

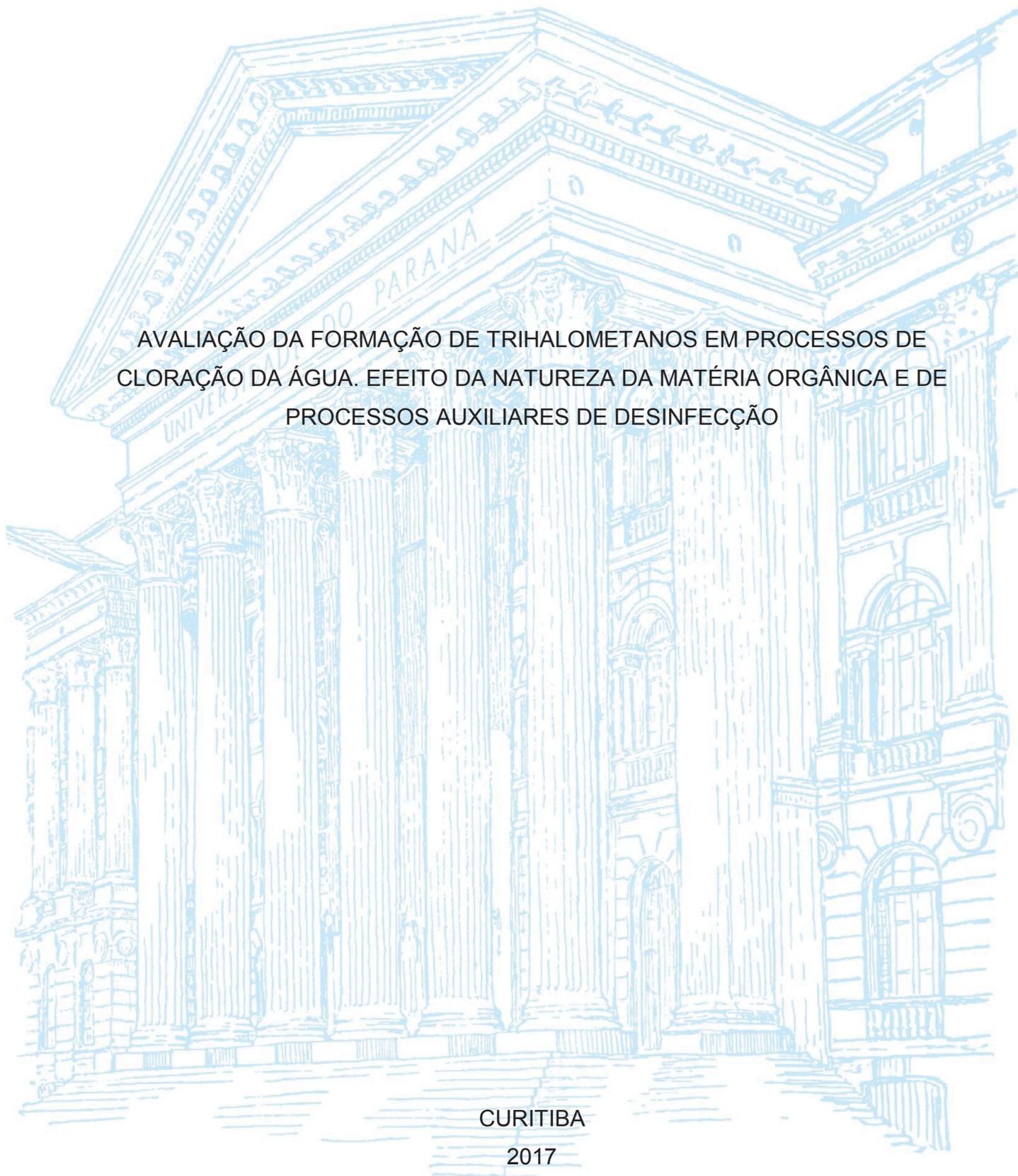
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ELLERY REGINA GARBELINI

AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS EM PROCESSOS DE  
CLORAÇÃO DA ÁGUA. EFEITO DA NATUREZA DA MATÉRIA ORGÂNICA E DE  
PROCESSOS AUXILIARES DE DESINFECÇÃO

CURITIBA

2017



ELLERY REGINA GARBELINI

AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS EM PROCESSOS DE  
CLORAÇÃO DA ÁGUA. EFEITO DA NATUREZA DA MATÉRIA ORGÂNICA E DE  
PROCESSOS AUXILIARES DE DESINFECÇÃO

Tese apresentada como requisito parcial à  
obtenção do grau de Doutora em Química, no  
Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de  
Ciências Exatas, da Universidade Federal do  
Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Patricio G. Peralta-Zamora

CURITIBA

2017

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

---

G213a      Garbelini, Ellery Regina

Avaliação da formação de trihalometanos em processos de cloração da água. Efeito da natureza da matéria orgânica e de processos auxiliares de desinfecção [recurso eletrônico] / Ellery Regina Garbelini – Curitiba, 2017.

Tese (doutorado) – Programa Pós-graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Patricio G. Peralta-Zamora

1. Água - tratamento. 2. Química. 3. Computador. I. Universidade Federal do Paraná. II. Peralta-Zamora, Patricio G. III. Título.

CDD 628.16

---

Bibliotecária: Vilma Machado CRB-9/1563

TERMO DE APROVAÇÃO

**AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS EM  
PROCESSOS DE CLORAÇÃO DE ÁGUA. EFEITO DA NATUREZA DA  
MATÉRIA ORGÂNICA E DE PROCESSOS AUXILIARES DE  
DESINFECÇÃO**

por

**ELLERY REGINA GARBELINI**

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



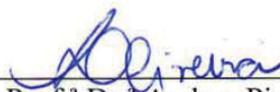
Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta-Zamora  
Orientador  
Dep. de Química – UFPR



Prof.ª Dr.ª Karina Querne de Carvalho  
Dep. de Construção Civil – UTFPR



Prof. Dr. Julio César Rodrigues de Azevedo  
Instituto de Química – UTFPR



Prof.ª Dr.ª Andrea Pinto de Oliveira  
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Gilberto Abate  
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 27 de julho de 2017.

Dedico este trabalho a todas as pessoas que em algum momento das suas vidas já se sentiram injustiçadas, cansadas ou desesperançosas. Os ventos mudam.

## AGRADECIMENTOS

Sou uma pessoa profundamente agradecida. Em primeiro lugar pela vida que levo, e por todas as oportunidades e pessoas que cruzaram meu caminho.

Agradeço à minha mãe Maria pela minha criação, por ter dedicado boa parte dos seus esforços e do seu trabalho à minha educação, que sempre foi uma prioridade. Agradeço por ter aceitado as decisões que tomei na minha vida, mesmo sem entendê-las direito. Deixá-la orgulhosa sempre foi e ainda é uma das coisas que me movem.

Agradeço ao Profe Patricio, pela aposta em mim. Por ter aceitado orientar uma aluna bem longe do ideal. Por ter várias dezenas de dedos para tapar cada furo que apareceu nessa canoa, permitindo que a gente terminasse a travessia. Por ter ficado feliz com a minha gravidez e ter feito meu medo ir embora. Por entender que a vida é além do muro da Universidade. Por ser gente de verdade. Por todos os abraços, cafés e cigarros. Admiro sua disposição, sua vontade de se reinventar e a sua humanidade. Me lembro todos os dias do seu conselho para tomar cuidado com a vaidade. Ah é!, agradeço também pela orientação.

Ao Prof. Dr. Fábio Souza Nunes, meu primeiro orientador, que teve toda a paciência para ensinar quem estava começando. Sobretudo, agradeço pela amizade, pela compreensão e pelo desapego. Admiro sua coragem, sua dedicação e sua total ausência de mesquinhez. Levo comigo muito do que aprendi com você.

Agradeço ao Procurador de Justiça Saint-Clair Honorato Santos, que foi o idealizador deste trabalho e que, além de me ensinar coisas práticas e úteis como a aplicação do Direito, a malícia da administração pública e a dirigir caminhonetes, me ensinou o valor da rebeldia e da resistência.

Agradeço a todos os colegas do Grupo TecnoTrater e do GAQQ: à Sandra, ao Raphael, à Pri, à Dani, à Ale, à Arlene, à Suzi, à Grazi, à Liziê, à Jessica, ao Ivan e ao Rodrigo. Mas sobretudo à Lari e à Bia. À Larissa, que possibilitou a realização deste trabalho e deu o primeiro pontapé na parte experimental, e que, mesmo depois da sua defesa de mestrado, nunca hesitou em ajudar. E à Bianca, que dividiu todas as angústias, alegrias e fofocas, e ajudou com a parte cromatográfica.

Agradeço ao Prof. Dr., mas antes disso amigo, Ronny, pelas análises de EPR, pelos almoços, pelos papos cabeça, pelo apoio e pela sinceridade. Agradeço pelos e

aos meninos do Telegram também, por me ajudarem a manter a sanidade mental e o bom humor.

Agradeço à Prof. Dra. Noemi Nagata pela presença, auxílio e exemplo durante todo o curso de doutoramento.

Aos colegas de LABQAm, pela convivência harmoniosa e pela acolhida em todo o caminho.

Ao Alexandre Emmel e à Sarah, do SENAI, pelas análises cromatográficas, pelas trocas de experiências e pela disposição.

À Universidade Federal do Paraná, na figura de seus servidores e professores, que me ofereceu qualificação de excelência desde a graduação. Faço votos (de coração e na urna) de que a sua história de ensino público, gratuito e de qualidade nunca acabe. Espero poder retribuir à sociedade o investimento feito em mim.

Agradeço a todos os docentes com quem tive aula durante o curso de doutorado pela dedicação e pela qualidade dos cursos ofertados. Agradeço a todos os docentes que mantêm o PPGQ da UFPR em funcionamento, apesar de todas as limitações de recursos.

Entre os docentes, agradeço especialmente ao Prof. Dr. Gilberto Abate, que sempre foi uma presença muito querida, desde a graduação. Foi uma alegria receber o seu acompanhamento como parecerista durante o amadurecimento deste projeto e durante o meu amadurecimento como química analítica. Agradeço pela participação nas bancas de qualificação e de defesa e pela contribuição ao trabalho.

Também pelas contribuições oferecidas na banca de qualificação, agradeço ao Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi e ao Prof. Dr. Lauro Camargo Dias Júnior.

Agradeço aos demais integrantes da banca de defesa, Profa. Dra. Karina Querne de Carvalho, Prof. Dr. Julio Cesar Rodrigues de Azevedo e Profa. Dra. Andrea Pinto de Oliveira pelas valiosas contribuições.

Agradeço aos colegas do Ministério Público do Paraná. Especialmente à Luciane, à Paula, à Mayara e à Letícia, por terem compreendido e administrado minhas ausências, segurando a barra sempre que foi necessário. À Aglaé e à Ana Letícia por terem se esforçado para me defender quando foi necessário. À Wanderleia e à Izabel por terem me apoiado e torcido por mim. Aos demais colegas pela parceria. Agradeço ainda ao Procurador de Justiça Alberto Vellozo Machado e ao Promotor de Justiça Alexandre Gaio por terem apoiado a conclusão deste trabalho, defendendo-o

institucionalmente. Agradeço ao Robertson por me mostrar que a academia pode sim mudar o mundo.

Finalmente, agradeço ao Nítio por todo o amor, por sempre estar ao meu lado, apoiar minhas decisões e acolher minhas falhas. Por todos os abraços matinais, pelos cafés da manhã, por todos os brindes e pelo cuidado. Pela paciência, pela paciência! Agradeço pela compaixão, pelo companheirismo. E por estar comigo na aventura mais emocionante, árdua e recompensadora de todas: o Dante e a Cecília. Muito obrigada.

## RESUMO

A água para abastecimento público, antes de ser distribuída, deve ser submetida a tratamento, incluindo operações de desinfecção, que evitam a veiculação de doenças pelo seu consumo. A cloração é utilizada como desinfetante da água há mais de um século, sendo o mais disseminado no mundo, e obrigatório nas operações de tratamento no Brasil. Entretanto, outras formas de desinfecção podem ser aplicadas, entre elas a radiação ultravioleta (UV) e a ozonização. A opção por métodos alternativos à cloração é devida à formação de subprodutos indesejados da desinfecção da água, originados na reação entre o desinfetante e a matéria orgânica natural (MON) dissolvida. Entre os subprodutos da cloração, destaca-se a classe dos tri-halometanos (THMs), que são objeto de atenção sanitária por causarem efeitos deletérios à saúde. Objetivou-se neste trabalho verificar de que maneira os desinfetantes cloro, ozônio e radiação UV atacam um modelo da matéria orgânica natural (ácido húmico comercial) e se o uso do ozônio e do ultravioleta como pré-tratamentos à cloração são eficientes na redução de tri-halometanos. Utilizou-se um planejamento fatorial fracionário a fim de verificar a influência das condições de cloração na concentração de THMs e sua especiação, bem como foram realizados estudos da formação de THMs em função do tempo. Além disso, verificou-se o efeito da aplicação de pré-tratamentos baseados em irradiação UV e ozonização, em que se acompanhou a formação de THMs e a degradação do ácido húmico comercial por meio de técnicas espectroscópicas diversas. Os resultados do planejamento fatorial fracionário indicaram que na cloração e subsequente formação de THMs a influência dos fatores concentração de hipoclorito de sódio, concentração de ácido húmico, concentração de brometo de potássio, temperatura e pH é diferente para cada THM. Foi também percebida a competição entre cloro e bromo na formação de THMs. Apesar das diferenças, as cinéticas de formação podem ser descritas como de primeira ordem em relação aos quatro THMs estudados. Por meio dos ensaios espectroscópicos, observou-se que os três métodos de desinfecção empregados atacam principalmente as estruturas aromáticas da MON. O ozônio apresentou ação pouco seletiva e bastante pronunciada, e a radiação UV se mostrou menos reativa nas condições empregadas. No uso de O<sub>3</sub> e UV como pré-tratamentos, observou-se que, apesar de apresentarem comportamentos distintos no ataque ao ácido húmico, as duas técnicas têm comportamento semelhante na posterior produção de THMs: são capazes de reduzir significativamente sua concentração em águas livres de brometos, mas aumentam a concentração destes subprodutos da cloração quando aplicados na presença de brometos. Concluiu-se que o tratamento de água deve ser determinado em função das características da água bruta e não deve ser universalizado, e que o polimento da água imediatamente antes do consumo pode ser recomendável como boa prática sanitária para redução da exposição a THMs.

