplicada para diferentes tempos de contato, a 25°C.

Pelos resultados obtidos, observou-se que após 30 min de tempo de contato, a dosagem de 5 mgCl₂/L forneceu um residual de 2,78 mg Cl₂/L, obtendo-se uma demanda de cloro na pré-oxidação de aproximadamente 50% da dosagem. Considerando que a Portaria 518 cita como valor máximo permissível de cloro total a concentração de 5mgCl₂/L, adotou-se a dosagem de 5 mgCl₂/L, que satisfaz as duas condições.

5.7.2 Ensaios de demanda com dióxido de cloro

Na Tabela 5.10 e na Figura 5.8 estão apresentados os resultados obtidos de residual de dióxido de cloro os valores calculados de demanda em função do tempo.

Pelos resultados obtidos, após 30 minutos a dosagem de 1,2 mg ClO₂/L satisfaz a demanda e forneceu um residual de 0,114 mg ClO₂/L, atendendo as recomendações da USEPA (1990). Na Figura 5.6 estão apresentados os valores de demanda em função da dosagem de dióxido de cloro aplicada para cada tempo de contato.

Tabela 5.10 - Resultados de residual de dióxido de cloro e cálculo de demanda de dióxido de cloro para água de cor 200uH em função do tempo de contato a 25°C.

Tempo de contato (min)		Dosagem mgClO ₂ /L					
		0,6	1,2	1,8	2,4	3,0	3,2
Residual	15	0,095	0,152	0,323	0,700	1,159	1,330
Demanda		0,505	1,048	1,477	1,700	1,841	1,870
Residual	30	0,095	0,114	0,19	0,589	0,817	0,950
Demanda		0,505	1,086	1,610	1,811	2,183	2,250
Residual	60	0,038	0,057	0,057	0,19	0,38	0,532
Demanda		0,562	1,143	1,743	2,210	2,620	2,668
Residual	90	0,038	0,057	0,057	0,076	0,209	0,304
Demanda		0,562	1,143	1,743	2,324	2,791	2,896
Residual	120	0,038	0,057	0,057	0,057	0,057	0,152
Demanda		0,562	1,143	1,743	2,343	2,943	3,048

Figura 5.8 - Demanda de dióxido de cloro em função da dosagem aplicada para diferentes tempos de contato a 25°C.

5.7.3 Ensaios de demanda com permanganato de potássio

Na Tabela 5.11 podem ser vistos os resultados obtidos de residual KMnO₄ em função do tempo de contato e os valores de demanda obtidos por cálculo da diferença entre dosagem aplicada e residual de KMnO₄.

Tabela 5.11- Resultados de residual de permanganato de potássio e cálculo da demanda pré-oxidante para água de cor 200uH a 25°C.

Tempo contato (min)		Dosagem (mgKMnO ₄ /L)					
		1,0	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Residual	10 min	0,739	1,789	2,112	2,512	2,801	3,495
Demanda	10 min	0,261	0,211	0,388	0,488	0,699	0,505
Residual	30 min	0	1,199	1,57	1,936	2,273	2,826
Demanda	30 min	1,000	0,801	0,930	1,064	1,227	1,174
Residual	60 min	0	0,872	1,311	1,76	2,051	2,587
Demanda	60 min	1,000	1,128	1,189	1,240	1,449	1,413
Residual	90 min	0	0,516	1,263	1,592	1,88	2,397
Demanda	90 min	1,000	1,484	1,237	1,408	1,620	1,603
Residual	120 min	0	0	1,213	1,582	1,874	2,345
Demanda	120 min	1,000	2,000	1,287	1,418	1,626	1,655

Na Figura 5.9 são mostrados os resultados de demanda em função da dosagem de permanganato de potássio aplicada.

Figura 5.9 - Demanda de permanganato de potássio em função da dosagem aplicada para diferentes tempos de contato a 25°C.

Observou-se que após 30 minutos de tempo de contato ocorreu uma demanda de aproximadamente de 1,227 mg/L para a dosagem de 3,5 mg/L

Nas Figuras 5.10 e 5.11, são mostrados os resultados de dosagem e a produção para as fases líquida e gasosa em função do tempo de contato.

Figura 5.10 - Dosagens obtidas de ozônio em mg/L em função do tempo de contato.

Os ensaios de demanda com ozônio foram realizados em um sistema piloto. Para cada tempo de contato utilizou-se uma batelada de 11 litros de água de estudo com cor 200uH, a aplicação de ozônio foi estabelecida pelos cálculos de capacidade de produção do sistema em 0,19g/h de O_3 . Os resultados estão apresentados na Tabela 5.13 e na Figura 5.13.

Figura 5.11- Produção de ozônio em função do tempo de contato.

Após tempo de contato de 30 min, a demanda de ozônio permaneceu em aproximadamente 4,0 mgO₃/L e, com residual na fase líquida de aproximadamente 0,6 mgO₃/L, a cor remanescente obtida foi de 116uH. Adotou-se o tempo de contato de 30 minutos de ozonização para ser utilizado nos ensaios de formação de subprodutos. Na Figura 5.12 é mostrada a remoção de cor de 200uH para 116uH após 30 minutos de ozonização.

Tabela 5.13- Resultados obtidos dos ensaios de demanda com ozônio em função do tempo de contato.

Parâmetro	Unidade	Tempo de contato (min)						
		5	10	15	20	25	30	40
Volume gasto	mL	0,05	0,26	0,19	0,26	0,21	0,2	0,23
Fase líquida								
Concentração	mg/L	0,15	0,77	0,56	0,77	0,62	0,59	0,68
Residual FL								
Produção FL	g O ₃ /h	0,02	0,05	0,02	0,03	0,02	0,01	0,01
Volume gasto	mL	1,50	13,69	40,16	47,25	53,69	76,88	127
<i>off gas</i>								
Concentração	mg O ₃ /L	2,21	20,21	59,28	69,74	79,25	113,47	187,45
<i>off gas</i>								
Produção	g O ₃ /h	0,01	0,05	0,09	0,08	0,08	0,09	0,11
<i>off gas</i>								
Aplicação de O ₃	g/h	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19
Produção remanescente	g O ₃ /h	0,16	0,09	0,07	0,08	0,10	0,09	0,07
Demanda de ozônio	mg O₃/L	1,21	1,38	1,60	2,45	3,70	3,92	4,02
Cor remanescente	uH	180	157	136	127,4	116,7	116	115

Nota - Fase líquida (FL)

Figura 5.12 – Ilustração da remoção de cor aparente antes e após 30 minutos de ozonização.

Figura 5.13 - Valores de demanda de ozônio em função do tempo de contato.

5.7.6 Ensaio de demanda com peróxido de hidrogênio e ozônio (peroxônio)

A demanda de peroxônio foi definida em função dos resultados obtidos nos ensaios realizados com diferentes dosagens e proporções de peróxido de hidrogênio e ozônio, sendo utilizados, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$: 0,5, 1,0, e 2,0., conforme apresentado na Tabela 5.14.

Tabela 5.14 - Resultados obtidos de ensaios com dosagens de diferentes proporções de peróxido de hidrogênio e ozônio durante 30 minutos com dosagem aplicada de 8,6mg/LO₃ em 11 litros água de estudo.

Parâmetro	Unidade	Proporção: H ₂ O ₂ /O ₃		
		0,5	1,0	2,0
Volume de H ₂ O ₂ adicionado	mL	5	10	20
Dosagem H ₂ O ₂	mg/L	4,3	8,6	17,2
Tempo contato	min	30	30	30
Volume gasto tiosulfato FL	mL	0,82	0,62	0,56
Concentração residual FL	mgO ₃ /L	2,42	1,83	1,65
Produção FL	gO ₃ /h	0,05	0,04	0,04
Volume gasto tiosulfato <i>off gas</i>	mL	89,8	85,00	90,59
Concentração <i>off gas</i>	mgO ₃ /L	132,54	125,46	133,71
Produção <i>off gas</i>	gO ₃ /h	0,11	0,10	0,11
Aplicação de O ₃	gO ₃ /h	0,19	0,19	0,19
Produção remanescente	gO ₃ /h	0,03	0,05	0,05
Dosagem consumida	mgO ₃ /L	1,40	2,24	2,12
Cor remanescente	uH	105	106	113

Avaliando os resultados do ensaio, a proporção H₂O₂/O₃ igual a 2,0 apresentou menor remoção de cor remanescente; as demais proporções estudadas apresentaram valores próximos de remoção de cor. Considerando o custo-benefício do uso de peróxido de hidrogênio para aplicação em ETAs, adotou-se a proporção H₂O₂/O₃ igual a 0,5 conforme relação estequiométrica apresentada pela reação química (4.8), sendo a dosagem estabelecida em 4,3mg H₂O₂/L e 8,6mg O₃/L.

5.8 Resultados dos ensaios de jarteste para determinação da dosagem de coagulante

Após terem sido determinadas as dosagens de pré-oxidantes, foram realizados ensaios em jarteste para determinação da dosagem de coagulante. Estes ensaios foram realizados separadamente para cada pré-oxidante em estudo.

As condições de pré-oxidação foram estabelecidas pelos resultados dos ensaios de demanda, o coagulante utilizado em todos os ensaios foi o sulfato de alumínio, Al₂(SO₄)₃. 14,3H₂O, tendo sido utilizada uma solução com concentração de 5000 mg/L. As condições de mistura rápida foram

mantidas com um gradiente de velocidade em $1000s^{-1}$ e com tempo de mistura rápida de 1 minuto, seguido de filtração em filtro de papel Whatman 40 e leitura de cor remanescente. Os resultados obtidos para cada pré-oxidante são colocados a seguir.

5.8.1 Cloro

As condições estabelecidas para os ensaios com cloro foram: dosagem de cloro na pré-oxidação de 5 mg/L Cl_2 ; pH da água de estudo igual a 7,60; adição de 100 μ L HCl (1N) para obtenção de pH igual a 6,0 na coagulação, otimizado por WIECHETECH (2005). Pelos resultados obtidos, a dosagem de sulfato de alumínio (SA) que proporcionou a obtenção de água com cor remanescente <5 uH foi 14 mg/L de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14,3H_2O$. Na Tabela 5.15 e a Figura 5.14 estão apresentados os resultados obtidos.

Tabela 5.15 - Resultados obtidos nos ensaios com o cloro na pré-oxidação.

Jarro	Dosagem de sulfato de alumínio (mg/L)	pH de coagulação	Cor aparente remanescente (uH)
1	10	6,37	138
2	12	6,03	6
3	14	5,70	4
4	16	5,44	11
5	18	5,09	15
6	20	5,00	59

Nota: sulfato de alumínio como $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14,3H_2O$

Figura 5.14 - Dosagem de sulfato de alumínio em função da cor remanescente utilizando-se cloro como pré-oxidante.

5.8.2 Dióxido de cloro

As condições dos ensaios foram: dosagens de 1,2 mg/L ClO_2 de dióxido de cloro na pré-oxidação; pH da água pré-oxidada igual a 6,41 sem adição de ácido clorídrico. Pelos resultados obtidos, a dosagem obtida de sulfato de alumínio que proporcionou a obtenção de água com cor remanescente <5 uH foi 10 mg/L AS e o residual obtido de dióxido de cloro foi de 0,057 mg/L ClO_2 . A Tabela 5.16 e a Figura 5.15 apresentam os resultados obtidos.

Tabela 5.16 - Resultados do ensaio com o pré-oxidante dióxido de cloro

Jarro	Dosagem de Sulfato de alumínio (mg/L)	pH de coagulação	Cor aparente Remanescente (uH)
1	4	6,46	169
2	6	6,25	174
3	8	6,11	170
4	10	5,82	3
5	12	5,43	5
6	14	5,18	7

Figura 5.15 - Dosagem de sulfato de alumínio em função da cor aparente remanescente e pH de coagulação utilizando-se dióxido de cloro na pré-oxidação.

5.8.3 Permanganato de potássio

As condições dos ensaios de pré-oxidação com permanganato de potássio foram: dosagem de 2 mg/L de KMnO_4 ; pH da água de estudo foi de 7,60 e pH da água pré-oxidada foi de 7,34; o volume adicionado de HCl (0,1N) foi de 0,5 mL. A dosagem de alumínio que forneceu cor remanescente igual a 3uH (<5uH) foi 12mg/L SA. Na Tabela 5.17 e na Figura 5.16 estão apresentados os resultados obtidos.

Tabela 5.17- Resultados obtidos no ensaio com permanganato de potássio.

Jarro	Dosagem de sulfato de alumínio (mg/L)	pH de coagulação	Cor aparente remanescente(uH)
1	10	6,18	80
2	12	6,12	3
3	14	5,86	4
4	16	5,58	10
5	18	5,25	26
6	20	5,08	25

Nota: sulfato de alumínio como $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3\text{H}_2\text{O}$

Figura 5.16 - Dosagem de sulfato de alumínio em função da cor aparente remanescente e pH de coagulação utilizando-se KMnO_4 como pré-oxidante.

5.8.4 Peróxido de hidrogênio

As condições dos ensaios foram: dosagem de peróxido de hidrogênio 35 mg/L H_2O_2 ; pH da água de estudo 7,03 e pH da água pré-oxidada 7,10; volume de 0,2 mL de HCl (0,01N). A dosagem de sulfato de alumínio que forneceu cor remanescente <1uH foi de 12 mg/L. A Tabela 5.18 e a Figura 5.17 apresentam os resultados obtidos.

Tabela 5.18 - Resultados obtidos nos ensaios com peróxido de hidrogênio.

Jarro	Dosagem de sulfato de alumínio (mg/L)	pH de coagulação	Cor aparente remanescente (uH)
1	10	6,64	50
2	12	6,43	<1
3	14	6,24	<1
4	16	6,00	5
5	18	5,65	48
6	20	5,35	74

Nota: sulfato de alumínio como $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3\text{H}_2\text{O}$

Figura 5.17 - Dosagem de sulfato de alumínio em função da cor aparente remanescente e pH de coagulação utilizando-se peróxido de hidrogênio como pré-oxidante.

5.8.5 Ozônio

Os resultados dos ensaios para determinação da dosagem de coagulante com a utilização de ozônio na pré-oxidação estão apresentados na Tabela 5.19. A água de estudo inicialmente apresentou cor 203uH e pH 5,77.

Tabela 5.19 Resultados de pH e cor remanescente em função da dosagem de sulfato de alumínio para diferentes tempos de contato.

Tempo de contato na pré-oxidação		Após pré-oxidação	Nº jarros				
			1	2	3	4	5
			Dosagem sulfato alumínio (mg/L)				
			12	16	20	24	28
10 min	pH	7,25	6,74	6,10	5,68	5,20	4,92
	Cor	157	151	3	18	56	51
15 min	pH	7,25	6,44	6,19	6,05	5,65	5,20
	Cor	136	131	25	2	4	32
20 min	pH	7,53	6,38	6,11	5,72	5,33	5,00
	Cor	127,4	121	4	7	57	75
25 min	pH	7,50	6,42	6,06	5,61	5,20	4,92
	Cor	120	109	4	2	22	38
30 min	pH	7,05	6,24	6,01	5,63	5,22	5,00
	Cor	116	97	11	4	22	43

Pelos resultados obtidos, o tempo de contato de 30 minutos na pré-oxidação com ozônio foi mais eficiente na remoção de cor (43%), a dosagem ótima de sulfato de alumínio foi de 20mg/L com pH igual a 5,63. Na Figura 5.18 estão os resultados obtidos para todos os tempos de contato e na Tabela 5.20 e na Figura 5.19 estão apresentados os resultados do ensaio para o tempo de contato de 30 minutos com os valores obtidos de pH de coagulação.

Tabela 5.20 - Resultados dos ensaios de dosagem de coagulante na água pré-oxidada com ozônio em pH após ozonização de 7,25 e cor remanescente 116uH.

jarro	Dosagem Sulfato de alumínio mg/L	pH	Cor remanescente (uH)
1	12	6,24	97
2	16	6,01	11
3	20	5,63	4
4	24	5,22	22
5	28	5,00	43

Figura 5.18 - Valores de cor remanescente em função da dosagem de sulfato de alumínio para diversos tempos de contato, utilizando-se ozônio como pré-oxidante.

Após a determinação do tempo de contato na pré-oxidação com ozônio e a dosagem de coagulante a ser empregada, foram calculados os valores da dosagem consumida de ozônio com medidas de concentração de residual na fase líquida e na fase gasosa. Na Tabela 5.21 estão apresentados os resultados obtidos.

Figura 5.19 - Valores de cor remanescente em função da dosagem de sulfato de alumínio, utilizando-se ozônio como pré-oxidante no tempo de contato de 30 minutos.

Tabela 5.21- Resultados de concentração residual de ozônio e cálculo da dosagem consumida para o tempo de contato de 30 minutos considerando a produção de 0,19g O₃/h.

	Volume gasto de tiosulfato (mL)	Concentração residual (mg O ₃ /L)	Dosagem consumida (g O ₃ /h)
Residual fase gasosa (<i>off gás</i>)	76,88	113,475	0,091
Residual fase líquida	0,2	0,590	0,013
D _A -D _{FL} -D _G			0,086

Pela equação, calculou-se a dosagem consumida de ozônio.

$$D_{\text{Consumida O}_3} = (D_A - D_{FL} - D_G) * T_c * 1000 / V_c * 60$$

$$D_{\text{Consumida O}_3} = 0,086 * 30 * 1000 / 11 * 60$$

$$D_{\text{Consumida O}_3} = 3,920 \text{ mg O}_3/\text{L}$$

5.8.6 Peroxônio

Os resultados dos ensaios para determinação da dosagem de coagulante com a utilização de peroxônio na pré-oxidação estão apresentados na Tabela 5.22 e na Figura 5.20. Para a dosagem aplicada de 18mg/L de SA, cor remanescente ficou abaixo de 5uH para as proporções H_2O_2/O_3 : 0,5, 1,0 e 2,0.

Tabela 5.22- Valores obtidos de cor remanescente e pH de coagulação em função da variação da dosagem de sulfato de alumínio para proporções de H_2O_2/O_3 : 0,5, 1,0 e 2,0.

Jarro	Dosagem de sulfato de alumínio (mg/L)	pH de coagulação	Cor remanescente (uH)		
			0,5	1,0	2,0
1	12	6,10	103	85	83
2	14	6,04	71	21	17
3	16	5,90	8	11	6
4	18	5,61	3	2	1
5	20	5,43	10	1	1

Figura 5.20 - Valores de cor remanescente em função da dosagem de sulfato de alumínio para diferentes proporções de H_2O_2/O_3 .

Na Tabela 5.23 estão apresentados os resultados obtidos nos ensaios preliminares que determinaram a demanda de pré-oxidante e a dosagem de coagulante em função da cor remanescente. Esses resultados foram utilizados nos ensaios experimentais para avaliação da formação de subprodutos.

Tabela 5.23- Resumo dos resultados obtidos nos ensaios em jarreste de dosagem de sulfato de alumínio e pH de coagulação para os diferentes pré-oxidantes em função da cor aparente remanescente.

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

5.9 Potencial de formação de subprodutos orgânicos halogenados

Os resultados dos ensaios experimentais de formação de subprodutos orgânicos halogenados, em presença de excesso de cloro por 7 dias estão apresentados na Tabela 5.24. Alguns cromatogramas típicos estão apresentados nos Apêndices C.

As condições estabelecidas para a realização dos ensaios foram: volume de 4L de água de estudo com cor 200 uH, a dosagem excessiva de cloro (hipoclorito de cálcio) foi de 15mg/L expresso como cloro; adição de tampão para ajuste de pH igual a 7,0; a temperatura de incubação foi mantida à 25°C; o tempo de contato variou de: 0,5, 2, 6, 12, 24, 48,120 e 168h.

Um frasco contendo 4 litros de água do poço sem a presença de substância húmica foi submetido às mesmas condições, e foram retiradas alíquotas após os tempos de contato de 0,5h e 168h (branco).

Tabela 5.24- Resultados de subprodutos orgânicos halogenados obtidos por análises cromatográficas expressos em µg/L à 25°C com dosagem de cloro de 15mg/LCl₂ em água com cor aparente 200 uH.

Subprodutos	Tempo de contato (h)							
	0,5	2	6	12	24	48	120	168
Trialomitanos								
Clorofórmio	32,74	50,58	57,54	79,32	84,47	79,47	112,17	117,82
Bromodiclorometano	0,80	1,02	1,55	1,21	1,16	3,98	1,37	1,38
Dibromoclorometano	0,73	0,61	1,14	<0,1	<0,2	0,69	0,90	0,60
Bromofórmio	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total TAMs (µg/L)	34,27	52,21	60,23	80,53	85,63	84,14	114,44	119,80
Clorohidrato								
Total CH (µg/L)	2,48	4,62	5,56	7,26	8,47	13,95	24,81	28,82
Haloacetoneitrilas:								
Tricloroacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Dicloroacetoneitrila	2,68	4,62	6,48	8,66	8,01	7,93	6,25	5,68
Dibromoacetoneitrila	<0,1	<0,1	1,52	<0,1	2,59	2,09	<0,1	<0,1
Bromocloroacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total HANs (µg/L)	2,68	4,62	8,00	8,66	10,60	10,02	6,25	5,68
Halocetonas								
1,1,1-Tricloropropanona	2,72	3,23	3,35	4,32	3,39	3,35	1,40	1,01
1,1-Dicloropropanona	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total HKs (µg/L)	2,72	3,23	3,35	4,32	3,39	3,35	1,40	1,01
Halopictinas								
Cloropictina (µg/L)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Ácidos haloacéticos								
MCAA	3,37	1,71	1,35	2,87	14,27	3,57	<0,1	8,17
MBAA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,84	<0,1	<0,1
DCAA	15,36	13,05	13,09	14,54	20,37	22,23	50,38	87,40
TCAA	14,57	33,55	34,06	45,40	63,73	71,81	61,31	101,48
BCAA	0,66	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,11	<0,1	<0,1
BDCAA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
DBAA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
CDBAA	4,63	0,91	0,85	0,42	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
TBAA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total AHAs (µg/L)	38,59	49,22	49,35	63,23	98,37	98,56	111,69	197,32

Os resultados do potencial de formação de subprodutos foram calculados a partir da diferença entre a variação da concentração de

subprodutos orgânicos halogenados formados entre 0,5h e 168h (7 dias) e da variação da concentração em uma amostra sem a presença de substâncias húmicas, conforme mostra a equação (5.1).

$$PF_{7\text{dias}} = [(C_F - C_0) - (C_{FB} - C_{0B})] \quad (5.1)$$

onde:

C_F : Concentração obtida após 168h ($\mu\text{g/L}$)

C_0 : Concentração inicial obtida após 0,5h ($\mu\text{g/L}$)

C_{FB} : Concentração final do branco após 168h ($\mu\text{g/L}$)

C_{F0} : Concentração inicial do branco obtida após 0,5h ($\mu\text{g/L}$)

Na Tabela 5.25 estão apresentados os valores utilizados para cálculo do PF 7 dias à 25°C. Todos os cromatogramas obtidos para e estão apresentados nos Apêndices C.

Dentro do limite de detecção da metodologia analítica empregada, os subprodutos que apresentaram valores mais significativos foram respectivamente: ácidos haloacéticos com 197,32 $\mu\text{g/L}$, trialometanos, com 119,80 $\mu\text{g/L}$, cloro hidrato com 28,82 $\mu\text{g/L}$, haloacetonnitrila com 10,60 $\mu\text{g/L}$ e halocetonas com 4,32 $\mu\text{g/L}$. A cloropicrina não foi detectada após 168h, nos demais tempos de contatos, os valores de cloropicrina apresentaram-se abaixo do limite de detecção do método. Após 168h, o total das concentrações dos subprodutos formados foi de 352,63 $\mu\text{g/L}$.

Na Figura 5.21 estão apresentados os valores de concentração de TAMs, AHAs, CH, HK e HANs em função do tempo de contato. Pode-se observar uma tendência crescente e proporcional na formação dos subprodutos investigados.

Na avaliação do PF 7 dias, 91% dos subprodutos formados são TAMs e AHAs, sendo 55% de AHAs e 36% de TAMs. Nos 9% restantes estão o clorohidrato com 7%, as HANs com 2%. Não ocorreu a formação de halopicrinas e halocetonas. Na Figura 5.22 estão apresentados os resultados de subprodutos formados em concentração e porcentual.

Tabela 5.25- Valores de concentração utilizados no cálculo do potencial de formação em presença de excesso de cloro após 7 dias de tempo de contato à 25°C.

