CLAUDIA MOTA SANTOS PEREIRA

COMPORTAMENTO DE SISTEMAS PÓS-FILTROS
ADSORVEDORES NA REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS
PRECURSORES E SUBPRODUTOS DA DESINFECÇÃO

São Paulo

2009

CLAUDIA MOTA SANTOS PEREIRA

COMPORTAMENTO DE SISTEMAS PÓS-FILTROS
ADSORVEDORES NA REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS
PRECURSORES E SUBPRODUTOS DA DESINFECÇÃO

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia Hidráulica e Sanitária

Orientador:
Prof. Dr. Sidney Seckler Ferreira Filho

São Paulo

2009

FICHA CATALOGRÁFICA

Pereira, Claudia Mota Santos

Comportamento de sistemas pós-filtros adsorvedores na remoção de compostos orgânicos precursores e subproduto da desinfecção / C.M.S. Pereira. -- ed.rev. --São Paulo, 2009. 118 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária.

1. Adsorção (Tratamento de água) 2. Carvão ativado 3. Desinfecção com ozônio I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária II. t.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus amados pais Edite e Joel, que apesar da distância física estão sempre presentes e aos meus irmãos Joelma e Edmilson.

AGRADECIMENTOS

Ao meu marido Adriano, pelo incentivo, auxílio, e compreensão desde o ingresso no curso de mestrado até a entrega da dissertação.

Ao meu orientador Prof. Dr. Sidney Seckler Ferreira Filho, pela orientação dada, que não se limitou a realização deste trabalho.

À SABESP por ter permitido a realização dos trabalhos em suas instalações e em particular aos profissionais José Carlos Leitão e Márcio Savoia Coelho pelo incentivo e compreensão.

Às profissionais e amigas Gabriela e Rose pela realização das análises orgânicas e informações de “última hora”.

A todos os funcionários lotados na ETA ABV, especialmente ao Anderson, que auxiliou na montagem dos filtros e manutenção da ETA Piloto.

Ao Ricardo e Carolina pelo trabalho conjunto e discussão dos resultados.

Aos funcionários da Escola Politécnica da USP, Fábio e Laerte pelo auxílio na realização de análises específicas.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência de pós-filtros adsorvedores constituídos de Carvão Ativado Granular (CAG) na remoção de compostos orgânicos precursores e na formação de subprodutos da desinfecção, em particular dos trialometanos (THM) na Estação de Tratamento de Água Alto da Boa Vista (ETA ABV), abastecida por reservatórios de água bruta com elevado grau de eutrofização. Os ensaios foram conduzidos em ETA Piloto composta por tanque de reservação de água filtrada, ozonizador, tanque de reservação de água ozonizada e 4 pós-filtros adsorvedores, sendo duas unidades dotadas de CAG de origem mineral e duas unidades dotadas de CAG de origem vegetal. Os filtros foram operados em paralelo, sendo que duas colunas foram alimentadas com água filtrada da ETA ABV (Filtro F3 – CAG de origem mineral e Filtro F4 – CAG de origem vegetal) e as outras duas alimentadas com água filtrada e ozonizada (Filtro F1 – CAG de origem mineral e Filtro F2 – CAG de origem vegetal). A avaliação da remoção de compostos orgânicos precursores e formação de subprodutos da desinfecção foi feita através de análises de carbono orgânico total (COT), UV-254 nm e formação de THM. A análise dos resultados gerados de julho de 2007 a dezembro de 2008 permitiu concluir que 93% do THM é formado nas primeiras 24 horas de contato da amostra com o cloro, simulando a pós cloração e pós alcalinização da ETA ABV. O processo de oxidação por ozônio não foi efetivo na remoção de THM instantâneo, visto que a média dos 38 valores de THM instantâneo para a água filtrada ($17,8 \pm 5,6 \mu\text{g/L}$) foi igual a média obtida para o THM instantâneo na água ozonizada. A remoção de THM pelos filtros de CAG foi mais significativa nos primeiros três meses de operação do sistema, apresentando remoção de 80% para os filtros com CAG de origem mineral e 70% para os filtros com CAG de origem vegetal, a partir do quarto mês de operação do sistema a remoção de THM caiu para um valor médio de 34%, o que mostra uma iminente saturação do leito adsorvedor. Os pós-filtros adsorvedores constituídos de CAG de origem mineral apresentaram melhor comportamento com respeito a remoção de THM e COT quando comparado com os pós-filtros dotados de CAG de origem vegetal.

Palavras-chave: Trialometano (THM). Adsorção. Carvão Ativado Granular (CAG). Carbono Orgânico Total (COT). Ozonização.

ABSTRACT

The main purpose of this work was to evaluate the performance of a Granular Activated Carbon (GAC) post-filter adsorbers in the removal of organic precursors and in the formation of disinfection byproducts, especially trihalomethanes (THM) in Alto da Boa Vista Water Treatment Plant (ABV WTP), which takes raw water from a highly eutrophized reservoirs. The tests were conducted on a Pilot WTP composed of filtered water tank, ozonator, ozonized water tank, and four post-filter adsorbers: two units with mineral GAC media and two units with vegetal GAC media. The filters were operated in parallel, with two columns fed with filtered water from ABV WTP (F3 Filter – mineral GAC and F4 Filter – vegetal GAC) and the other fed with ozonized water (F1 Filter – mineral GAC and F2 Filter – vegetal GAC). The evaluation of the removal of organic precursors and the formation of disinfection byproducts was made through analysis of Total Organic Carbon (TOC), UV-254 nm and THM formation. The results generated from July 2007 to December 2008 showed that 93% of THM is formed in the first 24 hours of contact with the chlorine in the sample, simulating the post chlorination and post alkalization of ABV WTP in samples of filtered water, ozonized water, and post-filter adsorbers effluent. Ozone oxidation process was not effective in removing THM. Was found the same instantaneous THM values in the filtered water ($17.8 \mu\text{g/L} \pm 5.6 \mu\text{g/L}$) and in the ozonized water. During the first three months of post-filter adsorber operation, THM removal efficiencies were around 80% for F1 and F3 (mineral GAC media) and around 70% for F2 and F4 (vegetal GAC media). After four months of operation, THM removal efficiencies decreased to 34% average value, thus indicative of GAC saturation. Regarding THM and TOC removal efficacy, the mineral GAC performed better than the vegetal GAC.

Keywords: Trihalomethanes (THM). Adsorption. Granular Activated Carbon (GAC). Total Organic Carbon (TOC). Ozonation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1 – Evolução da taxa de mortalidade por febre tifóide nos Estados Unidos.....	6
Figura 3.2 – Evolução da Taxa de Mortalidade por Febre Tifóide na cidade de Filadélfia.....	7
Figura 3.3 - Pontos de aplicação de ozônio no processo de tratamento de água	16
Figura 3.4 - Concepção de reatores de ozonização	18
Figura 3.5 – Mecanismos de oxidação do ozônio na fase líquida	19
Figura 3.6 – Estrutura Molecular dos quatro principais THM	21
Figura 3.7 – Estruturas propostas para os ácidos húmicos	22
Figura 3.8 – Estruturas propostas para os ácidos fúlvicos	23
Figura 3.9 – Diagrama Unifilar Apresentando os Diferentes Pontos de Aplicação e CAP em ETA's.....	33
Figura 3.10 – Configuração dos Métodos de Utilização do CAG no processo de Tratamento de Água.....	35
Figura 4.1 – Distribuição granulométrica obtida para os carvões estudados	39
Figura 4.2 – Índices físicos obtidos para os carvões estudados	40
Figura 4.3 – Índices físicos em filtro obtidos para os carvões estudados	43
Figura 4.4 – Fluxograma da ETA Piloto.....	44
Figura 4.5 – Vista superior do tanque número 1 (água filtrada).....	45
Figura 4.6 – Vista do tanque número 1 (água filtrada)	45
Figura 4.7 – Vista das Colunas de Ozonização	46
Figura 4.8 – Vista do Analisador de Ozônio	47
Figura 4.9 – Visto do gerador de ozônio e rotâmetros de gás.....	48
Figura 4.10 – Esquema de um filtro de acrílico	49
Figura 4.11 – Manifold de alimentação dos filtros	50
Figura 4.12 – Vista Frontal dos Filtros Pilotos	51
Figura 4.13 – Sistema de lavagem de ar contra corrente	53
Figura 4.14 – Sistema de lavagem de água contra corrente	54
Figura 4.15 – Cromatógrafo gasoso associado a espectrômetro de massa	56
Figura 4.16 – Analisador de Carbono Orgânico Total	57
Figura 4.17 – Vista do turbidímetro	58
Figura 4.18 – Vista do espectrofotômetro	59
Figura 4.19 – Vista do amostrador e contador de partículas	60
Figura 5.1 – Potencial de formação de THM em 72 horas em amostra de	61
Figura 5.2 – Potencial de formação de THM em 72 horas em amostra de 29/10/07	62
Figura 5.3 – Potencial de formação de THM em 72 horas em amostra de 01/05/08	62
Figura 5.4 – Concentrações de THM instantâneo para as águas filtrada e ozonizada ...	65
Figura 5.5 – Concentrações de THM instantâneo para as águas afluente e efluente do Filtro 1	66

Figura 5.6 – Concentrações de THM instantâneo para as águas afluentes e efluente do Filtro 2	66
Figura 5.7 – Concentrações de THM instantâneo para as águas afluentes e efluente do Filtro 3	67
Figura 5.8 – Concentrações de THM instantâneo para as águas afluentes e efluente do Filtro 4	67
Figura 5.9 – Concentrações de THM instantâneo e THM 24 horas para a água filtrada	69
Figura 5.10 – Concentrações de THM instantâneo e THM 24 horas para a água ozonizada	70
Figura 5.11 – Concentrações de THM instantâneo e THM 24 horas para o efluente do filtro 1	71
Figura 5.12 – Concentrações de THM instantâneo e THM 24 horas para o efluente do filtro 2.....	72
Figura 5.13 – Concentrações de THM instantâneo e THM 24 horas para o efluente do filtro 3.....	72
Figura 5.14 – Concentrações de THM instantâneo e THM 24 horas para o efluente do filtro 4.....	73
Figura 5.15 – Concentrações de COT nas águas bruta e filtrada	76
Figura 5.16 – Concentrações de COT nas águas filtrada e ozonizada	77
Figura 5.17 – Concentrações de COT nas águas afluentes e efluente do Filtro 1	78
Figura 5.18 – Concentrações de COT nas águas afluentes e efluente do Filtro 2	78
Figura 5.19 – Concentrações de COT nas águas afluentes e efluente do Filtro 3	79
Figura 5.20 – Concentrações de COT nas águas afluentes e efluente do Filtro 4	79
Figura 5.21 – Valores de UV-254 nm nas águas bruta e filtrada	82
Figura 5.22 – Valores de UV-254 nm nas águas filtrada e ozonizada	83
Figura 5.23 – Valores de UV-254 nm nas águas afluentes e efluente do Filtro 1	84
Figura 5.24 – Valores de UV-254 nm nas águas afluentes e efluente do Filtro 2	84
Figura 5.25 – Valores de UV-254 nm nas águas afluentes e efluente do Filtro 3	85
Figura 5.26 – Valores de UV-254 nm nas águas afluentes e efluente do Filtro 4	85
Figura 5.27 – Gráfico de correlação entre COT e UV-254 na água bruta	86
Figura 5.28 – Gráfico de correlação entre COT e UV-254 na água bruta	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Comparação entre diferentes agentes oxidantes e o potencial de formação de THM	13
Tabela 3.2 – Lista de informação de saúde para subprodutos da desinfecção	25
Tabela 4.1 – Altura das camadas e características do leito filtrante utilizado nos pós-filtros adsorvedores	52
Tabela 5.1 – Concentração média de THM em 72 horas e porcentagem média do potencial de formação nos tempos 0, 24, 48 e 72 horas	64
Tabela 5.2 – Concentração média de THM em 72 horas e média do potencial de formação nos tempos 0, 24, 48 e 72 horas	65
Tabela 5.3 – Concentração e valor médio de remoção de THM instantâneo das águas filtrada, ozonizada e efluentes dos filtros nos 66 três primeiros meses de operação	68
Tabela 5.4 – Concentração e valor médio de remoção de THM instantâneo das águas filtrada, ozonizada e efluentes dos filtros a partir do quarto mês de operação (n=30)	69
Tabela 5.5 – Concentração e acréscimo de THM instantâneo e de 24 horas das águas filtrada e ozonizada	70
Tabela 5.6 – Concentração e acréscimo de THM 24 horas nos efluentes dos filtros 1 ao 4	73
Tabela 5.7 – Concentração e valor médio de remoção de THM 24 horas das águas filtrada, ozonizada e efluentes dos filtros para todo o período de teste	74
Tabela 5.8 – Parcela dos compostos que compõem os THM totais para os valores de THM instantâneo e THM 24 horas das amostras de água filtrada	75
Tabela 5.9 – Dados estatísticos dos dados de concentração de COT	80

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. Doenças de Veiculação Hídrica.....	5
3.2. Desinfecção da Água Utilizada no Abastecimento Público.....	7
3.3. Subprodutos da Desinfecção	20
3.4. Efeitos dos Subprodutos da Desinfecção à Saúde Humana	24
3.5. Adsorção em Carvão Ativado	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1. Generalidades	37
4.2. Escolha do Manancial a Ser Estudado.....	37
4.3. Caracterização do Carvão Ativado Granular	38
4.3.1. Granulometria.....	38
4.3.2. Índices Físicos.....	39
4.3.3. Índices Físicos em Filtro	41
4.4. Aparato Experimental	43
4.5. Procedimento Experimental	54
5. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	61
5.1. Formação e Remoção de Subprodutos da Desinfecção	61
5.2. Remoção de Carbono Orgânico Total	76
5.3. Avaliação do Parâmetro UV-254 nm	82
6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	88
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90
8. ANEXOS	95
8.1. Concentrações de THM 2007 (Tabelas e Gráficos)	95
8.2. Concentrações de THM 2008 (Tabelas e Gráficos)	106

1. INTRODUÇÃO

Um dos grandes desafios da atualidade é a distribuição de água em quantidade suficiente e com qualidade adequada para a população. Para garantir a qualidade da água distribuída e evitar impactos negativos à saúde dos consumidores, os sistemas de abastecimento público devem atender aos padrões de potabilidade estabelecidos pelos órgãos reguladores.

A Organização Mundial da Saúde (OMS) tem como objetivo desenvolver políticas e programas para garantir a saúde da população e, para tal, elabora estudos, guias e dá as diretrizes para que os diversos países tenham condições de elaborar os próprios padrões de potabilidade.

No Brasil, o órgão responsável pelo estabelecimento dos padrões de potabilidade é o Ministério da Saúde, que elaborou a Portaria 518, publicada em 25 de março de 2004, que estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade (FUNASA (2004)).

Para garantir o atendimento aos padrões de potabilidade, as Estações de Tratamento de Água (ETA's) utilizam, na maior parte dos casos, o processo de tratamento convencional, que contempla a coagulação, floculação, sedimentação, filtração, desinfecção e fluoretação.

O agente desinfetante e oxidante mais utilizado no tratamento de água é o cloro, podendo ser cloro líquido ou compostos clorados como veremos adiante. Porém, no início da década de 70, a aplicação do cloro começou a ser questionada em virtude da formação de subprodutos da desinfecção, como exemplo trihalometanos (THM), compostos potencialmente carcinogênicos, que representam risco à saúde do consumidor (ROOK (1974)).

A partir da década de 70 várias pesquisas foram desenvolvidas, das quais se destaca uma realizada pela Environmental Protection Agency (EPA), que estudou a presença de THM em 113 ETA's dos Estados Unidos e constatou a

presença de THM em todas as ETA's que utilizavam compostos clorados como desinfetante (BELLAR et al. (1974); MELNICK (1987) (1989)).

Em 1979 a EPA estabeleceu 100 µg/L (micrograma por litro) como concentração máxima total de THM em água para abastecimento público. E com o aumento dos estudos apresentando correlação entre câncer e presença de THM em águas, alguns países estabeleceram valores máximos para THM em águas de abastecimento público, sendo 350 µg/L no Canadá, 25 µg/L na Alemanha, 75 µg/L na Holanda e 10 µg/L na França (Macedo et al. (2001)). Cabe lembrar que a formação de THM depende das características da água bruta, do sistema de tratamento de água e do desinfetante utilizado, resultando em diferentes graus de dificuldade para atendimento aos padrões estabelecidos.

No Brasil a Portaria 518, do Ministério da Saúde limita em 0,1 mg/L a concentração máxima de THM em águas de abastecimento público.

O que torna ainda mais importante o estudo de THM é o fato de que são indicadores da presença de outros compostos organoclorados, como ácido acético clorado, haloacetonitrilos, cloropicrin, clorofenois e cloropropanonas, também resultantes do processo de cloração, e representam maior risco que os próprios THM (GRAY (1994)).

Vários estudos vêm sendo realizados com o objetivo de verificar as alternativas viáveis para minimizar a formação de THM ou remover os compostos já formados. Uma das alternativas é a aplicação de compostos oxidantes alternativos, porém os mesmos podem levar à formação de outros subprodutos, também prejudiciais à saúde e, na maior parte dos casos, com custo mais elevado. Outra alternativa é a mudança dos pontos de aplicação do cloro, reduzindo a concentração de cloro no início do tratamento e otimizar o processo de coagulação para intensificar a remoção de precursores de THM.

É consenso de que qualquer alteração no processo de tratamento de água deve ser precedida de estudos em escala de laboratório e piloto, que devem simular as condições de tratamento da estação que se deseja estudar.

O trabalho em questão tem como foco a Estação de Tratamento de Água Alto da Boa Vista (ETA ABV), que produz atualmente cerca de 14 m³/s, sendo responsável pelo abastecimento de aproximadamente 3,9 milhões de habitantes da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP).

A ETA ABV iniciou sua operação em 1958, tendo sido originalmente projetada como uma estação de tratamento de água convencional, apresentando os processos unitários de coagulação, floculação, sedimentação, filtração, desinfecção e correção final de pH.