Palavras-chave: Desinfecção. Cloro. Ozonização. Irradiação ultravioleta. Subprodutos de desinfecção.

## ABSTRACT

Water for public supply, before being distributed, must undergo treatment, including disinfection operations, which prevents the spread of diseases by its consumption. Chlorination has been used as a water disinfectant for more than a century, being the most widespread in the world, and mandatory in treatment operations in Brazil. However, other forms of disinfection can be applied, including ultraviolet (UV) radiation and ozonation. The choice of alternative methods to chlorination is due to the formation of unwanted by-products of water disinfection, which originate from the reaction between the disinfectant and dissolved NATURAL organic matter (NOM). Among the by-products of chlorination, we highlight the class of trihalomethanes (THM), which are subject to sanitary attention because they cause deleterious effects on health. The objective of this study was to verify how chlorine, ozone and UV radiation attack a natural organic matter model (commercial humic acid) and whether the use of ozone and ultraviolet as chlorination pre-treatments are efficient in the reduction of trihalomethanes. A fractional factorial design was used to verify the influence of the chlorination conditions on the concentration of THMs and their speciation, and studies of the formation of THM as a function of time were also performed. In addition, the effect of the application of pre-treatments based on UV irradiation and ozonation was verified, in which the formation of THM and the degradation of commercial humic acid were monitored through several spectroscopic techniques. The results of the fractional factorial design indicated that in the chlorination and subsequent formation of THM the influence of the factors sodium hypochlorite concentration, humic acid concentration, potassium bromide concentration, temperature and pH is different for each THM. The competition between chlorine and bromine in the formation of THMs was also noticed. Despite the differences, the formation kinetics can be described as first order in relation to the four THM studied. By means of the spectroscopic tests, it was observed that the three disinfection methods employed mainly attack the aromatic structures of NOM. Ozone presented little selective and quite pronounced action, and UV radiation was less reactive under the conditions employed. In the use of O<sub>3</sub> and UV as pre-treatments, it was observed that, despite presenting different behaviors in the humic acid attack, the two techniques have similar behavior in the subsequent production of THM: they are able to significantly reduce their concentration in waters free of bromides but increase the concentration of these chlorination by-products when applied in the presence of bromides. It was concluded that water treatment should be determined according to the characteristics of raw water and should not be universalized, and that polishing water immediately prior to consumption may be recommended as good sanitary practice to reduce exposure to THM.

Key-words: Disinfection. Chlorine. Ozonation. Ultraviolet irradiation. Disinfection by-products.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - DISTRIBUIÇÃO DOS USOS PREPONDERANTES DA ÁGUA NO MUNDO, EM PAÍSES DESENVOLVIDOS E EM PAÍSES EM DESENVOLVIMENTO. ....	20
FIGURA 2 - DISTRIBUIÇÃO DOS USOS DA ÁGUA CONSUMIDA NO BRASIL NO ANO DE 2015. ....	21
FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO SIMPLIFICADA DE UM SISTEMA CONVENCIONAL DE TRATAMENTO DE ÁGUA PARA ABASTECIMENTO. ....	25
FIGURA 4 - EVOLUÇÃO DOS MÉTODOS DE DESINFECÇÃO DE ÁGUAS INVESTIGADOS AO LONGO DO TEMPO.....	28
FIGURA 5 - ÍNDICES DE PERDAS DE ÁGUA NAS REDES DE DISTRIBUIÇÃO, POR GRANDES REGIÕES DO BRASIL, NA COMPARAÇÃO COM A MÉDIA NACIONAL (TRAÇO VERMELHO). ....	31
FIGURA 6 - DISTRIBUIÇÃO RELATIVA DAS ESPÉCIES AQUOSAS DE CLORO, EM FUNÇÃO DO PH A 25 °C E CONCENTRAÇÃO DE $5 \times 10^{-3} \text{ MOL} \cdot \text{L}^{-1}$ . ....	33
FIGURA 7 - DETALHAMENTO DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA NO ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO. ....	34
FIGURA 8 - REAÇÕES ENTRE O OZÔNIO E SUBSTRATOS ORGÂNICOS.....	38
FIGURA 9 - REAÇÕES DE FORMAÇÃO DE BROMATO NA OZONIZAÇÃO DE ÁGUAS QUE CONTÊM BROMETO.....	40
FIGURA 10 - ESQUEMA DE FRACIONAMENTO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, QUE DEFINE AS FRAÇÕES ESTRITAMENTE PELA SOLUBILIDADE EM DIFERENTES PH (MÉTODO DE SWIFT). ....	43
FIGURA 11 - PSEUDOESTRUTURA PARCIAL DE UM ÁCIDO HÚMICO, PROPOSTA POR SCHNITZER E SCHULTEN (1997).....	46
FIGURA 12 - ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR NO MODO SINCRONIZADO PARA UMA AMOSTRA DE MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA. AS DIVISÕES DE A A H REFEREM-SE ÀS REGIÕES: A: 260-302 NM; B: 302-340 NM; C: 340-370 NM; D: 370-420 NM; E: 420-438 NM; F: 438-487 NM; G: 487-510 NM E H: 510-550 NM. ....	49
FIGURA 13 - TRI-HALOMETANOS PRODUZIDOS NO PROCESSO DE CLORAÇÃO DA ÁGUA. ....	50
FIGURA 14 - SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE CLOROFÓRMIO, BROMODICLOROMETANO, DIBROMOCLOROMETANO E BROMOFÓRMIO POR HS-GC-ECD, DE UMA SOLUÇÃO PADRÃO COM CONCENTRAÇÃO IGUAL A $50,0 \text{ MG} \cdot \text{L}^{-1}$ . ....	66
FIGURA 15 - CURVA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE CLOROFÓRMIO POR HS-GC-ECD. ....	67
FIGURA 16 - GRÁFICO DA ESTIMATIVA DO DESVIO PADRÃO RELATIVO (%) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO PADRÃO ( $\mu\text{G} \cdot \text{L}^{-1}$ ). ....	68
FIGURA 17 - COMPARAÇÃO ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE CLOROFÓRMIO E CONCENTRAÇÃO DE THMs BROMADOS NOS ENSAIOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONÁRIO $2^{5-1}$ . ....	71

FIGURA 18 - REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DA INTERAÇÃO ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO E DE HIPOCLORITO NA FORMAÇÃO DE CLOROFÓRMIO.....	75
FIGURA 19 - REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DA INTERAÇÃO ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE HIPOCLORITO DE SÓDIO E DA TEMPERATURA NA FORMAÇÃO DE DIBROMOCLOROMETANO.	76
FIGURA 20 - REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO EFEITO DE SEGUNDA ORDEM ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE KBr E DE NaClO NA MODIFICAÇÃO DO SINAL DE FLUORESCÊNCIA DO ÁCIDO HÚMICO APÓS CLORAÇÃO.....	80
FIGURA 21 - EVOLUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CLOROFÓRMIO DURANTE A CLORAÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO NA AUSÊNCIA DE BROMETOS.	81
FIGURA 22- EVOLUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE THMS (CLOROFÓRMIO, BROMODICLOROMETANO, DIBROMOCLOROMETANO, BROMOFÓRMIO E THMS TOTAIS) DURANTE A CLORAÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO NA PRESENÇA DE BROMETOS.....	81
FIGURA 23 - ESPECTROS ELETRÔNICOS OBTIDOS NO MONITORAMENTO DE REAÇÕES DE CLORAÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO COMERCIAL NA AUSÊNCIA (ESQUERDA) E NA PRESENÇA DE BROMETOS (DIREITA). CONCENTRAÇÕES UTILIZADAS: ÁCIDO HÚMICO 50,0 mg L <sup>-1</sup> , HIPOCLORITO DE SÓDIO 50,0 mg·L <sup>-1</sup> E KBr 10,0 mg·L <sup>-1</sup> (APENAS PARA A CLORAÇÃO REALIZADA NA PRESENÇA DE BROMETOS). ....	85
FIGURA 24 - ALTERAÇÕES DA RAZÃO E <sub>2</sub> /E <sub>3</sub> EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CLORAÇÃO (50,0 mg·L <sup>-1</sup> ) DE SOLUÇÕES DE ÁCIDO HÚMICO (50,0 mg·L <sup>-1</sup> ), NA AUSÊNCIA E NA PRESENÇA DE KBr (10,0 mg·L <sup>-1</sup> ). ....	85
FIGURA 25 - ESPECTROS TRIDIMENSIONAIS DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR DO ÁCIDO HÚMICO (5,0 mg·L <sup>-1</sup> ) NAS REAÇÕES DE CLORAÇÃO (5,0 mg·L <sup>-1</sup> ).....	87
FIGURA 26 - ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA SINCRONIZADA (ΔM = 18 NM) PARA A REAÇÃO DE CLORAÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO MONITORADA DURANTE 120 MINUTOS, NA AUSÊNCIA (ESQUERDA) E NA PRESENÇA DE BROMETOS (DIREITA). CONDIÇÕES DE REAÇÃO UTILIZADAS: PH 8,0, CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO HÚMICO E DE HIPOCLORITO DE SÓDIO: 50,0 MG L <sup>-1</sup> E CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE POTÁSSIO: 10,0 MG L <sup>-1</sup> . ....	88

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - QUANTIDADES DE INTERNAÇÕES, ÓBITOS E VALORES EMPREGADOS NO TRATAMENTO E EM SERVIÇOS HOSPITALARES EM CASOS DE CÓLERA, FEBRES TIFÓIDE E PARATIFÓIDE, SHIGUELOSE, AMEBÍASE, DIARRÉIA E GASTROENTERITE ORIGEM INFECCIOSA PRESUMÍVEL, OUTRAS DOENÇAS INFECCIOSAS .....	23
TABELA 2 - PERCENTUAL DE POPULAÇÃO ATENDIDA POR REDE COLETORA E DE TRATAMENTO DE ESGOTOS, POR GRANDES REGIÕES – 2015.....	24
TABELA 3 - DESINFECÇÃO PARA SISTEMAS INDIVIDUAIS DE ABASTECIMENTO DE ÁGUA COM O USO DE ÁGUA SANITÁRIA... 32	
TABELA 4 - REGIÕES DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO TÍPICAS PARA SUBSTÂNCIAS HÚMICAS E RESPECTIVAS ATRIBUIÇÕES.....	47
TABELA 5 - FATORES E NÍVEIS DO PLANEJAMENTO 25-1 AVALIADOS NO ESTUDO DE FORMAÇÃO DE THMS NA CLORAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE ÁCIDO HÚMICO.....	59
TABELA 6 - CONDIÇÕES DE REAÇÃO PARA AVALIAÇÃO CINÉTICA DO PROCESSO DE FORMAÇÃO DE THMS.....	60
TABELA 7 - ENSAIOS PARA ESTUDO DE DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO HÚMICO.	61
TABELA 8 - FATORES E NÍVEIS DO PLANEJAMENTO 2 <sup>o</sup> UTILIZADO PARA AVALIAR A INFLUÊNCIA DO PRÉ-TRATAMENTO COM UVC NA FORMAÇÃO DE THM.....	62
TABELA 9 - CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS PARA A ANÁLISE DE THMS POR HS-GC-ECD.....	64
TABELA 10 - RESULTADOS OBTIDOS NOS 21 ENSAIOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONÁRIO 2 <sup>5-1</sup> , DE CONCENTRAÇÕES (EM MG·L <sup>-1</sup> ) DE CHCL <sub>3</sub> , CHBRCL <sub>2</sub> , CHBR <sub>2</sub> CL, CHBR <sub>3</sub> E THMS TOTAIS QUANTIFICADOS POR CG-DCE-HS E DE INTENSIDADE DE FLUORESCÊNCIA.....	70
TABELA 11 - EFEITOS DE PRIMEIRA ORDEM PARA A FORMAÇÃO DE THMS, DE ACORDO COM PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONÁRIO 2 <sup>5-1</sup> UTILIZADO NA CLORAÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO COMERCIAL. EM DESTAQUE OS EFEITOS CONSIDERADOS SIGNIFICATIVOS COM 95% DE CONFIANÇA.....	72
TABELA 12 - PLANEJAMENTO FATORIAL 2 <sup>3</sup> REDUZIDO PARA O ESTUDO DO EFEITO DAS CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO HÚMICO, HIPOCLORITO DE SÓDIO E PH NA FORMAÇÃO DE CLOROFÓRMIO EM ENSAIOS DE CLORAÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO COMERCIAL NA AUSÊNCIA DE BROMETOS E SEUS EFEITOS DE PRIMEIRA, SEGUNDA E TERCEIRA ORDEM.....	74
TABELA 13 - PLANEJAMENTO FACTORIAL FRACIONÁRIO 2 <sup>2</sup> REDUZIDO PARA O ESTUDO DO EFEITO DAS CONCENTRAÇÕES DE HIPOCLORITO DE SÓDIO E DA TEMPERATURA NA FORMAÇÃO DE DIBROMOCLOROMETANO NA CLORAÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO	