Subprodutos	branco		amostras		PF 7 dias
	0,5	168	0,5	168	
Trialometanos					
Clorofórmio	17,77	20,6	32,74	117,82	82,25
Bromodiclorometano	0,71	0,70	0,80	1,38	0,46
Dibromoclorometano	<0,1	1,06	0,73	0,60	<0,1
Bromofórmio	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total TAMs (µg/L)	18,48	22,36	34,27	119,80	81,65
Clorohidrato					
Total CH (µg/L)	<0,1	9,45	2,48	28,82	16,89
Haloacetoneitrilas					
Tricloroacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Dicloroacetoneitrila	0,35	<0,1	2,18	5,68	3,85
Dibromoacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Bromocloroacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total HANs (µg/L)	0,35	<0,1	2,18	5,68	3,85
Halocetonas					
1,1,1-Tricloropropanona	<0,1	<0,1	2,72	1,01	<0,1
1,1-Dicloropropanona	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total HKs (µg/L)	<0,1	<0,1	2,72	1,01	<0,1
Halopirinas:					
Cloropirina (µg/L)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Ácidos haloacéticos					
MCAA	0,26	0,92	3,37	8,17	4,14
MBAA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
DCAA	0,32	27,91	15,86	87,4	44,45
TCAA	0,22	4,05	14,57	101,48	83,08
BCAA	<0,1	0,49	0,66	<0,1	<0,1
BDCAA	0,23	0,91	<0,1	<0,1	<0,1
DBAA	0,39	0,41	<0,1	0,27	<0,1
CDBAA	<0,1	<0,1	4,63	<0,1	<0,1
TBAA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total AHAs (µg/L)	1,42	34,69	38,59	197,32	125,46

Figura 5.21 - Valores de concentração de subprodutos agrupados por famílias em função do tempo de contato a 25°C.

Figura 5.22 - Valores de potencial de formação em 7 dias com cloro expressos em concentração (µg/L) e porcentagem (%), com dosagem excessiva de cloro (15mg/L Cl₂).

5.10 Potencial de formação de subprodutos orgânicos halogenados em 24 horas.

Os subprodutos orgânicos halogenados foram formados através de ensaios experimentais realizados com diferentes pré-oxidantes, sendo: cloro, dióxido de cloro, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio, ozônio e peróxido de hidrogênio combinado com ozônio (peroxônio).

Esses ensaios foram realizados com a ausência e a presença de coagulação, seguidos de filtração, pós-cloração, incubação por 24h a 25°C, descloração, extrações líquido-líquido e análises cromatográficas.

Para cada pré-oxidante empregado, uma amostra da água de poço sem a presença de substâncias húmicas foi submetida às mesmas condições e foi denominada como “branco”. Pelos resultados de subprodutos formados no tempo inicial (0,5h) e final (24h), foi possível efetuar o cálculo do potencial de formação após 24 horas (PF 24h), equação (5.2). No cálculo do PF 24h, as quantidades de subprodutos que se formaram no “branco” foram descontadas, permanecendo apenas os subprodutos formados pela presença dos precursores em estudo, as substâncias húmicas.

$$PF\ 24h = [(C_F - C_0) - (C_{FB} - C_{0B})] \quad (5.2)$$

onde:

C_F : Concentração obtida após 24h ($\mu\text{g/L}$)

C_0 : Concentração inicial obtida após 0,5h ($\mu\text{g/L}$)

C_{FB} : Concentração final do branco após 24h ($\mu\text{g/L}$)

C_{F0} : Concentração inicial do branco obtida após 0,5h ($\mu\text{g/L}$)

A seguir estão apresentados os resultados obtidos e discussões para cada pré-oxidante em estudo e subdivididos por presença e ausência de coagulação.

5.10.1 Subprodutos da pré-oxidação com cloro

As condições estabelecidas para a pré-oxidação com cloro e coagulação com sulfato de alumínio ($5\text{mgCl}_2/\text{L}$) foram determinadas em etapas anteriores, essas condições foram mantidas em todos os ensaios, variando apenas a presença e ausência de coagulação, a dosagem na pós-cloração foi estabelecida em $5\text{mgCl}_2/\text{L}$ para todos os ensaios.

5.10.1.1 Subprodutos da pré-oxidação com cloro, filtração e pós-cloração

Na Tabela 5.26 estão apresentados os valores obtidos de subprodutos formados na pré-oxidação com cloro, filtração e pós-cloração para diferentes tempos de contato, os valores de branco e os resultados do cálculo do potencial de formação de 24h.

Na Figura 5.23 estão apresentados todos os resultados em função do tempo de contato e pode-se observar que até 12h, ocorreu uma tendência crescente de formação de todos os subprodutos. Após esse período, ocorreu uma tendência de estabilização na formação. Alguns cromatogramas típicos estão apresentados nos Apêndices D-01 e D-02.

Figura 5.23 - Concentração de subprodutos ($\mu\text{g/L}$), da pré-oxidação com cloro, filtração e pós-cloração em função do tempo de contato a 25°C .

Tabela 5.26 - Resultados de subprodutos da pré-oxidação com cloro, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25°C e o cálculo do PF 24h.

Subprodutos	Tempos de contato (h)							PF 24h
	Branco		Amostras					
	0,5	24	0,5	2	6	12	24	
Trialometanos:								
Clorofórmio	15,87	23,25	35,78	42,69	52,16	67,39	72,06	28,90
Bromodiclorometano	0,87	1,41	1,12	1,37	1,91	1,55	2,40	0,74
Dibromoclorometano	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Bromofórmio	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total TAMs (µg/L)	16,74	24,66	36,90	44,06	54,07	68,94	74,46	29,64
Cloro hidratado (µg/L)	8,40	18,91	9,06	13,88	19,94	22,03	26,13	6,56
Cloropicrina (µg/L)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Haloacetoneitrilas:								
Tricloroacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Dicloroacetoneitrila	1,70	4,40	5,71	7,17	10,07	13,12	14,73	6,32
Dibromoacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Bromocloroacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total HANs (µg/L)	1,70	4,40	5,71	7,17	10,07	13,12	14,73	6,32
Halocetonas:								
1,1,1-Tricloropropanona	0,89	1,31	3,31	4,37	5,04	5,03	3,98	0,25
1,1-Dicloropropanona	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total HKs (µg/L)	0,89	1,31	3,31	4,37	5,04	5,03	3,98	0,25
Ácidos haloacéticos:								
MCAA	0,18	2,65	1,01	1,56	3,60	2,86	4,64	1,16
MBAA	0,17	2,46	0,29	0,44	3,15	0,41	4,50	1,92
DCAA	1,34	8,43	39,14	51,75	43,72	89,72	92,60	46,37
TCAA	0,30	1,78	4,25	5,74	10,90	6,65	14,96	9,23
BCAA	0,11	0,10	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
BDCAA	0,01	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
DBAA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
CDBAA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
TBAA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total AHAs (µg/L)	2,09	15,42	44,69	59,49	61,37	99,64	116,70	58,68

Após 24h, o composto cloropicrina não foi detectado dentro do limite de quantificação do método. Os valores de TAMs apresentaram-se abaixo de 100µg/L. A formação de ácidos haloacéticos foi superior a formação de TAMs. Após 24h, o composto clorohidratado apresentou uma concentração de 26,13µg/L.

Os resultados calculados do potencial de formação de 24h, dentre os subprodutos formados, foram: os AHAs com 59% do total, os TAMs com

38% e o CH e HANs com 6% cada. A Figura 5.22 apresenta esses resultados.

Figura 5.24 - Resultados expressos em porcentagem e concentração dos subprodutos da pré-oxidação com cloro, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25°C.

5.10.1.2 Subprodutos da pré-oxidação com cloro seguido de coagulação, filtração e pós-cloração

Na Tabela 5.27 estão apresentados os resultados dos subprodutos obtidos com o emprego de cloro na pré-oxidação (5 mgCl₂/L), seguido de coagulação (14 mgSA/L), filtração, pós-cloração (5 mgCl₂/L) e incubação por 24h.

Os resultados obtidos foram crescentes em função do tempo de contato. Dentre os valores de AHAs, o DCAA e o TCAA apresentaram valores mais significativos, seguidos de MCAA e MBAA, os demais não apresentaram valores detectados pelo método, o maior valor obtido de AHAs foi de 86,59 µg/L após 24h.

Os valores de TAMs apresentaram-se abaixo do recomendado pela legislação, o maior valor obtido após 24h foi de 48,32 µg/L, sendo 45,97 µg/L de clorofórmio e 2,35 µg/L de bromodiclorometano. O clorohidrato apresentou concentração de 27,32 µg/L, dentre os compostos de haloacetoneitrilas, ocorreu a formação apenas do dicloroacetoneitrila com valor

máximo de 7,46µg/L após 12h e dentre as halocetonas, ocorreu a formação apenas do composto 1,1,1-tricloropropanona com valores variando de 2,42 a 3,83 µg/L. A cloropicrina não foi detectada dentro do limite de quantificação do método. Alguns cromatogramas típicos estão apresentados nos Apêndices D-03 e D-04.

Tabela 5.27 - Subprodutos da pré-oxidação com cloro (5mgCl₂/L), coagulação (14mgSA/L), filtração em papel, pós-cloração (5mgCl₂/L) e incubação por 24h a 25°C, em µg/L.

Análise de amostras por Zeta e Zeta 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200, 210, 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530, 540, 550, 560, 570, 580, 590, 600, 610, 620, 630, 640, 650, 660, 670, 680, 690, 700, 710, 720, 730, 740, 750, 760, 770, 780, 790, 800, 810, 820, 830, 840, 850, 860, 870, 880, 890, 900, 910, 920, 930, 940, 950, 960, 970, 980, 990, 1000, 1010, 1020, 1030, 1040, 1050, 1060, 1070, 1080, 1090, 1100, 1110, 1120, 1130, 1140, 1150, 1160, 1170, 1180, 1190, 1200, 1210, 1220, 1230, 1240, 1250, 1260, 1270, 1280, 1290, 1300, 1310, 1320, 1330, 1340, 1350, 1360, 1370, 1380, 1390, 1400, 1410, 1420, 1430, 1440, 1450, 1460, 1470, 1480, 1490, 1500, 1510, 1520, 1530, 1540, 1550, 1560, 1570, 1580, 1590, 1600, 1610, 1620, 1630, 1640, 1650, 1660, 1670, 1680, 1690, 1700, 1710, 1720, 1730, 1740, 1750, 1760, 1770, 1780, 1790, 1800, 1810, 1820, 1830, 1840, 1850, 1860, 1870, 1880, 1890, 1900, 1910, 1920, 1930, 1940, 1950, 1960, 1970, 1980, 1990, 2000, 2010, 2020, 2030, 2040, 2050, 2060, 2070, 2080, 2090, 2100, 2110, 2120, 2130, 2140, 2150, 2160, 2170, 2180, 2190, 2200, 2210, 2220, 2230, 2240, 2250, 2260, 2270, 2280, 2290, 2300, 2310, 2320, 2330, 2340, 2350, 2360, 2370, 2380, 2390, 2400, 2410, 2420, 2430, 2440, 2450, 2460, 2470, 2480, 2490, 2500, 2510, 2520, 2530, 2540, 2550, 2560, 2570, 2580, 2590, 2600, 2610, 2620, 2630, 2640, 2650, 2660, 2670, 2680, 2690, 2700, 2710, 2720, 2730, 2740, 2750, 2760, 2770, 2780, 2790, 2800, 2810, 2820, 2830, 2840, 2850, 2860, 2870, 2880, 2890, 2900, 2910, 2920, 2930, 2940, 2950, 2960, 2970, 2980, 2990, 3000, 3010, 3020, 3030, 3040, 3050, 3060, 3070, 3080, 3090, 3100, 3110, 3120, 3130, 3140, 3150, 3160, 3170, 3180, 3190, 3200, 3210, 3220, 3230, 3240, 3250, 3260, 3270, 3280, 3290, 3300, 3310, 3320, 3330, 3340, 3350, 3360, 3370, 3380, 3390, 3400, 3410, 3420, 3430, 3440, 3450, 3460, 3470, 3480, 3490, 3500, 3510, 3520, 3530, 3540, 3550, 3560, 3570, 3580, 3590, 3600, 3610, 3620, 3630, 3640, 3650, 3660, 3670, 3680, 3690, 3700, 3710, 3720, 3730, 3740, 3750, 3760, 3770, 3780, 3790, 3800, 3810, 3820, 3830, 3840, 3850, 3860, 3870, 3880, 3890, 3900, 3910, 3920, 3930, 3940, 3950, 3960, 3970, 3980, 3990, 4000, 4010, 4020, 4030, 4040, 4050, 4060, 4070, 4080, 4090, 4100, 4110, 4120, 4130, 4140, 4150, 4160, 4170, 4180, 4190, 4200, 4210, 4220, 4230, 4240, 4250, 4260, 4270, 4280, 4290, 4300, 4310, 4320, 4330, 4340, 4350, 4360, 4370, 4380, 4390, 4400, 4410, 4420, 4430, 4440, 4450, 4460, 4470, 4480, 4490, 4500, 4510, 4520, 4530, 4540, 4550, 4560, 4570, 4580, 4590, 4600, 4610, 4620, 4630, 4640, 4650, 4660, 4670, 4680, 4690, 4700, 4710, 4720, 4730, 4740, 4750, 4760, 4770, 4780, 4790, 4800, 4810, 4820, 4830, 4840, 4850, 4860, 4870, 4880, 4890, 4900, 4910, 4920, 4930, 4940, 4950, 4960, 4970, 4980, 4990, 5000, 5010, 5020, 5030, 5040, 5050, 5060, 5070, 5080, 5090, 5100, 5110, 5120, 5130, 5140, 5150, 5160, 5170, 5180, 5190, 5200, 5210, 5220, 5230, 5240, 5250, 5260, 5270, 5280, 5290, 5300, 5310, 5320, 5330, 5340, 5350, 5360, 5370, 5380, 5390, 5400, 5410, 5420, 5430, 5440, 5450, 5460, 5470, 5480, 5490, 5500, 5510, 5520, 5530, 5540, 5550, 5560, 5570, 5580, 5590, 5600, 5610, 5620, 5630, 5640, 5650, 5660, 5670, 5680, 5690, 5700, 5710, 5720, 5730, 5740, 5750, 5760, 5770, 5780, 5790, 5800, 5810, 5820, 5830, 5840, 5850, 5860, 5870, 5880, 5890, 5900, 5910, 5920, 5930, 5940, 5950, 5960, 5970, 5980, 5990, 6000, 6010, 6020, 6030, 6040, 6050, 6060, 6070, 6080, 6090, 6100, 6110, 6120, 6130, 6140, 6150, 6160, 6170, 6180, 6190, 6200, 6210, 6220, 6230, 6240, 6250, 6260, 6270, 6280, 6290, 6300, 6310, 6320, 6330, 6340, 6350, 6360, 6370, 6380, 6390, 6400, 6410, 6420, 6430, 6440, 6450, 6460, 6470, 6480, 6490, 6500, 6510, 6520, 6530, 6540, 6550, 6560, 6570, 6580, 6590, 6600, 6610, 6620, 6630, 6640, 6650, 6660, 6670, 6680, 6690, 6700, 6710, 6720, 6730, 6740, 6750, 6760, 6770, 6780, 6790, 6800, 6810, 6820, 6830, 6840, 6850, 6860, 6870, 6880, 6890, 6900, 6910, 6920, 6930, 6940, 6950, 6960, 6970, 6980, 6990, 7000, 7010, 7020, 7030, 7040, 7050, 7060, 7070, 7080, 7090, 7100, 7110, 7120, 7130, 7140, 7150, 7160, 7170, 7180, 7190, 7200, 7210, 7220, 7230, 7240, 7250, 7260, 7270, 7280, 7290, 7300, 7310, 7320, 7330, 7340, 7350, 7360, 7370, 7380, 7390, 7400, 7410, 7420, 7430, 7440, 7450, 7460, 7470, 7480, 7490, 7500, 7510, 7520, 7530, 7540, 7550, 7560, 7570, 7580, 7590, 7600, 7610, 7620, 7630, 7640, 7650, 7660, 7670, 7680, 7690, 7700, 7710, 7720, 7730, 7740, 7750, 7760, 7770, 7780, 7790, 7800, 7810, 7820, 7830, 7840, 7850, 7860, 7870, 7880, 7890, 7900, 7910, 7920, 7930, 7940, 7950, 7960, 7970, 7980, 7990, 8000, 8010, 8020, 8030, 8040, 8050, 8060, 8070, 8080, 8090, 8100, 8110, 8120, 8130, 8140, 8150, 8160, 8170, 8180, 8190, 8200, 8210, 8220, 8230, 8240, 8250, 8260, 8270, 8280, 8290, 8300, 8310, 8320, 8330, 8340, 8350, 8360, 8370, 8380, 8390, 8400, 8410, 8420, 8430, 8440, 8450, 8460, 8470, 8480, 8490, 8500, 8510, 8520, 8530, 8540, 8550, 8560, 8570, 8580, 8590, 8600, 8610, 8620, 8630, 8640, 8650, 8660, 8670, 8680, 8690, 8700, 8710, 8720, 8730, 8740, 8750, 8760, 8770, 8780, 8790, 8800, 8810, 8820, 8830, 8840, 8850, 8860, 8870, 8880, 8890, 8900, 8910, 8920, 8930, 8940, 8950, 8960, 8970, 8980, 8990, 9000, 9010, 9020, 9030, 9040, 9050, 9060, 9070, 9080, 9090, 9100, 9110, 9120, 9130, 9140, 9150, 9160, 9170, 9180, 9190, 9200, 9210, 9220, 9230, 9240, 9250, 9260, 9270, 9280, 9290, 9300, 9310, 9320, 9330, 9340, 9350, 9360, 9370, 9380, 9390, 9400, 9410, 9420, 9430, 9440, 9450, 9460, 9470, 9480, 9490, 9500, 9510, 9520, 9530, 9540, 9550, 9560, 9570, 9580, 9590, 9600, 9610, 9620, 9630, 9640, 9650, 9660, 9670, 9680, 9690, 9700, 9710, 9720, 9730, 9740, 9750, 9760, 9770, 9780, 9790, 9800, 9810, 9820, 9830, 9840, 9850, 9860, 9870, 9880, 9890, 9900, 9910, 9920, 9930, 9940, 9950, 9960, 9970, 9980, 9990, 10000								
Subprodutos	Tempo de contato (h)							PF 24h
	Branco		amostras					
	0,5	24	0,5	2	6	12	24	
Trialometanos								
Clorofórmio	15,87	23,25	29,93	33,56	34,59	43,49	45,97	8,66
Bromodiclorometano	0,87	1,41	1,24	1,64	1,71	2,16	2,35	0,57
Dibromoclorometano	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	1,26	<0,1	<0,1	<0,1
Bromofórmio	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
TotalTAMs (µg/L)	16,74	24,66	31,17	35,20	37,56	45,65	48,32	9,23
Cloro Hidrato	8,40	18,91	14,77	14,94	17,57	23,30	27,32	2,04
Halopicrina								
Cloropicrina (µg/L)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Haloacetoneitrilas								
Tricloroacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Dicloroacetoneitrila	1,70	4,40	3,60	4,31	5,31	7,46	7,21	0,91
Dibromoacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Bromocloroacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total HANs (µg/L)	1,70	4,40	3,60	4,31	5,31	7,46	7,21	0,91
Halocetonas								
1,1,1-Tricloropropanona	0,89	1,31	2,42	3,83	3,00	3,61	3,38	0,54
1,1-Dicloropropanona	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total HKs (µg/L)	0,89	1,31	2,42	3,83	3,00	3,61	3,38	0,54
Ác.Haloacéticos								
MCAA	0,18	2,65	1,67	1,39	1,89	1,74	4,12	<0,1
MBAA	0,17	2,46	0,35	0,31	4,01	0,39	1,86	<0,1
DCAA	1,34	8,43	28,99	38,81	41,92	49,01	63,71	27,63
TCAA	0,30	1,78	7,63	8,89	7,19	14,24	16,90	7,79
BCAA	0,11	0,17	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
BDCAA	<0,1	0,09	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
DBAA	0,05	0,04	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
CDBAA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
TBAA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total AHAs (µg/L)	2,15	15,62	38,64	49,40	55,01	55,38	86,59	34,62

Na Figura 5.25 estão apresentados os valores totais de subprodutos formados em presença de cloro na pré-oxidação, com o emprego da coagulação, filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C em função do tempo de contato.

Figura 5.25- Resultados de subprodutos com cloro na pré-oxidação, coagulação, filtração em papel, pós-cloração e incubação por 24h a 25°C.

Pelos valores calculados de potencial de formação de 24h, os ácidos haloacéticos apresentaram-se com 74% do total, os TAMs com 19%, o clorohidrato com 4%, as haloacetoneitrilas com 2% e as halocetonas com 1%. Na Figura 5.26 estão apresentados os resultados obtidos.

Na Figura 5.27 estão apresentados os resultados de potencial de formação de 7 dias comparados ao potencial de formação de 24h com presença e ausência de coagulação. Pode-se observar que após 7 dias a formação de TAMs é maior, porém após 24h a maior formação foi de AHAs.

Os valores de PF 24h com o uso de coagulação apresentaram-se inferiores aos ensaios realizados com ausência de coagulação. Essa diferença mostrou-se acentuada para TAMs, tendo sido obtidos os seguintes PF 24h: 29,64 µg/L sem coagulação e 9,23 µg/L com coagulação. O cloro

hidrato apresentou-se com PF de 24h de 6,56 $\mu\text{g/L}$ sem coagulação e reduziu para 2,04 $\mu\text{g/L}$ com coagulação.

Os valores de PF de 24h para HANs apresentaram-se com 6,32 $\mu\text{g/L}$ sem coagulação e reduziu para 0,91 $\mu\text{g/L}$ com coagulação. Em relação aos AHAs a redução devido a presença de coagulação não foi muito significativa, 58,68 $\mu\text{g/L}$ sem coagulação e 34,62 $\mu\text{g/L}$ com coagulação.

Figura 5.26 - Resultados de potencial de formação de 24h dos subprodutos da pré-oxidação com cloro, coagulação, filtração em papel, pós-cloração e incubação por 24h a 25°C expressos em $\mu\text{g/L}$ e percentual.

Figura 5.27 - Comparação dos valores de potencial de formação de 7 dias com PF 24h sem coagulação e com coagulação, filtração e pós-cloração.

5.10.2 Subprodutos da pré-oxidação com permanganato de potássio

As condições estabelecidas para a pré-oxidação com permanganato de potássio (3,5mg KMnO_4/L) e coagulação com sulfato de alumínio (12 mgSA/L) foram determinadas em etapas anteriores, essas condições foram mantidas em todos os ensaios, variando apenas a ausência e a presença da etapa de coagulação, a dosagem na pós-cloração foi estabelecida em 5mg Cl_2/L para todos os ensaios.

5.10.2.1 Subprodutos da pré-oxidação com permanganato de potássio, filtração e pós-cloração

Na Tabela 5.28 estão apresentados os resultados obtidos de subprodutos formados com o uso do permanganato de potássio na pré-oxidação (3,5mg KMnO_4/L), filtração em papel, pós-cloração (5mg Cl_2/L) e incubação a 25°C.

A formação de subprodutos foi crescente em função do tempo de contato; após 6h houve uma tendência de estabilização. Esse comportamento não foi observado para os AHAs.

A cloropicrina não foi detectada após 24h de tempo de contato. Os demais subprodutos aparecem em todos os tempos avaliados.

O maior subproduto obtido foi os AHAs com a formação de 143,61 $\mu\text{g}/\text{L}$ após 24h, em seguida os TAMs com 55,50 $\mu\text{g}/\text{L}$ e o CH com 17,21 $\mu\text{g}/\text{L}$.

Os valores de TAMs obtidos no branco podem estar associados ao uso do cloro na etapa de pós-cloração.

Com o uso de permanganato de potássio na pré-oxidação, na ausência de coagulação com e pós-cloração, a maior fração dos subprodutos formados foi de AHAs, com 84% do total, seguido de TAMs com 14% e clorohidrato com 2%. As frações de haloacetonitrila e halocetonas ficaram abaixo de 1%.

Na Figura 5.28 estão apresentados os valores de concentração de subprodutos da pré-oxidação com permanganato de potássio, filtração em

papel, pós-cloração em função do tempo de contato. Alguns cromatogramas típicos estão apresentados nos Apêndices E-01 e E-02.

Tabela 5.28- Resultados de subprodutos da pré-oxidação com permanganato de potássio (3,5mg KMnO₄/L), filtração em papel, pós-cloração (5mgCl₂/L) e incubação a 25°C, em µg/L, em função do tempo de contato.