O acentuado avanço no processo de ocupação urbana sobre a bacia do Guarapiranga resultou em queda na qualidade do manancial, devido a introdução de altas cargas orgânicas e de nutrientes, levando ao rápido avanço do estado de eutrofização, cujas principais consequências são as ocorrências de florações de algas ocasionando problemas intermitentes, porém intensos de gosto e odor, associados a presença de substâncias identificadas como sendo Metilisoborneol (MIB) e Geosmina, compostos liberados pelas cianobactérias. Além do exposto, a ETA ABV apresenta problemas com formação de subprodutos da desinfecção, como exemplo o THM, devido a necessidade de utilização da pré-oxidação com cloro.

Para equacionar o problema, foi implantado um sistema de aplicação de carvão ativado em pó com capacidade para dosagem de até 40 mg/L. O sistema se apresenta eficiente na maior parte do tempo, porém, para enfrentar eventos com concentrações muito elevadas de MIB ou Geosmina seria necessária a adoção de novas tecnologias de tratamento, o que motivou o estudo com leitos adsorvedores compostos por Carvão Ativado Granular (GAC), precedidos por oxidação com ozônio.

2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo avaliar, em escala piloto, a associação de sistema de inter-ozonização e pós-filtros adsorvedores de CAG para controle de substância precursoras e minimização da formação de THM em estações de tratamento de água abastecidas por reservatórios de água bruta com elevado grau de eutrofização, caso da ETA ABV, localizada na RMSP.

Os principais objetivos específicos deste trabalho são:

- Avaliar a viabilidade técnica da aplicação do ozônio seguido de filtros adsorvedores dotados de CAG na remoção de compostos orgânicos precursores de subprodutos da desinfecção, em particular os THM;
- Definir parâmetros para a avaliação da vida útil do CAG como filtro adsorvedor para a água filtrada, combinados ou não com o ozônio como agente oxidante;
- Avaliar a remoção de compostos orgânicos precursores por intermédio da verificação dos parâmetros carbono orgânico total e UV-254 nm;
- Comparar a eficiência do CAG de origem vegetal e de origem mineral na remoção de THM e Carbono Orgânico Total (COT).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Doenças de Veiculação Hídrica

No ano de 1675, Antony van Leeuwenhoek (1632-1723), o primeiro microbiólogo de que há conhecimento, com o auxílio de um microscópio observa uma gota de água de chuva e, posteriormente, numa carta à Royal Society of London relata "... descobri criaturas vivas na água da chuva que ficara estagnada por alguns dias num novo barril... Isso encorajou-me a investigar essa água mais atentamente, já que esses [animais] me pareciam aos olhos mais de dez mil vezes menores do que o [animal]... de nome pulga-d'água, que se pode ver em movimento na água à vista desarmada...". Na verdade, Leeuwenhoek estava descrevendo bactérias, fungos, algas e protozoários.

Vários anos se passaram e, com o trabalho de diversos cientistas, as bases da microbiologia se consolidaram. Até que a teoria dos microrganismos fosse estabelecida (LOUIS PASTEUR, 1880), havia a crença de que as doenças eram transmitidas através de odores.

A água, especificamente, foi reconhecida como veículo transmissor de doenças somente na segunda metade do século XIX, como o trabalho do médico inglês John Snow (1813-1858). Snow foi um dos mais influentes sanitaristas do século XIX, o médico inglês é considerado um dos fundadores da epidemiologia, sua teoria foi comprovada em Londres ao demonstrar que fezes contaminavam a água e esta era a origem da infecção pelo microrganismo causador da cólera, embora que também sua transmissão poderia ocorrer de pessoa para pessoa e através do alimento contaminado. Deduzindo ser um organismo vivo presente na água o causador da doença, onde antes acreditava-se que a contaminação da cólera ocorria através do ar. A aprovação de suas recomendações sanitárias preventivas eliminou a cólera da totalidade das comunidades inglesas.

SCHOENEN (2002) cita que até o fim do século XIX apenas duas doenças graves – cólera e febre tifóide – eram conhecidas por serem veiculadas pela água.

No século XIX, com o rápido crescimento das cidades e a crescente demanda por água, os sistemas de abastecimento passaram a ser construídos rapidamente. Entretanto, ainda eram incipientes os conceitos sobre qualidade da água.

Com o incremento da incidência de doenças de veiculação hídrica começaram a surgir as primeiras medidas (em grande escala) para o tratamento da água utilizada no abastecimento público, destacando a filtração, que era utilizada com o objetivo de eliminar turbidez e odores, e a desinfecção, cujo objetivo, ainda baseado em idéias ultrapassadas, era eliminar odores ruins. Assim, a cloração despontou com o principal processo de desinfecção.

No início do século XX, a cloração foi introduzida de maneira mais efetiva, objetivando a redução da propagação de doenças pela água, o que de fato ocorreu, destacando como exemplo a redução do índice de mortalidade por febre tifóide em todo o mundo na época.

A Figura 3.1, apresentada a seguir, mostra a evolução da taxa de mortalidade por febre tifóide por 100.000 habitantes, nos Estados Unidos, no período de 1900 a 1960.

Figura 3.1 – Evolução da taxa de mortalidade por febre tifóide nos Estados Unidos

Fonte: U.S. Centers for Disease Control and Prevention, Summary of Notifiable Diseases, 1997

A Figura 3.2, apresentada a seguir, mostra a evolução da taxa de mortalidade por febre tifóide por 100.000 habitantes, na cidade de Filadélfia, nos Estados Unidos, no período de 1886 a 1943.

Figura 3.2 – Evolução da Taxa de Mortalidade por Febre Tifóide na cidade de Filadélfia

Fonte: Philadelphia Water Department, 2001

Desde que a água utilizada no abastecimento público passou a ser clorada, há mais de um século, a cloração exerceu papel dominante e providenciou segurança microbiológica à água (TRUSSELL, 1999). Porém eventos como o de Milwaukee mostraram que existem microrganismos resistentes que podem causar surtos de doenças de veiculação hídrica.

3.2. Desinfecção da Água Utilizada no Abastecimento Público

O principal objetivo do processo de desinfecção é a destruição ou inativação de organismos patogênicos, ou de outros organismos indesejáveis. Esses organismos podem sobreviver na água por várias semanas, em

temperaturas próximas a 21°C e, em alguns casos, por vários meses, em baixas temperaturas (CUBILLOS, 1981). A sobrevivência desses organismos na água depende de diversos fatores ecológicos, fisiológicos e morfológicos, tais como: pH, turbidez, oxigênio, nutrientes, competição com outros organismos, resistência a substâncias tóxicas e habilidade na formação de esporos (ROSSIN, 1987). A desinfecção não implica, necessariamente, na destruição completa de todas as formas vivas (esterilização), embora muitas vezes o processo de desinfecção seja levado até o ponto de esterilização.

Segundo LAUBUSH (1971), os fatores que influem na desinfecção e, portanto, no tipo de tratamento a ser empregado, podem ser resumidos em:

- espécie e concentração do organismo a ser destruído;
- espécie e concentração do desinfetante;
- tempo de contato;
- características químicas e físicas da água;
- grau de dispersão do desinfetante na água.

Dos fatores relativos as características químicas e físicas da água, podemos considerar como mais importantes a temperatura, potencial hidrogeniônico (pH) da água e concentração de compostos oxidáveis, sejam de origem orgânica ou inorgânica.

Geralmente as reações do cloro com compostos inorgânicos redutores são relativamente rápidas, como é o caso de sulfitos, sulfetos, íon ferroso e nitrito. Alguns compostos orgânicos dissolvidos também reagem rapidamente com o cloro, mas, em geral, são necessárias algumas horas para que a maioria das reações do cloro com compostos orgânicos se complete.

Algumas espécies de microrganismos apresentam resistência a ação de agentes desinfetantes, esta resistência pode variar de forma significativa.

Segundo ROSSIN (1987), bactérias não-esporuladas são menos resistentes que as formadoras de esporos; formas encistadas e vírus podem ser bastante resistentes.

Como mencionado anteriormente, a concentração do organismo a ser destruído é um fator importante, da mesma forma, a concentração de outros organismos presentes na água resultará em maior consumo do agente desinfetante. Além disto, a aglomeração de organismos pode criar uma barreira para a penetração do desinfetante.

A inativação de organismos pela ação de um desinfetante é proporcional à concentração do desinfetante e ao tempo de contato do desinfetante com o organismo a ser inativado. Deste modo, pode-se utilizar altas concentrações do agente desinfetante e pouco tempo de contato, ou baixas concentrações e um tempo de contato elevado. A esta relação de concentração do agente desinfetante versus o tempo de contato com o mesmo é dada o nome de parâmetro CxT.

Segundo DEGREMONT (1979), As características da água a ser tratada têm influência marcante no processo de desinfecção. Quando o agente desinfetante é um oxidante, a presença de material orgânico e outros compostos oxidáveis irá consumir parte da quantidade de desinfetante necessária para destruir os organismos. Alguns desinfetantes, quando em contato com a água, sofrem hidrólise e se dissociam, formando compostos com ação germicida diferente daquela da substância inicial. A temperatura do sistema influencia o caráter químico da água, já que alguns compostos podem se apresentar sob formas diferentes, conforme a temperatura do meio. Em geral, temperaturas elevadas favorecem a ação desinfetante.

Outro aspecto importante é a dispersão do agente desinfetante na água. Quanto mais disperso estiver o agente desinfetante maior será a probabilidade de contato com os organismos a serem inativados.

A desinfecção da água pode ser obtida através de tratamentos físicos e químicos. No tratamento de água tipo convencional, as etapas de sedimentação, coagulação e filtração removem parte dos organismos patogênicos e outros

organismos presentes na água, e a aplicação de cloro atua na inativação dos organismos.

Conforme LAUBUSCH (1971), Os processos específicos de desinfecção podem ser classificados como:

- tratamento físico: aplicação de calor; irradiação, luz ultravioleta e outros agentes físicos;
- íons metálicos: cobre e prata;
- compostos tensoativos: sais de amônia quaternários;
- oxidantes halogênios.

As características necessárias para um bom desinfetante podem ser resumidas em (FAIR et al. apud ROSSIN, 1987):

- capacidade de destruir, em um tempo razoável, os organismos patogênicos a serem eliminados, na quantidade em que se apresentam e nas condições encontradas na água;
- o desinfetante não deve ser tóxico para o homem e para os animais domésticos e, nas dosagens usuais, não deve causar à água cheiro e gosto que prejudiquem o seu consumo;
- seu custo de utilização deve ser razoável, além de apresentar facilidade e segurança no transporte, armazenamento, manuseio e aplicação;
- a concentração na água tratada deve ser fácil e rapidamente determinável;
- deve produzir concentração residuais resistentes na água, de maneira a constituir uma barreira sanitária contra eventual recontaminação antes do uso.

O agente oxidante mais empregado em processos de tratamento de água tem sido o cloro, na forma de cloro gasoso (Cl_2), hipoclorito de sódio (NaOCl) e hipoclorito de cálcio (Ca(OCl)_2).

Inicialmente, o cloro era empregado na desinfecção de águas somente em casos de epidemias. A partir de 1902, a cloração foi adotada de maneira contínua na Bélgica. Em 1909, passou a ser utilizado o cloro guardado em cilindros revestidos com chumbo.

De acordo com ROSSIN (1987), os processos de cloração evoluíram com o tempo, podendo esta evolução ser caracterizada em diferentes décadas:

- 1908 a 1918 início da cloração das águas; aplicação de uma pequena quantidade de cloro;
- 1918 a 1928 acentuada expansão no uso de cloro líquido;
- 1928 a 1948 uso de cloraminas, adição conjunta de amônia e cloro, de modo a se obter um teor residual de cloraminas. Ainda não eram empregados testes específicos para se determinar os residuais de cloro;
- 1948 a 1958 refinamento da cloração; determinação das formas de cloro combinado e livre; e cloração baseada em controles bacteriológicos.

O uso de cloro no tratamento da água pode ter como objetivos a desinfecção (destruição dos microrganismos patogênicos), a oxidação (alteração das características da água pela oxidação dos compostos nela existentes) ou ambas as ações ao mesmo tempo. A desinfecção é o objetivo principal e mais comum da cloração, o que acarreta, muitas vezes, o uso das palavras "desinfecção" e "cloração" como sinônimos (BAZZOLI, 1993).

No entanto, com a descoberta de que o cloro, ao reagir com compostos orgânicos naturais pode formar compostos orgânicos carcinogênicos, notadamente os THM e os ácidos haloacéticos, houve um significativo esforço em procurar estudar quais dentre outros agentes oxidantes poderiam ser utilizados no processo de tratamento de água sem causar prejuízo à qualidade da água final e sem perda de eficiência no tocante aos diversos objetivos relativos a qualidade da água tratada (oxidação de ferro e manganês, remoção de gosto e odor, remoção de cor, etc...) (PASCHOALATO et al. (2005a), PASCHOALATO et al. (2005b)).

A Tabela 3.1 apresentada a seguir resume as conclusões obtidas no estudo de casos “Case Studies of Modified Disinfection Practices for Trihalomethane Control”, que compara a utilização de vários agentes oxidantes e o respectivo potencial de formação de THM (GEORGE, 1990).

Tabela 3.1 – Comparação entre diferentes agentes oxidantes e o potencial de formação de THM

Aspectos	Cloraminas	Dióxido de Cloro	Ozônio	Permanganato de Potássio
Descrição	Combinação entre amônia e cloro.	Oxidante forte. A geração do gás é feita na planta.	Oxidante forte. A geração é feita no local através da passagem forçada de ar através de um campo elétrico.	Simples de usar. A solução é preparada na planta e adicionada à água através de bomba dosadora.
Controle de THM (comparado ao cloro)	Eficiente. THM menor que 50 µg/L.	THM menor que 100 µg/L.	THM menor que 100 µg/L.	THM menor que 100 µg/L. Redução de THM em até 40%.
Capacidade de desinfecção bactericida	Baixo poder de desinfecção.	Forte poder de desinfecção. A pós cloração é necessária para garantir o controle bactericida no sistema de distribuição.	Forte poder de desinfecção. A pós cloração é necessária para garantir o controle bactericida no sistema de distribuição.	Baixo poder de desinfecção. A pós cloração é necessária para garantir o controle bactericida no sistema de distribuição.
Remoção de compostos inorgânicos e problemas com gosto e odor	Não oxida compostos inorgânicos nem compostos causadores de gosto e odor.	Eficiente na remoção de ferro, manganês e sulfitos.	Eficiente na oxidação de compostos inorgânicos e controle de gosto e odor.	Eficiente na remoção de ferro e manganês.
Poder desinfetante do residual	Sim.	Sim, não tão eficiente quanto o cloro.	Não.	Não.
Desvantagens	A desinfecção requer longo tempo de contato ou elevadas concentrações.	Pode produzir odor similar a querosene ou urina de gato. Requer monitoramento rigoroso.	Sistema sofisticado, requer operadores especializados. Elevado custo de implantação.	Se o tempo de contato for muito baixo o óxido de manganês precipitado pode não ser removido por sedimentação e filtração. Pode produzir cor.

Fonte: GEORGE (1990)

A Tabela 3.1 ficou limitada a formação de THM, não considerando a provável formação de outros subprodutos da desinfecção.

A utilização do ozônio como agente oxidante e desinfetante, embora empregado em grande escala em alguns países da Europa e mais recentemente redescoberto pelos norte-americanos, no Brasil tem sido limitado no tratamento de determinadas categorias de efluentes industriais e processos de tratamento de água visando aplicações específicas em processos industriais, não tendo sido reportado nenhuma aplicação direta no tratamento de águas de abastecimento (FERREIRA FILHO, 2005).

Diferentemente do cloro livre, cloraminas e dióxido de cloro, cuja solubilidade em meio aquoso é relativamente elevada, o ozônio é pouco solúvel e, portanto, a sua aplicação requer estruturas de engenharia que permitam a sua distribuição e dissolução de forma eficiente na fase líquida.

Além disso, pelo fato do ozônio ser altamente instável requerendo sua produção no local de consumo, e por ser altamente tóxico quando presente na fase gasosa, são necessários cuidados especiais na concepção de sistemas de ozonização.

O conhecimento das variáveis intervenientes no processo de ozonização cresceu de forma significativa nas últimas duas décadas, o que ofereceu uma melhor alternativa para os técnicos envolvidos no projeto e operação de sistemas de ozonização.

O processo de ozonização no tratamento de água, esgotos sanitários e efluentes industriais pode ser utilizado tendo-se por propósito (LANGLAIS et al. (1991)):

- Desinfecção e controle de algas;
- Oxidação de compostos inorgânicos (ferro, manganês, etc...);

- Oxidação de compostos orgânicos específicos (compostos fenólicos, pesticidas, etc...), compostos orgânicos causadores de odor e gosto (MIB, Geosmina, etc...);
- Redução da concentração de THM formados durante o processo de oxidação química de águas de abastecimento;
- Redução da concentração de compostos orgânicos precursores de organoclorados e subprodutos da desinfecção;
- Auxiliar dos processos de coagulação e floculação.

Tem sido reportado na literatura o efeito da aplicação do ozônio em águas brutas como agente coagulante e auxiliar de floculação (CHANG et al. (1991); JEKEL et al. (1994)). Segundo os principais resultados experimentais apresentados, não se pode explicar o efeito do ozônio através de um único mecanismo de ação nas partículas coloidais presentes na fase líquida.

Diferentes mecanismos podem ser citados como preponderantes na desestabilização de partículas coloidais quando submetidas à ozonização, a saber:

- Quebra de complexos orgânicos metálicos, com consequente liberação do íon central (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+}), que pode agir como agente coagulante na fase líquida;
- Oxidação de carbono orgânico dissolvido com consequente formação de ácidos carboxílicos, que uma vez precipitados com íons Ca^{2+} , podem induzir ao processo de coagulação;
- Dessorção de compostos orgânicos naturais da superfície das partículas coloidais inibindo, assim, o efeito de estabilização estérica;
- Indução do mecanismo de polimerização parcial de compostos orgânicos naturais, formando polieletrólitos que, por sua vez, poderiam atuar como auxiliares de floculação;

- Lise celular de algas e demais microrganismos, podendo liberar para a fase líquida compostos orgânicos intracelulares de alto peso molecular, com possibilidade de agirem como auxiliares de floculação.