	COMERCIAL NA PRESENÇA DE BROMETOS E SEUS EFEITOS DE PRIMEIRA E DE SEGUNDA ORDEM.....	75
TABELA 14	- PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONÁRIO 2 <sup>4-1</sup> REDUZIDO PARA O ESTUDO DO EFEITO DAS CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO HÚMICO, HIPOCLORITO, TEMPERATURA E PH NA FORMAÇÃO DE BROMOFÓRMIO NA CLORAÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO COMERCIAL NA PRESENÇA DE BROMETOS E SEUS EFEITOS DE PRIMEIRA, SEGUNDA E TERCEIRA ORDEM.....	77
TABELA 15	- PLANEJAMENTO FACTORIAL FRACIONÁRIO 2 <sup>3-1</sup> REDUZIDO PARA O ESTUDO DO EFEITO DAS CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO HÚMICO, HIPOCLORITO, TEMPERATURA E PH NA DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO HÚMICO NA CLORAÇÃO EM PRESENÇA DE BROMETOS E SEUS EFEITOS DE PRIMEIRA E SEGUNDA ORDEM.....	79
TABELA 16	- EQUAÇÕES CINÉTICAS, CONSTANTES CINÉTICAS, CONCENTRAÇÕES FINAIS CALCULADAS E EXPERIMENTAIS PARA A FORMAÇÃO DE THMs NA CLORAÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO COMERCIAL E RESPECTIVOS PARÂMETROS DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA.....	82
TABELA 17	- VALORES DE ABSORBÂNCIA EM 254 NM MEDIDOS APÓS 15 MINUTOS DE OZONIZAÇÃO DE SOLUÇÕES DE ÁCIDO HÚMICO 50,0 MG L <sup>-1</sup> . CONDIÇÕES DE OZONIZAÇÃO EMPREGADAS: FLUXO DE OZÔNIO DE 1 L/MIN E TAXA DE GERAÇÃO DE 300 MG/H.....	100
TABELA 18	- RESULTADOS PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL 2 <sup>2</sup> UTILIZADO PARA AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA RADIAÇÃO UVC NA FORMAÇÃO DE THMS (µG·L <sup>-1</sup> ) NA CLORAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE ÁCIDO HÚMICO NA AUSÊNCIA DE KBR.....	104
TABELA 19	- EFEITOS PRINCIPAIS E DE SEGUNDA ORDEM CALCULADOS COM BASE NO PLANEJAMENTO FATORIAL 2 <sup>2</sup> UTILIZADO PARA AVALIAR A FORMAÇÃO DE THMS APÓS UM PRÉ-TRATAMENTO COM RADIAÇÃO UVC (CONCENTRAÇÃO DE THM EM µG L <sup>-1</sup> ).....	105
TABELA 20	- RESULTADOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2 <sup>2</sup> UTILIZADO PARA AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA RADIAÇÃO UVC COMO PRÉ-TRATAMENTO À CLORAÇÃO NA FORMAÇÃO DE THMS A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE ÁCIDO HÚMICO CONTENDO BROMETOS (CONCENTRAÇÕES DE THMS EXPRESSAS EM µG·L <sup>-1</sup> ).....	106
TABELA 21	- EFEITOS DE PRIMEIRA E SEGUNDA ORDEM CALCULADOS PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL 2 <sup>2</sup> UTILIZADO NA AVALIAÇÃO DO EFEITO DE PRÉ-TRATAMENTO À CLORAÇÃO BASEADO EM IRRADIAÇÃO ULTRAVIOLETA NA FORMAÇÃO DE THMS EM SOLUÇÃO AQUOSA DE ÁCIDO HÚMICO NA PRESENÇA DE BROMETOS.....	107
TABELA 22	- CONCENTRAÇÃO DE THMS (EM µG·L <sup>-1</sup> ) OBTIDOS NA CLORAÇÃO DO ÁCIDO HÚMICO COMERCIAL APÓS PRÉ-TRATAMENTO BASEADO EM OZÔNIO, TANTO NA PRESENÇA QUANTO NA AUSÊNCIA DE ÍONS BROMETO.....	109

## LISTA DE SIGLAS

MON	– Matéria Orgânica Natural
SPD	– Subprodutos de desinfecção
THM	– Tri-halometano
AHA	– Ácido haloacético
UVC	– Radiação ultravioleta C
UV-VIS	– Radiação ultravioleta-visível
EPR	– <i>Electron Paramagnetic Resonance</i> (Ressonância Paramagnética Eletrônica)
LD	– Limite de detecção
LQ	– Limite de quantificação
3D	– Tridimensional
GC	– <i>Gas chromatography</i> (Cromatografia em fase gasosa)
ECD	– <i>Electron capture detector</i> (Detector por captura de elétrons)
HS	– <i>Headspace</i>
AH	– Ácido Húmico
FUNASA	– Fundação Nacional da Saúde
SNIS	– Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento
SANEPAR	– Companhia de Saneamento do Paraná
DQUI/UFPR	– Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná
DAQBI/UTFPR	– Departamento de Química e Biologia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná

## LISTA DE SÍMBOLOS

k	– Constante de velocidade
s	– Estimativa de desvio padrão
t	– Coeficiente de Student
T	– Temperatura
mg·L <sup>-1</sup>	– Miligramas por litro
E <sup>0</sup>	– Potencial padrão de redução
µg·L <sup>-1</sup>	– Microgramas por litro
L	– Litro
m <sup>3</sup>	– Metro cúbico
λ	– Comprimento de onda
R <sup>2</sup>	– Coeficiente de determinação

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>18</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>20</b>
2.1 ÁGUA: IMPORTÂNCIA, RISCOS E CONTROLE.....	20
2.2 TRATAMENTO DE ÁGUA .....	24
2.2.1 Desinfecção de águas .....	26
2.2.1.1 Cloração.....	29
2.2.1.2 Radiação ultravioleta.....	34
2.2.1.3 Ozonização .....	36
2.3 MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL.....	41
2.4 SUBPRODUTOS DE DESINFECÇÃO: TRI-HALOMETANOS .....	49
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	<b>56</b>
3.1 OBJETIVO GERAL .....	56
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	56
<b>4 PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>57</b>
4.1 ESTRATÉGIA DE TRABALHO .....	57
4.2 MATERIAIS E REAGENTES.....	57
4.3 MÉTODOS.....	58
4.3.1 Estudos de formação de tri-halometanos durante a cloração.....	58
4.3.1.1 Planejamento fatorial fracionário .....	58
4.3.1.2 Estudo cinético da formação de THMs .....	59
4.3.2 Estudo da degradação do ácido húmico.....	60
4.3.2.1 Ensaio de degradação de ácido húmico para análise por espectroscopias de infravermelho e de ressonância paramagnética eletrônica – amostras sólidas .....	60
4.3.2.2 Ensaio de degradação de ácido húmico para análise por espectroscopias eletrônica e de fluorescência molecular – amostras em solução .....	61
4.3.3 Pré-tratamento à cloração por irradiação ultravioleta .....	62
4.3.4 Pré-tratamento à cloração por ozonização .....	63
4.4 TÉCNICAS DE ANÁLISE .....	63
4.4.1 Espectroscopias .....	63
4.4.2 Determinação cromatográfica de THMs .....	64
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>66</b>

5.1 ESTABELECIMENTO DE MÉTODOS DE ANÁLISE.....	66
5.1.1 Determinação de tri-halometanos por HS-GC-ECD .....	66
5.2 ESTUDOS DE CLORAÇÃO .....	68
5.2.1 Influência de variáveis na formação de THMs na cloração de ácido húmico – planejamento fatorial fracionário .....	68
5.2.2 Estudo cinético da formação de THMs .....	80
5.3 ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS DA DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO HÚMICO .	84
5.3.1 Caracterização do processo de degradação de ácido húmico na cloração .....	84
5.3.1.1 Espectroscopia na região do UV-Vis .....	84
5.3.1.2 Espectroscopia de fluorescência molecular .....	86
5.3.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho .....	89
5.3.1.4 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica .....	91
5.3.2 Caracterização da degradação de ácido húmico na irradiação ultravioleta .....	93
5.3.2.1 Espectroscopia de Fluorescência Molecular .....	93
5.3.2.2 Espectroscopia na região do UV-Vis .....	95
5.3.2.3 Espectroscopias vibracional e de ressonância paramagnética eletrônica .....	96
5.3.3 Caracterização da degradação de ácido húmico na ozonização .....	97
5.3.3.1 Espectroscopia na região do UV-Vis .....	97
5.3.3.2 Espectroscopia de Fluorescência Molecular .....	101
5.3.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho .....	103
5.4 PRÉ-TRATAMENTOS À CLORAÇÃO .....	104
5.4.1 Pré-tratamento por irradiação .....	104
5.4.2 Pré-tratamento por ozonização .....	108
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>111</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>114</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A água, essencial para todas as atividades humanas, também serve de veículo para doenças infecciosas em geral. Por isso, e pela contínua contaminação das águas de captação, nos sistemas de abastecimento de águas são necessários processos de tratamento antes da distribuição, incluindo processos de desinfecção.

O processo de desinfecção de águas para abastecimento utilizando cloro é um dos métodos de larga escala mais antigos e disseminados, representando quase a totalidade dos sistemas de desinfecção no Brasil. Entre as vantagens do método destacam-se o custo reduzido, a capacidade de eliminar gostos e odores e a permanência de residual do desinfetante dissolvido, capaz de manter a água livre de nova contaminação microbiológica na rede de distribuição.

Paralelamente ao ataque aos microrganismos promovido pelo cloro, ocorrem reações entre este desinfetante e a matéria orgânica natural (MON) presente na água. A MON da água compreende todo o conjunto de substâncias orgânicas dissolvidas, destacando-se entre elas as substâncias húmicas, que são os produtos da decomposição anaeróbia de tecidos vegetais e animais, constituídas por grandes aglomerados multifuncionais, de estrutura apenas parcialmente conhecida. Pode-se descrevê-las como uma mistura heterogênea bastante complexa de compostos orgânicos, incluindo hidrocarbonetos alifáticos e compostos aromáticos, carboidratos, proteínas e aminoácidos, moléculas com hidrofiliabilidade variável, espécies polifenólicas, entre outras, que representam mais da metade de todo carbono orgânico presente na água.

Das reações entre a MON e qualquer desinfetante aplicado, ocorre a formação de subprodutos de desinfecção. No caso do cloro e de seus derivados, foram-se majoritariamente tri-halometanos e ácidos haloacéticos, que possuem reconhecidas propriedades tóxicas, como carcinogenicidade e teratogenicidade.

Tendo em vista os riscos à saúde e ao meio ambiente associados à formação destes compostos, o Centro de Apoio Operacional às Promotorias de Justiça de

Proteção ao Meio Ambiente e de Habitação e Urbanismo do Ministério Público do Estado do Paraná suscitou, no início da década de 2000 e novamente em 2012, a necessidade de verificar se formas alternativas de desinfecção de águas poderiam ser utilizadas nas estações de tratamento de águas do Paraná, a fim de produzir água de abastecimento com menor quantidade de subprodutos halogenados. Cabe observar, entretanto, que a cloração é etapa obrigatória no tratamento de água para abastecimento no Brasil, o que torna incoerente propor a substituição deste método de desinfecção, indicando então a necessidade de propostas de associação da cloração a outros métodos.