Subprodutos	Tempo de contato (h)							PF 24h
	Branco		amostras					
	0,5	24	0,5	2	6	12	24	
Trialometanos								
Clorofórmio	16,35	24,91	30,37	34,11	46,70	48,41	50,74	11,81
Bromodiclorometano	6,67	1,43	6,23	0,98	8,74	0,73	4,76	3,77
Dibromoclorometano	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Bromofórmio	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total TAMs (µg/L)	23,02	26,34	36,60	35,09	55,44	49,14	55,50	15,58
Cloro Hidrato (µg/L)								
	3,95	9,73	9,25	14,75	15,47	13,79	17,21	2,18
Halopicrina								
Cloropicrina (µg/L)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Haloacetoneitrilas								
Tricloroacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Dicloroacetoneitrila	0,85	4,14	3,49	4,80	6,93	6,17	7,31	0,53
Dibromoacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,00
Bromocloroacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,00
Total HANs (µg/L)	0,85	4,14	3,49	4,80	6,93	6,17	7,31	0,53
Halocetonas								
1,1,1-Tricloropropanona	0,68	1,21	3,49	3,99	4,78	3,13	4,34	0,32
1,1-Dicloropropanona	<0,1	<0,1	0,60	<0,1	0,59	0,75	0,73	0,13
Total HKs (µg/L)	0,68	1,21	4,09	3,99	5,37	3,88	5,07	0,45
Ác.Haloacéticos								
MCAA	<0,1	1,57	0,86	0,72	3,95	1,66	6,31	3,88
MBAA	<0,1	4,06	<0,1	<0,1	2,72	0,82	9,69	5,63
DCAA	3,27	10,73	31,84	64,63	67,11	105,19	99,70	60,40
TCAA	0,14	0,70	6,30	2,59	6,27	1,36	18,87	12,01
BCAA	0,14	<0,1	0,06	<0,1	0,15	0,18	0,21	0,35
BDCAA	0,19	<0,1	<0,1	<0,1	0,24	<0,1	<0,1	0,19
DBAA	0,13	<0,1	<0,1	<0,1	0,12	<0,1	<0,1	0,13
CDBAA	<0,1	<0,1	<0,1	6,00	9,84	6,31	8,83	8,83
TBAA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total AHAs (µg/L)	3,87	17,06	39,42	73,94	90,40	115,52	143,61	91,42

Na Figura 5.29 estão apresentados os resultados obtidos do cálculo do PF 24h em percentual e em concentração. Após 6 h de tempo de contato,

observou-se um comportamento similar e uma tendência de estabilização na formação de TAMs, CH, HANs, HKs, exceto para AHAs, que apresentou uma formação crescente até 24h.

Figura 5.28- Valores de concentração de subprodutos da pré-oxidação com permanganato de potássio, filtração e pós-cloração em função do tempo de contato a 25°C.

Figura 5.29- Resultados de potencial de formação de 24h dos subprodutos da pré-oxidação com permanganato de potássio, filtração em papel, pós-cloração e incubação por 24h a 25°C expressos em µg/L e percentual.

5.10.2.1 Subprodutos da pré-oxidação com permanganato de potássio, seguido de coagulação, filtração e pós-cloração

Na Tabela 5.29 estão apresentados os resultados de subprodutos obtidos e o PF24h para o uso de permanganato de potássio (3,5mgKMnO₄/L) na pré-oxidação em presença de coagulação (12mg AS/L), filtração em papel, pós-cloração (5mgCl₂/L) e incubação a 25°C.

Tabela 5.29 - Subprodutos da pré-oxidação com permanganato de potássio, coagulação, filtração, pós-cloração e incubação por 24h a 25°C, em µg/L.

SUBPRODUTOS	Tempo de contato (h)							PF 24h
	Branco		amostras					
	0,5	24	0,5	2	6	12	24	
Trialometanos								
Clorofórmio	16,35	24,91	21,31	21,12	23,04	25,41	25,18	<0,1
Bromodiclorometano	6,67	1,43	0,61	1,65	1,67	4,98	5,60	10,23
Dibromoclorometano	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	2,74	<0,1	<0,1	<0,1
Bromofórmio	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total TAMs (µg/L)	23,02	26,34	21,92	22,77	27,45	30,39	30,78	5,54
Cloro Hidrato (µg/L)								
	3,95	9,73	13,38	13,55	18,46	19,88	20,99	1,83
Halopicrina								
Cloropicrina (µg/L)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,14	0,17	0,17
Haloacetoneitrilas								
Tricloroacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Dicloroacetoneitrila	0,85	4,14	1,94	2,33	2,45	3,12	3,26	<0,1
Dibromoacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Bromocloroacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total HANs (µg/L)	0,85	4,14	1,94	2,33	2,45	3,12	3,26	<0,1
Halocetonas								
1,1,1-Tricloropropanona	0,68	1,21	1,50	1,67	1,63	1,88	1,50	<0,1
1,1-Dicloropropanona	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,50	0,50
Total HKs (µg/L)	0,68	1,21	1,50	1,67	1,63	1,88	2,00	<0,1
Ác.Haloacéticos								
MCAA	<0,1	1,57	0,34	0,79	0,14	0,42	0,76	<0,1
MBAA	<0,1	4,06	0,34	0,67	0,35	<0,1	3,37	<0,1
DCAA	3,27	10,73	3,82	6,08	5,60	11,01	10,14	<0,1
TCAA	0,14	0,70	0,82	1,07	0,26	0,51	0,78	<0,1
BCAA	0,14	<0,1	0,07	0,10	0,10	0,57	<0,1	0,14
BDCAA	0,19	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,31	0,50
DBAA	0,13	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,13
CDBAA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	3,99	3,99
TBAA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total AHAs (µg/L)	3,87	17,06	5,32	14,71	6,45	24,78	19,35	0,84

Alguns cromatogramas típicos estão apresentados nos Anexos E-03 e E-04. Na presença de coagulação não ocorreu a formação de cloropicrina, os AHAs foram os subprodutos que apresentaram maior formação após 24h, seguido de TAMs, CH, HANs e HKs. Após 12h ocorreu uma tendência de estabilização para TAMs, CH, HANs e HKs. Os AHAs não apresentaram a tendência de estabilização até 24h. Na Figura 5.30 estão apresentados os valores de concentração dos subprodutos em função do tempo de contato.

Figura 5.30 - Concentração de subprodutos em função do tempo de contato com o uso da pré-oxidação com permanganato de potássio, coagulação, filtração, pós-cloração e incubação a 25°C em função do tempo de contato.

Os valores em percentuais obtidos do PF de 24h, apresentaram-se mais significativos para TAMs, representados por uma fração de 68%, seguidos de CH com 22% e AHAs com 10%. Na Figura 5.31 estão apresentados os resultados.

A Figura 5.32 apresenta a comparação dos valores de PF de 7 dias e de PF de 24h com presença e ausência de coagulação, filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C. Observou-se que a presença de coagulação reduziu a formação em todos os subprodutos, principalmente para TAMs e AHAs. Os PF de 24h para os AHAs na ausência de coagulação ficaram próximos ao PF de 7 dias. Para o CH a redução na formação devido a coagulação foi de 2,18 para 1,83µg/L, porém, esses valores são baixos e podem não ser representativos.

Figura 5.31 - Resultados de potencial de formação de 24h dos subprodutos da pré-oxidação com permanganato de potássio, coagulação, filtração em papel, pós-cloração e incubação por 24h a 25°C expressos em μg/L e percentual.

Figura 5.32 - Resultados comparativos de potencial de formação de 7 dias com cloro e permanganato de potássio com presença e ausência de coagulação, filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C.

5.10.3 Subprodutos da pré-oxidação com dióxido de cloro

As condições estabelecidas para a pré-oxidação com dióxido de cloro foram determinadas em etapas anteriores, variando-se apenas a ausência e a presença da etapa de coagulação, seguido de filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C.

5.10.3.1 Subprodutos da pré-oxidação com dióxido de cloro, filtração e pós-cloração

Na Tabela 5.30 estão apresentados os resultados de subprodutos obtidos e do PF 24h para o uso de dióxido de cloro ($1,2\text{mgClO}_2/\text{L}$) na pré-oxidação, filtração em papel, pós-cloração ($5\text{mgCl}_2/\text{L}$) e incubação a 25°C .

Tabela 5.30 – Resultados de subprodutos da pré-oxidação com dióxido de cloro, filtração em papel, pós-cloração e incubação por 24h a 25°C e PF de 24h em $\mu\text{g/L}$.

SUBPRODUTOS	Tempo de contato (h)							PF 24h
	Branco		amostras					
	0,5	24	0,5	2	6	12	24	
Trialometanos								
Clorofórmio	16,76	18,70	32,34	39,53	65,96	74,72	95,16	60,88
Bromodiclorometano	0,64	3,99	0,73	1,30	1,78	2,15	2,93	<0,1
Dibromoclorometano	<0,1	<0,1	0,88	<0,1	<0,1	<0,1	0,84	<0,1
Bromofórmio	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total TAMs (µg/L)	17,40	22,69	33,95	40,83	67,74	76,87	98,93	59,69
Cloro Hidrato (µg/L)	<0,1	2,83	7,59	8,61	12,28	19,83	27,85	17,43
Halopicrina								
Cloropicrina (µg/L)	<0,1	0,21	<0,1	<0,1	<0,1	0,22	<0,1	<0,1
Haloacetoneitrilas								
Tricloroacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Dicloroacetoneitrila	0,00	1,44	1,53	2,48	4,65	5,96	7,17	4,20
Dibromoacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Bromocloroacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total HANs (µg/L)	<0,1	1,44	1,53	2,48	4,65	5,96	7,17	4,20
Halocetonas								
1,1,1Tricloropropanona	<0,1	2,48	2,19	2,62	3,31	3,60	7,00	2,33
1,1-Dicloropropanona	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	7,30	7,30
Total HKs (µg/L)	<0,1	2,48	2,19	2,62	3,31	3,60	14,30	9,63
Ác.Haloacéticos								
MCAA	<0,1	0,42	0,75	1,33	1,23	2,42	3,11	1,94
MBAA	<0,1	<0,1	<0,1	0,59	0,49	0,54	0,96	0,96
DCAA	0,52	2,98	15,80	25,65	30,36	65,20	74,26	56,00
TCAA	<0,1	1,20	13,78	24,09	25,33	49,47	53,57	38,59
BCAA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
BDCAA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
DBAA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
CDBAA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
TBAA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total AHAs (µg/L)	0,52	4,60	30,33	51,66	57,41	117,63	131,90	97,49

Alguns cromatogramas típicos estão apresentados nos Apêndices F-01 e F-02. Os valores de AHAs apresentaram-se maiores e com uma formação crescente em função do tempo de contato, o maior valor obtido foi de 131,90 $\mu\text{g/L}$, os demais subprodutos apresentaram uma tendência de estabilização após 6h. Este comportamento pode ser observado na Figura 5.33.

Figura 5.33 - Valores de concentração de subprodutos formados com uso de dióxido de cloro filtração, pós-cloração e incubação a 25°C em função do tempo de contato.

Figura 5.34 - Resultados de potencial de formação de 24h dos subprodutos da pré-oxidação com dióxido de cloro, filtração em papel, pós-cloração e incubação por 24h a 25°C expressos em $\mu\text{g/L}$ e percentual.

Uma fração de 84% dos subprodutos foi formada por AHAs e TAMs, com 52% e 32% respectivamente, o CH contribui com 9% do total, e os 7% restantes ficaram divididos entre HKs, 5% e HANs com 2%. Na Figura 5.34 estão apresentados os resultados obtidos.

5.10.3.2 Subprodutos da pré-oxidação com dióxido de cloro, seguido de coagulação, filtração e pós-cloração

Na Tabela 5.31 estão apresentados os resultados de subprodutos obtidos e do PF 24h para o uso de dióxido de cloro na pré-oxidação, coagulação (10mgSA/L), filtração em papel, pós-cloração (5mgCl₂/L) e incubação a 25°C em função do tempo de contato.

Tabela 5.31- Resultados de subprodutos da pré-oxidação com dióxido de cloro, coagulação, filtração e incubação por 24h a 25°C em µg/L.

Subprodutos	Tempo de contato (h)							PF 24h
	Branco		amostras					
	0,5	24	0,5	2	6	12	24	
Trialometanos								
Clorofórmio	16,76	18,70	22,94	25,28	28,84	30,18	31,25	6,37
Bromodiclorometano	0,64	3,99	1,08	1,98	2,39	2,91	2,97	<0,1
Dibromoclorometano	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Bromofórmio	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total TAMs (µg/L)	17,40	22,69	24,02	27,26	31,23	33,09	34,22	4,91
Cloro Hidrato (µg/L)								
	<0,1	2,83	6,81	9,97	9,91	12,83	14,15	4,51
Halopicrina								
Cloropicrina (µg/L)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Haloacetonitrilas								
Tricloroacetnitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Dicloroacetnitrila	<0,1	1,44	0,83	1,45	2,43	3,08	4,00	1,73
Dibromoacetnitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Bromocloroacetnitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total HANs (µg/L)	<0,1	1,44	0,83	1,45	2,43	3,08	4,00	1,73
Halocetonas								
1,1,1Tricloropropanona	<0,1	2,48	1,11	2,09	2,22	2,18	2,14	<0,1
1,1-Dicloropropanona	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total HKs (µg/L)	<0,1	2,48	1,11	2,09	2,22	2,18	2,14	<0,1
Ác.Haloacéticos								
MCAA	<0,1	0,42	0,23	0,37	0,64	2,13	4,81	4,16
MBAA	<0,1	<0,1	<0,1	0,80	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
DCAA	0,52	2,98	5,59	13,53	19,98	40,10	<0,1	<0,1
TCAA	<0,1	1,20	1,75	7,81	5,45	9,96	14,35	11,40
BCAA	<0,1	<0,1	<0,1	0,24	<0,1	<0,1	49,02	49,02
BDCAA	<0,1	<0,1	1,27	0,67	<0,1	<0,1	6,98	5,71
DBAA	<0,1	<0,1	0,89	0,51	<0,1	<0,1	1,45	0,56
CDBAA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	2,99	<0,1	<0,1	<0,1
TBAA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total AHAs (µg/L)	0,52	4,60	9,73	23,93	29,06	52,19	76,61	62,80

Alguns cromatogramas típicos estão apresentados nos Apêndices F-03 e F-04. Na Figura 5.35 estão apresentados os resultados obtidos de subprodutos em função do tempo de contato. Os TAMs, CH, HANs e HKs apresentaram um comportamento similar com uma tendência de estabilização na formação após 6h de tempo de contato. Dentro do período avaliado, os AHAs apresentaram uma tendência de crescimento acentuada.

Figura 5.35 - Valores de concentração de subprodutos formados com uso de dióxido de cloro, coagulação, filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C em função do tempo de contato.

Na Figura 5.36 estão apresentados os resultados em porcentagem agrupados por compostos formados, sendo 85% do total de subprodutos compostos por AHAs, os 15% restantes estão subdivididos em 7% para TAMs, 6% de CH, 2% de HANs e 1% de HKs.

Comparando-se os valores de PF de 7 dias e de PF de 24h com presença e ausência de coagulação, observou-se que o emprego da coagulação reduziu a formação em todos os subprodutos, principalmente para os TAMs. Na ausência de coagulação, a o PF de 24h de CH, HANs e HKs foi superior ao PF de 7 dias. A remoção menos significativa foi para AHAs. Na Figura 5.37 estão apresentadas as comparações dos resultados obtidos.

Figura 5.36 - Valores de potencial de formação após 24h de tempo de contato para pré-oxidação com dióxido de cloro, coagulação, filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C, expressos em percentual e concentração.

Figura 5.37- Resultados de PF de 7 dias e 24h com coagulação e 24h sem coagulação, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25°C, expressos em concentração.

5.10.4 Subprodutos da pré-oxidação com peróxido de hidrogênio

As condições estabelecidas para a pré-oxidação com peróxido de hidrogênio foram determinadas em etapas anteriores, variando-se apenas a ausência e a presença da etapa de coagulação.

5.10.4.1 Subprodutos da pré-oxidação com peróxido de hidrogênio, filtração e pós-cloração

Na Tabela 5.32 estão apresentados os resultados de subprodutos obtidos e do PF 24h para o uso de peróxido de hidrogênio (35mg H₂O₂/L) na pré-oxidação, filtração em papel, pós-cloração (5mgCl₂/L) e incubação a 25°C.

Tabela 5.32 – Resultados de subprodutos da pré-oxidação com peróxido de hidrogênio, filtração, incubação por 24h a 25°C e PF de 24h em µg/L.

Subprodutos	Tempo de contato (h)							PF 24h
	Branco		amostras					
	0,5	24	0,5	2	6	12	24	
Trialometanos								
Clorofórmio	18,02	17,29	16,37	16,49	17,17	17,62	19,27	3,63
Bromodiclorometano	0,36	0,47	<0,1	<0,1	0,42	<0,1	<0,1	<0,1
Dibromoclorometano	<0,1	0,89	<0,1	<0,1	<0,1	1,97	1,58	0,69
Bromofórmio	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,00
Total TAMs (µg/L)	18,38	18,65	16,37	16,49	17,59	19,59	20,85	4,21
Cloro Hidrato (µg/L)								
	<0,1	<0,1	<0,1	2,30	<0,1	<0,1	5,56	5,56
Halopicrina								
Cloropicrina (µg/L)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Haloacetoneitrilas								
Tricloroacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Dicloroacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Dibromoacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Bromocloroacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total HANs (µg/L)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Halocetonas								
1,1,1Tricloropropanona	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
1,1-Dicloropropanona	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total HKs (µg/L)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Ác.Haloacéticos								
MCAA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
MBAA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
DCAA	2,23	1,43	1,94	1,09	2,24	1,24	<0,1	<0,1
TCAA	<0,1	0,59	<0,1	0,58	<0,1	0,72	<0,1	<0,1
BCAA	1,84	<0,1	<0,1	<0,1	0,88	<0,1	0,94	2,78
BDCAA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,89	2,30	2,30
DBAA	<0,1	<0,1	0,45	0,73	<0,1	<0,1	0,76	0,31
CDBAA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
TBAA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total AHAs (µg/L)	4,07	2,02	2,39	2,40	3,12	2,85	4,00	3,66

Alguns cromatogramas típicos estão apresentados nos Apêndices G-01 e G-02. Os subprodutos de maior formação foram os TAMs com 20,85µg/L após 24h, seguido de CH com 5,56µg/L e AHAs com 4,00µg/L, todos os compostos apresentaram uma tendência de estabilização na formação após 12h de tempo de contato. Na Figura 5.38 estão apresentados os resultados.

Figura 5.38- Valores de concentração de subprodutos formados com uso de peróxido de hidrogênio, filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C em função do tempo de contato.

Na Figura 5.39 está apresentada a composição obtida, sendo: 31% de TAMs, 42% para CH, e 27% para AHAs.

Figura 5.39 - Valores de potencial de formação após 24h de tempo de contato para pré-oxidação com peróxido de hidrogênio, filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C, expressos em percentual e concentração.

5.10.4.2 Subprodutos da pré-oxidação com peróxido de hidrogênio, seguido de coagulação, filtração e pós-cloração

Na Tabela 5.33 estão apresentados os resultados de subprodutos formados com o uso de peróxido de hidrogênio (35mg H₂O₂/L) na pré-oxidação, coagulação (12mgSA/L), filtração em papel, pós-cloração (5mgCl₂/L), incubação a 25°C e o cálculo do potencial de formação de 24h.

Tabela 5.33- Subprodutos da pré-oxidação com peróxido de hidrogênio, com coagulação, filtração em papel, pós-cloração, incubação por 24h a 25°C e PF de 24h, em µg/L.

Subprodutos	Tempo de contato (h)							PF 24h
	Branco		Amostras					
	0,5	24	0,5	2	6	12	24	
Trialometanos								
Clorofórmio	18,02	17,29	16,03	18,18	18,28	20,31	20,52	5,22
Bromodiclorometano	0,36	0,47	<0,1	0,66	1,25	<0,1	<0,1	<0,1
Dibromoclorometano	<0,1	0,89	<0,1	<0,1	0,83	<0,1	6,05	5,16
Bromofórmio	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total TAMs (µg/L)	18,38	18,65	16,03	18,84	20,36	20,31	26,57	10,27
Cloro Hidrato (µg/L)								
	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	10,69	10,69
Halopicrinas								
Cloropicrina (µg/L)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Haloacetoneitrilas								
Tricloroacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Dicloroacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Dibromoacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Bromocloroacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total Hans (µg/L)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Halocetonas								
1,1,1-Tricloropropanona	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
1,1-Dicloropropanona	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total HKs (µg/L)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Ac. Haloacéticos								
MCAA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
MBAA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
DCAA	2,23	1,43	0,26	1,04	<0,1	<0,1	0,83	1,37
TCAA	<0,1	0,59	0,16	<0,1	<0,1	0,83	<0,1	<0,1
BCAA	1,84	<0,1	0,21	0,43	<0,1	<0,1	<0,1	1,63
BDCAA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	2,47	<0,1	<0,1	<0,1
DBAA	<0,1	<0,1	<0,1	0,57	2,67	1,15	0,46	0,46
CDBAA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
TBAA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total AHAs (µg/L)	4,07	2,02	0,63	2,04	5,14	1,98	1,29	2,71

Alguns cromatogramas típicos estão apresentados nos Apêndices G-03 e G-04. Na Figura 5.40 estão apresentados os resultados de subprodutos em função do tempo de contato, os TAMs foram os compostos com maior formação, tendo sido obtido 26,57 µg/L, seguido de clorohidrato com 10,69 µg/L e os AHAs se formaram em menor quantidade, com 1,29 µg/L. Pelo limite de detecção do presente método não foi possível a identificação da formação de HANs, CP e HKs.

Figura 5.40- Valores de concentração de subprodutos formados com peróxido de hidrogênio, com coagulação, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25°C em função do tempo de contato.

Na Figura 5.41 estão apresentados os resultados dos subprodutos em percentagem e concentração, com uma fração de 43% para TAMs, 11% para AHAs e 46% para CH.

Na Figura 5.42 estão apresentados os resultados comparativos de potencial de formação. Comparando os resultados, o uso da coagulação não apresentou de redução na formação de TAMs e AHAs. Todos os ensaios com peróxido de hidrogênio apresentaram PF de 24h inferior ao PF de 7dias.

Figura 5.41- Valores de potencial de formação após 24h de tempo de contato para pré-oxidação com peróxido de hidrogênio, coagulação, filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C, expressos em percentual e concentração.

Figura 5.42 - Resultados de PF expressos em concentração de 7 dias, 24h com coagulação e 24h sem coagulação, filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C.

5.10.5 Subprodutos da pré-oxidação com ozônio

As condições estabelecidas para a pré-oxidação com ozônio foram determinadas em etapas anteriores, variando-se apenas a ausência e a presença da etapa de coagulação, filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C.

5.10.5.1 Subprodutos da pré-oxidação com ozônio, filtração e pós-cloração

Na Tabela 5.34 estão apresentados os resultados de subprodutos formados com o uso de ozônio ($3,92\text{mgO}_3/\text{L}$), filtração em papel, pós-cloração ($5\text{mgCl}_2/\text{L}$), incubação a 25°C e o cálculo do potencial de formação de 24h. Alguns cromatogramas típicos estão apresentados nos Apêndices H-01 e H-02.

Na figura 5.43 estão apresentados os valores de concentração de subprodutos formados com o uso de ozônio na pré-oxidação e na ausência da etapa de coagulação. Durante o período avaliado, os AHAs foram os subprodutos que mais se formaram, obtendo-se após 24h $127,29\mu\text{g/L}$, seguido dos TAMs com $59,79\mu\text{g/L}$, CH com $30,42\mu\text{g/L}$, HANs com $11,64\mu\text{g/L}$ e HKs com $6,43\mu\text{g/L}$. A cloropicrina foi identificada com valores próximos ao limite de detecção nas amostras de 6h e 24h, sendo $0,15\mu\text{g/L}$ e $0,25\mu\text{g/L}$ respectivamente.

Observou-se uma tendência crescente na formação de AHAs, os demais, após 6h apresentaram uma tendência de estabilização na formação.

Figura 5.43- Valores de concentração de subprodutos formados na pré-oxidação com ozônio, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25°C em função do tempo de contato.

Tabela 5.34 - Subprodutos da pré-oxidação com ozônio, filtração, incubação por 24h a 25°C e PF de 24h, em µg/L.