O conhecimento ainda que limitado da ação do ozônio o seu efeito na estabilidade química de partículas coloidais é de grande importância na condução de estudos futuros com outros agentes oxidantes.

É importante ressaltar que os resultados apresentados na literatura ainda são conflitantes e cada caso precisa ser estudado individualmente (WILCZAK et al. (1992); TOBIASON et al. (1992)).

Nos últimos anos tem-se desenvolvido estudos com o propósito de melhor compreender a ação do ozônio presente na fase aquosa nos processos de oxidação química e desinfecção. Aliado aos seus aspectos químicos, o conhecimento do comportamento hidrodinâmico dos sistemas de contato gás-líquido é de fundamental importância na concepção de sistemas de ozonização, a serem projetados para um ou mais propósitos específicos.

A aplicação do ozônio no processo de tratamento de água pode ser efetuada em diferentes pontos da estação de tratamento, dependendo do propósito principal da sua aplicação, conforme indicado na Figura 3.3.

Figura 3.3 - Pontos de aplicação de ozônio no processo de tratamento de água

Fonte: FERREIRA FILHO (2005)

O ozônio pode ser produzido a partir do ar atmosférico, oxigênio puro ou ar atmosférico enriquecido com oxigênio puro. Para todos os sistemas citados, o gás de alimentação deve ser pré-tratado antes da sua introdução no gerador de modo a não ocasionar nenhum prejuízo nas placas dielétricas componentes do sistema gerador de ozônio. As etapas de pré-tratamento, resumidamente, envolvem a remoção de material particulado, compressão do gás e seu posterior resfriamento e retirada de umidade.

O modo usual de produção de ozônio é pelo efeito Corona, a partir de descargas elétricas entre dois eletrodos separados por placas dielétricas.

Os equipamentos de geração de ozônio, em geral, permitem, uma vez mantida constante a vazão de gás de entrada, variar a concentração de ozônio produzido na fase gasosa e, conseqüentemente, também variar as dosagens de ozônio aplicadas na fase líquida.

A eliminação do gás efluente dos reatores de contato, captada na parte superior dos reatores, é absolutamente necessária, uma vez que devido à baixa solubilidade do ozônio na fase líquida, a sua transferência a partir da fase gasosa não é completa. Com a toxicidade do gás efluente dos reatores de contato e dos perigos que pode ocasionar a saúde dos técnicos que trabalham em instalações de ozonização, faz-se necessário a destruição do ozônio excedente após aplicação, que pode ser efetuada por via térmica ou por via catalítica (FERREIRA FILHO, 2005b).

Por razões de segurança, recomenda-se que a concentração máxima de ozônio no ar seja inferior a $0,2 \text{ mg/m}^3$ (0,1 ppmv) para tempos de exposição inferiores a 8 horas e inferior a $0,4 \text{ mg/m}^3$ (0,2 ppmv) para tempos de exposição inferiores a 10 minutos (FERREIRA FILHO, 2005b).

Os reatores de contato da fase gasosa com a fase líquida representam a parte construtiva mais importante de um sistema de ozonização e o seu bom desempenho como operação unitária depende de uma série de fatores tais como a vazão de líquido, vazão de gás, concentração de ozônio no gás de alimentação,

das característica hidrodinâmicas dos reatores e das características físico-químicas da água bruta (FERREIRA FILHO, 2005).

As concepções mais usuais de sistemas de contato gás-líquido são os reatores híbridos com escoamento de gás-líquido em contra-corrente, reatores híbridos com escoamento de gás-líquido em co-corrente ou uma combinação entre estes dois últimos (reator com regime de escoamento em contra-corrente e co-corrente), conforme apresentado na Figura 3.4.

Figura 3.4 - Concepção de reatores de ozonização

Fonte: LEV et al. (1992) apud FERREIRA FILHO (2005)

Em reatores híbridos, o gás contendo ozônio é introduzido no reator através de um agitador do tipo turbina ou injetores tipo venturi e dado que a fase líquida encontra-se em intensa agitação, a concentração de ozônio pode ser considerada constante em todo o seu volume.

Sistemas de contato gás-líquido do tipo contra-corrente são caracterizados por apresentarem a fase líquida escoando em sentido contrário à fase gasosa, sendo indicados na Figura 3.4 como trechos Tipo I. Em sistemas de contato gás-líquido do tipo co-corrente, tanto a fase líquida quanto a fase gasosa escoam em um mesmo sentido, estando indicados como trechos Tipo II. Os trechos onde não

há introdução de ozônio e ocorre unicamente a decomposição do ozônio na fase líquida são denominados trechos reativos e estão indicados na Figura 3.4 como sendo trechos Tipo III.

Reatores de contato em sistemas de ozonização compostos por difusores de bolha fina e multi-compartimentados em reatores do tipo contra-corrente, co-corrente e trechos reativos são os mais utilizados atualmente. Tem-se dado maior preferência na adoção deste tipo de concepção de sistemas de ozonização pelo fato deste ser extremamente flexível, permitindo a aplicação de diferentes dosagens de ozônio em diferentes compartimentos do sistema e sua conseqüente otimização no tocante ao atendimento de um ou mais objetivos específicos (FERREIRA FILHO, 2005a).

A ação do ozônio como agente oxidante é extremamente complexa, envolvendo dois caminhos de oxidação principais, conforme apresentado na Figura 3.5.

Figura 3.5 – Mecanismos de oxidação do ozônio na fase líquida

Fonte: FERREIRA FILHO (2005)

O primeiro mecanismo envolve a reação do ozônio diretamente na oxidação de compostos orgânicos naturais, sendo este conhecido como mecanismo de ação direta. Este mecanismo é, do ponto de vista cinético, lento e extremamente seletivo, razão pela qual não se acredita que seja efetivo na oxidação de compostos orgânicos naturais e sintéticos.

O segundo mecanismo é o que geralmente ocorre no tratamento de águas e envolve a reação do ozônio com compostos precursores de radicais livres hidroxila, que são agentes oxidantes muito mais poderosos do que quando comparados com o ozônio, além de apresentarem pouca seletividade e altas velocidades de reação. A geração de radicais livre hidroxila pode ser maximizada mediante a aplicação de peróxido de hidrogênio, que age como composto precursor, caracterizando um Processo Oxidativo Avançado (POA).

Estudos experimentais conduzidos por GLAZE et al. (1990), mostram que o mecanismo de ação preponderante do ozônio na oxidação de compostos orgânicos causadores de gosto e odor e gosto em águas de abastecimento é devido à formação de radicais livre hidroxila, podendo ser considerada desprezível a ação do ozônio molecular.

3.3. Subprodutos da Desinfecção

Conforme visto anteriormente o, o desinfetante mais utilizado no tratamento de água é o cloro, que gera, como subprodutos da desinfecção o trialometano (THM) e ácido haloacético. A Portaria 518 do Ministério da Saúde limita em 100 µg/L a concentração de THM em águas de abastecimento público sem, no entanto, estabelecer limites para a concentração de ácidos haloacéticos. Devido ao exposto o foco deste trabalho é a avaliação dos THM como subproduto da desinfecção.

Os THM são formados através da reação entre compostos halogenados e matéria orgânica precursora como ácidos húmicos e fúlvicos. Os principais THM encontrados em águas de abastecimento público são clorofórmio (triclorometano), bromodiclorometano, dibromoclorometano e bromofórmio (tribromometano), sendo o primeiro encontrado em maior concentração devido a adição do cloro durante o processo de tratamento da água.

SYMONS (1981), afirma que o clorofórmio é o composto que ocorre mais frequentemente e em maior concentração nas águas de abastecimento, principalmente quando a cor verdadeira está presente devido a existência de

compostos orgânicos dissolvidos. Neste caso a reação ocorre entre o cloro adicionado a água e a matéria orgânica natural presente no manancial, resultando na formação de compostos orgânicos clorados, mais especificamente os THM. Quando a concentração de brometo na água do manancial é considerável ocorre a oxidação do mesmo pelo íon hipoclorito gerando compostos bromados.

A Figura 3.6 apresentada a seguir mostra a estrutura molecular dos quatro principais THM encontrados em águas de abastecimento público (ISAAC (1993)).

Figura 3.6 – Estrutura Molecular dos quatro principais THM.

Fonte: ISAAC (1993), MACEDO (2001)

Apesar de menos frequentes, podem ser encontrados os seguintes THM em águas de abastecimento público: Diiodoclorometano (CHI_2Cl), Dibromoiometano (CHIBr_2), Bromocloroiometano (CHIBrCl), Bromodiiometano (CHI_2Br), Dicloroiometano (CHICl_2) e Triiometano (CHI_3).

Conforme mencionado anteriormente, os THM resultam da reação entre os compostos halogenados e matéria orgânica precursora. Segundo CARVALHO (2003), a matéria orgânica natural presente nos solos, sedimentos e turfa é formada por uma série de produtos em vários estágios de decomposição, seja

animal ou vegetal e das atividades microbiológica. Esta matéria orgânica pode ser dividida em substâncias não húmicas e húmicas. A substância de característica não húmica apresenta constituição química bem definida como aminoácidos, carboidratos e ácidos orgânicos. As substâncias húmicas são de natureza complexa, pouco conhecida e com estrutura química não definida completamente, formando um grupo de compostos heterogêneos.

A formação de húmus em águas está diretamente relacionada com as características da água em que está inserida, como exemplo rio, lagos e mar. Outro fator importante a ser considerado são as estações do ano e o próprio processo de humificação.

As substâncias húmicas aquáticas são constituídas pela presença de ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF), que representam cerca de 80% da matéria orgânica natural presente na água bruta. As diferenças entre eles podem ser explicadas por variações no peso molecular, número de grupos funcionais (carboxilas, fenóis e outros) e extensão da polimerização. Nas Figuras 3.7 e 3.8 são apresentadas, respectivamente, as estruturas moleculares dos AH e AF.

Figura 3.7 – Estruturas propostas para os ácidos húmicos

Fonte: DI BERNARDO et al. (2005)

Figura 3.8 – Estruturas propostas para os ácidos fúlvicos

Fonte: DI BERNARDO et al. (2005)

Segundo CAMPOS (2006), a remoção da cor de águas preparadas com substâncias húmicas de diferentes características, indicou que substâncias húmicas de diferentes massas moleculares e, conseqüentemente, características estruturais, apresentam comportamentos diversos durante as etapas de coagulação, floculação e sedimentação no tratamento de água. Quanto maior for a porcentagem de grupamentos contendo oxigênio na estrutura das substâncias húmicas empregadas para dar cor a água, maior será a dificuldade de sua remoção. Estes resultados foram importantes para melhorar o entendimento a respeito da remoção de cor de águas, o que hoje se torna muito relevante.

Para MARMO et al. (2006), o aumento da dosagem de cloro, aplicada aos reatores durante o processo de oxidação, produz, em média, maiores formações de THM, detectado tanto pelas análises espectrofotométricas, quanto por cromatografia gasosa. Os autores fixaram a dosagem de cloro e aumentaram progressivamente a concentração de ácidos húmicos e verificaram que ocorreram incrementos na formação de THM na grande maioria das amostras. Outra variável observada pelos autores foi o tempo de contato, sendo que com o incremento no tempo de oxidação de 1 para 12 e 24 horas ocorreram aumentos na formação de THM em todos os ensaios realizados.

3.4. Efeitos dos Subprodutos da Desinfecção à Saúde Humana

Os efeitos para a saúde que os subprodutos da desinfecção, “Desinfection By-Products” (DBP) causam, são avaliados através de estudos epidemiológicos e/ou estudos toxicológicos em animais de laboratório (USEPA, 1999).

A Classificação proposta pela USEPA (1999) de acordo com o potencial carcinogênico é a seguinte:

- Grupo A, substâncias carcinogênicas para humanos, com prova suficiente para apoiar a associação entre a exposição e o câncer;
- Grupo B, provável carcinogenicidade humana: B1-Evidência limitada a estudos epidemiológicos e B2-Evidência suficiente por estudos com animais;
- Grupo C, possível carcinogenicidade humana: Evidência limitada em estudos realizados em animais e inadequada ou com ausência de dados em seres humanos;
- Grupo D, não classificado: associação inadequada ou sem evidência de carcinogenicidade em animais ou seres humanos;
- Grupo E, nenhuma evidência de carcinogenicidade para seres humanos.

A Tabela 3.2 apresenta uma relação de vários subprodutos e sua relação com uma possível ação carcinogênica. É importante ressaltar que se trata de potencial ação carcinogênica baseada em estudos epidemiológicos com base na exposição por inalação.

Tabela 3.2 - Lista de informação de saúde para subprodutos da desinfecção

Subproduto	Câncer - Classificação
Clorofórmio	B2
Bromodiclorometano	B2
Dibromoclorometano	C
Bromofórmio	B2
Ácido Monocloroacético	-
Ácido Dicloroacético	B2
Ácido Tricloroacético	C
Dicloroacetoneitrila	C
Bromocloroacetoneitrila	-
Dibromoacetoneitrila	C
Tricloroacetoneitrila	-
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

Fonte: USEPA (1999)

Ressalta-se que nenhuma das substâncias apresentadas foram classificadas com Grupo A, portanto não há associada direta da exposição a estas substâncias à incidência de câncer em seres humanos.

A ação no organismo animal dos THM quando é administrado via oral é de rápida e quase total absorção via trato gastrointestinal. A concentração sanguínea máxima de clorofórmio marcado (C13 ou C14) 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%, a exposição ao clorofórmio, por inalação, durante um banho de ducha por 8 minutos, pode ser até seis vezes maior do que pela ingestão da mesma água durante um período de 24h. (TOMINAGA, 1999).

Em contrapartida, ALVARADO E GARCIA (2006) apresentaram um estudo estatístico realizado na Costa Rica e concluíram que não há relação entre a carcinogênese, especialmente o câncer gástrico, e a presença de água clorada, seja ela de origem superficial ou subterrânea.

3.5. Adsorção em Carvão Ativado

Conforme levantamento realizado por ROMBALDO (2008), o uso do carvão ativado na forma de madeira carbonizada data de muitos séculos atrás. Por volta de 1500 a.C., os egípcios o utilizavam como adsorvente para fins medicinais e também como agente purificante. Os antigos hindus na Índia filtravam a água para beber através de carvão vegetal.

Entretanto, a base para a produção industrial de carvões ativados foi estabelecida no início do século XX para substituir ossos carbonizados utilizados no clareamento do açúcar. Este carvão era preparado pela carbonização de uma mistura de origem vegetal na presença de metais clorados ou pela ação de gás carbônico ou vapor d'água em materiais carbonizados.

A produção de carvão com melhor qualidade na adsorção de gases teve grande impulso durante a Primeira Guerra Mundial, na fabricação de máscaras contra gases venenosos.

Na década de 30, os carvões ativados eram também produzidos de serragem por ativação química com cloreto de zinco, para recuperação de solvente e para a remoção de benzeno em torres de dispersão de gás.

Foi no ramo da química industrial que o processo de adsorção teve maior aplicação e desenvolvimento, do ponto de vista teórico e prático, tanto na fase gasosa como na fase líquida. Pode-se citar alguns exemplos como o da indústria farmacêutica, alimentícia, bebidas e açucareira. Por esta razão, grande parte da literatura existente a respeito do processo de adsorção e materiais adsorventes está limitada a artigos direcionados a químicos e engenheiros químicos.

A purificação de água de abastecimento por adsorção de contaminantes indesejados em adsorventes sólidos tem uma história curta comparada à de outros processos. A adsorção foi observada pela primeira vez por Lowitz em 1785, tendo sido inicialmente aplicada para a remoção de cor do açúcar durante o refino. Na segunda metade do século XIX, filtros de carvão não ativado foram usados pela primeira vez em estações de tratamento de água. Algumas décadas depois, em 1930, inaugurou-se em New Milford (Nova Jersey, EUA), o uso de carvão ativado em pó para o tratamento de água municipal. Seu uso difundiu-se nos anos seguintes, principalmente para o controle de sabor e odor da água.

Em meados da década de 70, o interesse na adsorção como um processo eficiente na remoção de compostos orgânicos da água tratada ganhou importância à medida que aumentou a preocupação com relação aos mananciais, crescentemente contaminados por despejos industriais, por produtos químicos usados na agricultura e por descargas de esgoto.

Apesar da grande expansão do uso do CAP para o controle do gosto e odor em águas de abastecimento, durante cerca de 40 anos (entre as décadas de 30 e 70), pouco ou quase nenhum refinamento na sua tecnologia de utilização foi alcançado, uma vez que dosagens pequenas de carvão ativado em pó já eram

suficientes para que a sua atuação como meio adsorvedor ocorresse de forma eficiente (WEBER, 1984).

Na prática, a maior parte do conhecimento referente a teoria e aplicação do processo de adsorção para fins de tratamento de água deu-se nas últimas décadas, não por curiosidade científica, mas sim devido a necessidade de produzir água com padrões de potabilidade cada vez mais rigorosos e restritivos.

As propriedades adsorventes do carvão ativado são essencialmente atribuídas a sua grande área superficial, alto grau de reatividade da superfície, tamanho de poros favoráveis, amplo grau de adsorção e resistência mecânica.

Segundo MARSH et al. (1997), carvão ativado é o nome dado ao grupo de carvões porosos, manufaturado pelo tratamento com queima de gases ou por carbonização de materiais carbonáceos com ativação química simultânea. Todos esses carvões são preparados para exibirem alto grau de porosidade.

A adsorção de substâncias envolve a acumulação destas na interface entre duas fases. Em se tratando de adsorção de substâncias na água por carvão ativado, as fases são líquido/sólido. A molécula adsorvida é chamada adsorvato, enquanto o sólido, que fica suspenso ou em contato com a água, onde se dá a adsorção, é o adsorvente.