Neste contexto, o presente trabalho objetivou estudar a formação de subprodutos da cloração, ozonização e irradiação ultravioleta, utilizando um sistema modelo da Matéria Orgânica Natural. Além disso, foi investigada a interação entre os desinfetantes e a MON, a fim de compreender de que maneira são formados os subprodutos de desinfecção da água.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

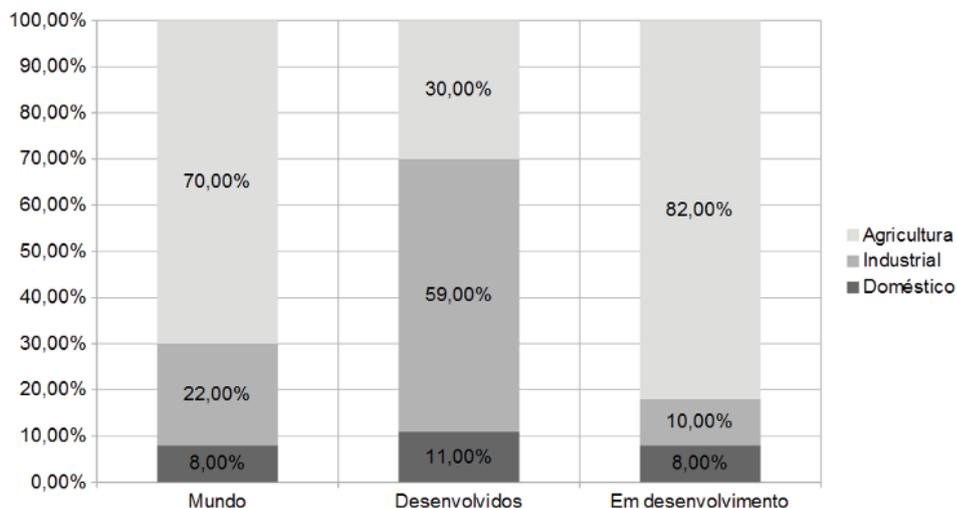
### 2.1 ÁGUA: IMPORTÂNCIA, RISCOS E CONTROLE

O acesso à água potável é uma necessidade básica para o desenvolvimento humano, para a saúde e para o bem-estar, sendo por este motivo considerado um direito fundamental (THOMPSON et al., 2007).

O florescimento das civilizações está relacionado intimamente ao uso da água, de duas maneiras. A disponibilidade hídrica quantitativa permitiu o desenvolvimento da agricultura, reduzindo os riscos de desabastecimento de alimentos. Por outro lado, o controle qualitativo da água se mostrou imprescindível, especialmente no combate às doenças de veiculação hídrica (UNESCO, 2011), havendo indícios de que o uso da água fervida já era recomendado em 500 a.C. (MEYER, 1994). Estas duas formas de controle sobre a água permitiram que os seres humanos deixassem de ser nômades para se tornarem grupos fixos, e que a expectativa de vida aumentasse significativamente.

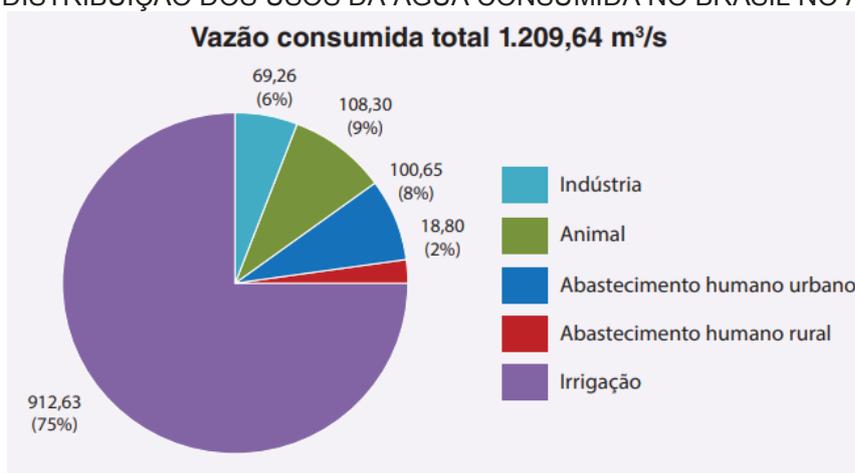
Em relação aos usos preponderantes da água, destaca-se o majoritário uso na agricultura, que representa 70% do consumo, na média mundial. Entretanto, a proporção entre os usos da água varia de acordo com o grau de desenvolvimento dos países, conforme os gráficos representados nas Figura 1 e 2.

FIGURA 1 - DISTRIBUIÇÃO DOS USOS PREPONDERANTES DA ÁGUA NO MUNDO, EM PAÍSES DESENVOLVIDOS E EM PAÍSES EM DESENVOLVIMENTO.



Fonte: Adaptado de UNESCO, 2003.

FIGURA 2 - DISTRIBUIÇÃO DOS USOS DA ÁGUA CONSUMIDA NO BRASIL NO ANO DE 2015.



Fonte: ANA, 2016.

Países com maior grau de desenvolvimento destinam a maior parte dos seus recursos hídricos às atividades industriais, enquanto nações em desenvolvimento utilizam mais de quatro quintos da água consumida na agricultura, contribuindo de forma significativa para a média mundial mencionada anteriormente.

No que diz respeito ao uso agrícola, o desenvolvimento da irrigação de plantações foi um dos principais fatores que possibilitou a revolução verde, permitindo um expressivo e inédito aumento da produção agropecuária. À medida que a população aumenta, aumenta a demanda hídrica para este tipo de atividade. Estima-se que entre 15 e 35% das barragens para irrigação sejam insustentáveis, levando a um estresse hídrico que poderá conter a produção de alimentos no futuro (FRY, 2005).

O uso industrial, o segundo mais significativo, varia sua demanda conforme o tipo de produção. Em geral, a principal necessidade de água na indústria está relacionada à refrigeração de sistemas de geração de energia. A própria produção energética, considerada também uma atividade industrial, é altamente dependente de água. Aproximadamente 90% da geração de energia no mundo é hidrotensiva, seja diretamente na produção hidrelétrica ou em qualquer forma de termoelectricidade. 15% de todas as reservas de água do planeta – o que corresponde a aproximadamente 75% das reservas industriais – eram utilizadas para fins energéticos no ano de 2010. Este tipo de demanda tende a ser ampliada, tendo em vista a previsão de que a demanda energética cresça em mais de 30% até 2035 (UNWATER, 2017).

Já em relação ao uso doméstico, foco deste trabalho, os sinais do estresse hídrico são mais evidentes e graves. Define-se o estresse hídrico como a

circunstância em que a demanda por água é maior que a sua disponibilidade, ou quando sua má qualidade restringe o uso. A eutrofização, a poluição por matéria orgânica e a salinização são formas qualitativas de estresse hídrico (EEA, 2017). No aspecto quantitativo, há uma expectativa de que, com o crescimento da população de aproximadamente 80 milhões de pessoas ao ano, a demanda hídrica seja acrescida em até 64 bilhões de metros cúbicos anualmente (UNWATER, 2017).

Não obstante seja necessário prover água em quantidade suficiente para o consumo humano, não se pode preterir a sua qualidade e segurança sanitária. O consumo de água contaminada representa um importante risco à saúde pública. Estima-se que, no mundo, pelo menos 1,8 bilhão de pessoas consumam água com contaminação fecal. Um número ainda maior consome água distribuída por sistemas que não são sanitariamente seguros (UNWATER, 2017).

Como consequência disso, 1,8 milhão de pessoas morre anualmente vítima de doenças diarreicas, incluindo a cólera. Destas, 90% são crianças menores de cinco anos, majoritariamente residentes em países em desenvolvimento. Ainda, 133 milhões de pessoas são acometidas por verminoses graves, que podem em casos extremos ocasionar anemia, disenteria e problemas cognitivos. Outra doença vinculada à precariedade da qualidade da água é a hepatite A, que infecta 1,5 milhão de pessoas anualmente (WHO, 2004).

No Brasil, em 2016, doenças de veiculação hídrica representaram um custo de mais de 100 milhões de reais em despesas hospitalares e de tratamento, somente no âmbito do Sistema Único de Saúde, com o internamento de mais de 250.000 pessoas e mais de 1.900 óbitos (DATASUS, 2017). As informações a respeito destas internações estão detalhadas na Tabela 1.

Em comum, estas doenças são transmitidas direta ou indiretamente (por meio de um hospedeiro) pelo consumo de água contaminada. A contaminação, em geral, se dá pelas fezes de pessoas doentes, principalmente em locais desprovidos de sistemas de esgotamento sanitário (COPASA, 2014).

TABELA 1 - QUANTIDADES DE INTERNAÇÕES, ÓBITOS E VALORES EMPREGADOS NO TRATAMENTO E EM SERVIÇOS HOSPITALARES EM CASOS DE CÓLERA, FEBRES TIFÓIDE E PARATIFÓIDE, SHIGUELOSE, AMEBÍASE, DIARRÉIA E GASTROENTERITE ORIGEM INFECCIOSA PRESUMÍVEL, OUTRAS DOENÇAS INFECCIOSAS

<b>Lista Morbidade CID-10</b>	<b>Internações</b>	<b>Valor total (R\$)</b>	<b>Valor serviços hospitalares (R\$)</b>	<b>Óbitos</b>
TOTAL	274.204	101.679.263,96	89.451.286,25	1.984
Diarreia e gastroenterite origem infecciosa presumível	143.311	52.486.370,16	46.325.611,21	1.177
Outras doenças infecciosas intestinais	125.530	45.430.365,82	40.020.558,45	715
Cólera	1.050	1.519.923,34	1.243.965,24	37
Amebíase	2.154	813.175,32	709.211,85	12
Outras helmintíases	944	764.258,32	590.659,96	22
Febres tifóide e paratifóide	714	421.810,13	361.696,26	6
Esquistossomose	201	96.624,39	82.654,69	12
Shiguelose	205	90.533,84	77.348,08	3
Filariose	79	52.145,98	36.179,11	-
Ancilostomíase	16	4.056,66	3.401,40	-

Fonte: DATASUS, 2017.

Tanto o abastecimento de água quanto o esgotamento sanitário fazem parte dos serviços de saneamento básico, que são dever conjunto da União, dos Estados, do Distrito Federal e dos Municípios, imposto pela Constituição Federal de 1988. A necessidade de tratamento da água para o abastecimento se dá, além dos fatores sensoriais, em função da contaminação das fontes por, entre outras origens, falhas nos demais pilares do saneamento básico – gestão de resíduos sólidos, esgotamento sanitário e manejo de águas pluviais, destacadamente o segundo. Como agravante, adicionalmente ao lançamento de esgotos in natura, o despejo de efluentes sanitários tratados convencionalmente também não oferece segurança em termos microbiológicos aos corpos receptores, pois os tratamentos secundários de esgotos não são eficientes na remoção de coliformes (DANIEL et al., 2001).

No cenário nacional, dados do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento – SNIS de 2015 indicam graves deficiências nos serviços de esgotamento sanitário, sendo que apenas 50,3% dos brasileiros contam com coleta de esgotos, com existência de tratamento para apenas 42,7% de todo o esgoto

gerado. O detalhamento da abrangência de coleta e tratamento de esgotos por região brasileira está representado na Tabela 2.

TABELA 2 - PERCENTUAL DE POPULAÇÃO ATENDIDA POR REDE COLETORA E DE TRATAMENTO DE ESGOTOS, POR GRANDES REGIÕES – 2015.

Região	Índice de atendimento com rede coletora de esgotos (%)		Índice de tratamento de esgotos (%)	
	População total	População urbana	Do total de esgotos gerados	Dos esgotos coletados
Norte	8,7	11,2	16,4	83,9
Nordeste	24,7	32,2	32,1	78,5
Sudeste	77,2	81,9	47,4	67,8
Sul	41,0	47,5	41,4	94,3
Centro-Oeste	49,6	54,7	50,2	92,6
Brasil	50,3	58,0	42,7	74,0

Fonte: SNIS, 2015.

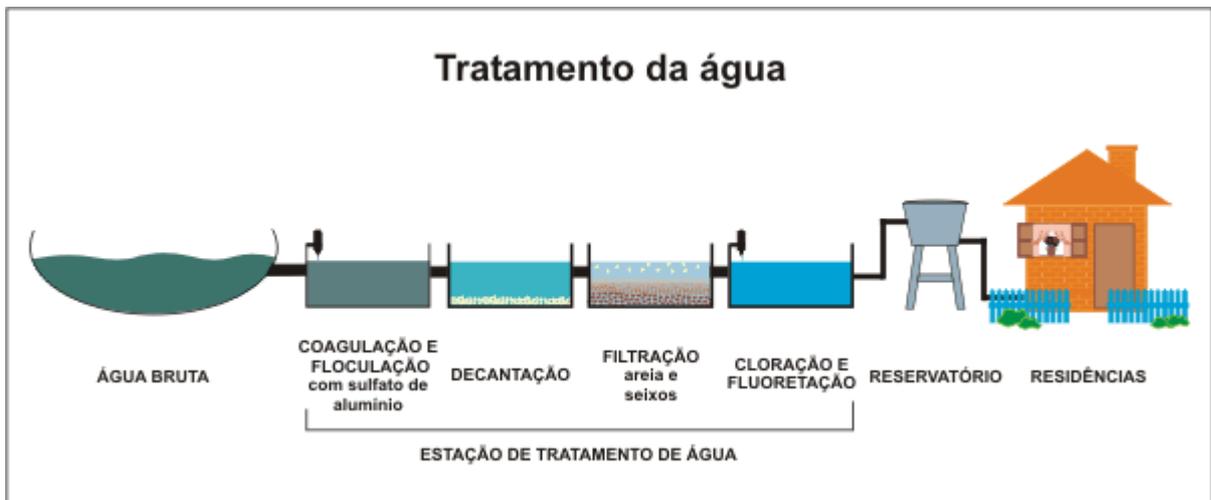
Quanto ao serviço de abastecimento de água, que se mostra mais abrangente no Brasil, há redes distribuidoras de água atendendo 83,3% da população total ou 93,1% da população urbana do país (SNIS, 2015). A existência de rede distribuidora, no entanto, não está necessariamente relacionada à disponibilização de água com a qualidade preconizada pela legislação pertinente, seja pela inexistência ou ineficiência do tratamento. Embora nos indicadores do SNIS 2015 não haja informações sobre a abrangência do tratamento de água para distribuição, segundo a Pesquisa Nacional de Saneamento do IBGE (2008), a distribuição de água sem tratamento representava 7,1% na média nacional e chegava a 25,7% na região Norte.