Subprodutos	Tempo de contato (h)							PF 24h
	Branco		Amostra					
	0,5	24	0,5	2	6	12	24	
Trialometanos								
Clorofórmio	25,24	26,49	36,13	40,66	45,62	51,76	55,10	20,22
Bromodiclorometano	4,29	3,95	4,25	6,94	5,07	7,20	4,69	0,10
Dibromoclorometano	<0,1	<0,1	0,54	0,82	0,46	<0,1	<0,1	<0,1
Bromofórmio	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total TAMs (µg/L)	29,53	30,44	40,92	48,42	51,15	58,96	59,79	19,78
Cloro Hidrato (µg/L)	3,59	1,81	9,07	19,88	24,58	23,01	30,42	23,13
Halopicrina								
Cloropicrina (µg/L)	0,83	0,37	<0,1	<0,1	0,15	<0,1	0,25	<0,1
Haloacetonitrilas								
Tricloroacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Dicloroacetoneitrila	1,46	0,57	1,35	2,80	4,69	4,60	5,90	5,44
Dibromoacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Bromocloroacetoneitrila	1,06	1,14	2,86	5,16	8,17	6,58	5,74	2,80
Total HANs (µg/L)	2,52	1,71	4,21	7,96	12,86	11,18	11,64	8,24
Halocetonas								
1,1,1-Tricloropropanona	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	6,86	<0,1	5,43	5,43
1,1-Dicloropropanona	3,09	1,54	1,39	1,40	1,37	<0,1	1,00	<0,1
Total HKs (µg/L)	3,09	1,54	1,39	1,40	8,23	0,00	6,43	6,59
Ác. Haloacéticos								
MCAA	<0,1	14,85	9,89	13,30	14,67	22,52	33,93	9,19
MBAA	<0,1	2,21	1,66	<0,1	3,52	6,00	2,13	<0,1
DCAA	<0,1	6,44	44,23	42,96	45,99	50,21	71,77	21,10
TCAA	4,42	1,75	5,95	3,09	4,00	5,92	17,43	14,15
BCAA	1,55	2,98	1,32	3,85	2,55	1,50	2,03	<0,1
BDCAA	1,11	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	1,11
DBAA	<0,1	0,47	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
CDBAA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
TBAA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total AHAs (µg/L)	7,08	28,70	63,05	63,20	70,73	86,15	127,29	42,62

Na Figura 5.44 estão apresentadas as composições de subprodutos formados. As frações de AHAs compõe 42% do total de subprodutos formados, seguidos de CH com 23%, TAMs com 21%, HANs com 8% e HKs com 6%.

Figura 5.44- Valores de potencial de formação após 24h de tempo de contato para pré-oxidação com ozônio, filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C, expressos em percentual e concentração.

5.10.5.2 Subprodutos da pré-oxidação com ozônio, seguido de coagulação, filtração e pós-cloração

Na Tabela 5.35 estão apresentados os resultados de subprodutos formados com o uso de ozônio na pré-oxidação (3,92mgO₃/L), coagulação (20mgSA/L) filtração, pós-cloração (5mg Cl₂/L), incubação a 25°C e o cálculo do potencial de formação de 24h. Alguns cromatogramas típicos estão apresentados nos Apêndices H-03 e H-04.

Após 12h, os valores de AHAs aumentaram significativamente, atingindo valores próximos a 200 µg/L, os demais subprodutos apresentaram uma tendência de estabilização após 6h. A Figura 5.45 ilustra esse comportamento.

Os valores obtidos de TAMs variaram de 36,87µg/L a 54,76µg/L , para o CH os valores variaram de 10,99µg/L e 25,82µg/L , para HANs os valores obtidos variaram de 5,11µg/L a 15,33µg/L e para HKs variaram de 1,45µg/L a 13,13µg/L.

Nas amostras coletadas nos tempos de contato de 2 e 6h foram identificados traços de cloropicrina.

Tabela 5.35- Subprodutos da pré-oxidação com ozônio, coagulação, filtração em papel, pós-cloração, incubação por 24h a 25°C e PF de 24h, em µg/L.

Subprodutos	Branco		Tempo de contato (h)					PF 24h
	0,5	24	0,5	2	6	12	24	
Trialometanos								
Clorofórmio	26,49	25,24	32,68	33,63	37,73	39,56	47,84	16,41
Bromodiclorometano	3,95	4,29	4,19	4,03	5,33	4,80	6,92	2,39
Dibromoclorometano	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,84	<0,1	<0,1	<0,1
Bromofórmio	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total TAMs (µg/L)	30,44	29,53	36,87	37,66	43,90	44,36	54,76	16,98
Cloro Hidrato (µg/L)	3,59	1,81	10,99	16,26	20,06	23,28	25,82	16,61
Halopicrina								
Cloropicrina (µg/L)	0,83	0,37	<0,1	0,15	0,21	<0,1	<0,1	0,46
Haloacetoneitrilas								
Tricloroacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Dicloroacetoneitrila	<0,1	1,46	1,55	3,39	5,75	7,43	9,55	8,89
Dibromoacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Bromocloroacetoneitrila	0,77	1,06	3,56	6,59	7,93	7,52	5,78	2,14
Total HANs (µg/L)	0,77	2,52	5,11	9,98	13,68	14,95	15,33	11,03
Halocetonas								
1,1,1-Tricloropropanona	<0,1	<0,1	<0,1	5,93	7,46	8,64	11,96	11,96
1,1-Dicloropropanona	3,09	1,54	1,45	1,51	<0,1	0,79	1,17	1,27
Total HKs (µg/L)	3,09	1,54	1,45	7,44	7,46	9,43	13,13	13,23
Ác. Haloacéticos								
MCAA	<0,1	14,85	6,36	12,45	7,10	20,13	102,50	80,55
MBAA	<0,1	2,21	<0,1	1,07	3,27	3,94	5,24	<0,1
DCAA	<0,1	6,44	17,66	9,09	28,96	30,54	68,61	33,21
TCAA	4,42	1,75	0,81	3,68	<0,1	2,32	9,74	12,41
BCAA	1,55	2,98	5,89	0,81	11,80	10,98	14,21	0,98
BDCAA	1,11	<0,1	<0,1	0,04	<0,1	<0,1	<0,1	1,11
DBAA	<0,1	0,47	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
CDBAA	<0,1	<0,1	9,68	0,71	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
TBAA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total AHAs (µg/L)	7,08	28,70	40,40	27,85	51,13	67,91	200,30	138,28

Figura 5.45- Valores de concentração de subprodutos formados na pré-oxidação com ozônio, coagulação, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25°C em função do tempo de contato.

Na avaliação do potencial de formação de 24h, representado na Figura 5.46, uma fração de 70% é de AHAs, o restante subdivide-se em 8% para TAMs, 9% para CH, 6% para HANs e 7% para HKs.

Figura 5.46- Valores de potencial de formação após 24h de tempo de contato para pré-oxidação com ozônio, coagulação, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25°C, expressos em percentual e concentração.

Comparando-se o potencial de formação de 7 dias em presença de cloro com os PF de 24h com ausência e presença de coagulação, observou-

se a maior formação para os AHAs. Na Figura 5.47 estão apresentados os resultados comparativos. Observou-se que o uso da coagulação não reduziu o potencial de formação quando comparado aos ensaios com ausência de coagulação. Com o uso do ozônio na pré-oxidação o PF de 24h dos AHAs foi superior ao PF de 7 dias.

Figura 5.47 - Valores de PF de 7 dias e 24h, com o uso de ozônio na pré-oxidação, presença e ausência de coagulação, filtração, pós-cloração, incubação a 25°C expressos em concentração.

5.10.6 Subprodutos da pré-oxidação com peroxônio

As condições estabelecidas para a pré-oxidação com peroxônio foram determinadas em etapas anteriores, variando-se apenas a ausência e a presença da etapa de coagulação, filtração em papel, pós-cloração (5mgCl₂/L) e incubação a 25°C.

5.10.6.1 Subprodutos da pré-oxidação com peroxônio, filtração e pós-cloração

Na Tabela 5.36 estão apresentados os resultados de subprodutos formados com o uso de peroxônio (4,3mg/LH₂O₂ e 8,6mg/LO₃) na pré-oxidação, filtração em papel, pós-cloração (5mgCl₂/L), incubação a 25°C e o

cálculo do potencial de formação de 24h. Alguns cromatogramas típicos estão apresentados nos Apêndices I-01 e I-02.

Tabela 5.36 - Subprodutos da pré-oxidação com peroxônio, filtração, em papel, pós-cloração, incubação por 24h a 25°C e PF 24h em µg/L.

Subprodutos	Tempo de contato (h)							
	Branco		Amostras					
	0,5	24	0,5	2	6	12	24	PF 24h
Trialometanos								
Clorofórmio	20,89	23,80	24,44	32,60	39,67	47,68	53,83	26,48
Bromodiclorometano	<0,1	2,23	2,11	2,53	3,15	3,66	3,01	<0,1
Dibromoclorometano	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Bromofórmio	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total TAMs (µg/L)	20,89	26,03	26,55	35,13	42,82	51,34	56,84	25,15
Cloro Hidrato (µg/L)	<0,1	7,26	6,09	9,55	20,62	16,40	29,04	15,69
Halopicrina								
Cloropicrina (µg/L)	<0,1	1,06	0,44	0,75	0,94	1,07	<0,1	0,44
Haloacetoneitrilas								
Tricloroacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Dicloroacetoneitrila	<0,1	2,69	1,44	3,35	4,67	5,21	5,54	1,41
Dibromoacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Bromocloroacetoneitrila	<0,1	1,54	2,63	4,19	7,13	5,33	6,88	2,71
Total HANs (µg/L)	<0,1	4,23	4,07	7,54	11,80	10,54	12,42	4,12
Halocetonas								
1,1,1-Tricloropropanona	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	11,32	11,32
1,1-Dicloropropanona	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total HKs (µg/L)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	11,32	11,32
Ác. Haloacéticos								
MCAA	4,46	21,06	6,43	8,02	10,02	15,70	21,65	<0,1
MBAA	<0,1	1,04	0,80	0,42	1,88	2,04	3,35	1,51
DCAA	1,48	4,16	7,69	17,23	11,90	11,77	21,12	10,75
TCAA	0,60	1,51	2,64	5,16	7,30	9,47	9,39	5,84
BCAA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
BDCAA	0,58	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,58
DBAA	<0,1	0,19	0,13	0,67	0,68	0,62	0,90	0,58
CDBAA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
TBAA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total AHAs (µg/L)	7,12	27,96	17,69	31,50	31,78	39,60	56,41	17,88

Na Figura 5.48 estão apresentados os resultados de subprodutos formados com uso de peroxônio na pré-oxidação, e ausência de coagulação, após 24h, os valores de TAMs e AHAs ficaram próximos a 60µg/L, os

demaís ficaram entre 10 e 30 $\mu\text{g/L}$ com uma tendência de estabilização após 6h de tempo de contato.

Figura 5.48 - Valores de concentração de subprodutos formados na pré-oxidação com peroxônio, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25°C em função do tempo de contato.

A Figura 5.49 apresenta o PF de 24h com a seguinte composição: uma fração maior de 34% para TAMs, 24% para AHAs, 21% para CH, 15% para HKs e 6% para HANs.

Figura 5.49 - Valores de potencial de formação após 24h de tempo de contato para pré-oxidação com peroxônio, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25°C, expressos em percentual e concentração.

5.10.6.2 Subprodutos da pré-oxidação com peroxônio, seguido de coagulação, filtração e pós-cloração

Na Tabela 5.37 estão apresentados os resultados de subprodutos formados com o uso de peroxônio, coagulação (18mgSA/L), filtração em papel, pós-cloração (5mgCl₂/L), incubação a 25°C e o calculo do potencial de formação de 24h.

Tabela 5.37- Subprodutos da pré-oxidação com peroxônio, coagulação, filtração em papel, pós-cloração e incubação por 24h a 25°C, em µg/L.

Subprodutos	Tempo de contato (h)							PF 24h
	Branco		Amostras					
	0,5	24	0,5	2	6	12	24	
Trihalometanos								
Clorofórmio	20,89	23,80	25,85	28,26	31,38	40,18	39,45	10,69
Bromodiclorometano	<0,1	2,23	2,35	2,55	3,14	3,57	3,30	<0,1
Dibromoclorometano	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,00
Bromofórmio	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,00
Total TAMs (µg/L)	20,89	26,03	28,20	30,81	34,52	43,75	42,75	9,41
Cloro Hidrato								
	<0,1	7,26	10,73	13,34	22,43	30,83	31,00	13,01
Halopictina								
Cloropictina (µg/L)	<0,1	1,06	<0,1	<0,1	0,62	0,89	1,22	0,16
Haloacetoneitrilas								
Tricloroacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Dicloroacetoneitrila	<0,1	2,69	1,88	3,07	3,92	4,63	4,39	<0,1
Dibromoacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Bromocloroacetoneitrila	<0,1	1,54	3,46	4,02	6,88	8,55	6,73	1,73
Total HANs (µg/L)	<0,1	4,23	5,34	7,09	10,80	13,18	11,12	1,55
Halocetonas								
1,1,1-Tricloropropanona	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	12,08	14,77	14,77
1,1-Dicloropropanona	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total HKs (µg/L)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	12,08	14,77	14,77
Ac. Haloacéticos								
MCAA	4,46	21,06	4,48	9,06	3,89	13,66	24,76	3,68
MBAA	<0,1	1,04	0,40	<0,1	2,99	1,42	1,53	<0,1
DCAA	1,48	4,16	2,70	6,04	14,35	11,31	13,16	7,78
TCAA	0,60	1,51	3,47	14,68	13,08	4,42	9,56	5,18
BCAA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
BDCAA	0,58	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,58
DBAA	<0,1	0,19	0,29	0,18	0,46	1,77	0,48	<0,1
CDBAA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
TBAA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total AHAs (µg/L)	7,12	27,96	11,34	29,96	34,77	32,58	49,49	17,31

Alguns cromatogramas típicos estão apresentados nos Apêndices I-02 e I-03.

Na Figura 5.43 estão apresentados os resultados de subprodutos formados com o uso de peroxônio na pré-oxidação e presença de coagulação, filtração, pós-cloração e incubação a 25°C. Após 24h de tempo de contato, os valores de TAMs e AHAs ficaram próximos a 50 µg/L, os demais subprodutos ficaram entre 10 e 30 µg/L com uma tendência de estabilização após 6h de tempo de contato.

Figura 5.50 - Valores de concentração de subprodutos formados com peroxônio, coagulação, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25°C em função do tempo de contato.

Na Figura 5.51 estão apresentados os valores obtidos para o PF de 24h em porcentagem, a composição obtida foi a seguinte: uma fração de 31% para AHAs, 26% para HKs, 23% para CH, 17% para TAMs e 3% para HANs.

A fração de 23% para CH foi devido ao cálculo do PF de 24h que utilizou valores menores que 1 obtidos no branco.

Figura 5.51- Valores de potencial de formação após 24h de tempo de contato para pré-oxidação com peroxônio, coagulação, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25°C, expressos em percentual e concentração.

Na Figura 5.52 estão apresentados os resultados calculados de potencial de formação de 7 dias com cloro comparados ao PF de 24h com presença e ausência de coagulação, filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C. Nos ensaios onde foi empregada a coagulação, observou-se uma redução PF de 24h para os seguintes subprodutos: TAMs, CH e HANs. Essa redução não foi significativa para os valores de potencial de formação de AHAs e HKs.

Os valores obtidos no PF de 24h para CH e HANs, comparados ao PF de 7 dias apresentaram-se muito próximos.

Figura 5.52 - Resultados comparativos de PF 7dias, com PF de 24h para o peroxônio empregado na pré-oxidação, com coagulação e sem coagulação, filtração, pós-cloração e incubação a 25°C.

5.11 Avaliação dos subprodutos formados em função do pré-oxidante

Os pré-oxidantes utilizados no presente trabalho foram: cloro, dióxido de cloro, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio, ozônio e peroxônio. Para uma melhor avaliação do potencial de formação dos subprodutos após 24h, estão apresentados os resultados de subprodutos em função dos pré-oxidantes aplicados.

5.11.1 Trialometanos

Na Figura 5.53 estão apresentados os resultados de PF de 24h de trialometanos em função dos pré-oxidantes aplicados na presença e ausência de coagulação. Em todos os ensaios os valores de TAMs ficaram abaixo de 100µg/L. Os ensaios com ausência de coagulação formaram maior quantidade de TAMs, exceto para o uso de H₂O₂, porém os valores foram relativamente baixos considerando a unidade em µg/L.

Figura 5.53 - Resultados de PF de 24h de trialometanos em presença e ausência de coagulação, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25°C em função dos pré-oxidantes aplicados.

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

5.11.2 Cloro hidratado

Na Figura 5.54 estão apresentados os resultados de PF de 24h de cloro hidratado em função dos pré-oxidantes aplicados na presença e ausência de coagulação. No ensaio realizado com o uso do ozônio na pré-oxidação e na ausência de coagulação obteve-se o maior potencial formação de cloro hidratado, 23,13 µg/L, seguido de 17,43µg/L, 15,69µg/L para o uso de dióxido de cloro, 6,56 µg/L para o uso do cloro e 2,18µg/L para o uso do permanganato de potássio. O PF 24h de CH com uso de peróxido de hidrogênio obtido foi <0,1µg/L.

Figura 5.54 - Resultados de PF 24h de cloro hidratado em presença e ausência de coagulação, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25°C em função dos pré-oxidantes aplicados.

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

5.11.3 Haloacetonitrilas

Na Figura 5.55 estão apresentados os resultados de PF de 24h de haloacetonitrilas em função dos pré-oxidantes aplicados na presença e ausência de coagulação.

Figura 5.55 - Resultados de PF 24h de haloacetonitrilas em presença e ausência de coagulação, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25° em função dos pré-oxidantes aplicados.

Todos os resultados de haloacetonitrilas ficaram abaixo de $11,5\mu\text{g/L}$. O maior valor obtido foi de $11,03\mu\text{g/L}$ para o uso de ozônio na pré-oxidação e na presença de coagulação.

As haloacetonitrilas não foram detectadas quando foi aplicado o pré-oxidante peróxido de hidrogênio. O uso de coagulante resultou na menor formação para o cloro, permanganato, dióxido de cloro e peroxônio.

5.11.4 Halocetonas

Na Figura 5.56 estão apresentados os resultados de PF de 24h de halocetonas em função dos pré-oxidantes aplicados na presença e ausência de coagulação.

O maior valor de PF 24h de HKs foi obtido no ensaio com uso de pré-oxidação com peroxônio em presença de coagulação, seguido do ozônio com 13,23 $\mu\text{g/L}$ e cloro com 0,54 $\mu\text{g/L}$. Nos ensaios realizados em ausência de coagulação, o maior PF 24h de HKs foi de peroxônio, com 11,32 $\mu\text{g/L}$, seguido de dióxido de cloro com 9,63 $\mu\text{g/L}$ e ozônio com 6,59 $\mu\text{g/L}$.

Figura 5.56- Resultados de PF 24h de halocetonas em presença e ausência de coagulação, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25° em função dos pré-oxidantes aplicados.

Os valores de PF 24h de KHs obtidos nos ensaios com cloro e permanganato de potássio podem ser considerados desprezíveis. Não

houve a formação de HKs quando o peróxido de hidrogênio foi utilizado como pré-oxidante.

5.11.5 Ácidos haloacéticos

Na Figura 5.57 estão apresentados os resultados de PF de 24h de ácidos haloacéticos em função dos pré-oxidantes aplicados na presença e ausência de coagulação.

Figura 5.57- Resultados de PF 24h de ácidos haloacéticos em presença e ausência de coagulação, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25° em função dos pré-oxidantes aplicados.

O maior valor obtido de PF 24h de AHAs foi de 138,28µg/L no ensaio com o uso de ozônio na pré-oxidação e na presença de coagulação. Na ausência de coagulação, o maior valor obtido foi de dióxido de cloro com 97,49µg/L, permanganato de potássio com 91,42µg/L e cloro com 58,68µg/L.

A presença e a ausência de coagulação não resultaram alterações significativas quando os pré-oxidantes utilizados foram: cloro, peróxido de hidrogênio e peroxônio.

5.11.6 Cloropicrinas

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

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

a. O método recomendado pela USEPA 551.1, para a identificação e quantificação de compostos orgânicos halogenados: trialometanos, cloro hidrato, haloacetoneitrilas, halocetonas e halopicrinas, apresentou ótima sensibilidade para a identificação destes subprodutos. O método 552 empregado para a quantificação de ácidos haloacéticos apresentou sensibilidade quando se aplicou na metodologia a ausência de divisão de amostras para injeção no cromatografo.

b. Os fatores que influenciaram no aumento da formação de trialometanos foram: maior concentração de substâncias húmicas, tempo de contato e temperatura da água de estudo.

c. O uso do ensaio de potencial de formação de 7 dias deve ser empregado na água bruta para avaliação a capacidade da formação de subprodutos orgânicos halogenados. Porém a realização de um branco é importante, observou-se que uma quantidade de subprodutos pode ser formada independente do precursor existente. Esta reação pode ser devido à presença de carbono associado a outros constituintes, tais como: alcalinidade, dureza e dióxido de carbono livre.

d. As taxas de formação de subprodutos são menores no inicio dos ensaios, fato que pode estar associado a uma competição pelo oxidante exercida pela presença outros compostos. Após o tempo de contato de aproximadamente 6h, a formação tende a estabilidade.

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

- m. Houve a formação de cloro hidrato em todos os ensaios realizados com os pré-oxidantes estudados.

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

- a. A realização de ensaios com pré-oxidantes alternativos para água contendo substâncias húmicas de origem aquática.
- b. Sugere-se que o Ministério da saúde estabeleça uma regulamentação incluindo ácidos haloacéticos e cloro hidrato nos padrões de qualidade de água para consumo humano.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

AIETA, E. M.; BERG, J.D. (1986). A review of chlorine dioxide in drinking water treatment. *Journal of the American Water Works Association – AWWA*, v.78, n.6, p.62, jun.

AMIRTHARAJAH, A., DENNETT, K. E., STUDSTILL, A. (1993). Ferric Chloride coagulation for removal of dissolved organic matter and trihalomethane precursors. *Water Science Technology*, v.27, n.11, p.113-121.

AMY, G. L., THOMPSON, J. M. TAN, L., DAVIS, M. K., KRASNER, S. W. (1990). Evaluation de THM precursor contributions from agricultural drains. *Journal American Water Works Association*. P.57-64, Jan.

APHA, AWWA, WPCF (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19th edition, Washington, USA.

AWWA (1999). *Water Quality & Treatment Handbook of Community Wats Suplies*, Fifth edition, Cap.12, p.12,3.

BATALHA, B. L. A.(1979). A presença do clorofórmio e outros trihalometanos na água de consumo humano. *Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, 10, Anais Manaus, Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES, p. 1-45.

BALSTER, R. L., BORZELLECA, J. F. (1982). Behavioral toxicity of trihalomethane contaminants of drinking water in mice. *Environmental Health Perspectives*, v.46, p.127-136.

BELLAR, T.A., LICHTENBERG, J. J., KRONER, R. C. (1974). The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters. *Journal American Water Environment Research*, v.66, n.12; p.703-706.

BOWMAN, F. J., BORZELLECA, J. F., MUNSON, A. E. (1978). The toxicity of some halomethanes in mice. *Toxicology and Applied Pharmacology*, v.44, n.1, p.213-215.

BRASIL, Leis Decretos, etc. Ministério da Saúde. Portaria 36/GM. 19 de janeiro de 1990, Brasília, Brasil.

BRASIL, Leis Decretos, etc. Ministério da Saúde. Portaria 1469/GM. 29 de dezembro de 2000, Brasília, Brasil.

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

BUN, W. W., HAAS, B. B., DEANE, E. R. et al. (1975). Formation of trihalometanes by chlorination of surface water. *Environment Letters*, v.10, n.3, p.205-213.

CAMPOS, S. X. (2004). Influência das Substâncias Húmicas de Diferentes Massas Molares na Coagulação, Floculação e Sedimentação no Tratamento de Água. São Carlos. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

CANTOR, K. P., HOOVER, R., MASON, T. J. et al. (1978). Associations of cancer mortality with halomethanes in drinking water. *Journal National Cancer Institute*, v. 61, n.4, p. 979-985, Oct.

CANTOR, K. P. (1982). Epidemiological evidence of carcinogenicity of chlorinated organics in drinking water. *Environmental Health Perspectives*, v.46, n.12, p.187-195.

COELHO, E. R.C. (2002). Influência da pré-oxidação com ozônio e peróxido de hidrogênio no desempenho de uma instalação FiME – Para tratamento de águas de abastecimento. Tese de doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos-Universidade de São Paulo, 255p, São Carlos SP.

CHANG, C., HSIEH, Y., LIN, Y., HU, P., LIU, C., WANG, K. (2001). The effect of the molecular mass of the organic matter in raw water on the formation of disinfection by-products. *Journal of Water Supply*. Aqua n. 50.1 pg.39-45.

DI BERNARDO, L. (1995). Algas e suas influências na qualidade das águas e nas tecnologias de tratamento. ABES, Rio de Janeiro, Brasil.

DANIEL, L.A. et al. (2001). Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável. cap. 2. ABES-PROSAB. Rio de Janeiro, RJ.

FAIR, P. S.; BOLYARD, M. (1991). Status of disinfectant/disinfection by-product methods in relation to the disinfection by-products rule. In: AWWA-Water Quality Technology Conference, Orlando: American Water Works Association – AWWA, p.399-407.

FERREIRA FILHO, S. S.; HESPANHOL, I.; PIVELI, R.P. Aplicabilidade do dióxido de cloro no tratamento de águas de abastecimento. 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Set. 03. Joinville, Santa Catarina.

FIGUEIREDO, R. F.; PARDO, S. D. A.; CORAUCCI FILHO, B. (1999). Fatores que influenciam a formação de trihalometanos em águas de abastecimento. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro, anais Associação Brasileira de Engenharias Sanitária e Ambiental – ABES, p.1362-1362.