Os adsorvatos são retidos na superfície do adsorvente por várias forças químicas como pontes de hidrogênio, interação dipolo-dipolo e forças de Van der Waals. A reação é reversível. As moléculas se acumulam até que a reação de adsorção se equilibre com a reação de dessorção. Quando isso ocorre, atinge-se o equilíbrio e não ocorre mais acumulação (DI BERNARDO; DANTAS, 2005; SNOEYINK, 1990).

O processo de adsorção inicia quando o adsorvato em solução é transportado até a camada limite de água que circunda a partícula adsorvente. O transporte ocorre por difusão, sedimentação ou mistura turbulenta. Em seguida, o adsorvato é transportado até a camada estacionária de água em volta da partícula adsorvente, passa através dos poros sendo, finalmente, adsorvido. O tamanho

molecular e o tamanho da partícula adsorvente são importantes na taxa de adsorção, pois o tamanho do adsorvente é que determina o tempo requerido para o transporte dentro dos poros, ou seja, os locais em que ocorre adsorção (DI BERNARDO; DANTAS, 2005; SNOEYINK, 1990). O tamanho dos poros também desempenha papel importante, pois o tamanho da molécula a ser adsorvida deve ser equivalente ao tamanho dos poros, caso contrário, a molécula não consegue chegar nos sítios de adsorção, permanecendo livre em solução.

Existem vários fatores que podem influenciar a adsorção e devem ser avaliados de forma a obter-se a máxima eficiência. A seguir são descritos os principais fatores que influenciam na adsorção.

Área superficial.

Sendo a adsorção um fenômeno de superfície, a extensão desta é proporcional à área superficial específica e a quantidade adsorvida por unidade de peso de um adsorvente sólido é maior quanto mais finamente dividido e mais poroso for o sólido.

Na aplicação de carvão ativado em tratamento de água para remoção dos compostos mais usuais, obtemos máxima área superficial específica quando a relação entre área superficial e massa de carvão é da ordem de $1500 \text{ m}^2/\text{g}$.

Solubilidade do soluto.

A solubilidade do soluto, em grande extensão, é um fator controlado do equilíbrio de adsorção.

Em relação à taxa de remoção de solutos orgânicos por carvão ativado poroso, o tamanho da molécula é significativo se a taxa for controlada pelo transporte intraparticular, onde a reação geralmente ocorre mais rapidamente quanto menor a molécula do adsorvente, dentro de uma dada classe do composto.

A maioria das observações relativas aos efeitos da ionização sobre a adsorção indicam que quanto mais simples são os compostos estruturalmente, a

adsorção é mínima para as espécies carregadas e máxima para as espécies neutras. Quanto mais complexos os compostos, menor os efeitos assumidos pela ionização.

Observamos que à medida que a polaridade aumenta a adsorção diminui. Embora o carvão ativo seja um adsorvente de certo modo polar.

pH

Pode influenciar o grau de adsorção na medida em que a ionização de um composto ácido ou básico afeta a sua adsorção.

Com a diminuição do pH há um aumento na adsorção dos poluentes orgânicos típicos d'água, o que pode resultar da neutralização de cargas negativas da superfície do carvão com o aumento da concentração do íon H^+ , reduzindo assim, a obstrução, à difusão e tornando disponível maior superfície ativa do carvão, de acordo com os diferentes tipos existentes deste adsorvente.

Temperatura.

As variações de temperatura usuais tem efeitos relativamente pequenos no processo de adsorção no tratamento de águas e em águas residuárias, não influenciando significativamente no processo.

Adsorção de múltiplos solutos.

Na aplicação da adsorção para purificação de águas e águas residuárias, o material a ser adsorvido deverá ser uma mistura de muitos compostos ao invés de um único composto. Estes podem aumentar a adsorção ou interferir mutuamente, desde que:

- a adsorção seja confirmada a uma única ou a algumas camadas moleculares;
- a afinidade dos solutos, independente de sua magnitude, não interfira no processo de adsorção;

- não havendo uma interação específica entre solutos, pode haver ocorrências de inibição mútua.

Segundo dados obtidos para taxa de adsorção e capacidade de adsorção em carvão para soluções mistas obtemos o indicador que cada soluto compete de algum modo com a adsorção do outro. O grau de inibição mútua de adsorventes que competem entre si está relacionado aos tamanhos relativos das moléculas a serem adsorvidas às afinidades adsorptivas relativas, é as concentrações relativas dos solutos.

Embora a cinética de adsorção do carvão poroso a partir de soluções diluídas seja complicada por fenômenos simultâneos de difusão e adsorção, as posições finais de equilíbrio alcançados são governadas somente por forças adsorptivas da Termodinâmica. Dessa forma, interações competitivas de equilíbrio teoricamente estão sujeitas a uma descrição matemática exata e sistemática.

Natureza do Adsorvente.

As características físico-químicas de um adsorvente podem ter efeitos profundos na taxa e na capacidade de adsorção .

As propriedades físicas do carvão ativado, bem como sua eficiência, estão relacionadas com a forma em que é empregado. O carvão ativado em pó geralmente é empregado em reatores que tendem ao regime de mistura completa.

A porosidade é um fator importante para seleção de um adsorvente, assim, é desejável que as partículas adsorventes apresentem grande quantidade de poros por área, e que esses poros apresentem tamanho proporcional ao das moléculas do adsorvato.

A eficiência de adsorção do carvão ativado e a estimativa de sua viabilidade econômica para aplicação podem ser avaliadas através de ensaios que determine sua isoterma de adsorção (NG et al., 2002). Uma isoterma é a representação gráfica da relação entre a quantidade de adsorvato por unidade de

peso de adsorvente, à temperatura constante (SNOEYINK, 1990), e a quantidade de adsorvato remanescente em solução, no equilíbrio.

Os principais fatores que determinam a forma da isoterma são o número de substâncias em solução e suas capacidades adsorptivas, a concentração inicial em solução, o grau de competição entre as substâncias pelos locais de adsorção e as características do carvão ativado (NG et al., 2002).

Há muitos modelos matemáticos que procuram descrever a relação entre a quantidade de adsorvato por unidade adsorvente e a concentração de adsorvato na água, mas os mais comuns são o de Langmuir e o de Freundlich.

O modelo mais simples é a Isoterma de Langmuir (NG et al., 2002) usado para descrever processos de adsorção monocamada. Esta equação é baseada na cinética de adsorção e pressupõe uma superfície uniforme, uma única camada de material adsorvido e temperatura constante. O modelo é útil quando existe uma forte interação específica entre a superfície do adsorvente e o adsorvato, sem a formação de multi-camada de substâncias adsorvidas. A taxa de adsorção deve ser proporcional à concentração do adsorvato em solução e à área superficial do adsorvente disponível para ocorrer a adsorção.

A Isoterma do modelo de Freundlich é a mais utilizada. A equação de Freundlich é empírica e muito utilizada porque descreve com precisão os dados de ensaios de adsorção (DI BERNARDO; DANTAS, 2005). Está baseada na distribuição do adsorvato entre a fase sólida (adsorvente) e a fase líquida (água) no equilíbrio (KURODA et al., 2005; NG et al., 2002).

O carvão ativado pode ser aplicado na forma de pó, chamado de Ativado em Pó (CAP), ou como filtros adsorvedores na forma de Ativado Granular (CAG).

A aplicação do CAP no tratamento de água pode ser realizada em diversos pontos, sendo os mais comuns indicados na Figura 3.9.

Figura 3.9 – Diagrama Unifilar Apresentando os Diferentes Pontos de Aplicação de CAP em ETA's

Fonte: SONTHEIMER et al. (1988)

Evidentemente, existem aspectos positivos e negativos entre as alternativas apresentadas e a definição de um ou mais pontos numa determinada ETA é função da concepção, associada à cinética do processo de adsorção.

Enquanto do ponto de vista cinético do processo de adsorção, o melhor local de aplicação do CAP possa ser na captação (ponto A), de forma a permitir um maior tempo de contato deste com a fase líquida, é possível que, dependendo das características da água bruta, outros compostos orgânicos além daqueles causadores de gosto e odor, sejam adsorvidos pelo CAP, reduzindo desta forma a adsorção dos referidos compostos causadores de gosto e odor. Em contrapartida, se a captação estiver localizada muito próxima da ETA, a vantagem da aplicação do CAP neste ponto pode ficar comprometida (FERREIRA FILHO, 2005b).

A aplicação do CAP num ponto imediatamente antes da adição do coagulante (ponto B) pode reduzir a velocidade do processo de adsorção devido a

provável precipitação do hidróxido metálico em sua superfície externa, conforme observado por GAUNTLETT et al., (1973) apud AWWA (1999). Contudo, tal conclusão ainda é muito polêmica, tendo em vista que outros pesquisadores não têm evidenciado tal influência (MARCHETTO et al. (2005)).

De acordo com SONTHEIMER et al. (1988), o melhor ponto para aplicação do CAP seria após os decantadores e antes do processo de filtração (ponto C), tendo em vista que a competição entre os prováveis compostos orgânicos de origem natural por adsorção no CAP seria reduzida mediante a remoção dos mesmos pelo processo de coagulação, por mecanismos de coprecipitação e, também, porque não haveria a interferência dos flocos do hidróxido metálico precipitados na superfície externa das partículas de CAP no processo de adsorção.

Entretanto, esta concepção de aplicação de CAP é viável apenas em projetos de novas ETAs, tendo em vista que as já existentes dificilmente teriam condições de garantir um tempo de contato adequado entre o CAP e a fase líquida, bem como em muitas delas seria inexecutável a construção de um sistema de dosagem de CAP em um ponto de aplicação que é, muitas vezes, de difícil acesso a novas tubulações, acessórios e instalações. Adicionalmente, as unidades de filtração teriam de ser muito bem dimensionadas e operadas de modo a não permitir que as partículas de CAP transpassassem o meio filtrante, vindo a aparecer na água filtrada.

O Carvão Ativado Granular (CAG), por sua vez, possui partículas com diâmetro mínimo e máximo da ordem de 0,5 mm a 2,00 mm, respectivamente.

A utilização do CAG no processo de tratamento de água ocorre na forma de sistemas pós-filtros-adsorvedores ou filtros-adsorvedores (Figura 3.10).

Figura 3.10 – Configuração dos Métodos de Utilização do CAG no processo de Tratamento de Água

Fonte: GRAESE, et al. (1987)

Em sistemas pós-filtros-adsorvedores, os processos de filtração e adsorção são realizados em unidades distintas, ao passo que nos sistemas filtros-adsorvedores ambos os processos ocorrem em uma mesma unidade. A utilização de sistemas filtros-adsorvedores apresenta vantagens e desvantagens em relação aos sistemas pós-filtros-adsorvedores. Como vantagens, cita-se o fato de ocuparem uma menor área e apresentarem menor custo de investimento.

Como desvantagem, sua aplicação na remoção de determinados compostos orgânicos é limitada, devido ao seu baixo Tempo de Contato de Leito Vazio (TCLV); adicionalmente, não apresenta, estruturalmente, um conjunto de tubulações e demais acessórios para a troca do material adsorvedor, e ainda necessitam de um maior número de lavagens do meio adsorvedor que os pós-filtros.

Nas duas concepções, o CAG vai adsorver os compostos presentes na água até não ser mais capaz de reter substâncias. Quando isso ocorre, o CAG está saturado e precisa ser retirado, reativado ou substituído por outro carvão.

Um grande impulso na utilização de sistemas filtros-adsorvedores ocorreu quando da sua aplicação para a remoção de compostos orgânicos naturais, de origem biogênica, causadores de gosto e odor em águas de abastecimento, especialmente de mananciais com elevado grau de eutrofização.

A escolha entre o CAP ou CAG é função não somente de fatores técnicos-econômicos, mas também da funcionalidade operacional da ETA, bem como dos aspectos cinéticos envolvidos no processo de adsorção.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Generalidades

Para realização do ensaio experimental foram utilizados filtros pilotos instalados na ETA ABV, que se localiza à Rua Graham Bell, 647, no bairro de mesmo nome.

A água bruta aduzida do reservatório Guarapiranga é típica de mananciais urbanos represados, com águas de baixa turbidez, cor aparente e todas as demais características oriundas da contaminação da bacia por esgotos sanitários.

A operação da ETA ABV teve início em 1958, tendo sido implantados 4 módulos (2 da ala leste e 2 da ala oeste) de tratamento constituídos por 4 baterias de floculadores, 4 decantadores e 16 filtros, para completar a produção aduzida do reservatório Guarapiranga que até então alimentava exclusivamente a ETA Theodoro Ramos.

Ao longo de sua existência e, mais especificamente a partir da década de 70, a ETA ABV foi submetida a uma série de intervenções e essa seqüência de obras e serviços mantiveram-se até os dias de hoje. O processo de tratamento tem sido o convencional completo, precedido de um pré-tratamento relativa a aplicação eventual de carvão ativado em pó, combinado ou não com o permanganato de potássio, para redução dos problemas de gosto e odor verificado nas águas do reservatório Guarapiranga.

4.2. Escolha do Manancial a Ser Estudado

Foi escolhido o manancial Guarapiranga devido ao histórico de degradação da qualidade da água com eventos freqüentes de florações de cianobactérias produtoras de compostos orgânicos causadores de gosto e odor, como MIB e Geosmina, bem com eventos esporádicos de formação de THM em concentrações elevadas.

4.3. Caracterização do Carvão Ativado Granular

Foram utilizados dois tipos de CAG, um de origem vegetal com fabricação no Brasil e outro de origem mineral, importado dos Estados Unidos. A comparação entre estes dois tipos de carvão teve como objetivo verificar se existem diferenças significativas na adsorção de compostos orgânicos e vida útil do carvão. A inexistência de diferenças técnicas significativas poderia indicar a possibilidade de utilização de carvão de origem vegetal, com custo inferior e fácil disponibilidade no mercado nacional.

O carvão utilizado nos ensaios foi gentilmente cedido pelas empresas CALGON, que forneceu o carvão de origem mineral e CARBOMAFRA, que forneceu o carvão de origem vegetal.

Os ensaios foram desenvolvidos no laboratório de mecânica dos sólidos da Escola Politécnica determinando-se a Granulometria e os seguintes Índices Físicos:

- Massa Específica do Material;
- Massa Específica da Partícula;
- Porosidade Interna;
- Massa Específica em Filtro;
- Massa Específica Aparente em Filtro;
- Massa Específica Aparente Seca;
- Porosidade.

4.3.1. Granulometria

As amostras utilizadas para a granulometria foram lavadas em peneira #200 e secas em estufa por 24 horas. Em temperatura ambiente, foram pesadas alíquotas e colocadas no equipamento de vibração com peneiras de 2; 1,2; 0,6; 0,42; 0,30; 0,15 e 0,075 mm. O material retido em cada peneira foi pesado e foram calculadas as porcentagens para a definição da curva de granulometria.

A Figura 4.1 apresenta a distribuição granulométrica obtida para os carvões estudados.

Figura 4.1 – Distribuição granulométrica obtida para os carvões estudados

4.3.2. Índices Físicos

Para a determinação dos índices físicos, as amostras foram lavadas em peneira #200 com água deionizada e secas em estufa por 24 horas. Em temperatura ambiente, foram pesadas alíquotas duplicadas e colocadas em picnômetros com água destilada. Após serem mantidas em vácuo por 24 horas para o preenchimento dos vazios internos das partículas, o picnômetro foi complementado com água destilada e pesado. O material saturado, proveniente do picnômetro, foi superficialmente seco e pesado. Como contra prova, para minimizar a influência das perdas de material na secagem superficial, foi mantido em estufa por 24 horas e determinado sua massa seca. Com estes dados e com os dados de cada picnômetro utilizado, determinou-se os seguintes índices físicos:

- Massa Específica do Material

$$\rho_m = \frac{\text{massa de carvão}}{\text{volume de material}} \quad (\text{g} / \text{cm}^3)$$

- Massa Específica da Partícula

$$\rho_{pc} = \frac{\text{massa de carvão}}{\text{volume de partícula}} \quad (\text{g} / \text{cm}^3)$$

- Porosidade interna

$$\varepsilon_p = \frac{\text{volume vazios internos}}{\text{volume de partícula}} \quad (\%)$$

A Figura 4.2 apresenta os índices físicos obtidos para os carvões estudados.

Figura 4.2 – Índices físicos obtidos para os carvões estudados

4.3.3. Índices Físicos em Filtro

Para a determinação dos índices em filtro, as amostras estavam previamente lavadas com água deionizada e saturadas em vácuo por 24 horas. Foi utilizado um cilindro com possibilidades de injeção de água no sentido ascendente para representar a real situação em filtro. Das amostras foram retiradas alíquotas e dispostas no cilindro. A partir disso foram repetidas seis injeções de água no sentido ascendente para que o material expandisse cerca de 30% de seu volume. O fechamento do registro se dava lentamente para a devida acomodação das partículas. Mediu-se, com o auxílio de uma régua, a altura de material ocupado e o raio do cilindro. O material foi retirado e mantido em estufa por 24 horas para a determinação da massa seca.

Foram determinados os índices seguindo:

- Massa Específica em Filtro

$$\rho_{pf} = \frac{\text{massa de carvão} + \text{água interna}}{\text{volume de partícula}} \quad (g / cm^3)$$

- Massa Específica Aparente em Filtro

$$\rho_{apf} = \frac{\text{massa de carvão} + \text{água interna}}{\text{volume ocupado no cilindro}} \quad (g / cm^3)$$

- Massa Específica Aparente Seca

$$\rho_{apf} = \frac{\text{massa de carvão}}{\text{volume ocupado no cilindro}} \quad (g / cm^3)$$

- Porosidade

$$\varepsilon_0 = \frac{\text{volume intergranular}}{\text{volume ocupado no cilindro}} \quad (\%)$$

A Figura 4.3 apresenta os índices físicos em filtro obtidos para os carvões estudados.

Figura 4.3 – Índices físicos em filtro obtidos para os carvões estudados

4.4. Aparato Experimental

Os ensaios foram conduzidos em estação de tratamento de água piloto, composta por tanque de reservação de água filtrada, ozonizador, tanque de reservação de água ozonizada e 4 filtros adsorvedores de CAG funcionando por gravidade. A Figura 4.4 apresenta o fluxograma da ETA Piloto utilizada.