## 2.2 TRATAMENTO DE ÁGUA

O processo de tratamento da água tem como objetivo transformar a água bruta, eventualmente imprópria para consumo humano, em água potável – água que atenda os parâmetros legislados para consumo e que não ofereça riscos à saúde (BRASIL, 2011). Mesmo para soluções individuais de abastecimento, é recomendável que seja realizado algum tipo de tratamento da água, ainda que somente a desinfecção, que será mais bem detalhada na sequência. Para distribuição em larga escala, o tratamento é realizado em Estações de Tratamento de Água (ETAs), e as operações aplicadas – coagulação, floculação, decantação, filtração, desinfecção,

fluoretação e reservação/distribuição – podem ser resumidas de acordo com a Figura 3.

FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO SIMPLIFICADA DE UM SISTEMA CONVENCIONAL DE TRATAMENTO DE ÁGUA PARA ABASTECIMENTO.



Fonte: SANEP, Serviço Autônomo de Saneamento de Pelotas, 2014.

As etapas de coagulação e de floculação ocorrem de forma interdependente e simultânea, e tem como objetivo remover a turbidez e parte da cor da água. A água bruta pode ser compreendida como uma suspensão coloidal de partículas diversas, como minerais oriundos do solo, matéria orgânica insolúvel, microorganismos variados (plâncton, algas, bactérias, etc.) e bolhas de ar, que diminuem a transparência da água, aspecto estético importante para o seu consumo. Para remoção da turbidez, é necessário desestabilizar a dispersão coloidal – o processo de coagulação em si. Para tanto, são utilizados primariamente eletrólitos contendo alumínio ou ferro. A floculação ocorre imediatamente após a coagulação, com a formação de flocos de maior dimensão, e é favorecida com agitação moderada, que favorece a colisão entre as partículas coaguladas. O produto desta etapa, os flocos, deve possuir dimensão grande suficiente para ser flotado ou decantado (LIBÂNIO, 2010).

Na decantação, os flocos depositam-se no fundo dos tanques decantadores por ação da gravidade. Alternativamente, o processo de flotação promove a flutuação dos flocos para sua remoção da água.

Na filtração, as partículas menores e mais leves que não foram removidas nas etapas anteriores são retidas em meios filtrantes, cujos materiais empregados mais comuns são a areia e o carvão. Nestes filtros também é removida parte do (LIBÂNIO, 2010).

As etapas anteriores têm como objetivo dar qualidade estética e organoléptica à água. Já a etapa que visa garantir a sua inocuidade microbiológica é a desinfecção.

### 2.2.1 Desinfecção de águas

O termo “desinfecção” é utilizado para designar a destruição de organismos e sua redução a tais níveis que impossibilitem a transmissão de doenças por meio do uso da água, incluindo sua ingestão. Não se trata de uma esterilização, uma vez que a completa aniquilação dos organismos existentes na água pode ser inalcançável, ou mesmo desnecessária, no contexto da distribuição de água em larga escala (TWORT et al., 2000).

A boa qualidade da água é relacionada à saúde há séculos. Embora a razão pela qual a água é capaz de disseminar doenças fosse desconhecida, populações antigas já consideravam que a água límpida fosse segura, e que a água turva fosse “doente”. Já no século XL a.C., manuscritos sânscritos e gregos documentaram a tentativa de melhorar o aspecto e as características organolépticas da água, com a aplicação de filtração em areia e carvão. Por volta de 1.500 a.C., os egípcios desenvolveram os primeiros métodos de floculação com alumina (PANDIT e KUMAR, 2013). Há também indícios de que o uso da água fervida já era largamente recomendado em 500 a.C. (Meyer, 1994).

Apesar disso, a melhor compreensão da relação entre a qualidade da água e a manutenção da saúde ocorreu somente no século XIX. Em 1854, uma epidemia de cólera levou a óbito 616 pessoas em um distrito de Londres. À época, acreditava-se que epidemias como esta, e como a peste negra, eram disseminadas pelo ar. O físico John Snow, aprofundando-se na investigação da causa do espalhamento da cólera naquele distrito, foi capaz de constatar que a origem do surto era um poço de água contaminada por esgotos, convencendo as autoridades locais a lacrar o poço, o que diminuiu rapidamente a ocorrência da doença. O entendimento sobre o papel dos microrganismos na contaminação da água só foi alcançado nos anos 1880, a partir dos estudos de Louis Pasteur. Métodos de desinfecção passaram então a ser

considerados parte das políticas de saúde pública pelos governos, sendo os primeiros parâmetros bacteriológicos para distribuição de águas publicados nos Estados Unidos no ano de 1914 (PANDIT e KUMAR, 2013).

Os processos de desinfecção de águas são caracterizados pela aplicação de um agente químico ou físico com a capacidade de destruir ou desativar microrganismos de interesse, em geral bactérias, protozoários, vírus e algas, a fim de tornar a água potável (SANCHES et al., 2003). Os processos químicos compreendem a aplicação de halogênios, ozônio, sais hipohalosos (como hipoclorito de sódio ou de cálcio), enzimas e cátions de prata; processos físicos incluem em geral tratamentos térmicos, aplicação de ultrassom ou de radiação eletromagnética (UV, raios-X e raios- $\gamma$ ), filtração em materiais capazes de reter bactérias e osmose reversa (PANDIT e KUMAR, 2013).

Os mecanismos de ação dos desinfetantes estão relacionados à oxidação, visando a ruptura da parede celular, à destruição das estruturas celulares e à difusão para dentro do citoplasma, com posterior interrupção do metabolismo, da biossíntese e do crescimento e reprodução celulares. Para bactérias e protozoários, isto significa interromper a mitose e a formação de colônias, e, no caso dos vírus, isto significa impedir a sua replicação dentro de células hospedeiras (DANIEL et al., 2001; IEEPA, 2011).

Para que um desinfetante seja considerado eficiente, as características necessárias incluem a capacidade de destruir em tempo razoável os organismos patogênicos, atoxicidade para o homem, não adição à água de cheiro e gosto que prejudiquem o consumo, baixo custo, fácil determinação de sua concentração na água e, dependendo do tipo de sistema de abastecimento, produção de resíduos dissolvidos, de maneira a constituir uma barreira sanitária contra eventual recontaminação antes do uso.

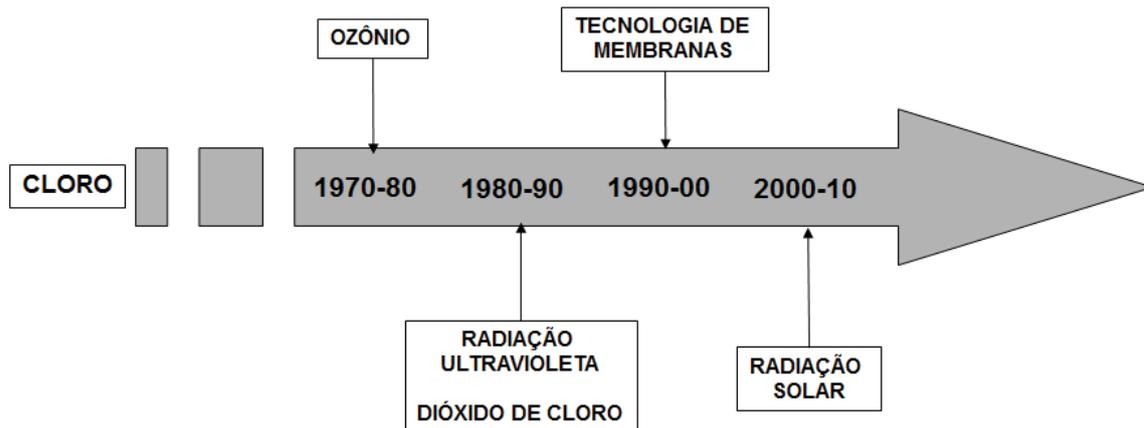
Segundo Laubusch (apud Meyer, 1994) e PANDIT e KUMAR (2013), os fatores que influenciam no planejamento da desinfecção e, conseqüentemente, na escolha do desinfetante, são principalmente a qualidade e quantidade de água a ser tratada, a localização da fonte, as espécies e concentrações dos organismos a serem destruídos, a qualidade desejada para a água tratada e a legislação aplicável, além de fatores econômicos.

Embora já existam métodos mais modernos de desinfecção, com o uso de micromembranas e irradiação solar, métodos considerados tradicionais ainda são os

mais aplicados na desinfecção de águas para abastecimento, destacando-se a cloração, a ozonização e a irradiação ultravioleta.

A Figura 4 apresenta a evolução dos métodos de desinfecção investigados ao longo do tempo.

FIGURA 4 - EVOLUÇÃO DOS MÉTODOS DE DESINFECÇÃO DE ÁGUAS INVESTIGADOS AO LONGO DO TEMPO.



Os avanços mais recentes das tecnologias de desinfecção de águas objetivam a remoção dos patógenos mais comuns, e também dos emergentes, preferencialmente sem o uso intensivo de agentes químicos, e evitando a produção de subprodutos indesejáveis, que hoje são inerentes aos processos de desinfecção. Além disso, a remoção de poluentes emergentes, o reúso da água e a dessalinização a baixos custos representam hoje a fronteira para a ampliação dos suprimentos hídricos. (SHANNON et al., 2008)

Métodos considerados futurísticos envolvem processos heterogêneos baseados em superfícies nanoestruturadas e funcionalizadas que mimetizam receptores para proteínas específicas dos microrganismos-alvo, visando o aprisionamento dos patógenos nestas superfícies. O uso destes materiais combina bioafinidade, especificidade para espécies de interesse e a inércia frente à matéria orgânica presente na água.

A irradiação combinada a estas nanoestruturas também representam uma tendência para as tecnologias de desinfecção. A radiação ultravioleta, embora eficiente na inativação de bactérias e protozoários, não se mostra efetiva contra vírus. Para estender sua capacidade desinfetante, poderão ser aplicados métodos de fotocatalise com o uso de materiais como o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), capaz de inativar vírus. Ainda, fotocatalisadores baseados na dopagem do TiO<sub>2</sub> com nitrogênio ou

metais podem permitir o uso da luz visível nestes processos, representando uma importante redução de custos na comparação com a radiação UV. Este tipo de tecnologia ainda tem se mostrado limitado no que diz respeito ao desempenho, que depende de diversos fatores, como intensidade e comprimento de onda da luz incidente, absorção da radiação pela água, geometria e hidrodinâmica dos reatores, contato das espécies com o fotocalisador e, especialmente, a cinética de desativação dos organismos. Para a melhora destes métodos, é necessário que seja ampliado o entendimento sobre como interagem os organismos patogênicos e as superfícies dos fotocalisadores e como agem os oxidantes gerados na interface (SHANNON et al., 2008).

Uma vez otimizados estes materiais, a desinfecção de águas poderá deixar de ser realizada em uma estação de tratamento, por exemplo, e poderá ser realizada em reatores em fluxo, na rede de distribuição, com o auxílio de fibras ópticas para o suprimento dos fótons necessários para a fotocatalise (SHANNON et al., 2008).

O Brasil ainda se encontra muito distante da aplicação deste tipo de tecnologia, considerando que sequer a distribuição de água tratada foi universalizada. Embora haja plantas piloto com o uso de outras formas de desinfecção, a cloração da água para distribuição é compulsória em nosso país.

#### 2.2.1.1 Cloração

O cloro é o segundo elemento do grupo 17 da tabela periódica (grupo dos halogênios). Sua existência no estado livre se dá na forma da molécula diatômica  $\text{Cl}_2$ , que não é encontrada na natureza. O composto mais abundante deste elemento é o  $\text{NaCl}$ , de onde praticamente todo  $\text{Cl}_2$  e  $\text{HCl}$  são obtidos. A produção industrial deste insumo se dá pela eletrólise do cloreto de sódio, tanto fundido (coproduzindo sódio metálico) quanto em solução (com a produção de hidróxido de sódio).

O  $\text{Cl}_2$  é um gás amarelo-esverdeado tóxico, tendo sido utilizado como arma química na I Guerra Mundial. Seres humanos são capazes de detectá-lo pelo cheiro em concentrações de  $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , e a partir de  $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  surgem sintomas como lacrimejamento e irritação na garganta. O aumento da concentração pode causar danos pulmonares e a morte.