GASI, T. M. T.; SAMAPIO, A O.; PACHECO, C. E. M.; CAMACHO, P.R.R.; ANDRADE, E. M. (1995). Aplicação de ácido peracético para desinfecção de efluentes de lodos ativados. In: 18º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES. Salvador, BA.

GHANBARI, H. A.; WHEELER, W. B.; KIRK, J.R. (1982). Reactions of aqueous chlorine and chlorine dioxide with lipids: chlorine incorporation. Journal of Food Science, v.47, p.483-485.

GRASSI, M. T.; JARDIM, W.F.(1993). Ozonização de águas: Aspectos químicos e toxicológicos. São Paulo Revista DAE – SABESP n.173, set/out.

GUTHRIE, R. K. (1988). Food sanitation, 3 ed. New York: AVI, 327p.

JEFFERY, G. H.; BASSET, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C. (1992). Análise Química Quantitativa. VOGEL, p. 287–288, 5ª edição LTC Editora, Rio de Janeiro, RJ.

KRASNER, S. W.; McGUIRE M. J.; JACANGELO, J. G.; PATANIA, N. L., REAGAN; K. M., AIETA M.E. (1989). The occurrence of disinfection by-products in US drinking water. Journal American Water Works Association - AWWA Research & Technology, USA, p:41-53, Aug.

KOCH, B. et al. (1988). Analyses of halogenated disinfection by-products by capillary chromatography. American Water Works Association AWWA WWTC, St. Louis, Mo.

LANGLAIS, B.; RECKHOW, D. A.; BRINK, D. R. Eds (1991). Ozone in water treatment: Applications and Engineering. Lewis Publishers, Inc., Chelsea. Micg.

LAWRENCE, J..(1989). Humic acid and related substances in the environment. In: Afghan BK, editor. Analysis of trace organicas in the aquatic environment. Boca Ratton: CRC Press; p.313-337.

LYKINS, Jr. B.W.; KOFFSKEY, W.E. & PATTERSON, K. S. (1994). Alternative disinfectants for drinking water. USA JEE-ASCE, vol.120, n.4, p.745-758, Aug.

MACÊDO, L. H. H.; NOGUTI, M.; ABE, H. Y. (1983). Estudos dos trihalometanos. Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 12, Balneário Camburiú, Anais. Balneário Camburiú-SC. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, p.1-20.

MACÊDO, J. A B. (2001). Subprodutos do processo de desinfecção de água pelos derivados clorados – disinfection byproducts. Juiz de Fora-MG, p67.

MASSCHELEN, W. (1977). Spectrophotometric Determination of Residual Hydrogen Peroxide. Water and Sewerage Works, p.69.

MANUAL of Practice FD-10 – Wastewater Disinfection. (1996). Alexandria (VA), Water Environmental Federation.

MASTEN, S. J.; DAVIES, S. H. R. (1997). Chemical oxidation and Reduction. In: FREMAMN, H. M. Ed..

MELNICK, R. L. (1987). Toxicology and carcinogenesis studies on bromodichloromethane. Washington, D.C.: U.S. Department of health and human services, p182.

MELNICK, R. L. (1989). Toxicology and carcinogenesis studies on tribromomethane (bromofórmio). Washington, D.C.: U.S. Department of health and human services, p194.

McGUIRE, M. J. (1989). Preparing for the Disinfection by-products Rule: A Water Industry Status Report. Journal American Water Works Association AWWA. p. 35-40. Aug.

MILLER, R. E.; RANDTKE, S. J.; HATHAWAY, L. R.; DENNE, J. E. (1990). Organic carbon and THM formation potential in Kansas Groundwaters. Journal American Water Works Association-AWWA, p.49-62, March.

MUTTAMARA, S.; SALES, C. I.; GAZALI, Z.. (1995) The formation of trihalomethanes from chemical disinfectants and humic substances in drinking water. Water Supply, v.13, n.2. p 105-17.

MOZETO, A. A., GARZURI, M. P., FERREIRA, S. S. F, Remoção de compostos orgânicos naturais no processo convencional de tratamento de água: monitoramento da estação de tratamento de água do Alto da Boa Vista (ETA-ABV). 20º Congresso Brasileiro ABES, Rio de Janeiro, 1999.

OLIVEIRA, C. A.. (2002). Minimização da formação de trihalometanos no tratamento de água de abastecimento. São Paulo. 120p. Dissertação de mestrado, Escola Politecnica da Universidade de São Paulo.

PERRY, R. (1982). Aspects of the chemistry and analysis of substances of concern in the water cycle. Pollution: causes, effects and control. London: Roy M. Harrison. p33-50.

PARDO, S.D.A. (1996). Avaliação do potencial de formação de trihalometanos em sistemas de abastecimento de água. Dissertação de mestrado, 119p. Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas.

POURMOGHADAS, H.(1992). Determination of nine haloacetic acids in finished drinking water. In: Water Quality Technology Conference, Toronto: American Water Works Association, p. 447-464.

RECKHOWM, D. A.; SINGER, P. C. (1990). Chlorination by-products in drinking waters: from formation potentials to finished water concentrations. Journal American Water Works Association -AWWA, p.173-180, April.

REVISTA SAÚDE (1998). Será que a água da sua casa pode provocar cancer? Alguns estudos sugerem que sim. n.180, set.1998, p.61-64.

REVISTA CIENCIA HOJE (1998). Ameaça na água potável. Dez 1998, p.29-34.

ROOK, J.; EVANS, S. (1974). Renoval of trihalometanos precursors from surface waters using weak resins. Journal American Water Works Association -AWWA, v.9, n. p520-524.

ROCHA, J. C. & ROSA, A. H. (2003). Substâncias Húmicas Aquáticas: Interação com Espécies Metálicas. São Paulo, Editora UNESP, 120 p.

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

RUOCCO JÚNIOR, J.; SUZIKI, M.; AIBA, C. J. (1981). Trihalometanos em águas para consumo humano, incidência e estudos de potencial de formação. Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 11, Fortaleza. Associação de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES, p.2-29.

SANTOS, C. L. (1988). O Controle de trihalometanos (THM) nas águas de abastecimento público. São Paulo: USP, 217p. Dissertação de mestrado em Saúde Pública. Universidade de São Paulo, SP.

SENS, L. M. et al. (2003). Influência da pré-oxidação na tratabilidade das águas através da filtração direta descendente em mananciais com grandes concentrações de algas. 22º Congresso Brasileiro de Engenharia sanitária e Ambiental. ABES – CD-ROON, I-094, Set. 2003. Joinville, Santa Catarina.

SINGER, P. C.; ASCE, M.(1994). Control of disinfection by-products in drinking water. JEE-ASCE, v. 120, n. 4., p.727-741. July/August, USA.

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

SYMONS J.M.; STEVENS, A.A.; CLARK R. M.; GELDREICH E.E.; LOVE O.T. (1981). Treatment techniques for controlling trihalomethanes in drinking water. Ohio, USA, EPA, 289p.

TARQUINI, A.; RITTMANN, D. D. (1992). Can chlorine dioxide and activated carbon control THM? Water Engineering & Management, v.6, p. 16-17. June.

TITO BORGES, J.; GUIMARÃES, J. R.; SPARRAPAN, R.; EBERLIN, M.N. (2002). A influência da amônia no potencial de formação de trihalometanos. XXVIII Congresso Interamericano de Ingenieria Sanitária y Ambiental. Oct. 2002, Cancún, México.

TRUSSEL, R. R.; UMPHRES, M. D. (1978). The formation of trihalomethanes. Journal the American Water Works Association, v.70. n.11, p.604, nov.

TOMINAGA, M, Y. (1998). Trihalometanos em água de abastecimento - validação e correlação de dois métodos de análises por cromatografia gasosa. São Paulo; Dissertação de mestrado, Faculdade de Ciências Farmacêuticas da USP.

TOMINAGA, M. Y.; MIDIO, A. F. (1999). Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada. São Paulo, Rev. Saúde Pública, 33(4), p. 413-421.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY-USEPA (2002). Trihalometanes in drinking water: Sampling, Analysis, Monitoring, and Compliance. EPA 570/9-83-002, august.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY-USEPA (1999). Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual. Washington, EPA 5-1april.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY-USEPA (1995). Method 551.1. Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water

by liquid-liquid extracion and gas chromatografhy with electron-capture detection. CD-ROM Revisão 1. Set.1995, Ohio, USA.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY-USEPA (1995). Method 552..2 Determination of haloacetic acids and dalapon in, in drinking water by liquid-liquid extracion, derivatization and gas chromatografhy with electron-capture detection. CD-ROM Revisão 1. Set.1995, Ohio, USA.

WIECHETECH, G. K. (2005). Remoção de substâncias húmicas em tratamento de água por meio de pré-oxidação e dupla filtração. Tese de doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos-USP. São Carlos SP

APÊNDICE A

- A-01 Resumo da curva de calibração EPA 551 (551)
- A-02 Cromatograma ponto 1
- A-03 Cromatograma ponto 2
- A-04 Cromatograma ponto 3
- A-05 Cromatograma ponto 4
- A-06 Cromatograma ponto 5
- A-06 Cromatograma ponto 6
- A-07 Cromatograma de verificação – ponto 3

PI
Standard for Internal Standard Analysis

cloroformio
Internal Standard Analysis
Resp. Fact. RSD: 25.32%
Curve Type: Linear
Origin: Ignore (Edited)
Corr. Coef.(R²): 0.970825
 $y = +1.5008e-002x + 5.2060e-001$

tricloroacetoni trila
Internal Standard Analysis
Resp. Fact. RSD: 12.75%
Curve Type: Linear
Origin: Ignore (Edited)
Corr. Coef.(R²): 0.988485
 $y = +1.6128e-001x + 8.0513e-001$

dicloroacetoni trila
Internal Standard Analysis
Resp. Fact. RSD: 13.49%
Curve Type: Linear
Origin: Ignore (Edited)
Corr. Coef.(R²): 0.981731
 $y = +9.0038e-002x + 5.2503e-001$

bromodichlorometano
Internal Standard Analysis
Resp. Fact. RSD: 18.09%
Curve Type: Linear
Origin: Ignore (Edited)
Corr. Coef.(R²): 0.985693
 $y = +8.8751e-002x + 1.3582e+000$

cloral hidrato
Internal Standard Analysis
Resp. Fact. RSD: 19.33%
Curve Type: Linear
Origin: Ignore (Edited)
Corr. Coef.(R²): 0.960872
 $y = +6.6225e-002x + 1.1236e+000$

1,1-dicloropropanona
Internal Standard Analysis
Resp. Fact. RSD: 11.75%
Curve Type: Linear
Origin: Ignore (Edited)
Corr. Coef.(R²): 0.981718
 $y = +5.8932e-002x + 1.5571e-001$

cloropicrina
Internal Standard Analysis
Resp. Fact. RSD: 11.91%
Curve Type: Linear
Origin: Ignore (Edited)
Corr. Coef.(R²): 0.989995
 $y = +2.2546e-001x + 7.3414e-001$

dibromoclorometano
Internal Standard Analysis
Resp. Fact. RSD: 14.47%
Curve Type: Linear
Origin: Ignore (Edited)
Corr. Coef.(R²): 0.985527
 $y = +8.2214e-002x + 7.7345e-001$

1,1,1-tricloropropanona
Internal Standard Analysis
Resp. Fact. RSD: 9.913%
Curve Type: Linear
Origin: Ignore (Edited)
Corr. Coef.(R²): 0.976431
 $y = +7.9502e-003x - 1.2910e-002$

bromocloroacetoniitrila
Internal Standard Analysis
Resp. Fact. RSD: 14.30%
Curve Type: Linear
Origin: Ignore (Edited)
Corr. Coef.(R²): 0.977239
 $y = +7.0481e-002x + 4.6364e-001$

dibromoacetoniitrila
Internal Standard Analysis
Resp. Fact. RSD: 9.799%
Curve Type: Linear
Origin: Ignore (Edited)
Corr. Coef.(R²): 0.979075
 $y = +7.3823e-002x + 2.6706e-001$

bromoformio
Internal Standard Analysis
Resp. Fact. RSD: 19.94%
Curve Type: Linear
Origin: Ignore (Edited)
Corr. Coef.(R²): 0.949273
 $y = +2.6058e-002x + 2.5158e+000$

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 551 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\HAAOZ038.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\THMACET2.MTH
Sample ID : ponto 1

Injection Date: 20-JUL-4 10:15 AM Calculation Date: 20-JUL-4 10:42 AM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Calibration
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Internal Standard
Level : 1

Peak No.	Peak Name	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	PI	4.259	0.000	8701	BB	5.7	SR
2	cloroformio	6.735	-0.001	8202	BB	6.0	
3	tricloroacet	8.884	-0.000	21737	BB	7.4	
4	dicloroaceto	9.356	-0.000	12500	BB	5.8	
5	bromodicloro	9.883	0.000	28498	BP	6.9	
6	cloral hidra	10.241	-0.000	20341	PV	7.7	
7	1,1-diclorop	10.820	-0.000	7236	VB	7.4	
8	cloropicrina	13.064	-0.001	28642	BV	7.2	
9	dibromocloro	13.433	-0.001	22848	VB	7.0	
10	1,1,1-triclo	14.408	-0.000	758	BB	7.2	
11	bromocloroac	15.468	-0.001	10103	BB	7.6	
12	dibromoaceto	16.948	0.108	9279	BV	7.2	
13	bromoformio	17.113	-0.069	40276	VB	7.4	
Totals:			0.035	219121			

Status Codes:
R - Reference peak
S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 29857 counts
Detected Peaks: 20 Rejected Peaks: 1 Identified Peaks: 13
Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000
Baseline Offset: -20 microVolts
Noise (used): 330 microVolts - monitored before this run
Manual injection

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 551 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\HAAOZ038.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\THMACET2.MTH
Sample ID : ponto 1

Injection Date: 20-JUL-4 10:15 AM Calculation Date: 20-JUL-4 10:42 AM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Chart Speed = 1.04 cm/min Attenuation = 150 Zero Offset = 5%
Start Time = 0.000 min End Time = 20.002 min Min / Tick = 1.00

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 551 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\HAAOZ039.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\THMACET2.MTH
Sample ID : ponto 2

Injection Date: 20-JUL-4 10:44 AM Calculation Date: 20-JUL-4 11:06 AM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Calibration
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Internal Standard
Level : 2

Peak No.	Peak Name	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	PI	4.248	-0.011	4771	BB	4.7	SR
2	cloroformio	6.727	0.009	5306	BB	5.8	
3	tricloraacet	8.884	0.025	17950	BB	7.4	
4	dicloroaceto	9.362	0.031	10370	BB	6.0	
5	bromodicloro	9.885	0.029	22480	BP	6.7	
6	cloral hidra	10.242	0.029	17314	PV	7.6	
7	1,1-diclorop	10.825	0.034	5762	VB	7.6	
8	cloropicrina	13.078	0.049	23653	BV	7.2	
9	dibromocloro	13.437	0.040	18517	VB	7.1	
10	1,1,1-triclo	14.418	0.049	598	BB	7.7	
11	bromocloroac	15.470	0.043	7870	BB	7.4	
12	dibromoaceto	16.945	0.043	7888	BV	6.5	
13	bromoformio	17.113	0.046	21560	VB	7.3	
Totals:			0.416	164039			

Status Codes:

R - Reference peak

S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 24682 counts

Detected Peaks: 22 Rejected Peaks: 1 Identified Peaks: 13

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: -13 microVolts

Noise (used): 240 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 551 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\HAAOZ039.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\THMACET2.MTH
Sample ID : ponto 2

Injection Date: 20-JUL-4 10:44 AM Calculation Date: 20-JUL-4 11:06 AM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Chart Speed = 1.04 cm/min Attenuation = 150 Zero Offset = 5%
Start Time = 0.000 min End Time = 20.002 min Min / Tick = 1.00

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 551 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\THMOZ008.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\THMACET2.MTH
Sample ID : ponto 3

Injection Date: 20-JUL-4 11:20 AM Calculation Date: 20-JUL-4 11:53 AM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Calibration
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Internal Standard
Level : 3

Peak No.	Peak Name	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	PI	4.259	0.012	11613	BB	5.9	SR
2	cloroformio	6.736	-0.008	18082	VB	7.4	
3	tricloroacet	8.887	-0.021	69114	BB	7.4	
4	dicloroaceto	9.359	-0.029	39320	BV	6.2	
5	bromodicloro	9.885	-0.026	80400	VP	6.7	
6	cloral hidra	10.241	-0.028	76203	PV	7.9	
7	1,1-diclorop	10.823	-0.031	25373	VV	7.9	
8	cloropicrina	13.075	-0.039	90816	BV	7.4	
9	dibromocloro	13.440	-0.034	68697	VB	6.9	
10	1,1,1-triclo	14.413	-0.044	2900	VB	7.5	
11	bromocloroac	15.469	-0.044	32275	BV	7.7	
12	dibromoaceto	16.947	-0.043	31725	BV	6.9	
13	bromoformio	17.111	-0.048	62407	VB	7.3	
Totals:			-0.383	608925			

Status Codes:

R - Reference peak

S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 38107 counts

Detected Peaks: 34 Rejected Peaks: 7 Identified Peaks: 13

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: -27 microVolts

Noise (used): 200 microVolts - monitored before this run

Manual injection

17.111

: Subprodutos organo-halogenados metodo 551 EPA
File : C:\STAR\MODULE16\THMOZ009.RUN
d File : C:\STAR\MODULE16\THMACET2.MTH
e ID : ponto 4

tion Date: 20-JUL-4 11:49 AM Calculation Date: 20-JUL-4 12:15 PM

tor : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
tation: Bus Address : 16
ument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
el : B = ECD Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

ode : Calibration
Measurement: Peak Area
lation Type: Internal Standard
: 4

Peak Name	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
PI	4.272	0.014	12685	BB	6.2	SR
loroformio	6.753	-0.005	23574	VB	7.2	
tricloroacet	8.899	-0.018	95898	BP	7.4	
dicloroaceto	9.373	-0.017	54652	PP	6.2	
bromodicloro	9.895	-0.023	110653	PV	6.7	
loral hidra	10.252	-0.023	117739	VV	7.7	
1,1-diclorop	10.833	-0.026	33566	VV	7.9	
loropicrina	13.081	-0.037	125492	BV	7.1	
ibromocloro	13.451	-0.034	95622	VB	6.9	
1,1,1-triclo	14.422	-0.039	3962	BB	7.1	
romocloroac	15.476	-0.044	45781	BV	8.0	
ibromoaceto	16.951	-0.052	42477	BV	6.4	
romoformio	17.124	-0.044	73686	VB	7.4	
Totals:		-0.348	835787			

Codes:
ference peak
ternal Standard peak

Unidentified Counts : 35513 counts

ed Peaks: 34 Rejected Peaks: 7 Identified Peaks: 13

Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

ne Offset: -21 microVolts

(used): 210 microVolts - monitored before this run

injection

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 551 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\THMOZ009.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\THMACET2.MTH
Sample ID : ponto 4

Injection Date: 20-JUL-4 11:49 AM Calculation Date: 20-JUL-4 12:15 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Chart Speed = 1.04 cm/min Attenuation = 150 Zero Offset = 5%
Start Time = 0.000 min End Time = 20.002 min Min / Tick = 1.00

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 551 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\THMOZ010.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\THMACET2.MTH
Sample ID : ponto 5

Injection Date: 20-JUL-4 12:18 PM Calculation Date: 20-JUL-4 1:54 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Calibration
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Internal Standard
Level : 5

Peak No.	Peak Name	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	PI	4.268	-0.003	16153	BV	7.8	SR
2	cloroformio	6.747	-0.000	29560	VB	7.0	
3	triclouroacet	8.894	0.004	136555	BP	7.3	
4	dicloroaceto	9.363	-0.002	75876	PP	5.9	
5	bromodicloro	9.885	-0.001	155880	PV	6.4	
6	cloral hidra	10.243	-0.000	148548	VV	7.5	
7	1,1-diclorop	10.823	-0.001	46863	VV	7.9	
8	cloropicrina	13.072	0.002	185243	VV	6.9	
9	dibromocloro	13.437	-0.003	136713	VP	6.6	
10	1,1,1-triclo	14.410	0.000	5743	TF	0.0	
11	bromocloroac	15.468	0.006	63135	VV	7.9	
12	dibromoaceto	16.942	0.005	61397	BV	7.6	
13	bromoformio	17.111	0.001	93049	VB	7.5	
Totals:			0.008	1154715			

Status Codes:
R - Reference peak
S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 55018 counts

Detected Peaks: 51 Rejected Peaks: 18 Identified Peaks: 13

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: -8 microVolts

Noise (used): 170 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 551 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\THMOZ010.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\THMACET2.MTH
Sample ID : ponto 5

Injection Date: 20-JUL-4 12:18 PM Calculation Date: 20-JUL-4 1:54 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Chart Speed = 1.04 cm/min Attenuation = 150 Zero Offset = 5%
Start Time = 0.000 min End Time = 20.002 min Min / Tick = 1.00

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 551 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\THMOZ011.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\THMACET2.MTH
Sample ID : ponto 6

Injection Date: 20-JUL-4 1:35 PM Calculation Date: 20-JUL-4 1:55 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Calibration
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Internal Standard
Level : 6

Peak No.	Peak Name	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	PI	4.252	-0.016	13067	BB	5.9	SR
2	cloroformio	6.726	0.005	30038	BB	6.1	
3	tricloroacet	8.870	0.010	141104	BB	7.2	
4	dicloroaceto	9.347	0.020	80260	BP	6.0	
5	bromodicloro	9.868	0.021	163810	PV	6.5	
6	cloral hidra	10.230	0.026	139927	VV	7.7	
7	1,1-diclorop	10.807	0.026	50433	VV	8.3	
8	cloropicrina	13.065	0.043	195026	VV	7.1	
9	dibromocloro	13.428	0.042	146203	VP	7.0	
10	1,1,1-triclo	14.401	0.046	6481	TF	0.0	
11	bromocloroac	15.461	0.051	60559	VV	8.3	
12	dibromoaceto	16.933	0.057	64334	BV	7.6	
13	bromoformio	17.103	0.057	89722	VB	7.5	
Totals:			0.388	1180964			

Status Codes:

R - Reference peak

S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 82616 counts

Detected Peaks: 41 Rejected Peaks: 6 Identified Peaks: 13

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: 14 microVolts

Noise (used): 200 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 551 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\THMOZ011.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\THMACET2.MTH
Sample ID : ponto 6

Injection Date: 20-JUL-4 1:35 PM Calculation Date: 20-JUL-4 1:55 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Chart Speed = 1.04 cm/min Attenuation = 150 Zero Offset = 5%
Start Time = 0.000 min End Time = 20.002 min Min / Tick = 1.00

Verification Report

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 551 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\THMOZ015.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\THMACET2.MTH
Sample ID : ponto 3

Injection Date: 20-JUL-4 4:12 PM Calculation Date: 3-JAN-80 11:35 AM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Verification
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Internal Standard
Level : 3
Tolerance : 100.0%

Peak No.	Peak Name	Expected Result (ug/L)	Calculated Result (ug/L)	Dev. %	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Status Codes
1	PI	N/A	INT STD	0.0	4.265	0.000	13876	RS
2	cloroformio	60.00	66.54	10.9	6.742	0.000	19862	
3	triclouroacet	30.00	32.05	6.8	8.889	-0.000	80309	
4	dicloroaceto	30.00	32.63	8.8	9.363	0.000	46469	
5	bromodicloro	60.00	64.50	7.5	9.885	0.000	94012	
6	cloral hidra	80.00	89.38	11.7	10.245	-0.000	98723	
7	1,1-diclorop	30.00	30.87	2.9	10.825	-0.000	26842	
8	cloropicrina	30.00	31.12	3.7	13.075	-0.000	104954	
9	dibromocloro	60.00	62.79	4.7	13.439	0.000	79723	
10	1,1,1-triclo	30.00	29.73	0.9	14.413	-0.000	3151	
11	bromocloroac	30.00	32.68	8.9	15.473	0.000	37011	
12	dibromoaceto	30.00	32.02	6.7	16.944	0.000	35644	
13	bromoformio	100.00	101.31	1.3	17.110	-0.000	67957	
Totals:			605.62			0.000	708533	

Status Codes:
R - Reference peak
S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 18036 counts

Detected Peaks: 36 Rejected Peaks: 17 Identified Peaks: 13

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: -12 microVolts

Noise (used): 180 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 551 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\THMOZ015.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\THMACET2.MTH
Sample ID : ponto 3

Injection Date: 20-JUL-4 4:12 PM Calculation Date: 3-JAN-80 11:35 AM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Chart Speed = 1.04 cm/min Attenuation = 150 Zero Offset = 5%
Start Time = 0.000 min End Time = 20.002 min Min / Tick = 1.00

APÊNDICE B

- B-01 Resumo da curva de calibração EPA 552 (HAAO3)
- B-02 Cromatograma branco calibração
- B-03 Cromatograma ponto 1
- B-04 Cromatograma ponto 2
- B-05 Cromatograma ponto 3
- B-06 Cromatograma ponto 4
- B-07 Cromatograma ponto 6
- B-08 Cromatograma ponto 7
- B-09 Cromatograma de verificação – ponto 2