Figura 4.4 – Fluxograma da ETA Piloto

Os tanques 1 e 2 são idênticos e foram utilizados respectivamente para reservação da água filtrada da ETA ABV e água filtrada ozonizada. As Figuras 4.5 e 4.6 apresentam vista superior e lateral do tanque número 1.

Figura 4.5 – Vista superior do tanque número 1 (água filtrada)

Figura 4.6 – Vista do tanque número 1 (água filtrada)

O sistema de ozonização é constituído de um gerador de ozônio marca PACIFIC, modelo G22, analisador de ozônio residual, 4 colunas de contato, 4 bombas de alimentação e 4 medidores de vazão (rotâmetros). A água é alimentada pelo topo de cada coluna e o ozônio alimentado pela parte inferior da mesma, resultando num fluxo contra corrente. As 4 colunas podem ser alimentadas simultaneamente, para proporcionar tempos de contato mais longos ou permitir dividir a dosagem em dois ou mais pontos de aplicação. Neste experimento foram utilizadas as 4 colunas com alimentação de ozônio nas colunas 1 e 2.

As Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 apresentam vistas do sistema de ozonização da ETA Piloto do ABV.

Figura 4.7 – Vista das Colunas de Ozonização

Figura 4.8 – Vista do Analisador de Ozônio

Figura 4.9 – Visto do gerador de ozônio e rotômetros de gás

O sistema de filtração é composto por 4 colunas de filtração, com medição de vazão individual através de rotâmetro e medição de perda de carga por mangueiras piezométricas.

A Figura 4.10 apresenta o esquema de um filtro, que foi construído especificamente para a realização deste trabalho.

Figura 4.10 – Esquema de um filtro de acrílico

Os filtros foram construídos de modo a permitir que qualquer um dos filtros seja alimentado a partir do tanque 1 ou 2. A Figura 4.11 apresenta o “manifold” de alimentação dos filtros.

Figura 4.11 – Manifold de alimentação dos filtros

Estes filtros em escala piloto apresentam fluxo descendente, operando em paralelo. A Figura 4.12 apresenta uma vista frontal dos filtros pilotos instalados na ETA ABV.

Figura 4.12 – Vista Frontal dos Filtros Pilotos

Foram utilizados dois tipos de CAG, sendo duas unidades dotadas de CAG de origem mineral (GAC 300 – mineral) e duas unidades compostas por CAG de origem vegetal (CAG 119 – vegetal).

A Tabela 4.1 apresenta as alturas das camadas e características do meio filtrante utilizado nos filtros pilotos.

Tabela 4.1 – Altura das camadas e características do leito filtrante utilizado nos pós-filtros adsorvedores

Material Filtrante	Altura	Coeficiente de Uniformidade	Diâmetro Efetivo
Camada suporte	10.0 cm	25.4 mm a 50.0 mm	
	7.5 cm	12.7 mm a 25.4 mm	
	7.5 cm	6.4 mm a 12.7 mm	
	7.5 cm	3.2 mm a 6.4 mm	
	7.5 cm	1.7 mm a 3.2 mm	
	7.5 cm	3,2 mm a 6.4 mm	
	7.5 cm	6.4 mm a 12.7 mm	
	7.5 cm	12.7 mm a 25.4 mm	
Carvão Ativado Granular – tipo A (CAG 300 - mineral) Filtros 1 e 3	1.5 m	< 2.1	0.8 mm a 1.0 mm
Carvão Ativado Granular – tipo B (CAG 119 - vegetal) Filtros 2 e 4	1.5 m	< 2.1	12 x 25 mesh 0.71 mm a 1.70 mm

Os filtros contam ainda com sistema de lavagem contra corrente com ar, com dispositivo de medição de vazão (rotâmetro) e com água, cuja regulação era feita a partir da taxa de expansão do leito filtrante. A Figura 4.13 mostra o rotâmetro e as válvulas utilizadas para lavagem com ar e a Figura 4.14 mostra as válvulas de lavagem com água dos filtros.

Figura 4.13 – Sistema de lavagem de ar contra corrente

Figura 4.14 – Sistema de lavagem de água contra corrente

4.5. Procedimento Experimental

A ETA Piloto foi operada com coletas periódicas de amostras de julho de 2007 a dezembro de 2008. A partir desta data a ETA continuou em operação, porém com coletas esporádicas de amostras apenas para verificação da vida útil do CAG.

A ETA Piloto era alimentada com água filtrada da ETA ABV, ozonizada e posteriormente alimentava os filtros de CAG.

O sistema de ozonização foi operado de modo a manter o tempo de detenção hidráulico de 4 minutos em cada coluna, totalizando 16 minutos. As dosagens de ozônio eram aplicadas igualmente na primeira e segunda coluna, com o objetivo de manter um residual de aproximadamente 0,1 mg O₃/L na saída do sistema de ozonização.

Avaliando os resultados das 147 amostras, a dosagem média de ozônio no período de teste foi de 0,57 mg/L com desvio padrão de 0,38 mg/L para a coluna 1 e de 0,55 mg/L e desvio padrão de 0,38 mg/L para a coluna 2. A concentração média de ozônio na alimentação do tanque de água ozonizada foi de 0,103 mg/L com desvio padrão de 0,145 mg/L (número de amostras (n) igual a 107).

Tendo por finalidade observar o efeito da ozonização no comportamento dos diferentes pós-filtros adsorvedores, duas colunas receberam como afluente água filtrada ozonizada (Filtro 1 – Mineral e Filtro 2 – Vegetal) e as duas demais colunas apenas água filtrada (Filtro 3 – Mineral e Filtro 4 – Vegetal).

A água filtrada era proveniente da própria ETA e apresentava concentração aproximada de 0,6 mg/L de cloro residual livre. A vazão de alimentação dos filtros foi controlada de modo a manter o Tempo de Contato de Leito Vazio (TCLV) em aproximadamente 15 minutos.

As vazões médias encontradas nos filtros foram de 93,1 L/h $\pm$ 9,6 L/h (n=151) para o filtro 1; 95,2 L/h $\pm$ 10,5 L/h (n=151) para o filtro 2; 90,7 L/h $\pm$ 14,3 L/h (n=150) para o filtro 3; 90,0 L/h $\pm$ 13,1 L/h (n=149) para o filtro 4.

Como consequência foram obtidos os seguintes TCLV: 15,5 min. $\pm$ 1,7 para o filtro 1; 15,2 $\pm$ 1,7 para o filtro 2; 16,2 min. $\pm$ 3,4 para o filtro 3; 15,8 $\pm$ 2,1 para o filtro 4.

A lavagem dos filtros era efetuada quando a turbidez da água filtrada atingia o valor de 0,5 UNT ou quando a perda de carga ultrapassava 3 m. A lavagem dos filtros era realizada em 2 etapas: (1) ar, a uma vazão de 20 L/min, durante 5 min e; (2) água, a uma vazão que garantia uma expansão no leito de 20 a 30%, durante 10 a 15 min.

Para avaliar a eficiência dos filtros foram realizadas as seguintes análises: triometanos (THM), Geosmina, MIB, Carbono Orgânico Total (COT), UV-254 nm, turbidez e contagem de partículas. O presente trabalho será limitado a análise dos dados de THM, COT e UV-254.

Métodos Analíticos

As análises de THM, Metilisoborneol e Geosmina foram realizadas em cromatógrafo gasoso modelo GC 3800, acoplado ao espectrômetro de massa modelo 2100T, ambos da marca Varian, sendo THM no modo de concentração por “head space”, e MIB/GEO no modo SPME (microextração em fase sólida), ambos no amostrador automático Combi Pal . Depois de estabelecido o equilíbrio entre as fases líquida e gasosa em condições determinadas, uma porção da fase gasosa é injetada no cromatógrafo (CG), interfaceado ao espectrômetro de massa (MS). Os compostos são identificados pela comparação de seus espectros de massa e tempos de retenção com os de referência que foram obtidos a partir de padrões. As análises foram realizadas por profissionais da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), em laboratório especializado. A Figura 4.15 apresentada a seguir mostra o equipamento utilizado na análise.

Figura 4.15 – Cromatógrafo gasoso associado a espectrômetro de massa

As análises de COT foram feitas no laboratório de saneamento da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e seguem o princípio de oxidação por combustão catalítica. A análise foi realizada em equipamento SHIMADZU, modelo TOC VCPH. A Figura 4.16 apresenta vista do equipamento.

Figura 4.16 – Analisador de Carbono Orgânico Total

As análises de turbidez foram feitas pelo princípio da nefelometria e é medida pela interferência à passagem de luz provocada pela matéria em suspensão presente na amostra, como argila, sílica, silte, matéria orgânica, etc. As análises foram feitas em equipamento HACH, modelo 2100AN instalado no laboratório da ETA ABV. A Figura 4.17 apresenta uma vista do turbidímetro

Figura 4.17 – Vista do turbidímetro

As análises de ozônio foram feitas pelo método índigo com kit de reagente da HACH, códigos 2516025 e 2517025. O reagente índigo reage imediatamente com o ozônio presente na amostra resultando em coloração azul, a intensidade da cor é proporcional a quantidade de ozônio. A análise quantitativa é feita através de espectrofotometria. A Figura 4.18 apresenta o espectrofotômetro DR2000 utilizado na análise.

Figura 4.18 – Vista do espectrofotômetro

O residual de cloro foi medido por titulometria pelo método N,N-dietil-p-fenileno-diamina, conhecido como DPD, este composto reage com o cloro presente na amostra produzindo uma coloração rosa, que posteriormente é titulada com sulfato ferroso amoniacal permitindo a quantificação do cloro.

Para determinar o potencial de formação de THM eram coletadas alíquotas dos diversos pontos de amostragem, decolorada imediatamente com tiosulfato de sódio e encaminhada para análise. As concentrações obtidas foram denominadas THM instantâneo. Em outra alíquota da mesma amostra era feita a adição de cloro de modo a obter um residual de 2,1 mg/L, para simular a pós cloração da ETA ABV e ajustado o pH da amostra em 8,8 para simular a pós alcalinização da ETA ABV. Esta amostra era armazenada em frasco âmbar e em local escuro por 24 hora para simular a formação de THM na rede de distribuição. Após este

período era coletada nova amostra, dechlorada e encaminhada para análise de THM. Estas amostras foram chamadas de THM 24 horas.

As contagens de partículas foram feitas em amostrador marca HIAC ROYCO, modelo 3000A e contador HIAC ROYCO, modelo 8000A, que realiza medidas por extinção de luz. Foram utilizadas as seguintes faixas de tamanho de partículas: 1,2 a 2 μm ; 2 a 4 μm ; 4 a 8 μm ; 8 a 10 μm ; 10 a 20 μm ; 20 a 40 μm ; 40 a 50 μm e superior a 50 μm . A Figura 4.19 Apresenta vista do amostrador e contador utilizados na análise.

Figura 4.19 – Vista do amostrador e contador de partículas

5. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

5.1. Formação e Remoção de Subprodutos da Desinfecção

Conforme mencionado anteriormente, a formação de subprodutos da desinfecção foi avaliada através das análises de THM para as diferentes amostras provenientes da ETA Piloto: água filtrada, filtrada ozonizada e efluente dos filtros 1 ao 4.

Foi avaliado o potencial de formação de THM, simulando a concentração de cloro na saída da ETA ABV e tempo de contato de 24 horas, conforme metodologia apresentada no item 4.5.1. Em 3 ensaios o tempo de contato foi de 72 horas. Os resultados obtidos nestes ensaios são apresentados nas Figuras 5.1 a 5.3.

Figura 5.1 – Potencial de formação de THM em 72 horas em amostra de 15/08/07 – Primeiro mês de ensaio.

A Figura 5.1 mostra claramente que não houve diferença significativa entre a concentração de THM na água filtrada e na água ozonizada em nenhum dos tempos de análise, THM instantâneo, 24, 48 e 72 horas.

A remoção de THM pelos filtros 1 e 3, compostos por GAC de origem mineral foi significativamente superior a remoção de THM pelos filtros 3 e 4 que tem como meio adsorvedor carvão de origem vegetal. Este comportamento se

repetiu para todos os tempos de análise. A média de remoção dos filtros 1 e 3 (CAG mineral) foi respectivamente 88% e 90% e a média de remoção dos filtros 2 e 4 foi de 55% e 40%.

É importante ressaltar esta amostragem foi feita no segundo mês de operação da ETA piloto e, como detalharemos adiante, a eficiência de remoção de THM nos pós-filtros adsorvedores foi maior no início de operação do sistema.

Figura 5.2 – Potencial de formação de THM em 72 horas em amostra de 29/10/07 – Terceiro mês de ensaio.

Figura 5.3 – Potencial de formação de THM em 72 horas em amostra de 01/05/08 – Décimo mês de ensaio.

As Figuras 5.2 e 5.3 mostram que houve redução na eficiência na remoção de THM pelos pós-filtros adsorvedores com o tempo de operação dos mesmos. Os dados da Figura 5.2 foram gerados no 4º mês de operação e os dados da Figura 5.3 são referentes ao 11º mês de operação.

As Figuras 5.1 a 5.3 permitem observar que a maior parcela de o THM (93%) é formada nas primeiras 24 horas de contato entre o cloro e os precursores.

A Tabela 5.1 apresenta a concentração média de THM nos momentos instantâneo, 24, 48 e 72 horas, bem como a porcentagem média do potencial de formação em cada momento. Como mencionado anteriormente, foram coletadas 3 amostras para esta avaliação.

Tabela 5.1 – Concentração média de THM em 72 horas e porcentagem média do potencial de formação nos tempos 0, 24, 48 e 72 horas

Ponto	THM ($\mu\text{g/L}$)	Formação
Água Filtrada	14,0	22%
AF 24h	55,7	85%
AF 48h	66,7	97%
AF 72h	66,7	
Água Ozonizada	19,0	31%
O ₃ 24h	63,7	91%
O ₃ 48h	67,3	95%
O ₃ 72h	68,0	
F1	10,6	32%
F1 24h	27,0	102%
F1 48h	35,0	134%
F1 72h	27,5	
F2	7,0	19%
F2 24h	37,3	107%
F2 48h	31,3	90%
F2 72h	35,0	
F3	9,7	31%
F3 24h	22,1	83%
F3 48h	26,6	105%
F3 72h	26,3	
F4	9,3	22%
F4 24h	42,7	91%
F4 48h	54,0	128%
F4 72h	45,7	

A Tabela 5.2 apresenta a média do potencial de formação de THM nos momentos instantâneo, 24, 48 e 72 horas, considerando todos os pontos de amostragem (n=18).

Tabela 5.2 – Concentração média de THM em 72 horas e média do potencial de formação nos tempos 0, 24, 48 e 72 horas

Tempo	Formação
Instantâneo	26%
24h	93%
48h	108%
72h	

Observa-se que nas primeiras 24 horas, em média 93% do THM já havia sido formado, com desvio padrão de 17%. Os demais ensaios foram realizados com o potencial de formação de THM em 24 horas.

A seguir será apresentada e discutida a evolução de THM no tempo de agosto de 2007 a novembro de 2008.

A Figura 5.4 apresenta a evolução dos valores de THM instantâneos obtidos para as águas filtrada e ozonizada.

Figura 5.4 – Concentrações de THM instantâneo para as águas filtrada e ozonizada

A média dos 38 valores de THM instantâneo para a água filtrada foi de 17,8 µg/L, com desvio padrão de 5,6. Igual a média obtida para o THM instantâneo na água ozonizada, 17,8 µg/L. A Figura 5.4 permite afirmar que não houve redução

da concentração de THM na água ozonizada. Portanto o processo de oxidação por ozônio não foi efetivo na remoção de THM, resultado que já era esperado.

As Figuras 5.5 a 5.8 apresentam os valores de THM instantâneo obtidos para as amostras afluentes e efluentes aos filtros 1 ao 4 (n=38).

Figura 5.5 – Concentrações de THM instantâneo para as águas afluentes e efluente do Filtro 1

Figura 5.6 – Concentrações de THM instantâneo para as águas afluentes e efluente do Filtro 2

No primeiro mês de operação a concentração de THM instantâneo foi próxima de 0, com valores mais baixos para os filtros 1 e 3, com CAG de origem mineral. No decorrer do tempo observa-se aumento da concentração de THM instantâneo, indicando a saturação do carvão.

A Tabela 5.3 apresenta a média de concentração de THM nos afluentes e efluentes dos filtros 1 a 4 nos três primeiros meses de operação, bem como a média da remoção de THM no mesmo período (n=8).

Tabela 5.3 – Concentração e valor médio de remoção de THM instantâneo das águas filtrada, ozonizada e efluentes dos filtros nos três primeiros meses de operação

Ponto de Amostragem	THM (mg/L)	Remoção (%)
Água Filtrada	19,3	-
Água Ozonizada	19,0	-
Filtro 1 - O ₃ e CAG mineral	4,1	79%
Filtro 2 - O ₃ e CAG vegetal	5,7	71%
Filtro 3 - Sem O ₃ e CAG mineral	3,3	83%
Filtro 4 - Sem O ₃ e CAG vegetal	5,8	70%

A Tabela 5.3 confirma a maior eficiência de remoção de THM no início de operação dos filtros adsorvedores, da ordem de 80% $\pm$ 23% para o carvão de origem mineral e 70% $\pm$ 23% para o carvão de origem vegetal.

A partir do quarto mês de operação observa-se que é reduzida a remoção de THM pelos filtros adsorvedores, o que mostra uma possível saturação do leito adsorvedor por compostos orgânicos ou qualquer outro composto presente na água. A Tabela 5.4 apresenta a média de concentração e a média da remoção de THM nos afluentes e efluentes dos filtros 1 a 4 a partir do quarto mês de operação.