Os usos do cloro abrangem principalmente a produção de compostos organoclorados de interesse da indústria – dois terços de todo cloro produzido. Um

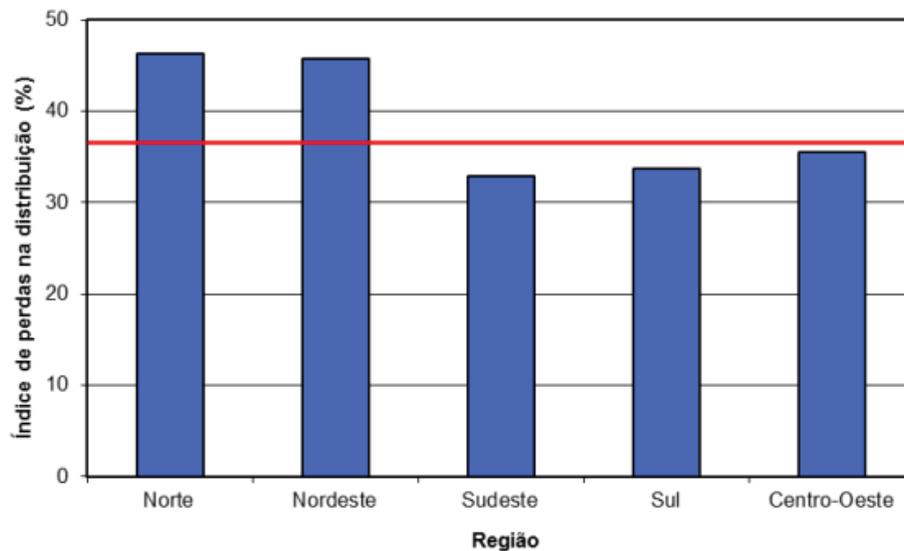
quinto é utilizado no alvejamento de madeira, polpa de celulose, papel e tecidos, e o restante é empregado na produção de compostos inorgânicos diversos e na desinfecção da água (LEE, 1999).

A cloração da água, embora já em desuso em vários países, é a principal forma de desinfecção de água para abastecimento no Brasil. Entre as vantagens da sua aplicação, destacam-se os baixos custos, a variabilidade de formas comerciais disponíveis e, talvez a mais importante das suas características, a existência de desinfetante residual após o tratamento, capaz de reduzir riscos de recontaminação da água na distribuição.

A recontaminação da água já desinfetada está associada à deterioração e idade dos sistemas de distribuição, implicando na necessidade de barreiras químicas contra a reinfecção (SHANNON et al., 2008). No Brasil, o mau estado das estruturas de distribuição pode ser constatado por meio das estatísticas de perdas de água. Conforme dados do SNIS 2015, a média nacional da quantidade relativa de água perdida nas redes distributivas é de 36,7%, chegando a alarmantes 74,8% no estado do Amapá. No Paraná, a média obtida para perdas nas redes operadas pela Companhia de Saneamento do Paraná – SANEPAR é de 33,7%. A Figura 5 representa os índices de perdas nas redes brasileiras, por grandes regiões.

Perdas, entre outros fatores, são causadas principalmente por vazamentos nas unidades operacionais do sistema de distribuição, como adutoras, redes, ramais, conexões e reservatórios. Entre os fatores que levam aos vazamentos, podem ser destacados o excesso de pressão, comum em regiões com grande variação topográfica, a qualidade dos materiais utilizados, a idade das tubulações, a qualidade da mão-de-obra e a ausência de programas de monitoramento de perdas (SNIS, 2015). Vazamentos nas unidades operacionais da distribuição indicam que há vias abertas para a entrada de microorganismos e conseqüente recontaminação da água.

FIGURA 5 - ÍNDICES DE PERDAS DE ÁGUA NAS REDES DE DISTRIBUIÇÃO, POR GRANDES REGIÕES DO BRASIL, NA COMPARAÇÃO COM A MÉDIA NACIONAL (TRAÇO VERMELHO).



Fonte: Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS) – 2015.

Pela importância da presença de uma barreira química contra a recontaminação, representada pelo cloro, seu uso é obrigatório e regulamentado pela Portaria nº 2.914 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011):

Art. 34 É obrigatória a manutenção de, no mínimo, 0,2 mg/L de cloro residual livre ou 2 mg/L de cloro residual combinado ou de 0,2 mg/L de dióxido de cloro em toda a extensão do sistema de distribuição (reservatório e rede).

Sendo assim, a cloração deve ser mantida, mesmo que outras alternativas de desinfecção sejam utilizadas:

Art. 35 No caso do uso de ozônio ou radiação ultravioleta como desinfetante, deverá ser adicionado cloro ou dióxido de cloro, de forma a manter residual mínimo no sistema de distribuição (reservatório e rede).

O emprego da cloração como operação padrão na desinfecção de águas iniciou-se no começo do século XX, sendo antes disso utilizada exclusivamente no controle de epidemias. A Bélgica foi o primeiro país a adotá-la de maneira profilática e contínua, a partir de 1902 (MEYER, 1994).

Embora o tratamento de água englobe outras operações unitárias, é comum a aplicação apenas da cloração, sem outro tratamento, especialmente no uso da água para abastecimento individual, oriunda de poços, cacimbas, fontes, carros-pipa e

corpos hídricos. Nestes casos, a Fundação Nacional da Saúde – FUNASA recomenda a cloração no local utilizado para armazenamento (reservatório, tanque, pote, filtro, jarra, etc.) utilizando-se hipoclorito de sódio a 2,5%, ou água sanitária comercial, nas seguintes dosagens elencadas na Tabela 3. Nestes casos, recomenda-se aguardar 30 minutos de contato do desinfetante com a água antes do consumo (BRASIL, 2006).

TABELA 3 - DESINFECÇÃO PARA SISTEMAS INDIVIDUAIS DE ABASTECIMENTO DE ÁGUA COM O USO DE ÁGUA SANITÁRIA.

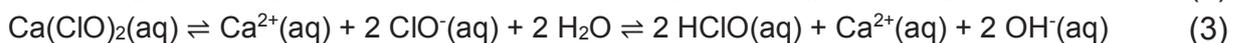
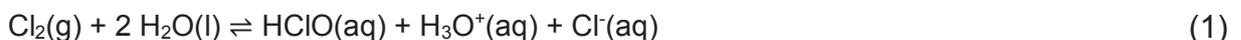
Volume de água	Hipoclorito de sódio 2,5% (água sanitária)	
	Dosagem	Medida prática
1 m <sup>3</sup>	100 mL	2 copos descartáveis de café
200 L	15 mL	1 colher de sopa
20 L	2 mL	1 colher de chá
1 L	80 µL	2 gotas

Fonte: Manual de Saneamento – FUNASA (BRASIL, 2006)

As principais formas disponíveis desse insumo são o gás cloro (Cl<sub>2</sub>), as soluções de hipoclorito de sódio (NaClO), as formas sólidas de hipoclorito de cálcio (Ca(ClO)<sub>2</sub>).

O cloro gasoso é aplicado na água por meio de dosadores, que regulam a quantidade do produto a ser ministrado sob vazão constante. Seu acondicionamento é feito em cilindros de aço. Para as aplicações de solução, são utilizados hipocloradores e bombas dosadoras (BRASIL, 2006).

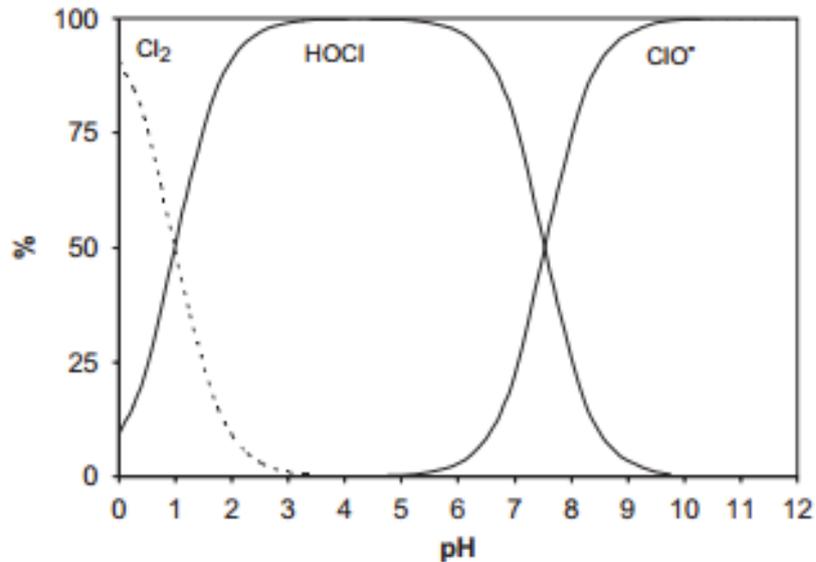
Apesar das diferenças, os agentes desinfetantes são os mesmos para os três casos: o par ácido hipocloroso/hipoclorito, formado in situ através das seguintes reações:



O equilíbrio entre as formas cloro, hipoclorito e ácido hipocloroso é determinado pelo pH, conforme o gráfico de distribuição de espécies representado na Figura 6 (DEBORDE e VON GUNTEN, 2008). Enquanto o cloro elementar somente é observado em pH inferior a 4,5, o valor do pK<sub>a</sub> do equilíbrio ácido hipocloroso/hipoclorito (reação 4) indica a predominância da forma protonada nas condições de tratamento de água.



FIGURA 6 - DISTRIBUIÇÃO RELATIVA DAS ESPÉCIES AQUOSAS DE CLORO, EM FUNÇÃO DO pH A 25 °C E CONCENTRAÇÃO DE  $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .



Fonte: Deborde e von Gunten, 2008.

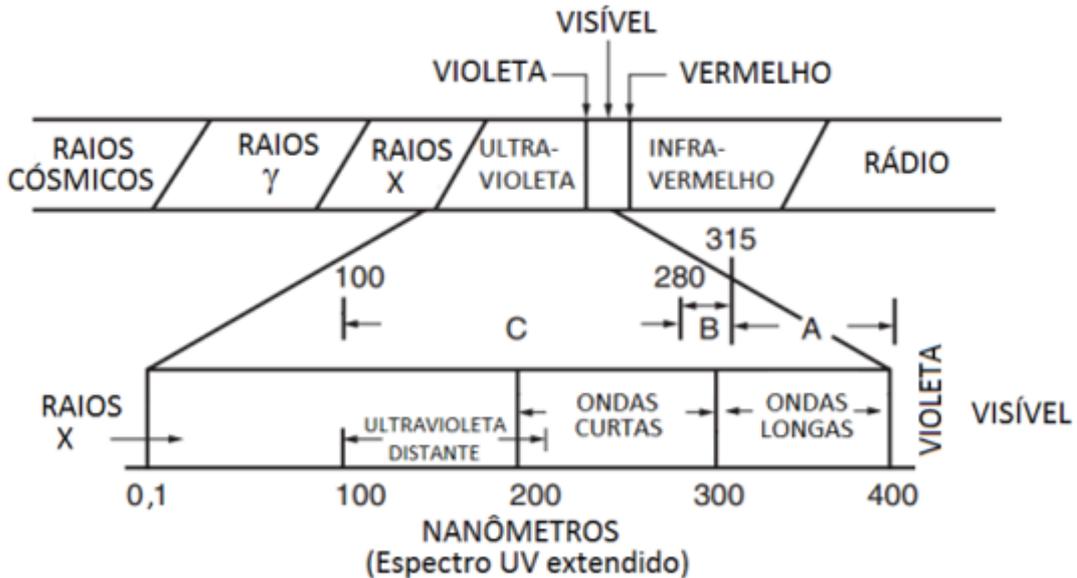
Há relatos na literatura de que a forma mais eficiente para desinfecção é justamente a forma ácida, HClO. Embora o mecanismo de degradação celular pela cloração não tenha sido completamente compreendido em nível molecular, a maior eficiência do ácido hipocloroso na desinfecção – em comparação ao cloro e ao hipoclorito – tem sido atribuída à sua neutralidade de carga e à sua pequena dimensão, o que facilita a sua difusão pela parede celular (ZARPELON e RODRIGUES, sem data).

Além do poder de permeação pelas membranas celulares, o cloro e seus derivados possuem significativo poder oxidante ( $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^- \quad E^0 = +1,36 \text{ V}$ ), reagindo com outras substâncias orgânicas e inorgânicas presentes na água bruta. Esta propriedade confere ainda à cloração a capacidade de controle do odor e sabor, eliminação de sulfetos e descoloração, entre outras, que também são vantajosas (PEREIRA, 2007). Em contrapartida, esta mesma reatividade faz com que o cloro, reagindo com substratos orgânicos, em especial com a Matéria Orgânica Natural (MON) dissolvida, gere subprodutos indesejados, cujo controle se faz necessário (RICHARDSON et al., 2007).

### 2.2.1.2 Radiação ultravioleta

Dentro do espectro eletromagnético, a radiação denominada ultravioleta é aquela cujos comprimentos de onda estão compreendidos entre 400 e 1 nm, sendo ainda definidas subdivisões, conforme representação da Figura 7.

FIGURA 7 - DETALHAMENTO DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA NO ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO.



Fonte: Adaptado de Masschelein, 2002.