Standard Analysis
 Fact. RSD: 16.69%
 Type: Linear
 Force
 Coef.(R²): 0.954806
 8747e-002x

MBAA
 Internal Standard Analysis
 Resp. Fact. RSD: 12.68%
 Curve Type: Linear
 Origin: Force
 Corr. Coef.(R²): 0.979227
 y = +9.1799e-002x

Standard Analysis
 Fact. RSD: 8.818%
 Type: Linear
 Force
 Coef.(R²): 0.986474
 208e-002x

SURR
 Internal Standard Analysis
 Resp. Fact. RSD: 35.94%
 Curve Type: Linear
 Origin: Force
 Corr. Coef.(R²): 0.746244
 y = +4.7765e-001x

Standard Analysis
Fact. RSD: 22.84%
Type: Linear
Force
Coef.(R²): 0.954240
8097e-001x

BCAA
Internal Standard Analysis
Resp. Fact. RSD: 17.50%
Curve Type: Linear
Origin: Force
Corr. Coef.(R²): 0.984304
y = +3.7770e-001x

Standard Analysis
Fact. RSD: 11.94%
Type: Linear
Force
Coef.(R²): 0.973603
2150e-001x

DBAA
Internal Standard Analysis
Resp. Fact. RSD: 9.366%
Curve Type: Linear
Origin: Force
Corr. Coef.(R²): 0.987957
y = +4.5720e-001x

Standard Analysis
 Fact. RSD: 33.03%
 Type: Linear
 Force
 Coef.(R²): 0.972850
 4986e-002x

TBAA
 Internal Standard Analysis
 Resp. Fact. RSD: 4.321%
 Curve Type: Linear
 Origin: Force
 Corr. Coef.(R²): 0.997043
 $y = +5.3238e-002x$

rd for Internal Standard Analysis

MCAA
Internal Standard Analysis
Resp. Fact. RSD: 16.69%
Curve Type: Linear
Origin: Force
Corr. Coef.(R²): 0.954806
y = +9.8747e-002x

MBAA
Internal Standard Analysis
Resp. Fact. RSD: 12.68%
Curve Type: Linear
Origin: Force
Corr. Coef.(R²): 0.979227
y = +9.1799e-002x

DCAA
Internal Standard Analysis
Resp. Fact. RSD: 8.818%
Curve Type: Linear
Origin: Force
Corr. Coef.(R²): 0.986474
y = +9.1208e-002x

SURR
Internal Standard Analysis
Resp. Fact. RSD: 35.94%
Curve Type: Linear
Origin: Force
Corr. Coef.(R²): 0.746244
y = +4.7765e-001x

TCAA
Internal Standard Analysis
Resp. Fact. RSD: 22.84%
Curve Type: Linear
Origin: Force
Corr. Coef.(R²): 0.954240
y = +2.8097e-001x

BCAA
Internal Standard Analysis
Resp. Fact. RSD: 17.50%
Curve Type: Linear
Origin: Force
Corr. Coef.(R²): 0.984304
y = +3.7770e-001x

BDCAA
Internal Standard Analysis
Resp. Fact. RSD: 11.94%
Curve Type: Linear
Origin: Force
Corr. Coef.(R²): 0.973603
y = +2.2150e-001x

DBAA
Internal Standard Analysis
Resp. Fact. RSD: 9.366%
Curve Type: Linear
Origin: Force
Corr. Coef.(R²): 0.987957
y = +4.5720e-001x

CDBAA
Internal Standard Analysis
Resp. Fact. RSD: 33.03%
Curve Type: Linear
Origin: Force
Corr. Coef.(R²): 0.972850
y = +2.4986e-002x

TBAA
Internal Standard Analysis
Resp. Fact. RSD: 4.321%
Curve Type: Linear
Origin: Force
Corr. Coef.(R²): 0.997043
y = +5.3238e-002x

PI
Standard for Internal Standard Analysis

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 552 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\HAAOZ027.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\HAAO3.MTH
Sample ID : branco curva

Injection Date: 15-JUL-4 2:15 PM Calculation Date: 15-JUL-4 2:39 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 24.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Analysis
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Internal Standard

Peak No.	Peak Name	Result (ug/L)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	PI	INT STD	21.129	-0.027	39743	VV	4.8	SR
Totals:		0.00		-0.027	39743			

Status Codes:
R - Reference peak
S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 425686 counts

Detected Peaks: 158 Rejected Peaks: 146 Identified Peaks: 1

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: 5 microVolts

Noise (used): 230 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 552 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\HAAOZ027.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\HAAO3.MTH
Sample ID : branco curva

Injection Date: 15-JUL-4 2:15 PM Calculation Date: 15-JUL-4 2:39 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 24.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Chart Speed = 0.87 cm/min Attenuation = 150 Zero Offset = 5%
Start Time = 0.000 min End Time = 24.002 min Min / Tick = 1.00

Volts

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 552 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\HAAOZ004.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\HAAO3.MTH
Sample ID : PONTO 1

Injection Date: 13-JUL-4 2:09 PM Calculation Date: 13-JUL-4 2:33 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 24.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Calibration
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Internal Standard
Level : 1

Peak No.	Peak Name	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	MCAA	8.661	0.008	13904	BB	5.1	
2	MBAA	10.591	0.022	5401	BB	4.7	
3	DCAA	11.014	0.017	10509	BV	4.7	
4	SURR	12.201	0.004	40021	BB	4.8	
5	TCAA	12.982	0.008	8160	BB	4.8	
6	BCAA	14.317	0.010	21293	BV	4.4	
7	BDCAA	16.866	0.006	15319	BB	4.0	
8	DBAA	17.529	0.005	15972	BB	4.5	
9	CDBAA	17.965	0.000	2341	BB	4.0	
10	TBAA	20.721	0.007	19504	BB	3.5	
11	PI	21.182	-0.006	19044	BB	3.8	SR
Totals:			0.081	171468			

Status Codes:

R - Reference peak
S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 66682 counts

Detected Peaks: 29 Rejected Peaks: 2 Identified Peaks: 11

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: -23 microVolts

Noise (used): 800 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 552 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\HAAOZ004.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\HAAO3.MTH
Sample ID : PONTO 1

Injection Date: 13-JUL-4 2:09 PM Calculation Date: 13-JUL-4 2:33 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 24.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Chart Speed = 0.87 cm/min Attenuation = 150 Zero Offset = 5%
Start Time = 0.000 min End Time = 24.002 min Min / Tick = 1.00

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 552 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\HAAOZ016.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\HAAO3.MTH
Sample ID : ponto 2

Injection Date: 14-JUL-4 12:29 PM Calculation Date: 14-JUL-4 3:10 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 24.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Calibration
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Internal Standard
Level : 2

Peak No.	Peak Name	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	MCAA	8.652	-0.011	24173	BB	7.3	
2	MBAA	10.561	-0.014	10743	VV	6.7	
3	DCAA	10.986	-0.018	19682	VV	6.7	
4	SURR	12.188	-0.012	123615	BV	6.4	
5	TCAA	12.961	-0.018	22555	VB	7.2	
6	BCAA	14.291	-0.010	53720	BB	5.6	
7	BDCAA	16.845	-0.003	27441	BB	4.5	
8	DBAA	17.506	-0.006	31330	BV	5.1	
9	CDBAA	17.947	-0.005	7216	VB	4.8	
10	TBAA	20.695	-0.001	32419	BP	3.7	
11	PI	21.157	-0.012	20154	PB	4.4	SR
Totals:			-0.110	373048			

Status Codes:
R - Reference peak
\$ - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 35797 counts

Detected Peaks: 17 Rejected Peaks: 0 Identified Peaks: 11

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: -3 microVolts

Noise (used): 1590 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 552 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\HAAOZ016.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\HAAO3.MTH
Sample ID : ponto 2

Injection Date: 14-JUL-4 12:29 PM Calculation Date: 14-JUL-4 3:10 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 24.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Chart Speed = 0.87 cm/min Attenuation = 150 Zero Offset = 5%
Start Time = 0.000 min End Time = 24.002 min Min / Tick = 1.00

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 552 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\HAAOZ003.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\HAAO3.MTH
Sample ID : PONTO 3

Injection Date: 13-JUL-4 1:25 PM Calculation Date: 14-JUL-4 11:39 AM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 26.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Calibration
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Internal Standard
Level : 3

Peak No.	Peak Name	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	MCAA	8.656	0.001	13330	BV	6.7	
2	MBAA	10.573	0.001	9146	VP	6.5	
3	DCAA	11.000	-0.000	13304	PV	6.4	
4	SURR	12.201	0.001	109104	PV	5.8	
5	TCAA	12.979	-0.002	15501	VV	6.9	
6	BCAA	14.312	0.000	38827	BP	5.2	
7	BDCAA	16.866	-0.001	20139	VB	4.2	
8	DBAA	17.530	-0.001	21632	PV	5.4	
9	CDBAA	17.971	0.000	6782	VV	5.7	
10	TBAA	20.720	-0.005	23500	VP	3.8	
11	PI	21.188	0.007	11236	VV	4.7	SR
Totals:			0.001	282501			

Status Codes:
R - Reference peak
S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 539675 counts
Detected Peaks: 102 Rejected Peaks: 23 Identified Peaks: 11
Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000
Baseline Offset: -13 microVolts
Noise (used): 280 microVolts - monitored before this run
Manual injection

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 552 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\HAAOZ003.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\HAAO3.MTH
Sample ID : PONTO 3

Injection Date: 13-JUL-4 1:25 PM Calculation Date: 14-JUL-4 11:39 AM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 26.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Chart Speed = 0.80 cm/min Attenuation = 150 Zero Offset = 5%
Start Time = 0.000 min End Time = 26.002 min Min / Tick = 1.00

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 552 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\HAAOZ013.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\HAAO3.MTH
Sample ID : ponto 4

Injection Date: 14-JUL-4 10:10 AM Calculation Date: 14-JUL-4 3:09 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 24.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Calibration
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Internal Standard
Level : 4

Peak No.	Peak Name	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	MCAA	8.644	0.003	31407	BV	5.9	
2	MBAA	10.550	-0.003	15764	VV	5.7	
3	DCAA	10.979	-0.002	23767	VV	5.6	
4	SURR	12.182	0.004	172130	BV	5.2	
5	TCAA	12.955	-0.000	35325	VV	5.7	
6	BCAA	14.285	-0.001	96518	PV	4.5	
7	BDCAA	16.837	0.002	47218	VV	4.7	
8	DBAA	17.497	-0.002	55060	VV	5.3	
9	CDBAA	17.941	0.003	18965	VV	6.9	
10	TBAA	20.692	0.009	49410	PP	3.7	
11	PI	21.150	-0.038	17100	VV	5.1	SR
Totals:			-0.025	562664			

Status Codes:

R - Reference peak

S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 190972 counts

Detected Peaks: 80 Rejected Peaks: 24 Identified Peaks: 11

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: -9 microVolts

Noise (used): 190 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 552 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\HAAOZ013.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\HAAO3.MTH
Sample ID : ponto 4

Injection Date: 14-JUL-4 10:10 AM Calculation Date: 14-JUL-4 3:09 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 24.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Chart Speed = 0.87 cm/min Attenuation = 150 Zero Offset = 5%
Start Time = 0.000 min End Time = 24.002 min Min / Tick = 1.00

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 552 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\HAAOZ008.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\HAAO3.MTH
Sample ID : PONTO 6

Injection Date: 13-JUL-4 5:29 PM Calculation Date: 14-JUL-4 3:10 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 24.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Calibration
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Internal Standard
Level : 6

Peak No.	Peak Name	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	MCAA	8.661	0.012	41754	BB	4.5	
2	MBAA	10.577	0.019	26178	BB	4.5	
3	DCAA	11.000	0.014	41577	BV	4.4	
4	SURR	12.200	0.009	159906	BB	4.4	
5	TCAA	12.976	0.013	38896	BB	4.5	
6	BCAA	14.304	0.008	113906	BB	3.9	
7	BDCAA	16.854	0.005	66017	BB	3.9	
8	DBAA	17.511	0.002	67039	BB	4.1	
9	CDBAA	17.952	-0.001	7387	BB	4.0	
10	TBAA	20.704	-0.002	84272	BB	3.4	
11	PI	21.165	0.015	20075	BV	4.0	SR
Totals:			0.094	667007			

Status Codes:

R - Reference peak

S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 54076 counts

Detected Peaks: 17 Rejected Peaks: 0 Identified Peaks: 11

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: -26 microVolts

Noise (used): 1620 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 552 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\HAAOZ008.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\HAAO3.MTH
Sample ID : PONTO 6

Injection Date: 13-JUL-4 5:29 PM Calculation Date: 14-JUL-4 3:10 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 24.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Chart Speed = 0.87 cm/min Attenuation = 150 Zero Offset = 5%
Start Time = 0.000 min End Time = 24.002 min Min / Tick = 1.00

Title : Subproductos organo-halogenados metodo 552 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\HAAOZ009.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\HAAO3.MTH
Sample ID : PONTO 7

Injection Date: 13-JUL-4 6:09 PM Calculation Date: 14-JUL-4 11:40 AM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 24.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Calibration
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Internal Standard
Level : 7

Peak No.	Peak Name	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	MCAA	8.668	0.005	54346	BV	5.6	
2	MBAA	10.582	0.003	36332	PV	5.4	
3	DCAA	11.010	0.007	130889	VB	5.3	
4	SURR	12.207	0.005	256932	BV	4.8	
5	TCAA	12.987	0.007	54421	VB	5.7	
6	BCAA	14.310	0.003	143297	BB	4.3	
7	BDCAA	16.858	0.001	81832	VB	4.1	
8	DBAA	17.522	0.006	89123	BV	4.6	
9	CDBAA	17.963	0.006	23240	VB	5.2	
10	TBAA	20.708	-0.001	99082	BP	3.5	
11	PI	21.170	0.006	18769	VV	0.0	SR
Totals:			0.048	988263			

Status Codes:

R - Reference peak

S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 112090 counts

Detected Peaks: 56 Rejected Peaks: 21 Identified Peaks: 11

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: 7 microVolts

Noise (used): 270 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Title : Subproductos organo-halogenados metodo 552 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\HAAOZ009.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\HAAO3.MTH
Sample ID : PONTO 7

Injection Date: 13-JUL-4 6:09 PM Calculation Date: 14-JUL-4 11:40 AM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 24.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Chart Speed = 0.87 cm/min Attenuation = 150 Zero Offset = 5%
Start Time = 0.000 min End Time = 24.002 min Min / Tick = 1.00

Verification Report

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 552 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\HAAOZ016.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\HAAO3.MTH
Sample ID : ponto 2

Injection Date: 14-JUL-4 12:29 PM Calculation Date: 14-JUL-4 1:40 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 24.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Verification
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Internal Standard
Level : 2
Tolerance : 100.0%

Peak No.	Peak Name	Expected Result (ug/L)	Calculated Result (ug/L)	Dev. %	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Status Codes
1	MCAA	9.00	9.27	3.0	8.652	-0.011	18280	
2	MBAA	6.00	6.38	6.4	10.561	-0.014	11717	
3	DCAA	9.00	8.76	2.6	10.986	-0.018	22563	
4	SURR	9.00	12.74	41.6	12.188	-0.012	120921	
5	TCAA	3.00	3.06	2.1	12.961	-0.018	18047	
6	BCAA	6.00	6.77	12.9	14.291	-0.010	53720	
7	BDCAA	6.00	6.16	2.7	16.845	-0.003	27441	
8	DBAA	3.00	3.24	7.9	17.506	-0.006	31330	
9	CDBAA	15.00	14.11	5.9	17.947	-0.005	7216	
10	TBAA	30.00	30.32	1.1	20.695	-0.001	32419	
11	PI	N/A	INT STD	0.0	21.157	-0.012	20154	RS
Totals:			100.81			-0.110	363808	

Status Codes:

R - Reference peak
S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 36801 counts

Detected Peaks: 17 Rejected Peaks: 0 Identified Peaks: 11

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: -3 microVolts

Noise (used): 1590 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 552 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\HAAOZ016.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\HAAO3.MTH
Sample ID : ponto 2

Injection Date: 14-JUL-4 12:29 PM Calculation Date: 14-JUL-4 1:40 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 24.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Chart Speed = 0.87 cm/min Attenuation = 150 Zero Offset = 5%
Start Time = 0.000 min End Time = 24.002 min Min / Tick = 1.00

APÊNDICE C

- C-01 Cromatograma PF 7 dias branco 30min 551
- C-02 Cromatograma PF 7 dias branco 168h 551
- C-03 Cromatograma PF 7 dias 30 min 551
- C-04 / Cromatograma PF 7 dias 168h 551
- C-05 Cromatograma PF 7 dias Branco 30 min 552
- C-06 Cromatograma PF 7 dias branco 168h 552
- C-07 Cromatograma PF 7 dias 30 min 552
- C-08 Cromatograma PF 7 dias 168h 552

le : Subprodutos organo-halogenados metodo 551.1 EPA
File : C:\STAR\MODULE16\REPPF021.RUN
ID : C:\STAR\MODULE16\551.MTH
ID : PF Branco 30min

on Date: 13-MAY-4 12:16 PM Calculation Date: 13-MAY-4 12:37 PM

or : PASCHOALATO, C
ation: Detector Type: ADCB (10 Volts)
ment : star 3600 cx Bus Address : 16
 : B = ECD Sample Rate : 10.00 Hz
Run Time : 20.002 min

**** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Speed = 1.04 cm/min Attenuation = 150 Zero Offset = 5%
Time = 0.000 min End Time = 20.002 min Min / Tick = 1.00

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 551.1 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\REPPF021.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\551.MTH
Sample ID : PF Branco 30min

Injection Date: 13-MAY-4 12:16 PM Calculation Date: 13-MAY-4 12:37 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Analysis
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Internal Standard

Peak No.	Peak Name	Result (ug/L)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	PI	INT STD	4.258	-0.018	20292	PB	5.8	SR
2	cloroformio	17.77	6.740	0.008	6710	BB	5.8	
3	dicloroaceto	0.35	9.362	0.015	700	BB	6.3	
4	bromodicloro	0.71	9.894	0.025	1496	BV	6.8	
Totals:		18.83		0.030	29198			

Status Codes:

R - Reference peak

S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 49514 counts

Detected Peaks: 14 Rejected Peaks: 1 Identified Peaks: 4

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: 24 microVolts

Noise (used): 250 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Subprodutos organo-halogenados metodo 551.1 EPA
File : C:\STAR\MODULE16\REPPF020.RUN
od File : C:\STAR\MODULE16\551.MTH
e ID : PF Branco 168h

ction Date: 13-MAY-4 10:38 AM Calculation Date: 2-JUN-4 3:55 AM

ator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
station: Bus Address : 16
rument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
hel : B = ECD Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Speed = 1.04 cm/min Attenuation = 100 Zero Offset = 5%
Time = 0.000 min End Time = 20.002 min Min / Tick = 1.00

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 551.1 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\REPPF020.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\551.MTH
Sample ID : PF Branco 168h

Injection Date: 13-MAY-4 10:38 AM Calculation Date: 2-JUN-4 3:55 AM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Analysis
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Internal Standard

Peak No.	Peak Name	Result (ug/L)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	PI	INT STD	4.275	-0.018	21431	VB	5.7	SR
2	cloroformio	20.60	6.760	0.005	8217	BB	5.9	
3	bromodicloro	0.70	9.913	0.019	1602	BV	6.8	
4	cloral hidra	9.45	10.270	0.019	9546	VB	7.4	
5	dibromocloro	1.06	13.711	0.246	2033	BV	6.8	
Totals:		31.81		0.271	42829			

Status Codes:

R - Reference peak

S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 47631 counts

Detected Peaks: 17 Rejected Peaks: 4 Identified Peaks: 5

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: -13 microVolts

Noise (used): 270 microVolts - monitored before this run

Manual injection

: Subprodutos organo-halogenados metodo 551.1 EPA
File : C:\STAR\MODULE16\REPPF010.RUN
d File : C:\STAR\MODULE16\551.MTH
e ID : PF 7 dias 30min

tion Date: 13-MAY-4 5:41 AM Calculation Date: 2-JUN-4 3:43 AM

tor : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
station: Bus Address : 16
ument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
el : B = ECD Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Speed = 1.04 cm/min Attenuation = 100 Zero Offset = 5%
Time = 0.000 min End Time = 20.002 min Min / Tick = 1.00

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 551.1 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\REPPF010.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\551.MTH
Sample ID : PF 7 dias 30min

Injection Date: 13-MAY-4 5:41 AM Calculation Date: 2-JUN-4 3:43 AM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Analysis
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Internal Standard

Peak No.	Peak Name	Result (ug/L)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	PI	INT STD	4.264	-0.030	18840	BB	5.9	SR
2	cloroformio	34.63	6.741	0.003	12143	BB	5.9	
3	dicloroaceto	2.18	9.359	0.013	4121	BB	5.9	
4	bromodicloro	0.80	9.891	0.022	1604	BV	6.8	
5	cloral hidra	2.48	10.243	0.020	2204	VB	7.2	
6	dibromocloro	0.73	13.686	0.257	1228	BB	6.7	
7	1,1,1-triclo	2.72	15.498	0.075	3494	BP	7.5	
Totals:		43.54		0.360	43634			

Status Codes:
R - Reference peak
S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 50944 counts

Detected Peaks: 19 Rejected Peaks: 3 Identified Peaks: 7

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: 21 microVolts

Noise (used): 260 microVolts - monitored before this run

Manual injection

le : Subproductos organo-halogenados metodo 551.1 EPA
File : C:\STAR\MODULE16\REPPF019.RUN
od File : C:\STAR\MODULE16\551.MTH
le ID : PF 7 dias168h

ection Date: 13-MAY-4 10:09 AM Calculation Date: 2-JUN-4 3:52 AM

ator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
station: Bus Address : 16
rument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
nel : B = ECD Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

t Speed = 1.04 cm/min Attenuation = 100 Zero Offset = 5%
t Time = 0.000 min End Time = 20.002 min Min / Tick = 1.00

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 551.1 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\REPPF019.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\551.MTH
Sample ID : PF 7 dias168h

Injection Date: 13-MAY-4 10:09 AM Calculation Date: 2-JUN-4 3:52 AM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Analysis
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Internal Standard

Peak No.	Peak Name	Result (ug/L)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	PI	INT STD	4.282	-0.011	24764	BB	6.6	SR
2	cloroformio	117.82	6.761	-0.006	54303	BB	6.0	
3	dicloroaceto	5.68	9.378	-0.009	14099	BB	5.9	
4	bromodicloro	1.38	9.904	-0.008	3651	BV	7.6	
5	cloral hidra	28.82	10.264	-0.004	33628	VB	7.7	
6	cloropicrina	0.21	13.106	-0.010	1248	BB	6.9	
7	dibromocloro	0.60	13.705	0.217	1327	BB	6.7	
8	1/1,1-triclo	1.01	15.514	0.023	1702	BB	7.3	
Totals:		155.52		0.192	134722			

Status Codes:

R - Reference peak

S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 39691 counts

Detected Peaks: 17 Rejected Peaks: 2 Identified Peaks: 8

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: -6 microVolts

Noise (used): 270 microVolts - monitored before this run

Manual injection

e : Determinacao de acidos haloaceticos
File : C:\STAR\MODULE16\NPFHA011.RUN
od File : C:\STAR\MODULE16\552.MTH
le ID : PFHaa Branco 30min

ction Date: 18-MAY-4 6:25 AM Calculation Date: 18-MAY-4 6:52 AM

ator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
station: Bus Address : 16
ument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
nel : B = ECD Run Time : 27.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Speed = 0.77 cm/min Attenuation = 200 Zero Offset = 5%
Time = 0.000 min End Time = 27.002 min Min / Tick = 1.00

Title : Determinacao de acidos haloaceticos
Run File : C:\STAR\MODULE16\NPFHA011.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\552.MTH
Sample ID : PFHaa Branco 30min

Injection Date: 18-MAY-4 6:25 AM Calculation Date: 18-MAY-4 6:52 AM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 27.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Analysis
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Internal Standard

Peak No.	Peak Name	Result (ug/L)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	MCAA	0.26	8.629	-0.167	7194	BB	5.2	
2	DCAA	0.32	11.121	-0.014	1424	BV	4.8	
3	TCAA	0.22	13.109	-0.010	2301	BB	5.1	
4	BDCAA	0.23	17.181	0.182	1347	BV	10.8	
5	DBAA	0.39	17.670	0.015	5070	VV	38.1	
6	CDBAA	12.04	18.012	-0.099	6087	VV	0.0	
7	TBAA	6.70	20.837	-0.024	1815	VV	0.0	
8	PI	INT STD	21.319	-0.012	50250	VV	6.4	SR
Totals:		20.16		-0.129	75488			

Status Codes:

R - Reference peak

S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 791254 counts

Detected Peaks: 68 Rejected Peaks: 13 Identified Peaks: 8

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: -9 microVolts

Noise (used): 260 microVolts - monitored before this run

Manual injection

le : Determinacao de acidos haloaceticos
File : C:\STAR\MODULE16\NPFHA012.RUN
ID : PF Haa Branco 168h

tion Date: 18-MAY-4 7:16 AM Calculation Date: 18-MAY-4 8:26 AM

or : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
ation: Bus Address : 16
ment : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
el : B = ECD Run Time : 27.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Speed = 0.77 cm/min Attenuation = 200 Zero Offset = 5%
Time = 0.000 min End Time = 27.002 min Min / Tick = 1.00

Title : Determinacao de acidos haloaceticos
Run File : C:\STAR\MODULE16\NPFHA012.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\552.MTH
Sample ID : PF Haa Branco 168h

Injection Date: 18-MAY-4 7:16 AM Calculation Date: 18-MAY-4 8:26 AM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 27.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Analysis
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Internal Standard

Peak No.	Peak Name	Result (ug/L)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	MCAA	0.92	8.787	-0.012	10864	VV	0.0	
2	DCAA	27.91	11.128	-0.011	61031	VV	13.8	
3	surr	0.95	12.199	-0.150	10765	VV	6.0	
4	TCAA	4.05	13.116	-0.008	18859	VV	8.0	
5	BCAA	0.49	14.430	-0.015	2612	VV	0.0	
6	BDCAA	0.91	17.004	-0.002	2602	VV	0.0	
7	DBAA	0.41	17.650	-0.012	2622	VV	0.0	
8	CDBAA	11.84	18.192	0.073	2458	VV	0.0	
9	TBAA	154.89	21.028	0.159	19655	VV	0.0	C
10	PI	INT STD	21.327	-0.004	24469	VV	6.5	SR
Totals:		202.37		0.018	155937			

Status Codes:

R - Reference peak
C - Out of calibration range
S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 1076342 counts

Detected Peaks: 113 Rejected Peaks: 16 Identified Peaks: 10

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: 31 microVolts

Noise (used): 210 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Data Handling: Result Out of Range

File : C:\STAR\MODULE16\6FEV013.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\HAA5.MTH
Sample ID : PF Cl 30min

Injection Date: 9-JAN-4 9:34 AM Calculation Date: 9-JAN-4 10:15 AM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 26.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Flow Rate = 0.73 cm/min Attenuation = 300 Zero Offset = 5%
Start Time = 0.000 min End Time = 26.002 min Min / Tick = 1.00

Title : Determinacao de acidos haloaceticos
 Run File : C:\STAR\MODULE16\6FEV013.RUN
 Method File : C:\STAR\MODULE16\HAA5.MTH
 Sample ID : PF Cl 30min

Injection Date: 9-JAN-4 9:34 AM Calculation Date: 9-JAN-4 10:15 AM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
 Workstation: Bus Address : 16
 Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
 Channel : B = ECD Run Time : 26.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Analysis
 Peak Measurement: Peak Area
 Calculation Type: Internal Standard

Peak No.	Peak Name	Result (ppb)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	MCAA	3.37	8.798	-0.165	4751	BV	8.9	
2	DCAA	15.36	11.353	0.010	26056	VV	6.7	
3	TCAA	14.57	13.385	0.013	80754	VP	6.1	C
4	BCAA	0.66	14.957	0.243	2734	TF	0.0	
5	CDBAA	4.63	21.355	0.121	5383	VV	0.0	
6	PI	INT STD	21.694	0.067	11026	VV	5.8	SR
7	TBAA	26.41	25.102	0.092	10575	VV	0.0	
Totals:		65.00		0.381	141279			

Status Codes:
 R - Reference peak
 C - Out of calibration range
 S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 303390 counts

Detected Peaks: 77 Rejected Peaks: 41 Identified Peaks: 7

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: -23 microVolts

Noise (used): 100 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Data Handling: Result Out of Range

Run File : C:\STAR\MODULE16\6FEV019.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\HAA5.MTH
Sample ID : PF Cloro 168h

Injection Date: 9-JAN-4 2:21 PM Calculation Date: 9-JAN-4 2:48 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 26.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Chart Speed = 0.73 cm/min Attenuation = 300 Zero Offset = 5%
Start Time = 0.000 min End Time = 26.002 min Min / Tick = 1.00

Title : Determinacao de acidos haloaceticos
 Run File : C:\STAR\MODULE16\6FEV019.RUN
 Method File : C:\STAR\MODULE16\HAA5.MTH
 Sample ID : PF Cloro 168h

Injection Date: 9-JAN-4 2:21 PM Calculation Date: 9-JAN-4 2:48 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
 Workstation: Bus Address : 16
 Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
 Channel : B = ECD Run Time : 26.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Analysis
 Peak Measurement: Peak Area
 Calculation Type: Internal Standard

Peak No.	Peak Name	Result (ppb)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	MCAA	8.17	8.792	-0.158	18544	VV	0.0	
2	DCAA	87.40	11.336	0.009	238983	PB	5.7	C
3	TCAA	101.48	13.359	0.006	906353	BB	4.3	C
4	DBAA	0.27	18.003	0.036	2118	BV	5.1	
5	PI	INT STD	21.665	0.038	17771	VB	3.6	SR
6	TBAA	3.37	24.988	0.012	2173	VV	0.0	
Totals:		200.69		-0.057	1185942			

Status Codes:
 R - Reference peak
 C - Out of calibration range
 S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 1474896 counts

Detected Peaks: 126 Rejected Peaks: 91 Identified Peaks: 6

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: -8 microVolts

Noise (used): 150 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Data Handling: Result Out of Range

APÊNDICE D

- D-01 Cromatograma do ensaio com pré-oxidação com cloro, filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C com tempo de contato de 24h –551.
- D-02 Cromatograma do ensaio com pré-oxidação com cloro, filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C com tempo de contato de 24h –552.
- D-03 Cromatograma do ensaio com pré-oxidação com cloro, coagulação filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C com tempo de contato de 24h - 551.
- D-04 Cromatograma do ensaio com pré-oxidação com cloro, coagulação filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C com tempo de contato de 24h –552.

Title : Subproductos organo-halogenados metodo 551.1 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\RCLCLO26.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\551.MTH
Sample ID : rCl-Cl s/c 24h

Injection Date: 25-MAY-4 9:46 PM Calculation Date: 25-MAY-4 10:06 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Chart Speed = 1.04 cm/min Attenuation = 150 Zero Offset = 5%
Start Time = 0.000 min End Time = 20.002 min Min / Tick = 1.00

Title : Subproductos organo-halogenados metodo 551.1 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\RCLCL026.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\551.MTH
Sample ID : rCl-Cl s/c 24h

Injection Date: 25-MAY-4 9:46 PM Calculation Date: 25-MAY-4 10:06 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Analysis
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Internal Standard

Peak No.	Peak Name	Result (ug/L)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	PI	INT STD	4.267	-0.009	18110	VB	6.5	SR
2	cloroformio	72.06	6.750	0.003	24289	BB	6.1	
3	dicloroaceto	14.73	9.380	0.012	25946	BB	6.0	
4	bromodicloro	2.40	9.906	0.015	4499	BV	7.4	
5	cloral hidra	26.13	10.262	0.012	22085	VB	7.8	
6	1,1,1-triclo	3.98	15.517	0.024	5032	BB	7.6	
Totals:		119.30		0.057	99961			

Status Codes:

R - Reference peak

S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 48217 counts

Detected Peaks: 20 Rejected Peaks: 0 Identified Peaks: 6

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: -22 microVolts

Noise (used): 220 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Title : Determinacao de acidos haloaceticos
Run File : C:\STAR\MODULE16\RCLCL010.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\552.MTH
Sample ID : rCl-Cl s/c 24h

Injection Date: 21-MAY-4 12:14 PM

Calculation Date: 21-MAY-4 12:41 PM

Operator : PASCHOALATO, C

Detector Type: ADCB (10 Volts)

Workstation:

Bus Address : 16

Instrument : star 3600 cx

Sample Rate : 10.00 Hz

Channel : B = ECD

Run Time : 27.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Chart Speed = 0.77 cm/min
Start Time = 0.000 min

Attenuation = 200

End Time = 27.002 min

Zero Offset = 5%

Min / Tick = 1.00

Title : Determinacao de acidos haloaceticos
Run File : C:\STAR\MODULE16\RCLCL010.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\552.MTH
Sample ID : rCl-Cl s/c 24h

Injection Date: 21-MAY-4 12:14 PM Calculation Date: 21-MAY-4 12:41 PM

Operator : PASCHOALATO, C
Workstation:
Instrument : star 3600 cx
Channel : B = ECD
Detector Type: ADCB (10 Volts)
Bus Address : 16
Sample Rate : 10.00 Hz
Run Time : 27.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Analysis
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Internal Standard

Peak No.	Peak Name	Result (ug/L)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	MCAA	4.64	8.652	-0.145	194315	VV	6.6	
2	MBAA	4.50	10.713	0.009	22564	VV	0.0	
3	DCAA	92.60	11.138	0.003	629679	VV	5.2	C
4	TCAA	14.96	13.123	0.003	232660	VV	5.9	C
5	BCAA	0.24	14.593	0.154	4024	VV	0.0	
6	BDCAA	0.13	16.929	-0.071	1118	VV	0.0	
7	CDBAA	8.51	18.187	0.074	6517	VV	7.8	
8	TBAA	15.26	20.875	0.013	6259	PV	35.1	
9	PI	INT STD	21.319	-0.011	76094	VP	4.2	SR
Totals:		140.84		0.029	1173230			

Status Codes:

R - Reference peak
C - Out of calibration range
S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 1151068 counts

Detected Peaks: 98 Rejected Peaks: 17 Identified Peaks: 9

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: 6 microVolts

Noise (used): 280 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Data Handling: Result Out of Range

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 551.1 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\RCLCL030.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\551.MTH
Sample ID : rCl-C1 AE 24h

Injection Date: 27-MAY-4 10:29 AM Calculation Date: 27-MAY-4 11:21 AM

Operator : PASCHOALATO, C
Workstation:
Instrument : star 3600 cx
Channel : B = ECD
Detector Type: ADCB (10 Volts)
Bus Address : 16
Sample Rate : 10.00 Hz
Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Chart Speed = 1.04 cm/min Attenuation = 150 Zero Offset = 5%
Start Time = 0.000 min End Time = 20.002 min Min / Tick = 1.00

Title : Subproductos organo-halogenados metodo 551.1 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\RCLCL030.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\551.MTH
Sample ID : rCl-Cl AE 24h

Injection Date: 27-MAY-4 10:29 AM Calculation Date: 27-MAY-4 11:21 AM

Operator : PASCHOALATO, C
Workstation:
Instrument : star 3600 cx
Channel : B = ECD
Detector Type: ADCB (10 Volts)
Bus Address : 16
Sample Rate : 10.00 Hz
Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Analysis
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Internal Standard

Peak No.	Peak Name	Result (ug/L)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	PI	INT STD	4.253	-0.023	16961	VB	6.5	SR
2	cloroformio	45.97	6.730	0.006	14513	VV	8.2	
3	dicloroaceto	7.21	9.356	0.020	11897	BB	6.1	
4	bromodicloro	2.35	9.874	0.018	4128	BV	6.8	
5	cloral hidra	27.32	10.239	0.025	21630	VB	7.8	
6	1,1,1-triclo	3.38	15.480	0.041	4008	BB	7.4	
Totals:		86.23		0.087	73137			

Status Codes:

R - Reference peak

S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 29442 counts

Detected Peaks: 20

Rejected Peaks: 2

Identified Peaks: 6

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: -8 microVolts

Noise (used): 190 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Title : Determinacao de acidos haloaceticos
Run File : C:\STAR\MODULE16\RCLCL005.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\552.MTH
Sample ID : rCl-Cl AE 24h

Injection Date: 19-MAY-4 3:57 AM Calculation Date: 19-MAY-4 4:20 AM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 23.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Chart Speed = 0.90 cm/min Attenuation = 200 Zero Offset = 5%
Start Time = 0.000 min End Time = 23.002 min Min / Tick = 1.00

Title : Determinacao de acidos haloaceticos
Run File : C:\STAR\MODULE16\RCLCL005.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\552.MTH
Sample ID : rCl-Cl AE 24h

Injection Date: 19-MAY-4 3:57 AM Calculation Date: 19-MAY-4 4:20 AM

Operator : PASCHOALATO, C
Workstation: Detector Type: ADCB (10 Volts)
Instrument : star 3600 cx Bus Address : 16
Channel : B = ECD Sample Rate : 10.00 Hz
Run Time : 23.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Analysis
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Internal Standard

Peak No.	Peak Name	Result (ug/L)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	MCAA	4.12	8.678	-0.131	99029	PV	5.3	
2	MBAA	1.86	10.745	0.025	5334	VV	0.0	
3	DCAA	63.71	11.170	0.019	248621	VB	4.5	C
4	TCAA	16.90	13.155	0.016	150892	VB	4.7	C
5	CDBAA	8.40	18.217	0.078	3692	VV	7.3	
6	PI	INT STD	21.351	0.020	43670	PV	4.1	SR
Totals:		94.99		0.027	551238			

Status Codes:

R - Reference peak
C - Out of calibration range
S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 481314 counts

Detected Peaks: 65 Rejected Peaks: 24 Identified Peaks: 6

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: -10 microVolts

Noise (used): 290 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Data Handling: Result Out of Range

APÊNDICE E

- E-01 Cromatograma do ensaio com pré-oxidação com permanganato de potássio, filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C com tempo de contato de 24h –551.
- E-02 Cromatograma do ensaio com pré-oxidação com permanganato de potássio, filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C com tempo de contato de 24h –552.
- E-03 Cromatograma do ensaio com pré-oxidação com permanganato de potássio, coagulação filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C com tempo de contato de 24h - 551.
- E-04 Cromatograma do ensaio com pré-oxidação com permanganato de potássio, coagulação filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C com tempo de contato de 24h –552.

Title : Determinacao de acidos haloaceticos
Run File : C:\STAR\MODULE16\KMNCL010.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\552.MTH
Sample ID : KMn Cl 12h

Injection Date: 21-MAY-4 11:48 PM Calculation Date: 22-MAY-4 0:15 AM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 27.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Chart Speed = 0.77 cm/min Attenuation = 200 Zero Offset = 5%
Start Time = 0.000 min End Time = 27.002 min Min / Tick = 1.00

Title : Determinacao de acidos haloaceticos
 Run File : C:\STAR\MODULE16\kmnc1010.RUN
 Method File : C:\STAR\MODULE16\552.MTH
 Sample ID : KMn Cl 12h AE

Injection Date: 21-MAY-4 11:48 PM Calculation Date: 22-MAY-4 0:15 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
 Workstation: Bus Address : 16
 Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
 Channel : B = ECD Run Time : 27.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Analysis
 Peak Measurement: Peak Area
 Calculation Type: Internal Standard

Peak No.	Peak Name	Result (ug/L)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	MCAA	0.42	8.728	-0.063	4834	VV	4.7	
2	DCAA	11.01	11.115	-0.013	20371	BV	5.3	
3	TCAA	0.51	13.097	-0.015	2175	BB	7.1	
4	BCAA	0.57	14.541	0.111	2588	VV	7.6	
5	BDCAA	0.53	17.043	0.054	1284	PP	50.5	
6	CDBAA	12.27	18.006	-0.095	2558	PV	34.4	
7	TBAA	50.92	21.014	0.166	5682	PV	0.0	
8	PI	INT STD	21.306	-0.025	20705	VV	4.8	SR
Totals:		76.23		0.120	60197			

Status Codes:
 R - Reference peak
 S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 592243 counts

Detected Peaks: 83 Rejected Peaks: 17 Identified Peaks: 8

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: 16 microVolts

Noise (used): 290 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Title : Subproductos organo-halogenados metodo 551.1 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\KMNCL018.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\551.MTH
Sample ID : KMn C1 AE 12h

Injection Date: 26-MAY-4 1:14 AM Calculation Date: 26-MAY-4 1:34 AM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Chart Speed = 1.04 cm/min Attenuation = 150 Zero Offset = 5%
Start Time = 0.000 min End Time = 20.002 min Min / Tick = 1.00

Title : Subproductos organo-halogenados metodo 551.1 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\KMNCL018.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\551.MTH
Sample ID : KMn Cl AE 12h

Injection Date: 26-MAY-4 1:14 AM Calculation Date: 26-MAY-4 1:34 AM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Analysis
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Internal Standard

Peak No.	Peak Name	Result (ug/L)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	PI	INT STD	4.255	-0.021	18945	VB	6.7	SR
2	cloroformio	25.41	6.735	0.007	8958	BB	5.9	
3	dicloroaceto	3.12	9.362	0.020	5759	BB	6.0	
4	bromodicloro	4.98	10.012	0.149	9776	BV	7.3	
5	cloral hidra	19.88	10.241	0.020	17581	VB	7.6	
6	cloropicrina	0.14	13.088	0.035	633	BB	7.2	
7	1,1,1-triclo	1.88	15.500	0.050	2488	BB	7.3	
Totals:		55.41		0.260	64140			

Status Codes:
R - Reference peak
S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 57779 counts

Detected Peaks: 24 Rejected Peaks: 2 Identified Peaks: 7

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: 18 microVolts

Noise (used): 200 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 551.1 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\KMNCL023.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\551.MTH
Sample ID : KMn-Cl s/c 24h

Injection Date: 26-MAY-4 4:21 AM Calculation Date: 26-MAY-4 4:41 AM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Chart Speed = 1.04 cm/min Attenuation = 150 Zero Offset = 5%
Start Time = 0.000 min End Time = 20.002 min Min / Tick = 1.00

Title : Subproductos organo-halogenados metodo 551.1 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\KMNCL023.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\551.MTH
Sample ID : KMn-Cl s/c 24h

Injection Date: 26-MAY-4 4:21 AM Calculation Date: 26-MAY-4 4:41 AM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Analysis
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Internal Standard

Peak No.	Peak Name	Result (ug/L)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	PI	INT STD	4.259	-0.017	17524	VB	6.0	SR
2	cloroformio	50.74	6.736	0.003	16548	BB	6.1	
3	dicloroaceto	7.31	9.366	0.017	12461	BB	6.0	
4	bromodicloro	4.76	10.025	0.154	8637	BV	7.1	
5	cloral hidra	17.21	10.247	0.018	14076	VB	7.6	
6	1,1-diclorop	0.73	10.836	0.029	720	BB	6.5	
7	1,1,1-triclo	4.34	15.510	0.049	5312	BB	7.1	
Totals:		85.09		0.253	75278			

Status Codes:
R - Reference peak
S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 48958 counts

Detected Peaks: 18 Rejected Peaks: 3 Identified Peaks: 7

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: 4 microVolts

Noise (used): 250 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Title : Determinacao de acidos haloaceticos
Run File : C:\STAR\MODULE16\KMNCL005.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\552.MTH
Sample ID : KMn-Cl s/c 24h

Injection Date: 21-MAY-4 6:21 PM Calculation Date: 21-MAY-4 6:48 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 27.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Chart Speed = 0.77 cm/min Attenuation = 200 Zero Offset = 5%
Start Time = 0.000 min End Time = 27.002 min Min / Tick = 1.00

Title : Determinacao de acidos haloaceticos
Run File : C:\STAR\MODULE16\KMNCL005.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\552.MTH
Sample ID : KMn-Cl s/c 24h

Injection Date: 21-MAY-4 6:21 PM Calculation Date: 21-MAY-4 6:48 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 27.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Analysis
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Internal Standard

Peak No.	Peak Name	Result (ug/L)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	MCAA	6.31	8.665	-0.139	135385	VV	5.8	
2	MBAA	9.69	10.730	0.017	24886	VV	0.0	
3	DCAA	99.70	11.157	0.014	347709	VV	5.0	C
4	TCAA	18.87	13.143	0.012	150562	VB	5.0	C
5	BCAA	0.21	14.581	0.131	1827	TF	0.0	
6	CDBAA	8.83	18.188	0.061	3467	VV	14.9	
7	TBAA	21.48	21.160	0.282	4518	VV	0.0	
8	PI	INT STD	21.336	0.005	39028	VV	4.2	SR
Totals:		165.09		0.383	707382			

Status Codes:
R - Reference peak
C - Out of calibration range
S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 896878 counts

Detected Peaks: 97 Rejected Peaks: 24 Identified Peaks: 8

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: -6 microVolts

Noise (used): 310 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Data Handling: Result Out of Range

APÊNDICE F

- F-01 Cromatograma do ensaio da pré-oxidação com dióxido de cloro, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25°C com tempo de contato de 12h, método 551.
- F-02 Cromatograma do ensaio da pré-oxidação com dióxido de cloro, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25°C com tempo de contato de 12h, método 552.
- F-03 Cromatograma do ensaio da pré-oxidação com dióxido de cloro, coagulação, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25°C com tempo de contato de 12h, método 551.
- F-04 Cromatograma do ensaio da pré-oxidação com dióxido de cloro, coagulação, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25°C com tempo de contato de 12h, método 552.

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 551.1 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\DI0CL010.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\551.MTH
Sample ID : Diox-Cl s/c 12h

Injection Date: 2-JUN-4 4:29 PM Calculation Date: 2-JUN-4 4:50 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Analysis
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Internal Standard

Peak No.	Peak Name	Result (ug/L)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	PI	INT STD	4.275	-0.018	16007	VB	6.3	SR
2	cloroformio	74.72	6.760	0.004	22903	BB	6.1	
3	dicloroaceto	5.96	9.387	0.015	9562	BB	6.0	
4	bromodicloro	2.15	9.914	0.018	3675	BV	6.9	
5	cloral hidra	19.83	10.271	0.020	15504	VB	7.6	
6	cloropicrina	0.22	13.117	0.023	840	BB	6.0	
7	1,1,1-triclo	3.60	15.528	0.035	3954	BB	7.8	
Totals:		106.48		0.097	72445			

Status Codes:
R - Reference peak
S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 43165 counts

Detected Peaks: 23 Rejected Peaks: 2 Identified Peaks: 7

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: -5 microVolts

Noise (used): 200 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Title : Subproductos organo-halogenados metodo 551.1 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\DI0CL010.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\551.MTH
Sample ID : Diox-Cl s/c 12h

Injection Date: 2-JUN-4 4:29 PM Calculation Date: 2-JUN-4 4:50 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Chart Speed = 1.04 cm/min Attenuation = 150 Zero Offset = 5%
Start Time = 0.000 min End Time = 20.002 min Min / Tick = 1.00

Title : Determinacao de acidos haloaceticos
 Run File : C:\STAR\MODULE16\DI0CL034.RUN
 Method File : C:\STAR\MODULE16\552.MTH
 Sample ID : Diox-Cl s/c 12h

Injection Date: 8-JUN-4 4:52 PM Calculation Date: 8-JUN-4 5:19 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
 Workstation: Bus Address : 16
 Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
 Channel : B = ECD Run Time : 27.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Analysis
 Peak Measurement: Peak Area
 Calculation Type: Internal Standard

Peak No.	Peak Name	Result (ug/L)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	MCAA	2.42	8.492	-0.145	186840	BV	6.4	
2	MBAA	0.54	10.554	-0.015	5029	VP	8.8	
3	DCAA	65.20	10.984	-0.005	818730	VB	5.2	C
4	TCAA	49.47	12.972	0.002	1421041	BB	5.0	C
5	BDCAA	-0.35	17.145	0.251	5400	VV	0.0	
6	DBAA	-0.26	17.543	-0.011	9331	VV	0.0	
7	CDBAA	-5.57	18.035	0.031	7880	VV	9.1	
8	PI	INT STD	21.167	0.017	140517	VV	0.0	SR
Totals:		123.81		0.125	2594768			

Status Codes:

R - Reference peak
 C - Out of calibration range
 S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 1257800 counts

Detected Peaks: 85 Rejected Peaks: 53 Identified Peaks: 8

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: -27 microVolts

Noise (used): 270 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Data Handling: Result Out of Range

Injection Date: 8-JUN-4 4:52 PM Calculation Date: 8-JUN-4 5:19 PM

```
Detector Type: ADCB (10 Volts)
Bus Address   : 16
Sample Rate   : 10.00 Hz
Run Time      : 27.002 min
```

Chart Speed = 0.77 cm/min Attenuation = 500 Zero Offset = 5%
Start Time = 0.000 min End Time = 27.002 min Min / Tick = 1.00

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 551.1 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\DIOL015.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\551.MTH
Sample ID : Diox-Cl AE 12h

Injection Date: 3-JUN-4 10:20 AM Calculation Date: 3-JUN-4 10:40 AM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Analysis
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Internal Standard

Peak No.	Peak Name	Result (ug/L)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	PI	INT STD	4.267	-0.026	12669	VB	5.4	SR
2	cloroformio	30.18	6.751	0.007	7117	BB	5.9	
3	dicloroaceto	3.08	9.383	0.028	3905	BB	5.9	
4	bromodicloro	2.91	9.908	0.031	3935	BV	6.6	
5	cloral hidra	12.83	10.264	0.032	7661	VB	7.5	
6	cloropicrina	0.19	13.117	0.046	558	BB	6.7	
7	1,1,1-triclo	2.18	15.530	0.065	1883	BB	7.1	
Totals:		51.37		0.183	37728			

Status Codes:

R - Reference peak

S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 35998 counts

Detected Peaks: 27 Rejected Peaks: 6 Identified Peaks: 7

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: -5 microVolts

Noise (used): 130 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 551.1 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\DIACL015.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\551.MTH
Sample ID : Diox-Cl AE 12h

Injection Date: 3-JUN-4 10:20 AM

Calculation Date: 3-JUN-4 10:40 AM

Operator : PASCHOALATO, C
Workstation:
Instrument : star 3600 cx
Channel : B = ECD

Detector Type: ADCB (10 Volts)
Bus Address : 16
Sample Rate : 10.00 Hz
Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Chart Speed = 1.04 cm/min Attenuation = 150 Zero Offset = 5%
Start Time = 0.000 min End Time = 20.002 min Min / Tick = 1.00

Title : Determinacao de acidos haloaceticos
Run File : C:\STAR\MODULE16\DI0CL026.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\552.MTH
Sample ID : Diox-Cl AE 12h

Injection Date: 8-JUN-4 9:18 AM Calculation Date: 6-AUG-4 11:47 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 27.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Analysis
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Internal Standard

Peak No.	Peak Name	Result (ug/L)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	MCAA	2.13	8.490	-0.011	28885	BV	5.3	
2	DCAA	40.10	10.970	-0.012	88259	PB	5.5	C
3	TCAA	9.96	12.954	-0.009	50171	PB	5.3	
4	PI	INT STD	21.154	0.004	24633	VV	4.6	SR
Totals:		52.19		-0.028	191948			

Status Codes:

R - Reference peak
C - Out of calibration range
S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 783708 counts

Detected Peaks: 127 Rejected Peaks: 86 Identified Peaks: 4

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: -3 microVolts

Noise (used): 200 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Data Handling: Result Out of Range

Title : Determinacao de acidos haloaceticos
Run File : C:\STAR\MODULE16\DIACL026.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\552.MTH
Sample ID : Diox-Cl AE 12h

Injection Date: 8-JUN-4 9:18 AM Calculation Date: 6-AUG-4 11:47 PM

Operator : PASCHOALATO, C
Workstation:
Instrument : star 3600 cx
Channel : B = ECD

Detector Type: ADCB (10 Volts)
Bus Address : 16
Sample Rate : 10.00 Hz
Run Time : 27.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Chart Speed = 0.77 cm/min Attenuation = 500 Zero Offset = 5%
Start Time = 0.000 min End Time = 27.002 min Min / Tick = 1.00

APÊNDICE G

- G-01 Cromatograma do ensaio com pré-oxidação com peróxido de hidrogênio, filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C com tempo de contato de 24h –551.
- G-02 Cromatograma do ensaio com pré-oxidação com peróxido de hidrogênio, filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C com tempo de contato de 24h –552.
- G -03 Cromatograma do ensaio com pré-oxidação com peróxido de hidrogênio, coagulação filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C com tempo de contato de 24h - 551.
- G-04 Cromatograma do ensaio com pré-oxidação com peróxido de hidrogênio, coagulação filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C com tempo de contato de 24h –552.