Tabela 5.4 – Concentração e valor médio de remoção de THM instantâneo das águas filtrada, ozonizada e efluentes dos filtros a partir do quarto mês de operação (n=30)

Ponto de Amostragem	THM ($\mu\text{g/L}$)	Remoção (%)
Água Filtrada	17,5	-
Água Ozonizada	17,5	-
Filtro 1 - O ₃ e CAG mineral	13,0	25%
Filtro 2 - O ₃ e CAG vegetal	9,6	38%
Filtro 3 - Sem O ₃ e CAG mineral	10,4	32%
Filtro 4 - Sem O ₃ e CAG vegetal	8,9	41%

Os resultados obtidos neste experimento mostraram que a remoção de THM por adsorção é efetiva somente durante os três primeiros meses de operação do leito adsorvedor, com queda na eficiência de remoção no decorrer do tempo. Apesar da redução de eficiência na remoção do THM pelos filtros com a saturação do carvão, a Tabela 5.4 mostra que existe remoção média de 34%, com desvio padrão de 27%, após o período de saturação do leito de carvão, o que indica uma possível regeneração do carvão por atividade biológica no leito filtrante.

As Figuras 5.9 e 5.10 ilustram os valores de THM instantâneo e 24 horas, obtidos para as águas filtrada e filtrada ozonizada, respectivamente (n=38).

Figura 5.9 – Concentrações de THM instantâneo e THM 24 horas para a água filtrada

Figura 5.10 – Concentrações de THM instantâneo e THM 24 horas para a água ozonizada

A partir da observação das Figuras 5.9 e 5.10 pode-se inferir que após a cloração da água filtrada e água ozonizada houve um acréscimo na concentração de THM após um tempo de contato de 24 horas. As concentrações de THM na água filtrada são facilmente explicadas, pois a ETA ABV utiliza a pré-cloração para garantir o controle da qualidade microbiana nas unidades do processo de tratamento e assegurar a remoção de ferro e manganês presentes na água bruta.

A Tabela 5.5 apresenta a concentração média de THM instantâneo e de 24 horas nas águas filtrada e ozonizada, bem como a média de acréscimo de THM no período de 24 horas (n=38).

Tabela 5.5 – Concentração e acréscimo de THM instantâneo e de 24 horas das águas filtrada e ozonizada

Ponto	THM Instantâneo (µg/L)	THM 24 horas (µg/L)	Acréscimo (%)
Água Filtrada	17,8	58,9	252%
Água Ozonizada	17,8	61,3	275%

Os valores de THM instantâneo foram idênticos para as águas filtrada e ozonizada ($17,8 \mu\text{g/L} \pm 5,6 \mu\text{g/L}$), e similares para THM 24 horas, sendo $58,9 \mu\text{g/L} \pm 17,5 \mu\text{g/L}$ e $61,3 \mu\text{g/L} \pm 17,2 \mu\text{g/L}$, respectivamente para as águas filtrada e

ozonizada, o que corresponde a um acréscimo de 252% para a água filtrada e 275% para a água ozonizada. Deste modo, percebe-se que a ozonização não influenciou na remoção do THM instantâneo e teve interferência desprezível no acréscimo da concentração após ajuste do cloro e pH e tempo de contato de 24 horas.

As Figuras 5.11 a 5.14 ilustram os valores de concentração média de THM instantâneo e THM 24 horas obtidos no efluente dos filtros 1 ao 4, respectivamente (n=38).

Figura 5.11 – Concentrações de THM instantâneo e THM 24 horas para o efluente do filtro 1

Figura 5.12 – Concentrações de THM instantâneo e THM 24 horas para o efluente do filtro 2

Figura 5.13 – Concentrações de THM instantâneo e THM 24 horas para o efluente do filtro 3

Figura 5.14 – Concentrações de THM instantâneo e THM 24 horas para o efluente do filtro 4

As concentrações de THM 24 horas foram superiores aos respectivos valores instantâneos para os filtros adsorvedores de 1 ao 4, apresentando média de 321 % de acréscimo de THM após 24 horas. Este comportamento reforça o caráter cinético do processo de formação de THM mencionado por MARMO (2006), que afirma que a formação de THM em condições naturais não é instantânea.

As concentrações médias de THM instantâneo e THM 24 horas para o filtro 1 foram $11,1 \mu\text{g/L} \pm 5,7 \mu\text{g/L}$ e $29,9 \mu\text{g/L} \pm 10,1 \mu\text{g/L}$, respectivamente, resultando num acréscimo de 279%.

Os valores médios de acréscimo da concentração de THM 24 horas nos efluentes dos filtros 1 ao 4 são apresentados na Tabela 5.6 (n=38).

Tabela 5.6 – Concentração e acréscimo de THM 24 horas nos efluentes dos filtros 1 ao 4

Ponto de Amostragem	THM 24 horas ($\mu\text{g/L}$)	Acréscimo (%)
Filtro 1 - O ₃ e CAG mineral	29,9	279%
Filtro 2 - O ₃ e CAG vegetal	35,9	348%
Filtro 3 - Sem O ₃ e CAG mineral	27,2	261%
Filtro 4 - Sem O ₃ e CAG vegetal	39,1	396%

A remoção de THM instantâneo no filtro 1 durante todo o período de teste foi de 33%. Apesar de ter ocorrido a remoção parcial de THM e de seus precursores, esta remoção não foi suficiente para garantir a ausência de THM no efluente do filtro 1. Comportamento similar foi observado nos demais filtros.

A Tabela 5.7 apresenta a média de concentração e a média da remoção de THM 24 horas nos afluentes e efluentes dos filtros 1 a 4 para todo o período de teste (n=38).

Tabela 5.7 – Concentração e valor médio de remoção de THM 24 horas das águas filtrada, ozonizada e efluentes dos filtros para todo o período de teste

Ponto de Amostragem	THM 24 horas ($\mu\text{g/L}$)	Remoção (%)
Água Filtrada	58,9	-
Água Ozonizada	61,3	-
Filtro 1 - O ₃ e CAG mineral	29,9	48%
Filtro 2 - O ₃ e CAG vegetal	35,9	37%
Filtro 3 - Sem O ₃ e CAG mineral	27,2	50%
Filtro 4 - Sem O ₃ e CAG vegetal	39,1	31%

O valor médio de remoção de THM 24 horas para o filtro 1 foi de 48%, sendo que as concentrações médias encontradas no afluente foi de $61,3 \mu\text{g/L} \pm 17,2 \mu\text{g/L}$ (água ozonizada) e no efluente $29,9 \mu\text{g/L} \pm 10,1 \mu\text{g/L}$.

O filtro 2 apresentou remoção de THM 24 horas de 37%, sendo que as concentrações médias encontradas no afluente foi de $61,3 \mu\text{g/L} \pm 17,2 \mu\text{g/L}$ (água ozonizada) e no efluente $35,9 \mu\text{g/L} \pm 10,5 \mu\text{g/L}$.

Ressaltando que os filtros 1 e 2 são alimentados com a mesma água (ozonizada), a melhor eficiência de remoção do filtro 1 é explicada pela diferença no meio filtrante, uma vez que o filtro 1 foi montado com carvão de origem mineral, e o filtro 2 com carvão de origem vegetal, confirmando a melhor eficiência do carvão de origem mineral comparado ao carvão de origem vegetal para as condições do teste.

O filtro 3 apresentou média de remoção de THM 24 horas de 50%, valor similar ao obtido com o filtro 1 que tem a mesma composição de leito filtrante com carvão de origem mineral. As concentrações médias de THM 24 horas no afluente (água filtrada) foi de $58,9 \mu\text{g/L} \pm 17,5 \mu\text{g/L}$ e no efluente de $27,2 \mu\text{g/L} \pm 11,4 \mu\text{g/L}$.

O filtro 4 apresentou comportamento similar ao filtro 2, ambos montados com carvão de origem vegetal. A média da remoção de THM 24 horas foi de 31% e as concentrações de THM 24 horas no afluente e efluente foram de $58,9 \mu\text{g/L} \pm 17,5 \mu\text{g/L}$ (água filtrada) e $39,1 \mu\text{g/L} \pm 12,1 \mu\text{g/L}$, respectivamente.

A média de remoção de THM 24 horas foi de 48% e 50% para os filtros 1 e 3 e de 37 e 31% para os filtros 2 e 4, confirmando a maior eficiência na remoção de THM pelo leito adsorvedor composto por carvão ativado de origem mineral comparado ao carvão ativado de origem vegetal.

A Tabela 5.8 apresenta a especiação química dos compostos que compõem os THM totais para os valores de THM instantâneo e THM 24 horas obtidos a partir das 38 amostras de água filtrada.

Tabela 5.8 – Parcela dos compostos que compõem os THM totais para os valores de THM instantâneo e THM 24 horas das amostras de água filtrada

Composto	THM Instantâneo Água Filtrada % do THM Total	THM 24 horas Água Filtrada % do THM Total
Clorofórmio ($\mu\text{g/L}$)	78%	83%
Bromodiclorometano ($\mu\text{g/L}$)	20%	15%
Dibromoclorometano ($\mu\text{g/L}$)	4%	2%
Bromofórmio ($\mu\text{g/L}$)	3%	1%

Apesar de não ter sido o foco deste trabalho, a Tabela 5.8 confirma a afirmação feita por SYMONS (1981) de que o clorofórmio é o composto que se apresenta em maior concentração em águas de abastecimento público, o que é explicado pela aplicação de cloro no processo de tratamento da ETA ABV. A concentração de clorofórmio foi equivalente a 78% do THM instantâneo presente na água filtrada e 83% do THM 24 horas presente na água filtrada.

5.2. Remoção de Carbono Orgânico Total

Com o objetivo de avaliar a eficiência de remoção de COT e seu impacto na saturação dos dois tipos de carvão utilizados, foram monitoradas as concentrações de COT nas águas bruta, filtrada, ozonizada e efluente dos quatro filtros.

A Figura 5.15 mostra os valores de COT obtidos nas águas bruta e filtrada durante a operação dos filtros no período de julho de 2007 até dezembro de 2008 (n=87).

Figura 5.15 – Concentrações de COT nas águas bruta e filtrada

No período avaliado, a concentração de COT na água bruta foi $4,50 \pm 0,64$ mg/L, e na água filtrada foi de $2,24 \pm 0,41$ mg/L.

A média de remoção de COT no processo de tratamento da ETA ABV foi de 50%, o que mostra a boa eficiência do processo de coagulação por varredura na remoção de COT. É importante ressaltar que no período avaliado a ETA ABV operou com sulfato férrico como coagulante, com dosagem na faixa de 32 a 35 mg/L e pH entre 5,9 e 6,2.

A Figura 5.16 mostra os valores de COT obtidos nas águas filtrada e filtrada ozonizada (n=87).

Figura 5.16 – Concentrações de COT nas águas filtrada e ozonizada

A concentração de COT na água ozonizada foi $2,243 \pm 0,48$ mg/L, no período estudado. Comparando a concentração de COT na água ozonizada com a concentração de COT na água filtrada ($2,241 \pm 0,41$ mg/L), pode-se afirmar que a ozonização não foi efetiva na remoção de COT. Este resultado era esperado, uma vez que a oxidação por ozônio pode resultar na alteração da cadeia molecular de compostos orgânicos, inclusive com a formação de compostos com menor peso molecular, mas não é efetivo na oxidação completa destes compostos.

As Figuras 5.17 a 5.20 apresentam a evolução da concentração de COT no afluente e efluente dos filtros 1 ao 4 (n=87).

Figura 5.17 – Concentrações de COT nas águas afluente e efluente do Filtro 1

Figura 5.18 – Concentrações de COT nas águas afluente e efluente do Filtro 2

Figura 5.19 – Concentrações de COT nas águas afluente e efluente do Filtro 3

Figura 5.20 – Concentrações de COT nas águas afluente e efluente do Filtro 4

De modo similar ao observado na remoção de THM, a remoção de COT foi superior no início de operação dos filtros, com resultados de concentração de COT próximos a 0 nos primeiros dias de operação.

Analisando a evolução da concentração de COT no tempo, observa-se que os mesmos tenderam ao valor do COT afluente, apontando para a saturação do leito de GAC. A partir de março de 2008, os valores de COT efluente foram muito próximos aos valores do afluente, indicando uma vida útil do leito adsorvedor de aproximadamente 9 meses.

A Tabela 5.9 apresenta os dados estatísticos obtidos para os resultados de concentração de COT.

Tabela 5.9 – Dados estatísticos dos dados de concentração de COT

Ponto de Amostragem	Média (mg/L)	Desvio Padrão (mg/L)	Número da amostra (n)
Água Bruta	4,499	0,639	84
Água Filtrada	2,241	0,409	87
Água Ozonizada	2,243	0,482	87
Filtro 1 - O ₃ e CAG mineral	1,431	0,718	87
Filtro 2 - O ₃ e CAG vegetal	1,928	0,873	87
Filtro 3 - Sem O ₃ e CAG mineral	1,629	1,152	87
Filtro 4 - Sem O ₃ e CAG vegetal	2,146	0,973	87

A concentração de COT efluente do filtro 1 foi $1,431 \pm 0,718$ mg/L no período avaliado. A remoção média de COT no filtro 1 foi de 39%, para obtenção deste resultado de remoção foram descartados os valores de remoção negativa, que podem estar associados a problemas na amostragem, metodologia ou análise de COT.

O filtro 2 apresentou concentração média de COT no efluente de $1,928 \pm 0,873$ mg/L e remoção de 20%, o que indica menor eficiência de remoção comparado ao filtro 1. É importante ressaltar que o filtro 2 foi montado com carvão de origem vegetal, confirmando sua menor eficiência comparado ao filtro 1, com carvão de origem mineral.

A concentração média de COT no efluente do filtro 3 foi de $1,629 \pm 1,152$ mg/L e remoção de 33%. O comportamento do filtro 3 foi bastante similar ao do

filtro 1. O material utilizado no leito filtrante era o mesmo, porém o afluente era diferente (água filtrada para o filtro 3 e água filtrada e ozonizada para o filtro 1), comprovando que a ozonização não proporciona melhora significativa na remoção de COT.

A concentração de COT efluente ao filtro 4 foi de $2,146 \pm 0,973$ mg/L, e a média de remoção de COT de 13%, com comportamento similar ao comportamento do filtro 2.

Observou-se que para os mesmos materiais adsorvedores, a despeito da aplicação ou não de ozônio na água filtrada, o padrão de remoção de COT foi similar, apresentando pequena melhora na remoção de COT nos filtros que foram alimentados com água ozonizada.

Uma comparação entre os resultados obtidos com os filtros 1 e 3 dotados de CAG de origem mineral e os filtros 2 e 4 dotados de CAG de origem vegetal, mostrou que o carvão de origem mineral apresentou um comportamento melhor com relação a remoção de COT, comparado ao carvão de origem vegetal. Comportamento similar ao obtido na remoção de THM.

A seleção do tipo de GAC utilizado nos ensaios mostrou influência mais significativa na eficiência de remoção de THM e COT do que o uso ou não processo de oxidação por ozônio.

Apesar de todos os filtros adsorvedores terem atingido a saturação com respeito a remoção de compostos orgânicos precursores, como foi avaliado pelas análises de COT, foi mantida uma pequena remoção de THM, o que pode ser explicado por uma possível atividade biológica no leito de CAG.

Conclui-se, portanto que a vida útil do leito adsorvedor não pode ser baseada exclusivamente no COT, e esta aplicação deveria ser otimizada a partir de parâmetros indicativos para cada aplicação específica.

5.3. Avaliação do Parâmetro UV-254 nm

Foi avaliada a evolução da medida de absorção ultra-violeta em comprimento de onda de 254 nm com o objetivo de observar a existência de correlação entre UV-254 e a concentração de compostos orgânicos presentes na água.

A Figura 5.21 apresenta a evolução da absorção UV-254 nas águas bruta e filtrada (n=83).

Figura 5.21 – Valores de UV-254 nm nas águas bruta e filtrada

O valor médio de UV-254 da água bruta foi de $0,106 \pm 0,031 \text{ cm}^{-1}$ e de $0,031 \pm 0,021 \text{ cm}^{-1}$ para a água filtrada. A média das porcentagens de remoção de UV-254 na água filtrada com relação a água bruta no período foi de 71%. A remoção de UV-254 obtida foi superior a remoção de COT (49%) para as mesmas amostras.

A Figura 5.22 apresenta os valores de UV-254 para as águas filtrada e ozonizada.

Figura 5.22 – Valores de UV-254 nm nas águas filtrada e ozonizada

O valor médio de UV-254 da água filtrada foi de $0,031 \pm 0,021 \text{ cm}^{-1}$ e de $0,022 \pm 0,032 \text{ cm}^{-1}$ para a água ozonizada. O desvio padrão obtido para os valores de UV-254 fora relativamente elevados, ultrapassando o valor médio da amostra em alguns casos.

A média das porcentagens de remoção de UV-254 na água filtrada com relação a água bruta no período foi de 71% e da água ozonizada com relação a água bruta de 78%, o que mostra uma melhora muito pequena na eficiência de remoção após ozonização. De qualquer forma esta melhora pode ser considerada desprezível devido ao elevado desvio padrão obtido.

As Figuras 5.23 a 5.26 apresentam os valores de UV-254 nas águas afluentes e efluentes dos filtros 1 ao 4 ($n=83$).

Figura 5.23 – Valores de UV-254 nm nas águas afluentes e efluentes do Filtro 1

Figura 5.24 – Valores de UV-254 nm nas águas afluentes e efluentes do Filtro 2

Figura 5.25 – Valores de UV-254 nm nas águas afluente e efluente do Filtro 3

Figura 5.26 – Valores de UV-254 nm nas águas afluente e efluente do Filtro 4

As médias dos valores de UV-254 para os efluentes dos filtros foram: $0,017 \pm 0,029 \text{ cm}^{-1}$ para o filtro 1; $0,018 \pm 0,021 \text{ cm}^{-1}$ para o filtro 2; $0,019 \pm 0,019 \text{ cm}^{-1}$ para o filtro 3 e $0,024 \pm 0,019 \text{ cm}^{-1}$ para o filtro 4. Como mencionado anteriormente, o desvio padrão encontrado foi elevado, dificultando a análise dos dados.

Os valores de UV-254 obtidos nos efluentes dos filtros foram em média inferiores aos das águas filtrada e ozonizada, mostrando semelhança ao comportamento do COT.