As faixas do ultravioleta relevantes do ponto de vista da saúde humana e do meio ambiente são divididas, conforme norma ISO-21348:2007, entre UV-A (400 a 315 nm), UV-B (315 a 280 nm) e UV-C (280 a 100 nm), embora esta divisão não seja exata, havendo sobreposição.

A maior parte do ultravioleta de origem solar é absorvida pela atmosfera antes de chegar à superfície da Terra. Na superfície, a maior parte da radiação recebida é do tipo UV-A, essencial para a manutenção da vida. A radiação UV-B é parcialmente absorvida pela camada de ozônio da estratosfera, e a fração que incide sobre a superfície causa danos à saúde, em especial à pele e aos olhos. A radiação do tipo UV-C é totalmente absorvida pelos gases da atmosfera, embora seja a fração de maior interesse para a desinfecção da água, cujos comprimentos de onda mais eficientes na inativação de microrganismos estão compreendidos entre 250 e 266 nm (MALLEY et al., 1995).

Os efeitos bactericidas da radiação solar foram descritos pela primeira vez em 1877, por Downes e Blunt. Porém, considerando que menos de 10% da radiação solar

incidente sobre a Terra é ultravioleta, e apenas uma pequena parte desta porcentagem possui ação desinfetante, o uso do ultravioleta como desinfetante tornou-se viável somente após o advento das lâmpadas de vapor de mercúrio em bulbos de quartzo, em 1901, por Peter Hewitt (MASSCHELEIN, 2002).

As primeiras aplicações da radiação UV para desinfecção de água para abastecimento em larga escala foram desenvolvidas ainda na primeira década do século XX, na França. Porém, esta tecnologia foi abandonada no final da década de 1930. As principais razões para isto foram possivelmente o alto custo de implantação e de manutenção dos equipamentos e a deterioração das lâmpadas. Naquele momento, a cloração se mostrou mais atrativa pela facilidade de operação e custo menor. A partir de 1950, o desenvolvimento do uso da irradiação no tratamento de água foi reascendido. No início dos anos 2000, na Europa, mais de 3000 unidades de tratamento de água já eram baseadas em irradiação (MASSCHELEIN, 2002).

A desinfecção permitida pela radiação UV se dá por alterações estruturais no DNA ou RNA, que levam à incapacidade de reprodução e de síntese proteica necessária à sobrevivência celular (MALLEY et al., 1995). Os danos estruturais ao DNA e RNA ocorrem pela dimerização das bases nitrogenadas do tipo pirimidina (citosina, timina e uracila), causando distorções na estrutura helicoidal do DNA que impedem a sua replicação (PANDIT e KUMAR, 2013).

Fatores que influenciam na eficiência da desinfecção por irradiação estão relacionados principalmente à geometria dos reatores, às oscilações de corrente elétrica alimentadora, ao tempo de vida das lâmpadas, ao crescimento de biofilmes sobre as lâmpadas e às características físico-químicas da água a ser tratada, uma vez que a presença de cor e turbidez representam obstáculos para que os fótons UV atinjam os microrganismos de interesse. Além disso, o DNA das células atingidas pode ser reparado pelo metabolismo celular, se o tempo de exposição da célula à radiação for insuficiente, podendo esta reparação ser inclusive fotoestimulada. Neste caso, a célula é reativada e pode se reproduzir, anulando os efeitos da desinfecção (MALLEY et al., 1995; MASSCHELEIN, 2002; PANDIT e KUMAR, 2013). Cabe ressaltar ainda que, embora o ultravioleta seja considerado eficaz na inativação de bactérias e protozoários, sua eficiência na destruição de vírus é considerada menor (SHANNON et al., 2008).

Inúmeros sistemas de desinfecção fundamentados no uso de radiação germicida (UV-C: 254 nm) têm sido disponibilizados comercialmente, com a promessa

de eficiente desinfecção, sem formação de subprodutos. Entretanto, sabe-se que a radiação é absorvida pelas diversas substâncias presentes na água, o que leva à ocorrência de reações fotoquímicas que mudam as estruturas moleculares.

A quantidade e os comprimentos de onda absorvidos pelas substâncias presentes na água dependem das vacâncias eletrônicas dos seus orbitais moleculares. Em substâncias orgânicas, a maior parte das reações fotoquímicas ocorre com fótons de energias entre 120 e 300 nm. De maneira geral, estruturas saturadas apresentam maior absorção nos comprimentos de onda menores; e compostos contendo insaturações, no ultravioleta de menor energia (MALLEY et al., 1995).

Os estudos de Schuchmann e Sonntag (*apud* MALLEY et al., 1995) indicam que a maior reatividade das estruturas orgânicas frente a irradiação ultravioleta é das ligações duplas C=C, seguidas pelas ligações C–O, ligações simples C–C e ligações O–H.

Estudos da década de 1970 já sugeriam uma descoloração de até 20% em águas de lago pelo efeito da irradiação natural, indicando a reatividade dos solutos – especialmente substâncias húmicas – da água diante da radiação. O efeito degradativo do ultravioleta na matéria orgânica natural resulta principalmente na formação de fragmentos com massa molar menor. Após 30 horas de exposição, observou-se redução de massa molar da matéria orgânica por um fator de até seis vezes, com a concomitante formação de oxalatos, acetatos e CO<sub>2</sub>. Além disso, ocorre a formação de formaldeído, em concentrações de até 7 µg·L<sup>-1</sup>. Estas moléculas orgânicas de menor peso molecular são mais biodegradáveis que seus precursores, podendo levar ao reaflorescimento de microrganismos. Somado a isto, a desinfecção por irradiação não confere residual de desinfetante à água para garantir sua inocuidade microbiológica na rede de distribuição. Por isto, em sistemas de desinfecção de larga escala, é comum a associação entre radiação UV e cloração (ALLARD et al., 1994; MALLEY et al., 1995).

As tecnologias mais atuais com o uso de radiação UV incluem sua associação com ozônio ou peróxidos, e apresentam a vantagem de remover micropoluentes e não formar subprodutos halogenados (MASSCHELEIN, 2002).

### 2.2.1.3 Ozonização

O ozônio é a forma alotrópica triatômica do oxigênio, cuja estrutura é angular, com ângulo de 116° e comprimento de onda de 1,28 Å, intermediário entre uma ligação simples e uma dupla. Nas condições ambientes, o O<sub>3</sub> é um gás instável de coloração azul intensa. Além da absorção na região do vermelho que lhe confere cor, o ozônio também absorve intensamente na região de 255 nm, propriedade que torna a camada de ozônio existente na estratosfera uma importante proteção da superfície contra a radiação UVC. Apesar da sua importância ambiental, o ozônio é um gás tóxico.

A obtenção desta substância se dá usualmente pela ação de descargas elétricas sobre O<sub>2</sub>, em aparelhos denominados ozonizadores, produzindo misturas gasosas com até 10% de ozônio. O mecanismo de síntese eletroquímica do ozônio pode ser resumido em duas etapas: primeiro, com a incidência de elétrons sobre o O<sub>2</sub>, ocorre a sua quebra e formação de oxigênio atômico; na sequência, os átomos de oxigênio produzidos combinam-se a outras moléculas de dióxigênio formando então O<sub>3</sub> (RAKNESS, 2005):



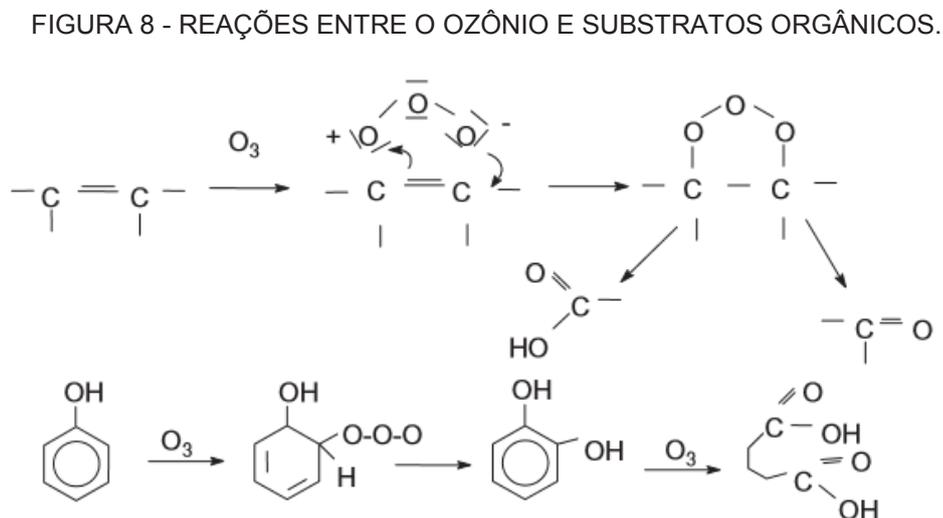
O O<sub>3</sub> é um oxidante extremamente forte ( $\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$   $E^0 = 2,075 \text{ V}$ ), por isto a ozonização da água também pode ser utilizada em substituição à cloração no processo de desinfecção e oxidação da água bruta, total ou parcialmente. A principal característica do ozônio como desinfetante é que este não confere odor e sabor à água, pois o excedente da desinfecção se decompõe rapidamente a O<sub>2</sub> (LEE, 1999).

A primeira utilização do ozônio em uma estação de tratamento de água se deu no ano de 1893, na Holanda, sendo seu uso como desinfetante anterior inclusive ao uso do cloro (GOTTSCHALK et al., 2010). Este desinfetante é capaz de destruir bactérias e vírus, além de protozoários de difícil inativação como os formadores de cistos *Giardia sp.* e *Cryptosporidium sp.*, que são considerados resistentes a outros desinfetantes. Seu efeito germicida se dá pela destruição total ou parcial da parede celular, resultando em lise celular e pelo rompimento de diversos tipos de ligações, como carbono-nitrogênio em adutos açúcar-base nitrogenada e ligações de hidrogênio no DNA, levando ao desmonte de estruturas celulares e inibição da atividade enzimática (LAZAROVA et al., 2013).

A ação oxidante do ozônio possui duas vias possíveis: oxidação direta pela molécula de O<sub>3</sub>, e reações envolvendo radicais formados pela sua decomposição. A via preferencial dependerá das condições do ambiente (ou seja, das características físico-químicas da água) em que o ozônio for aplicado. Se a decomposição do O<sub>3</sub> no meio for lenta, então a via de desinfecção favorecida será a direta, compreendida como a mais eficiente (GUNTEN, 2003; LAZAROVA et al., 2013).

As reações diretas entre ozônio e substratos orgânicos são, em geral, seletivas e lentas, envolvendo as insaturações nas cadeias orgânicas e a sua clivagem. Em meio aquoso, a reatividade deste oxidante é maior e mais rápida frente a cadeias aromáticas ou alifáticas que contenham substituintes de alta densidade eletrônica, como hidroxilas e aminas. A Figura 8 representa dois tipos de reação direta entre O<sub>3</sub> e substratos orgânicos genéricos. De acordo com Gottschalk et al. (2010), a reatividade de substratos orgânicos frente ao ozônio obedecerá as seguintes regras:

cadeias alifáticas saturadas < anéis aromáticos < cadeias alifáticas insaturadas  
 substituintes retiradores de e<sup>-</sup> < não substituídos < substituintes doadores de e<sup>-</sup>  
 não dissociados < dissociados



Fonte: Gottschalk et al., 2010.

Como via indireta entendem-se as reações radicalares iniciadas pelo ozônio, não seletivas, e muito mais rápidas. Na reação com a água, o O<sub>3</sub> pode formar um dos mais fortes oxidantes conhecidos, o radical hidroxila ( $\cdot$ OH). O pH desempenha papel fundamental na formação destes radicais porque os íons hidróxido iniciam a

decomposição do ozônio, conforme as reações descritas a seguir (GUNTEN, 2003; GOTTSCHALK et al., 2010).

Inicialmente, ocorre a formação dos radicais superóxido e hidroxila. Estes radicais mantêm entre si um equilíbrio ácido-base com  $pK_a = 4,8$ .



O ânion superóxido reage com o ozônio formando o ânion radical ozoneto ( $O_3^{\cdot-}$ )<sup>a</sup> (reação 9). Sua forma protonada decompõe-se imediatamente formando o radical hidroxila (reação 11).



O radical hidroxila formado poderá reagir novamente com o ozônio, reconduzindo à formação do radical hidroxila (reação 12), constituindo uma reação em cadeia, voltando à reação nº 8.



A interrupção das reações em cadeia envolvendo o radical hidroxila em geral é promovida pela reação entre dois radicais, com o pareamento do elétron radicalar, bem como pela reação com inibidores orgânicos e inorgânicos, em especial os ânions carbonato e bicarbonato (GOTTSCHALK et al., 2010).

A melhor desinfecção pela via reacional se dá pela via direta, devido ao fato de que a forma mais eficiente de inativação de microrganismos é o ataque ao DNA e não à parede celular. Assim, radicais hidroxila, não seletivos, são capturados pela parede celular e por quaisquer outros constituintes celulares (GUNTEN, 2003). Estudos com *E. coli* e *G. muris* indicaram que a melhor desinfecção ocorreu quando havia maior residual de ozônio, em comparação a quando houve sua rápida decomposição. Assim, havendo consumo de ozônio pelos substratos dissolvidos na água, é necessário que esta “demanda química de ozônio” seja suprida antes que a

---

<sup>a</sup> Tradução livre do termo em inglês “ozonide”.