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 551.1 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\PEROX013.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\551.MTH
Sample ID : Perox-Cl s/c 24h

Injection Date: 4-JUN-4 11:22 AM Calculation Date: 4-JUN-4 11:42 AM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Analysis
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Internal Standard

Peak No.	Peak Name	Result (ug/L)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	PI	INT STD	4.245	-0.048	9039	VB	4.9	SR
2	cloroformio	19.27	6.727	0.019	3242	BB	5.8	
3	cloral hidra	5.56	10.010	-0.168	2370	BB	7.2	
4	dibromocloro	1.58	13.693	0.324	1270	BB	7.2	
Totals:		26.41		0.127	15921			

Status Codes:

R - Reference peak
S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 27941 counts

Detected Peaks: 11 Rejected Peaks: 1 Identified Peaks: 4

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: 1 microVolts

Noise (used): 260 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 551.1 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\PEROX013.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\551.MTH
Sample ID : Perox-Cl s/c 24h

Injection Date: 4-JUN-4 11:22 AM

Calculation Date: 4-JUN-4 11:42 AM

Operator : PASCHOALATO, C

Detector Type: ADCB (10 Volts)

Workstation:

Bus Address : 16

Instrument : star 3600 cx

Sample Rate : 10.00 Hz

Channel : B = ECD

Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Chart Speed = 1.04 cm/min

Attenuation = 100

Zero Offset = 5%

Start Time = 0.000 min

End Time = 20.002 min

Min / Tick = 1.00

Title : Determinacao de acidos haloaceticos
Run File : C:\STAR\MODULE16\PEROX032.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\552.MTH
Sample ID : Perox-Cl s/c 24h

Injection Date: 9-JUN-4 3:42 PM Calculation Date: 9-JUN-4 4:09 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 27.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Analysis
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Internal Standard

Peak No.	Peak Name	Result (ug/L)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	BCAA	0.94	14.556	0.239	4299	VV	8.2	
2	BDCAA	2.30	16.746	-0.154	5274	VV	0.0	
3	DBAA	0.76	17.724	0.163	4136	VV	0.0	
4	PI	INT STD	21.174	0.024	20806	VV	5.6	SR
Totals:		4.00		0.272	34515			

Status Codes:

R - Reference peak

S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 616076 counts

Detected Peaks: 98 Rejected Peaks: 77 Identified Peaks: 4

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: -34 microVolts

Noise (used): 250 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Title : Determinacao de acidos haloaceticos
Run File : C:\STAR\MODULE16\PEROX032.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\552.MTH
Sample ID : Perox-Cl s/c 24h

Injection Date: 9-JUN-4 3:42 PM Calculation Date: 9-JUN-4 4:09 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 27.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Chart Speed = 0.77 cm/min Attenuation = 500 Zero Offset = 5%
Start Time = 0.000 min End Time = 27.002 min Min / Tick = 1.00

Title : Subproductos organo-halogenados metodo 551.1 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\PEROX011.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\551.MTH
Sample ID : Perox-Cl AE 24h

Injection Date: 4-JUN-4 9:54 AM Calculation Date: 4-JUN-4 10:15 AM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Analysis
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Internal Standard

Peak No.	Peak Name	Result (ug/L)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	PI	INT STD	4.252	-0.041	7232	VB	4.8	SR
2	cloroformio	20.52	6.733	0.013	2761	BB	5.7	
3	cloral hidra	10.69	10.021	-0.175	3645	BB	6.7	
4	dibromocloro	6.05	13.698	0.304	3901	BB	7.1	
Totals:		37.26		0.101	17539			

Status Codes:

R - Reference peak

S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 38105 counts

Detected Peaks: 15 Rejected Peaks: 2 Identified Peaks: 4

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: -4 microVolts

Noise (used): 230 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 551.1 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\PEROX011.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\551.MTH
Sample ID : Perox-Cl AE 24h

Injection Date: 4-JUN-4 9:54 AM Calculation Date: 4-JUN-4 10:15 AM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Chart Speed = 1.04 cm/min Attenuation = 100 Zero Offset = 5%
Start Time = 0.000 min End Time = 20.002 min Min / Tick = 1.00

Title : Determinacao de acidos haloaceticos
Run File : C:\STAR\MODULE16\PEROX027.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\552.MTH
Sample ID : Perox-Cl AE 24h

Injection Date: 9-JUN-4 10:54 AM Calculation Date: 9-JUN-4 11:22 AM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 27.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Analysis
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Internal Standard

Peak No.	Peak Name	Result (ug/L)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	DCAA	0.83	11.087	0.100	4882	VV	6.1	
2	DBAA	0.46	17.499	-0.052	7874	VV	0.0	
3	TBAA	11.29	21.027	0.264	4002	VV	0.0	
4	PI	INT STD	21.163	0.013	65801	VV	5.2	SR
Totals:		12.58		0.325	82559			

Status Codes:
R - Reference peak
S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 856687 counts

Detected Peaks: 108 Rejected Peaks: 76 Identified Peaks: 4

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: 18 microVolts

Noise (used): 280 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Title : Determinacao de acidos haloaceticos
Run File : C:\STAR\MODULE16\PEROX027.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\552.MTH
Sample ID : Perox-Cl AE 24h

Injection Date: 9-JUN-4 10:54 AM

Calculation Date: 9-JUN-4 11:22 AM

Operator : PASCHOALATO, C

Detector Type: ADCB (10 Volts)

Workstation:

Bus Address : 16

Instrument : star 3600 cx

Sample Rate : 10.00 Hz

Channel : B = ECD

Run Time : 27.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Chart Speed = 0.77 cm/min

Attenuation = 500

Zero Offset = 5%

Start Time = 0.000 min

End Time = 27.002 min

Min / Tick = 1.00

Volts

APÊNDICE H

- H-01 Cromatograma do ensaio com pré-oxidação com ozônio, filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C com tempo de contato de 24h –551.
- H-02 Cromatograma do ensaio com pré-oxidação com ozônio, filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C com tempo de contato de 24h –552.
- H-03 Cromatograma do ensaio com pré-oxidação com ozônio, coagulação filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C com tempo de contato de 24h - 551.
- H-04 Cromatograma do ensaio com pré-oxidação com ozônio, coagulação filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C com tempo de contato de 24h –552.

Title : Subproductos organo-halogenados metodo 551 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\THMOZ023.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\THMACET2.MTH
Sample ID : Ozonio s/c 24h

Injection Date: 21-JUL-4 10:58 AM Calculation Date: 21-JUL-4 11:18 AM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Analysis
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Internal Standard

Peak No.	Peak Name	Result (ug/L)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	PI	INT STD	4.258	0.007	12228	VB	6.0	SR
2	cloroformio	55.10	6.730	-0.007	14160	BV	6.0	
3	dicloroaceto	5.90	9.351	-0.010	7339	BB	6.1	
4	bromodicloro	4.69	9.872	-0.012	5980	BP	6.8	
5	cloral hidra	30.42	10.234	-0.013	29208	PB	7.8	
6	1,1-diclorop	1.00	10.927	0.102	761	BB	5.2	
7	cloropicrina	0.25	13.073	-0.014	745	BB	7.0	
8	1,1,1-triclo	5.43	14.081	-0.342	508	BB	7.2	
9	bromocloroac	5.74	15.467	-0.019	5675	BB	7.7	
Totals:		108.53		-0.308	76604			

Status Codes:

R - Reference peak
S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 30746 counts

Detected Peaks: 20 Rejected Peaks: 2 Identified Peaks: 9

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: -20 microVolts

Noise (used): 250 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 551 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\THMOZ023.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\THMACET2.MTH
Sample ID : Ozonio s/c 24h

Injection Date: 21-JUL-4 10:58 AM Calculation Date: 21-JUL-4 11:18 AM

Operator : PASCHOALATO, C
Workstation:
Instrument : star 3600 cx
Channel : B = ECD

Detector Type: ADCB (10 Volts)
Bus Address : 16
Sample Rate : 10.00 Hz
Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Chart Speed = 1.04 cm/min Attenuation = 150 Zero Offset = 5%
Start Time = 0.000 min End Time = 20.002 min Min / Tick = 1.00

Title : Subproductos organo-halogenados metodo 552 EPA
 Run File : C:\STAR\MODULE16\HAAOZ033.RUN
 Method File : C:\STAR\MODULE16\HAAO3.MTH
 Sample ID : Ozonio s/c 24h

Injection Date: 15-JUL-4 7:09 PM Calculation Date: 15-JUL-4 7:33 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
 Workstation: Bus Address : 16
 Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
 Channel : B = ECD Run Time : 24.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Analysis
 Peak Measurement: Peak Area
 Calculation Type: Internal Standard

Peak No.	Peak Name	Result (ug/L)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	MCAA	33.93	8.520	-0.128	109675	BB	4.9	C
2	MBAA	2.13	10.566	0.010	6393	BB	4.8	
3	DCAA	71.77	10.991	0.010	214285	BB	4.7	C
4	TCAA	17.43	12.963	0.007	160283	BB	4.7	C
5	BCAA	2.03	14.100	-0.185	25147	BB	4.6	
6	PI	INT STD	21.149	-0.007	32736	BB	4.3	SR
Totals:		127.29		-0.293	548519			

Status Codes:

R - Reference peak
 C - Out of calibration range
 S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 1595700 counts

Detected Peaks: 20 Rejected Peaks: 2 Identified Peaks: 6

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: -14 microVolts

Noise (used): 4050 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Data Handling: Result Out of Range

Title : Subproductos organo-halogenados metodo 552 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\HAAOZ033.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\HAAO3.MTH
Sample ID : Ozonio s/c 24h

Injection Date: 15-JUL-4 7:09 PM

Calculation Date: 15-JUL-4 7:33 PM

Operator : PASCHOALATO, C
Workstation:
Instrument : star 3600 cx
Channel : B = ECD

Detector Type: ADCB (10 Volts)
Bus Address : 16
Sample Rate : 10.00 Hz
Run Time : 24.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Chart Speed = 0.87 cm/min Attenuation = 300 Zero Offset = 5%
Start Time = 0.000 min End Time = 24.002 min Min / Tick = 1.00

<WI=8.0

Title : Subproductos organo-halogenados metodo 551 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\THMOZ030.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\THMACET2.MTH
Sample ID : Ozonio AE 24h

Injection Date: 21-JUL-4 3:28 PM Calculation Date: 21-JUL-4 3:48 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Analysis
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Internal Standard

Peak No.	Peak Name	Result (ug/L)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	PI	INT STD	4.259	0.008	12048	VB	5.6	SR
2	cloroformio	47.84	6.734	-0.004	12112	BV	5.9	
3	dicloroaceto	9.55	9.360	-0.002	11707	BB	6.0	
4	bromodicloro	6.92	9.886	0.001	8689	BV	6.7	
5	cloral hidra	25.82	10.241	-0.007	24423	VB	7.7	
6	1,1-diclorop	1.17	10.939	0.112	880	BB	5.5	
7	dibromocloro	1.17	13.669	0.217	1288	BV	6.7	
8	1,1,1-triclo	11.96	14.085	-0.340	1102	VP	8.5	
9	bromocloroac	5.78	15.470	-0.017	5629	BV	7.5	
Totals:		110.21		-0.032	77878			

Status Codes:

R - Reference peak
S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 39229 counts

Detected Peaks: 21 Rejected Peaks: 2 Identified Peaks: 9

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: -4 microVolts

Noise (used): 240 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Title : Subproductos organo-halogenados metodo 551 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\THMOZ030.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\THMACET2.MTH
Sample ID : Ozonio AE 24h

Injection Date: 21-JUL-4 3:28 PM

Calculation Date: 21-JUL-4 3:48 PM

Operator : PASCHOALATO, C
Workstation:
Instrument : star 3600 cx
Channel : B = ECD

Detector Type: ADCB (10 Volts)
Bus Address : 16
Sample Rate : 10.00 Hz
Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Chart Speed = 1.04 cm/min Attenuation = 150 Zero Offset = 5%
Start Time = 0.000 min End Time = 20.002 min Min / Tick = 1.00

Title : Subproductos organo-halogenados metodo 552 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\HAAOZ030.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\HAAO3.MTH
Sample ID : Ozonio AE 24h

Injection Date: 15-JUL-4 4:51 PM Calculation Date: 15-JUL-4 5:15 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 24.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Analysis
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Internal Standard

Peak No.	Peak Name	Result (ug/L)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	MCAA	102.50	8.502	-0.147	160521	VV	4.7	C
2	MBAA	5.24	10.550	-0.007	7626	VV	0.0	
3	DCAA	68.61	10.975	-0.008	99240	VV	5.3	C
4	TCAA	9.74	12.951	-0.006	43418	BB	4.8	
5	BCAA	14.21	14.091	-0.196	85085	VV	4.7	
6	PI	INT STD	21.151	-0.005	15859	VV	5.0	SR
Totals:		200.30		-0.369	411749			

Status Codes:

R - Reference peak
C - Out of calibration range
S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 3064835 counts

Detected Peaks: 151 Rejected Peaks: 86 Identified Peaks: 6

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: 8 microVolts

Noise (used): 210 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Data Handling: Result Out of Range

Title : Subproductos organo-halogenados metodo 552 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\HAAOZ030.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\HAAO3.MTH
Sample ID : Ozonio AE 24h

Injection Date: 15-JUL-4 4:51 PM Calculation Date: 15-JUL-4 5:15 PM

Operator : PASCHOALATO, C
Workstation: Detector Type: ADCB (10 Volts)
Instrument : star 3600 cx Bus Address : 16
Channel : B = ECD Sample Rate : 10.00 Hz
Run Time : 24.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Chart Speed = 0.87 cm/min Attenuation = 150 Zero Offset = 5%
Start Time = 0.000 min End Time = 24.002 min Min / Tick = 1.00

APÊNDICE I

- I-01 Cromatograma do ensaio com pré-oxidação com peroxônio, filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C com tempo de contato de 24h –551.
- I-02 Cromatograma do ensaio com pré-oxidação com peroxônio, filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C com tempo de contato de 24h –552.
- I-03 Cromatograma do ensaio com pré-oxidação com peroxônio, coagulação filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C com tempo de contato de 24h - 551.
- I-04 Cromatograma do ensaio com pré-oxidação com peroxônio, coagulação filtração em papel, pós-cloração e incubação a 25°C com tempo de contato de 24h –552.

Title : Subproductos organo-halogenados metodo 551 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\PEROZ017.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\THMACET2.MTH
Sample ID : Perox/ozonio sc 24h

Injection Date: 4-AUG-4 9:53 PM Calculation Date: 4-AUG-4 10:13 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Analysis
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Internal Standard

Peak No.	Peak Name	Result (ug/L)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	PI	INT STD	4.267	0.016	7126	BB	5.5	SR
2	cloroformio	53.83	6.753	0.002	8060	BV	5.9	
3	dicloroaceto	5.54	9.386	0.005	4014	BB	5.8	
4	bromodicloro	3.01	9.906	0.001	2236	BV	6.5	
5	cloral hidra	29.04	10.272	0.003	16248	VB	7.6	
6	cloropicrina	1.07	13.109	-0.006	1838	BB	7.3	
7	bromocloroac	6.88	15.505	-0.014	3964	BP	7.6	
Totals:.		99.37		0.007	43486			

Status Codes:

R - Reference peak
S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 25616 counts

Detected Peaks: 19 Rejected Peaks: 5 Identified Peaks: 7

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: -27 microVolts

Noise (used): 210 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Title : Subproductos organo-halogenados metodo 551 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\PEROZ017.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\THMACET2.MTH
Sample ID : Perox/ozonio sc 24h

Injection Date: 4-AUG-4 9:53 PM Calculation Date: 4-AUG-4 10:13 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Chart Speed = 1.04 cm/min Attenuation = 150 Zero Offset = 5%
Start Time = 0.000 min End Time = 20.002 min Min / Tick = 1.00

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 552 EPA
 Run File : C:\STAR\MODULE16\HAAPZ017.RUN
 Method File : C:\STAR\MODULE16\HAAO3.MTH
 Sample ID : Perox/ ozônio s/c 24h

Injection Date: 6-AUG-4 5:32 PM Calculation Date: 6-AUG-4 6:37 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
 Workstation: Bus Address : 16
 Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
 Channel : B = ECD Run Time : 24.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Analysis
 Peak Measurement: Peak Area
 Calculation Type: Internal Standard

Peak No.	Peak Name	Result (ug/L)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	MCAA	21.65	9.005	-0.142	210841	VV	5.6	
2	MBAA	3.35	11.089	-0.020	30371	VV	0.0	
3	DCAA	21.12	11.513	-0.019	190013	VV	5.6	
4	TCAA	9.39	13.512	-0.005	260184	PV	4.9	
5	DBAA	0.90	14.665	-0.196	40772	VV	4.5	
6	BDCAA	3.46	17.524	0.067	75495	VV	29.1	
7	CDBAA	28.44	17.959	-0.139	70094	VV	0.0	
8	TBAA	7.57	18.621	0.061	39771	VV	0.0	
9	BCAA	0.18	21.320	0.011	6759	PP	10.3	
10	PI	INT STD	21.781	-0.028	98630	PP	4.5	SR
Totals:		96.06		-0.410	1022930			

Status Codes:

R - Reference peak
 S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 3737847 counts

Detected Peaks: 136 Rejected Peaks: 48 Identified Peaks: 10

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: -30 microVolts

Noise (used): 360 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 552 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\HAAPZ017.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\HAAO3.MTH
Sample ID : Perox/ ozônio s/c 24h

Injection Date: 6-AUG-4 5:32 PM Calculation Date: 6-AUG-4 6:37 PM

Operator : PASCHOALATO, C
Workstation: Detector Type: ADCB (10 Volts)
Instrument : star 3600 cx Bus Address : 16
Channel : B = ECD Sample Rate : 10.00 Hz
Run Time : 24.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Chart Speed = 0.87 cm/min Attenuation = 500 Zero Offset = 5%
Start Time = 0.000 min End Time = 24.002 min Min / Tick = 1.00

<WI=8.0

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 551 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\PEROZ010.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\THMACET2.MTH
Sample ID : perox/ozonio AE 24h

Injection Date: 3-AUG-4 4:56 PM Calculation Date: 3-AUG-4 5:16 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Analysis
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Internal Standard

Peak No.	Peak Name	Result (ug/L)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	PI	INT STD	4.269	0.018	10429	VB	6.3	SR
2	cloroformio	39.45	6.756	0.002	8646	BP	5.9	
3	dicloroaceto	4.39	9.388	0.002	4663	BB	5.8	
4	bromodicloro	3.30	9.912	0.002	3592	BV	6.9	
5	cloral hidra	31.00	10.276	0.003	25382	VB	7.7	
6	cloropicrina	1.22	13.109	-0.011	3083	BB	7.1	
7	1,1,1-triclo	14.77	14.538	0.077	1178	PB	7.1	
8	bromocloroac	6.73	15.500	-0.025	5681	BB	7.5	
Totals:		100.86		0.068	62654			

Status Codes:

R - Reference peak
S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 35821 counts

Detected Peaks: 26 Rejected Peaks: 7 Identified Peaks: 8

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: -28 microVolts

Noise (used): 210 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Title : Subprodutos organo-halogenados metodo 551 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\PEROZ010.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\THMACET2.MTH
Sample ID : perox/ozonio AE 24h

Injection Date: 3-AUG-4 4:56 PM Calculation Date: 3-AUG-4 5:16 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 20.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Chart Speed = 1.04 cm/min Attenuation = 150 Zero Offset = 5%
Start Time = 0.000 min End Time = 20.002 min Min / Tick = 1.00

Title : Subproductos organo-halogenados metodo 552 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\HAAPZ014.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\HAAO3.MTH
Sample ID : Perox/ozonio AE 24h

Injection Date: 6-AUG-4 3:21 PM Calculation Date: 6-AUG-4 6:22 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 24.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Run Mode : Analysis
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Internal Standard

Peak No.	Peak Name	Result (ug/L)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	MCAA	24.76	8.989	-0.158	210886	VV	6.2	
2	MBAA	1.53	11.073	-0.036	12094	VV	0.0	
3	DCAA	13.16	11.501	-0.031	103544	VV	7.4	
4	TCAA	9.56	13.503	-0.015	231599	VV	5.5	
5	DBAA	0.48	14.837	-0.024	19041	VV	0.0	
6	BDCAA	1.40	17.381	-0.076	26674	VV	0.0	
7	CDBAA	16.43	18.167	0.068	35413	VV	0.0	
8	TBAA	1.42	18.517	-0.043	6528	VV	0.0	
9	PI	INT STD	21.781	-0.028	86259	PV	5.6	SR
Totals:		68.74		-0.343	732038			

Status Codes:

R - Reference peak
S - Internal Standard peak

Total Unidentified Counts : 2519786 counts

Detected Peaks: 186 Rejected Peaks: 87 Identified Peaks: 9

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Baseline Offset: 20 microVolts

Noise (used): 230 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Title : Subproductos organo-halogenados metodo 552 EPA
Run File : C:\STAR\MODULE16\HAAPZ014.RUN
Method File : C:\STAR\MODULE16\HAAO3.MTH
Sample ID : Perox/ozonio AE 24h

Injection Date: 6-AUG-4 3:21 PM Calculation Date: 6-AUG-4 6:22 PM

Operator : PASCHOALATO, C Detector Type: ADCB (10 Volts)
Workstation: Bus Address : 16
Instrument : star 3600 cx Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : B = ECD Run Time : 24.002 min

***** Star Chromatography Software ***** Version 4.0 *****

Chart Speed = 0.87 cm/min Attenuation = 500 Zero Offset = 5%
Start Time = 0.000 min End Time = 24.002 min Min / Tick = 1.00