Apesar do comportamento do parâmetro UV-254 ter sido similar ao do COT, principalmente para as águas filtrada e ozonizada, não foi encontrada correlação entre os dados gerados neste estudo. A correlação entre os dados de UV-254 e COT da água bruta foi de 0,048 e entre os dados de UV-254 e COT da água filtrada foi de - 0,022.

As Figuras 5.27 e 5.28 apresentam respectivamente os gráficos de correlação entre concentração de COT (n=84) e valor de UV-254 (n=81) para as águas bruta e filtrada.

Figura 5.27 – Gráfico de correlação entre COT e UV-254 na água bruta

Figura 5.28 – Gráfico de correlação entre COT e UV-254 na água filtrada

Não foi possível verificar a correlação entre os dados de UV-254 e potencial de formação de THM, pois as amostras foram coletadas em datas diferentes.

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Com base nos resultados obtidos na realização dos ensaios na ETA Piloto ABV, é possível concluir que:

- A ozonização não influenciou na remoção do THM instantâneo e teve interferência desprezível no acréscimo da concentração de THM, após 24 horas. Os valores de THM instantâneo foram idênticos para as águas filtrada e ozonizada (17,8 µg/L), e similares para THM 24 horas, sendo 58,9 µg/L para água filtrada e 61,3 µg/L para ozonizada. Portanto é inviável o uso de ozonização para remoção de THM;
- A maior parcela de THM (93%) é formada nas primeiras 24 horas, simulando a pós cloração e pós alcalinização da ETA ABV nas amostras de água filtrada, ozonizada, e efluente dos pós-filtros adsorvedores;
- A remoção de THM pelos filtros de CAG foi mais significativa nos primeiros três meses de operação do sistema, o que mostra uma possível saturação do carvão no decorrer do tempo;
- Apesar da redução de eficiência na remoção do THM pelos filtros após três meses, existe remoção média de 34% na concentração de THM instantâneo após este período, o que indica uma possível regeneração do carvão por atividade biológica no leito filtrante;
- As concentrações de THM 24 horas foram superiores aos respectivos valores instantâneos para os filtros adsorvedores de 1 ao 4, reforçando o caráter cinético do processo de formação de THM. A média de acréscimo de THM após 24 horas foi de 321 %;
- O CAG de origem mineral apresentou maior eficiência na remoção de THM instantâneo comparado ao CAG de origem vegetal, sendo que nos três primeiros meses de operação a eficiência na remoção de THM foi da ordem de 80% para o carvão de origem mineral e 70% para o carvão de origem vegetal. Resultado similar foi obtido na remoção de THM 24 horas;

- A média de remoção de COT no processo de tratamento da ETA ABV foi de 50%, o que mostra a boa eficiência do processo de coagulação por varredura na remoção de COT.
- A ozonização não foi efetiva na remoção de COT visto que a média das concentrações de COT encontradas para a água filtrada ($2,24 \pm 0,41$ mg/L) foi igual a média de COT na água ozonizada ($2,24 \pm 0,48$ mg/L);
- A evolução da concentração de COT no tempo indica que a vida útil do leito adsorvedor é de aproximadamente 9 meses;
- De modo similar ao comportamento de remoção de THM, o CAG de origem mineral apresentou um comportamento melhor com relação a remoção de COT, comparado ao CAG de origem vegetal. Recomenda-se a verificação da viabilidade econômica do uso do CAG vegetal ou mineral, bem como a realização de ensaios com outras marcas de carvão.
- A vida útil do leito adsorvedor não pode ser baseada exclusivamente no COT, e esta aplicação deveria ser otimizada a partir de parâmetros indicativos para cada aplicação específica;
- Apesar do comportamento dos valores de UV-254 ter sido similar ao do COT, principalmente para as águas filtrada e ozonizada, não foi encontrada correlação entre os dados gerados neste estudo.
- A seleção do tipo de GAC utilizado nos ensaios mostrou influência mais significativa na eficiência de remoção de THM e COT do que o uso ou não processo de oxidação por ozônio.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVARADO, D.A.M., GARCIA, A. C. Cáncer gástrico em Costa Rica: ¿Existe ou no relación con la cloración del água para consumo humano? Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Noviembre 2006. Punta del Este, Uruguay.
- ALVES, R. Técnicas de avaliação de gosto e odor em águas de abastecimento: método analítico, análise sensorial e percepção dos consumidores. Dissertação de Mestrado - ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 227p. 2005. São Paulo, Brasil.
- AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. Water quality and treatment. 5 ed. 1.248 p. New York, McGraw Hill, 1999.
- BAZZOLI, N. O Uso da Desinfecção no Combate à Cólera. Apostila da Fundação Nacional de Saúde - Coordenação Regional de Minas Gerais, 1993.
- BELLAR, T.A., LICHTENBERG, J.J., KRONER, R.C. The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters. Journal American Water Works Association, v.66, n.12. p. 703-706. December 1974.
- CAMPOS, S.X.; DI BERNARDO, L.; VIEIRA E.M. Estudo comparativo de remoção de cor de águas preparadas com substância húmica de diferentes características. XXX Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Noviembre 2006. Punta Del Este, Uruguay
- CARVALHO, E. R. Estudos da formação de trihalometanos a partir de substâncias húmicas aquáticas tratadas com cloro e dióxido de cloro. p2. 2003. São Carlos, Brasil.
- CHANG, S. D.; SINGER, P. C. The impact of ozonation on particle stability and the removal of TOC and THM precursors. Journal of American Water Works Association. March. 1991, p. 71-79.
- CUBILLOS, A. Calidad y Control de La polucion del Agua. Mérida: CIDIAT/Centro Interamericano de Desarrollo Integral de Aguas y Tierras. (Mimeo.) (Serie Ambiente y Recursos Naturales Renovables, AR14), 1981.
- DEGRÉMONT, Water Treatment Handbook. John Wiley & Sons, New York, NY, 1979.

- DI BERNARDO, L., DANTAS, A. D. B. Métodos e técnicas de tratamento de água. 2 ed. São Carlos: RIMA, 2005.
- DINIZ, S. Controle da formação de sub-produtos da desinfecção (THMs) em águas de abastecimento. Dissertação de Mestrado - ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 194 p. 2005. São Paulo, Brasil.
- FAIR, G.M., GEYER, J.C. OKUM, D.A. Water and Wastewater Engineering. John Wiley & Sons, New York, NY, 1954.
- FERREIRA FILHO, S.S. Estudo comparativo do comportamento hidráulico de meios filtrantes de areia-antracito e areia-carvão ativado granular no tratamento de água. Dissertação de Mestrado - ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 407p. 1993. São Paulo, Brasil.
- FERREIRA FILHO, S.S., MENDES, R.L., LAGE FILHO, F., FERNANDEZ, A.N. Fluidificação e expansão de sistemas adsorvedores de carvão ativado granular no tratamento de águas de abastecimento. In: 23 CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 1, CAMPO GRANDE, 2005a.
- FERREIRA FILHO, S.S. Aplicação de Sistemas pós-filtros adsorvedores de carvão ativado granular na remoção de compostos orgânicos causadores de gosto e odor em águas de abastecimento. Projeto Auxílio Pesquisa FAPESP. ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. São Paulo, Brasil. 2005b.
- GEORGE, B.D. Case studies of modified disinfection practices for trihalomethane controle. AWWARF, 1990.
- GLAZE, W.H., SCHEP, R., CHAUCEY, W., RUTH, E.C., ZARNOCH, J.J., AIETA, E.M., TATE, C.H., McGUIRE, M.J. Evaluating oxidants for the removal of model taste and odor compounds from a municipal water supply. Journal American Water Works Association, p. 79-84, May. 1990.
- GRAESE, S.L., SNOEYINK, V.L., LEE, R.G. Granular activated carbon filter-adsorber systems. Journal American Water Works Association, p. 64-73, December. 1987.
- GRAY, N.F. Calidad del agua potable. Zaragoza: Acribia, 1994. 365p.
- ISAAC, R.L. Controle de trialometanos em sistemas de abastecimento: remoção por adsorção em colunas de carvão ativado granular em estação de

- tratamento de água. Dissertação de Mestrado – ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. 1993. São Paulo, Brasil.
- JEKEL, M. R. Flocculation effects of ozone. *Ozone Science & Engineering*. v. 16, p. 55-66. 1994.
- KURODA, E.K. et al. Caracterização e escolha do tipo de carvão ativado a ser empregado no tratamento de águas contendo microcistinas. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005, Campo Grande. Anais... Campo Grande: ABES, 2005. 10p.
- LANGLAIS, B., RECKHOW, D.A., BRINK, D.R. Ozone in water treatment: Application and Engineering. Lewis Publishers, Chelsea MI, 569 p., 1991.
- LAUBUSCH, E.J. Chlorination and other disinfection processes. In: *Water Quality and Treatment: A Handbook of Public Water Supplies* (American Water Works Association), McGraw-Hill Book Company, New York, NY, p. 158-224, 1971.
- LEV, O., REGLI, S. Evaluation of ozone disinfection systems: characteristic concentration C. *Journal of Environmental Engineering*, p.477-494, July/August. 1992.
- MACEDO, J.A.B., ANDRADE, N.J., ARAÚJO, J.M.A., CHAVES, J.B.P., SILVA, M.T.C., JORDÃO, C.P. Cloraminas orgânicas uma solução para evitar a formação de trihalometanos no processo de desinfecção de águas para abastecimento público. *Revista Higiene Alimentar*, V 15, n 90/91, Nov/Dez de 2001, p.93-103.
- MARMO, C. R., SANTOS, B. V. A. P., Formação de trihalometanos em águas de abastecimento tratadas na pré-oxidação com cloro livre. Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitária y Ambiental. Noviembre 2006. Punta del Este, Uruguay.
- MARCHETTO, M., FERREIRA FILHO, S.S. Interferência do processo de coagulação na remoção de compostos orgânicos causadores de gosto e odor em águas de abastecimento mediante a aplicação de carvão ativado em pó. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.10, n.3, pág 243-252, 2005.
- MARSH, H., HEINZ, E.A., RODRIGUES REINOSO, F. Introduction to Carbon Technology. University of Alicante, Spain, 1997.
- MELNICK, R.L. Toxicology and carcinogenesis studies of bromodichloromethane. Washington, D.C.: U.S. Department of Health and Human Services, 1987. 182p.

- MELNICK, R.L. Toxicology and carcinogenesis studies of tribromomethane. Washington, D.C.: U.S. Department of Health and Human Services, 1989. 194p.
- NG, C. et al. Freundlich adsorption isotherms of agricultural by-product-based powdered activated carbons in a geosmin-water system. *Bioresource Technology*, n. 85, 2002, p. 131-135.
- OLIVEIRA, A.C. Minimização da formação de trihalometanos no tratamento de águas de abastecimento. Dissertação de Mestrado - ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 120 p. 2002. São Paulo, Brasil.
- PASCHOALATO, C.F.P.P., WIECHETECK, G.K., FERREIRA, J.F., TRIMAILOVAS, M., DI BERNARDO, L. Avaliação do dióxido de cloro como pré-oxidante alternativo ao cloro aplicado em água contendo substâncias húmicas. In: 23 CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 1, CAMPO GRANDE, 2005a.
- PASCHOALATO, C.F.P.P., WIECHETECK, G.K., LATANZE, R., TRIMAILOVAS, M., DI BERNARDO, L. Pré-oxidação com o cloro ou permanganato de potássio, coagulação e filtração de água contendo substâncias húmicas e comparação dos subprodutos formados com pós-cloração. In: 23 CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 1, CAMPO GRANDE, 2005b.
- REVISTA SAÚDE. Será que a água da sua casa pode provocar câncer? Alguns estudos sugerem que sim, n.180, p.61-4. Setembro 1998.
- ROMBALDO, C.F.S. Síntese de Carvão Ativado e Óleo Combustível a Partir da Borracha de Pneu Usado. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Campinas. 2008. São Paulo. Brasil.
- ROSSIN, A.C. Desinfecção. In: *Técnica de Abastecimento e Tratamento de Água (Tratamento de Água)*, Vol. 2, São Paulo: CETESB, 1987.
- SCHOENEN, D. Role of disinfection in suppressing the spread of pathogens with drinking water: possibilities and limitations, *Water Research*, 36(15):3874-88, September 2002.
- SNOEYINK, V. Adsorption of organic compound. In: *Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies*. Mc Graw Hill, Nova York, EUA, 1990. p. 781-867.

- SONTHEIMER, H., CRITTENDEN, J.C., SUMMER, R.S. Activated carbon for water treatment. 2ed. Karlsruhe, DVGW-Forschungsstelle, 1988, 722p.
- SYMONS, J.M.; STEVENS, A.A.; CLARK, R.M. Treatment techniques for controlling trihalomethanes in drinking water. Ohio, USA, EPA. 1981.
- TOBIASON, J. E.; EDWALD, J. K.; SCHNEIDER, O. D.; FOX, M. D.; DUNN, H. J. Pilot study of the effect of ozone and peroxone on in-line direct filtration. Journal of American Water Works Association. December 1992, p. 72-84.
- TOMINAGA, M. Y.; MIDIO, A. F. Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada. São Paulo, Rev. Saúde Pública, v. 4, n. 33, p. 413-21. 1999.
- TRUSSELL, R.R. Safeguarding distribution system integrity. Journal of American Water Works Association, v.91, n.1, p. 46-54, 1999.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY-USEPA. Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual. Washington, EPA 5. 1999.
- WEBER, M.A., VLASTNIK, E.L. Combining oxidation by permanganate with adsorption for the removal of problematic taste and odor compounds. In: AWWA Annual Conference, Proceedings, Florida, 1993, p. 1895-1905.
- WILCZAK, A.; HOWE, E. W.; AIETA, M. E.; LI, R. G. How preoxidation affects particles removal during clarification and filtration. Journal of American Water Works Association. December 1992, p. 85-94.

8. ANEXOS

8.1. Concentrações de THM 2007 (Tabelas e Gráficos)

Trialometanos

	Ponto	THM (µg/L)	%
1/8/2007	Tq1	17	25%
2/8/2007	Tq1 24h	68	
1/8/2007	Tq2	19	33%
2/8/2007	Tq2 24h	58	
1/8/2007	F1	0,5	10%
2/8/2007	F1 24h	5,1	
1/8/2007	F2	3,5	13%
2/8/2007	F2 24h	27	
1/8/2007	F3	0,5	11%
2/8/2007	F3 24h	4,4	
1/8/2007	F4	4,3	13%
2/8/2007	F4 24h	32	

Trialometanos - 01/08/07 **Trialometanos**

	Ponto	THM (µg/L)	%
6/8/2007	Tq1	17	33%
7/8/2007	Tq1 24h	51	
6/8/2007	Tq2	16	28%
7/8/2007	Tq2 24h	57	
6/8/2007	F1	2,9	12%
7/8/2007	F1 24h	25	
6/8/2007	F2	0,5	10%
7/8/2007	F2 24h	4,8	
6/8/2007	F3	0,5	12%
7/8/2007	F3 24h	4,3	
6/8/2007	F4	4	14%
7/8/2007	F4 24h	29	

Trialometanos - 06/08/07

Trialometas

	Ponto	THM (µg/L)	%
15/8/2007	Filtrada	18	28%
16/8/2007	Filt. 24h	76	117%
17/8/2007	Filt. 48h	68	105%
18/8/2007	Filt. 72h	65	
15/8/2007	Ozonizada	17	25%
16/8/2007	O ₃ 24h	62	93%
17/8/2007	O ₃ 48h	68	101%
18/8/2007	O ₃ 72h	67	
15/8/2007	F1	0,8	9%
16/8/2007	F1 24h	10	116%
17/8/2007	F1 48h	11	128%
18/8/2007	F1 72h	8,6	
15/8/2007	F2	3,6	11%
16/8/2007	F2 24h	33	100%
17/8/2007	F2 48h	37	112%
18/8/2007	F2 72h	33	
15/8/2007	F3	1	11%
16/8/2007	F3 24h	7,2	81%
17/8/2007	F3 48h	7,8	88%
18/8/2007	F3 72h	8,9	
15/8/2007	F4	4,9	11%
16/8/2007	F4 24h	48	109%
17/8/2007	F4 48h	44	100%
18/8/2007	F4 72h	44	

Trialometas - 15/08/07

Trialometanos

	Ponto	THM (µg/L)	%
22/8/2007	Tq1	20	36%
23/8/2007	Tq1 24h	55	
22/8/2007	Tq2	21	39%
23/8/2007	Tq2 24h	54	
22/8/2007	F1	1,5	7%
23/8/2007	F1 24h	22	
22/8/2007	F2	7,9	26%
23/8/2007	F2 24h	30	
22/8/2007	F3	1,2	20%
23/8/2007	F3 24h	5,9	
22/8/2007	F4	5,3	17%
23/8/2007	F4 24h	31	

Trialometanos - 22/08/07 **Trialometanos**

	Ponto	THM (µg/L)	%
29/8/2007	Tq1	20	36%
30/8/2007	Tq1 24h	56	
29/8/2007	Tq2	18	32%
30/8/2007	Tq2 24h	56	
29/8/2007	F1	1,4	20%
30/8/2007	F1 24h	7,1	
29/8/2007	F2	4,4	18%
30/8/2007	F2 24h	24	
29/8/2007	F3	3,3	35%
30/8/2007	F3 24h	9,3	
29/8/2007	F4	6,8	25%
30/8/2007	F4 24h	27	

Trialometanos - 29/08/07

Trialometanos

	Ponto	THM (µg/L)	%
10/9/2007	Tq1	23	55%
11/9/2007	Tq1 24h	42	
10/9/2007	Tq2	22	31%
11/9/2007	Tq2 24h	72	
10/9/2007	F1	4,6	20%
11/9/2007	F1 24h	23	
10/9/2007	F2	7,4	18%
11/9/2007	F2 24h	42	
10/9/2007	F3	4,7	29%
11/9/2007	F3 24h	16	
10/9/2007	F4	6,6	20%
11/9/2007	F4 24h	33	

Trialometanos - 10/09/07 **Trialometanos**

	Ponto	THM (µg/L)	%
19/9/2007	Tq1	20	31%
20/9/2007	Tq1 24h	65	
19/9/2007	Tq2	21	31%
20/9/2007	Tq2 24h	68	
19/9/2007	F1	9,8	39%
20/9/2007	F1 24h	25	
19/9/2007	F2	8,8	21%
20/9/2007	F2 24h	41	
19/9/2007	F3	7,3	37%
20/9/2007	F3 24h	20	
19/9/2007	F4	7,2	18%
20/9/2007	F4 24h	39	

Trialometanos - 19/09/07

Trialometanos

	Ponto	THM (µg/L)	%
26/9/2007	Tq1	19	33%
27/9/2007	Tq1 24h	58	
26/9/2007	Tq2	18	33%
27/9/2007	Tq2 24h	55	
26/9/2007	F1	11	52%
27/9/2007	F1 24h	21	
26/9/2007	F2	9,6	31%
27/9/2007	F2 24h	31	
26/9/2007	F3	7,9	36%
27/9/2007	F3 24h	22	
26/9/2007	F4	7,1	21%
27/9/2007	F4 24h	34	

Trialometanos - 26/09/07 **Trialometanos**

	Ponto	THM (µg/L)	%
3/10/2007	Tq1	19	35%
4/10/2007	Tq1 24h	54	
3/10/2007	Tq2	17	29%
4/10/2007	Tq2 24h	59	
3/10/2007	F1	11	48%
4/10/2007	F1 24h	23	
3/10/2007	F2	8,6	25%
4/10/2007	F2 24h	34	
3/10/2007	F3	11	55%
4/10/2007	F3 24h	20	
3/10/2007	F4	7,6	22%
4/10/2007	F4 24h	34	

Trialometanos - 03/10/07

Trialometanos

	Ponto	THM (µg/L)	%
11/10/2007	Tq1	23	33%
12/10/2007	Tq1 24h	70	
11/10/2007	Tq2	20	26%
12/10/2007	Tq2 24h	76	
11/10/2007	F1	13	37%
12/10/2007	F1 24h	35	
11/10/2007	F2	10	24%
12/10/2007	F2 24h	41	
11/10/2007	F3	9,6	32%
12/10/2007	F3 24h	30	
11/10/2007	F4	8,2	20%
12/10/2007	F4 24h	41	

Trialometanos - 11/10/07 **Trialometanos**

	Ponto	THM (µg/L)	%
17/10/2007	Tq1	23	35%
18/10/2007	Tq1 24h	66	
17/10/2007	Tq2	21	29%
18/10/2007	Tq2 24h	72	
17/10/2007	F1	12	41%
18/10/2007	F1 24h	29	
17/10/2007	F2	8,4	22%
18/10/2007	F2 24h	38	
17/10/2007	F3	12	40%
18/10/2007	F3 24h	30	
17/10/2007	F4	8,1	18%
18/10/2007	F4 24h	46	

Trialometanos - 17/10/07

Trihalometanos

	Ponto	THM (µg/L)	%
29/10/2007	Filtrada	14	16%
30/10/2007	Filt. 24h	57	63%
31/10/2007	Filt. 48h	95	106%
1/11/2007	Filt. 72h	90	
29/10/2007	Ozonizada	23	24%
30/10/2007	O ₃ 24h	96	99%
31/10/2007	O ₃ 48h	103	106%
1/11/2007	O ₃ 72h	97	
29/10/2007	F1	19	40%
30/10/2007	F1 24h	47	98%
31/10/2007	F1 48h	50	104%
1/11/2007	F1 72h	48	
29/10/2007	F2	12	32%
30/10/2007	F2 24h	35	95%
31/10/2007	F2 48h	29	78%
1/11/2007	F2 72h	37	
29/10/2007	F3	17	40%
30/10/2007	F3 24h	37	86%
31/10/2007	F3 48h	29	67%
1/11/2007	F3 72h	43	
29/10/2007	F4	13	20%
30/10/2007	F4 24h	60	94%
31/10/2007	F4 48h	65	102%
1/11/2007	F4 72h	64	

Trihalometanos - 29/10/07

Trialometanos

	Ponto	THM (µg/L)	%
7/11/2007	Tq1	23	26%
8/11/2007	Tq1 24h	87	
7/11/2007	Tq2	23	37%
8/11/2007	Tq2 24h	63	
7/11/2007	F1	17	41%
8/11/2007	F1 24h	41	
7/11/2007	F2	9,6	33%
8/11/2007	F2 24h	29	
7/11/2007	F3	13	36%
8/11/2007	F3 24h	36	
7/11/2007	F4	9,8	19%
8/11/2007	F4 24h	51	

Trialometanos - 07/11/07 **Trialometanos**

	Ponto	THM (µg/L)	%
28/11/2007	Tq1	16	30%
29/11/2007	Tq1 24h	53	
28/11/2007	Tq2	16	21%
29/11/2007	Tq2 24h	76	
28/11/2007	F1	17	55%
29/11/2007	F1 24h	31	
28/11/2007	F2	11	30%
29/11/2007	F2 24h	37	
28/11/2007	F3	17	57%
29/11/2007	F3 24h	30	
28/11/2007	F4	13	32%
29/11/2007	F4 24h	41	

Trialometanos - 28/11/07

Trihalometanos

	Ponto	THM (µg/L)	%
6/12/2007	Tq1	24	49%
7/12/2007	Tq1 24h	49	
6/12/2007	Tq2	23	52%
7/12/2007	Tq2 24h	44	
6/12/2007	F1	15	41%
7/12/2007	F1 24h	37	
6/12/2007	F2	12	29%
7/12/2007	F2 24h	42	
6/12/2007	F3	8,5	26%
7/12/2007	F3 24h	33	
6/12/2007	F4	6,7	13%
7/12/2007	F4 24h	50	

Trihalometanos - 06/12/07 **Trihalometanos**

	Ponto	THM (µg/L)	%
16/12/2007	Tq1	15	38%
17/12/2007	Tq1 24h	39	
16/12/2007	Tq2	28	51%
17/12/2007	Tq2 24h	55	
16/12/2007	F1	21	54%
17/12/2007	F1 24h	39	
16/12/2007	F2	14	27%
17/12/2007	F2 24h	52	
16/12/2007	F3	14	44%
17/12/2007	F3 24h	32	
16/12/2007	F4	11	23%
17/12/2007	F4 24h	48	

Trihalometanos - 16/12/07

Trihalometanos

	Ponto	THM (µg/L)	%
27/12/2007	Tq1	14	47%
28/12/2007	Tq1 24h	30	
27/12/2007	Tq2	23	34%
28/12/2007	Tq2 24h	67	
27/12/2007	F1	14	39%
28/12/2007	F1 24h	36	
27/12/2007	F2	11	24%
28/12/2007	F2 24h	46	
27/12/2007	F3	12	30%
28/12/2007	F3 24h	40	
27/12/2007	F4	9	18%
28/12/2007	F4 24h	49	

Trihalometanos - 27/12/07

8.2. Concentrações de THM 2008 (Tabelas e Gráficos)

Trialometanos

	Ponto	THM (µg/L)
9/1/2008	Tq1	25
10/1/2008	Tq1 24h	88
9/1/2008	Tq2	12
10/1/2008	Tq2 24h	89
9/1/2008	F1	22
10/1/2008	F1 24h	42
9/1/2008	F2	14
10/1/2008	F2 24h	49
9/1/2008	F3	5,9
10/1/2008	F3 24h	37
9/1/2008	F4	11
10/1/2008	F4 24h	47

Trialometanos - 09/01/08

Trialometanos

	Ponto	THM (µg/L)
13/1/2008	Tq1	27
14/1/2008	Tq1 24h	94
13/1/2008	Tq2	29
14/1/2008	Tq2 24h	97
13/1/2008	F1	21
14/1/2008	F1 24h	47
13/1/2008	F2	10
14/1/2008	F2 24h	56
13/1/2008	F3	13
14/1/2008	F3 24h	39
13/1/2008	F4	10
14/1/2008	F4 24h	74

Trialometanos - 13/01/08

Trialometanos

	Ponto	THM (µg/L)
23/1/2008	Tq1	19
24/1/2008	Tq1 24h	58
23/1/2008	Tq2	20
24/1/2008	Tq2 24h	60
23/1/2008	F1	13
24/1/2008	F1 24h	24
23/1/2008	F2	11
24/1/2008	F2 24h	19
23/1/2008	F3	12
24/1/2008	F3 24h	17
23/1/2008	F4	5,4
24/1/2008	F4 24h	21

Trialometanos - 23/01/08 **Trialometanos**

	Ponto	THM (µg/L)
1/2/2008	Tq1	28
2/2/2008	Tq1 24h	89
1/2/2008	Tq2	27
2/2/2008	Tq2 24h	80
1/2/2008	F1	18
2/2/2008	F1 24h	31
1/2/2008	F2	10
2/2/2008	F2 24h	52
1/2/2008	F3	8
2/2/2008	F3 24h	29
1/2/2008	F4	12
2/2/2008	F4 24h	28

Trialometanos - 01/02/08

Trialometanos

	Ponto	THM (µg/L)
6/2/2008	Tq1	23
7/2/2008	Tq1 24h	77
6/2/2008	Tq2	24
7/2/2008	Tq2 24h	43
6/2/2008	F1	16
7/2/2008	F1 24h	23
6/2/2008	F2	12
7/2/2008	F2 24h	45
6/2/2008	F3	12
7/2/2008	F3 24h	36
6/2/2008	F4	6,3
7/2/2008	F4 24h	47

Trialometanos - 06/02/08 **Trialometanos**

	Ponto	THM (µg/L)
20/2/2008	Tq1	16
21/2/2008	Tq1 24h	73
20/2/2008	Tq2	14
21/2/2008	Tq2 24h	82
20/2/2008	F1	16
21/2/2008	F1 24h	26
20/2/2008	F2	13
21/2/2008	F2 24h	41
20/2/2008	F3	14
21/2/2008	F3 24h	47
20/2/2008	F4	11
21/2/2008	F4 24h	50

Trialometanos - 20/02/08

Trialometanos

	Ponto	THM (µg/L)
1/3/2008	Tq1	24
2/3/2008	Tq1 24h	48
1/3/2008	Tq2	22
2/3/2008	Tq2 24h	38
1/3/2008	F1	14
2/3/2008	F1 24h	42
1/3/2008	F2	11
2/3/2008	F2 24h	46
1/3/2008	F3	7,1
2/3/2008	F3 24h	40
1/3/2008	F4	6,4
2/3/2008	F4 24h	49

Trialometanos - 01/03/08 **Trialometanos**

	Ponto	THM (µg/L)
12/4/2008	Tq1	11
13/4/2008	Tq1 24h	31
12/4/2008	Tq2	17
13/4/2008	Tq2 24h	91
12/4/2008	F1	7,3
13/4/2008	F1 24h	24
12/4/2008	F2	6,2
13/4/2008	F2 24h	24
12/4/2008	F3	11
13/4/2008	F3 24h	21
12/4/2008	F4	6
13/4/2008	F4 24h	26

Trialometanos - 12/04/08

Trialometas

	Ponto	THM (µg/L)
20/4/2008	Tq1	8,4
21/4/2008	Tq1 24h	36
20/4/2008	Tq2	9,3
21/4/2008	Tq2 24h	35
20/4/2008	F1	7,9
21/4/2008	F1 24h	37
20/4/2008	F2	8,3
21/4/2008	F2 24h	41
20/4/2008	F3	6,2
21/4/2008	F3 24h	32
20/4/2008	F4	9,4
21/4/2008	F4 24h	26

Trialometas - 20/04/08

Trihalometanos

	Ponto	THM (µg/L)
1/5/2008	Filtrada	10
2/5/2008	Filt. 24h	34
3/5/2008	Filt. 48h	37
4/5/2008	Filt. 72h	45
1/5/2008	Ozonizada	17
2/5/2008	O ₃ 24h	33
3/5/2008	O ₃ 48h	31
4/5/2008	O ₃ 72h	40
1/5/2008	F1	12
2/5/2008	F1 24h	24
3/5/2008	F1 48h	44
4/5/2008	F1 72h	26
1/5/2008	F2	5,3
2/5/2008	F2 24h	44
3/5/2008	F2 48h	28
4/5/2008	F2 72h	35
1/5/2008	F3	11
2/5/2008	F3 24h	22
3/5/2008	F3 48h	43
4/5/2008	F3 72h	27
1/5/2008	F4	10
2/5/2008	F4 24h	20
3/5/2008	F4 48h	53
4/5/2008	F4 72h	29

Trihalometanos - 01/05/08

Trihalometanos

	Ponto	THM (µg/L)
19/5/2008	Tq1	17
20/5/2008	Tq1 24h	64
19/5/2008	Tq2	13
20/5/2008	Tq2 24h	62
19/5/2008	F1	11
20/5/2008	F1 24h	37
19/5/2008	F2	9,2
20/5/2008	F2 24h	37
19/5/2008	F3	10
20/5/2008	F3 24h	34
19/5/2008	F4	9,3
20/5/2008	F4 24h	44

Trihalometanos - 18/05/08 **Trihalometanos**

	Ponto	THM (µg/L)
27/5/2008	Tq1	16
28/5/2008	Tq1 24h	65
27/5/2008	Tq2	15
28/5/2008	Tq2 24h	66
27/5/2008	F1	12
28/5/2008	F1 24h	38
27/5/2008	F2	10
28/5/2008	F2 24h	39
27/5/2008	F3	11
28/5/2008	F3 24h	37
27/5/2008	F4	11
28/5/2008	F4 24h	44

Trihalometanos - 27/05/08

Trihalometanos

	Ponto	THM (µg/L)
19/6/2008	Tq1	19
20/6/2008	Tq1 24h	66
19/6/2008	Tq2	17
20/6/2008	Tq2 24h	72
19/6/2008	F1	11
20/6/2008	F1 24h	40
19/6/2008	F2	10
20/6/2008	F2 24h	42
19/6/2008	F3	11
20/6/2008	F3 24h	39
19/6/2008	F4	11
20/6/2008	F4 24h	43

Trihalometanos - 19/06/08 **Trihalometanos**

	Ponto	THM (µg/L)
7/7/2008	Tq1	19
8/7/2008	Tq1 24h	53
7/7/2008	Tq2	14
8/7/2008	Tq2 24h	54
7/7/2008	F1	11
8/7/2008	F1 24h	34
7/7/2008	F2	9
8/7/2008	F2 24h	36
7/7/2008	F3	10
8/7/2008	F3 24h	34
7/7/2008	F4	9,1
8/7/2008	F4 24h	38

Trihalometanos - 07/07/08

Trihalometanos

	Ponto	THM (µg/L)
30/7/2008	Tq1	13
31/7/2008	Tq1 24h	57
30/7/2008	Tq2	13
31/7/2008	Tq2 24h	57
30/7/2008	F1	9,9
31/7/2008	F1 24h	31
30/7/2008	F2	8,7
31/7/2008	F2 24h	36
30/7/2008	F3	9,4
31/7/2008	F3 24h	32
30/7/2008	F4	9,1
31/7/2008	F4 24h	40

Trihalometanos - 30/07/08 **Trihalometanos**

	Ponto	THM (µg/L)
9/9/2008	Tq1	5,9
10/9/2008	Tq1 24h	38
9/9/2008	Tq2	5,5
10/9/2008	Tq2 24h	31
9/9/2008	F1	6
10/9/2008	F1 24h	21
9/9/2008	F2	5,7
10/9/2008	F2 24h	21
9/9/2008	F3	5,8
10/9/2008	F3 24h	19
9/9/2008	F4	5,7
10/9/2008	F4 24h	23

Trihalometanos - 09/09/08

Trihalometanos

	Ponto	THM (µg/L)
19/9/2008	Tq1	3,8
20/9/2008	Tq1 24h	28
19/9/2008	Tq2	3,7
20/9/2008	Tq2 24h	28
19/9/2008	F1	5,6
20/9/2008	F1 24h	26
19/9/2008	F2	5,7
20/9/2008	F2 24h	18
19/9/2008	F3	5
20/9/2008	F3 24h	17
19/9/2008	F4	4,9
20/9/2008	F4 24h	20

Trihalometanos - 19/09/08 **Trihalometanos**

	Ponto	THM (µg/L)
16/10/2008	Tq1	15
17/10/2008	Tq1 24h	62
16/10/2008	Tq2	12
17/10/2008	Tq2 24h	64
16/10/2008	F1	9,2
17/10/2008	F1 24h	35
16/10/2008	F2	7,9
17/10/2008	F2 24h	35
16/10/2008	F3	8,4
17/10/2008	F3 24h	28
16/10/2008	F4	8,3
17/10/2008	F4 24h	35

Trihalometanos - 16/10/08

Trihalometanos

	Ponto	THM (µg/L)
25/10/2008	Tq1	25
26/10/2008	Tq1 24h	69
25/10/2008	Tq2	21
26/10/2008	Tq2 24h	74
25/10/2008	F1	11
26/10/2008	F1 24h	36
25/10/2008	F2	9,6
26/10/2008	F2 24h	40
25/10/2008	F3	12
26/10/2008	F3 24h	42
25/10/2008	F4	10
26/10/2008	F4 24h	49

Trihalometanos - 25/10/08 **Trihalometanos**

	Ponto	THM (µg/L)
17/11/2008	Tq1	14
18/11/2008	Tq1 24h	46
17/11/2008	Tq2	14
18/11/2008	Tq2 24h	45
17/11/2008	F1	7,5
18/11/2008	F1 24h	27
17/11/2008	F2	7,1
18/11/2008	F2 24h	34
17/11/2008	F3	8
18/11/2008	F3 24h	24
17/11/2008	F4	7,1
18/11/2008	F4 24h	24

Trihalometanos - 17/11/08

Trihalometanos

	Ponto	THM (µg/L)
29/11/2008	Tq1	14
30/11/2008	Tq1 24h	53
29/11/2008	Tq2	12
30/11/2008	Tq2 24h	54
29/11/2008	F1	8
30/11/2008	F1 24h	26
29/11/2008	F2	8
30/11/2008	F2 24h	29
29/11/2008	F3	8,4
30/11/2008	F3 24h	26
29/11/2008	F4	8
30/11/2008	F4 24h	34

Trihalometanos - 29/11/08