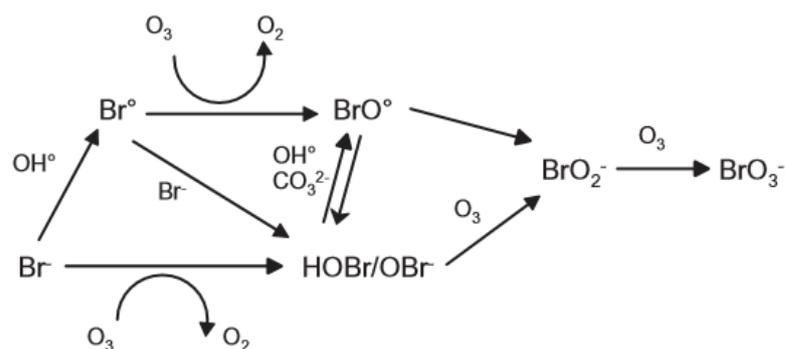
desinfecção possa ocorrer. Isto pode levar à necessidade de doses muito altas de ozônio, caracterizando uma desvantagem do método (GEHR et al., 2003).

A ozonização pode ser utilizada como operação unitária anterior à cloração nos sistemas de tratamento, podendo diminuir significativamente as concentrações de subprodutos halogenados na água tratada. Contudo, é necessário observar que haverá formação de subprodutos próprios da sua utilização. Subprodutos orgânicos já identificados incluem compostos orgânicos diversos como cetonas, aldeídos, ácidos, álcoois e ésteres. Maior importância tem sido dada a estes subprodutos porque estes são mais biodegradáveis que seus precursores, aumentando a concentração de carbono orgânico assimilável, podendo favorecer a re-eutrofização e o reaflorescimento de patógenos na rede de distribuição.

Para contornar este problema, sistemas de biofiltração têm sido recomendados como etapa subsequente à ozonização no tratamento de água, para remoção dos subprodutos biodegradáveis, aumentando seu custo operacional. Ainda assim, subprodutos da oxidação da matéria orgânica com maiores massas molares podem não ser retidos nestes filtros, permitindo a reinfecção após o tratamento, reafirmando então a necessidade de associar o  $O_3$  a um desinfetante que mantenha residual persistente (GUNTEN, 2003; HUANG et al., 2005; KARNIK et al., 2005).

Outra particularidade a respeito da ozonização de águas para abastecimento é que, em águas que contenham brometo dissolvido, é observada a formação de compostos orgânicos bromados e compostos inorgânicos, especialmente bromato (HAMMES et al., 2006). As vias reacionais propostas por Gunten (2003) para a formação de bromato a partir de brometo e ozônio estão representadas no esquema simplificado da Figura 9.

FIGURA 9 - REAÇÕES DE FORMAÇÃO DE BROMATO NA OZONIZAÇÃO DE ÁGUAS QUE CONTÊM BROMETO.



Fonte: von GUNTEN, 2003.

A presença de brometos é comum em águas naturais, em concentrações entre  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $1000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Além disso, os bromatos possuem reconhecido potencial carcinogênico, e, uma vez formados, não são removidos por outras etapas do tratamento de água em larga escala, persistindo até o consumo (GUNTEN, 2003). Por isso, existem limites estabelecidos para este subproduto da ozonização em diversos países, incluindo o Brasil, onde o limite definido na Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde é de  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , ainda que não seja usual a ozonização de águas para abastecimento em nosso país. Este limite segue recomendação da Organização Mundial da Saúde (BRASIL, 2011; GOTTSCHAL et al., 2010).

### 2.3 MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL

Denomina-se “Matéria Orgânica Natural” (MON) todo constituinte orgânico presente no solo e em sedimentos. Isto inclui uma grande gama de substâncias, desde estruturas moleculares discretas e conhecidas, como álcoois, ácidos e aminas de cadeias pequenas, açúcares, aminoácidos e lipídios, até grandes aglomerados orgânicos oriundos de tecidos biológicos em diversos estados e vias de decomposição (PICCOLO, 1996; SILVA, 2001).

Sua função no solo é variada e fundamental para a manutenção dos ecossistemas, pois é fonte de macronutrientes para a microbiota, e fonte de micronutrientes como amônia, nitratos, fosfatos e sulfatos, além de estabilizador de minerais no solo. É ainda capaz de aumentar a retenção de água e serve como isolante térmico do solo. Também funciona como tampão de pH, meio de troca iônica e como adsorvente de substâncias orgânicas não iônicas, protegendo o meio da sua toxicidade. A MON é ainda considerada precursora na gênese geológica do petróleo e representa em média 6% da massa do solo, o que corresponde a praticamente o dobro da quantidade de carbono da atmosfera (SILVA, 2001; ESSINGTON, 2004).

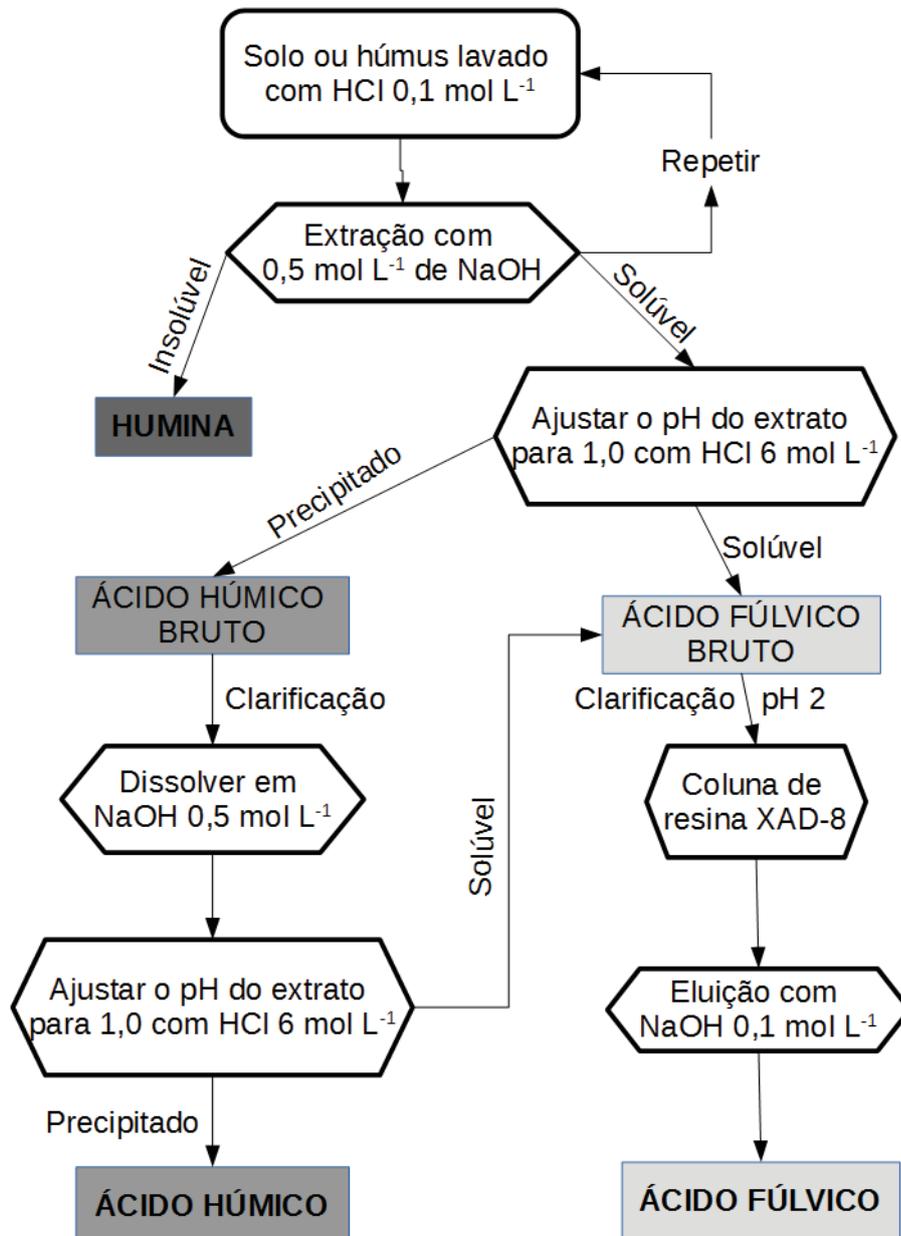
Esta grande classe de compostos é usualmente dividida em duas classes: das substâncias húmicas (SH) e das substâncias não-húmicas. Estas se referem a estruturas discretas e conhecidas, como sacarídeos, proteínas, compostos orgânicos de cadeia pequena, etc. Substâncias não-húmicas são transitórias no solo, uma vez que são utilizadas como substrato por seres vivos do solo e mineralizadas, principalmente em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Caso não seja cumprida a via de mineralização, o

carbono orgânico pode ser convertido em uma substância orgânica refratária, e que não é reconhecível em nenhuma classe de biomolécula, definindo-se então como substância húmica (ESSINGTON, 2004).

Substâncias húmicas são definidas de duas formas: como macromoléculas de formação natural, com estrutura similar a biopolímeros como a lignina, derivados da repolimerização dos produtos de degradação destes biopolímeros (reações de síntese secundária); ou como associações supramoleculares de moléculas relativamente pequenas e heterogêneas derivadas da decomposição de biomoléculas. A variabilidade estrutural das SH está relacionada às suas diversas origens, sendo característica de cada bioma, bem como do grau de intervenção antrópica no ambiente (SILVA, 2001; ESSINGTON, 2004).

A classe das substâncias húmicas, por sua vez, divide-se em outras três, dependendo da sua solubilidade em determinadas faixas de pH. Esta subdivisão é operacional, e não diz respeito necessariamente às suas características estruturais e químicas. A fração insolúvel na água em toda a faixa de pH denomina-se humina (HU) e a fração solúvel, ácidos fúlvicos (AF). Intermediariamente, os ácidos húmicos (AH) são a fração solúvel em pH básico e totalmente insolúvel em pH abaixo de 2 (SANTOS Jr, 2003; ESSINGTON, 2004). A Figura 10 representa uma subdivisão operacional das substâncias húmicas.

FIGURA 10 - ESQUEMA DE FRACIONAMENTO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, QUE DEFINE AS FRAÇÕES ESTRITAMENTE PELA SOLUBILIDADE EM DIFERENTES pH (MÉTODO DE SWIFT).



Fonte: Adaptado de ESSINGTON, 2004.

A gênese das substâncias húmicas, assim como sua estrutura, possui mais de uma via proposta. A via mais antiga, conhecida como açúcar-amina, propõe que monossacarídeos e aminocompostos derivados do metabolismo microbiano de substâncias não húmicas sejam recombinados abioticamente originando compostos covalentemente condensados de cor marrom, conhecidos como melanoidinas. A condensação ocorre pela reação conhecida como reação de Maillard, uma combinação aleatória entre monossacarídeos e aminoácidos que resulta na formação

de estruturas macromoleculares com tamanho e solubilidade variáveis. Esta teoria foi enfraquecida por estudos que mostraram que solos alcalinos não possuem mais substâncias húmicas que aqueles ácidos, embora a síntese de Maillard seja favorecida em meio básico. Além disso, os compostos nitrogenados diferem nas duas substâncias (húmicas e melanoidinas) (ESSINGTON, 2004).

Uma segunda teoria enxerga a lignina como precursora das substâncias húmicas, que após quebras, oxidações e condensações sucessivas envolvendo aminas e quinonas, leva à formação de macromoléculas pobres em oxigênio e pouco solúveis – a humina. Com a continuidade da oxidação deste material, sua solubilidade é ampliada, até que o produto se torne totalmente solúvel – o ácido fúlvico. Desta forma, entende-se a humina como o produto menos humificado da lignina, e o ácido fúlvico como o mais humificado.

A terceira via proposta, a teoria mais aceita, é conhecida como via polifenólica. Ao contrário do que se supõe na teoria da lignina, assume-se que as substâncias húmicas têm origem tanto de tecidos vegetais quanto de materiais celulares microbianos, e que é necessária a decomposição completa dos biopolímeros, reduzindo-os a seus monômeros, para que a repolimerização ocorra. Portanto, de acordo com esta teoria, a complexidade das substâncias húmicas cresce com o tempo, sendo os ácidos fúlvicos formados primeiro, e, à medida que agregam mais monômeros, aumenta seu grau de humificação, levando à formação da humina.

Estas teorias compreendem as substâncias húmicas como uma estrutura polimérica, em que a agregação entre as unidades menores é feita por meio de ligações covalentes. Um novo paradigma vem sendo proposto, de acordo com o qual a estrutura das substâncias húmicas seja de natureza supramolecular, com a associação de moléculas relativamente pequenas, oriundas de resíduos de plantas e microrganismos e de seus produtos de degradação biológica. A teoria supramolecular supõe que na decomposição enzimática e oxidativa de biopolímeros – incluindo-se a lignina – são formados grupos carboxilados, de caráter hidrofílico. Apesar disso, algumas porções dos precursores se mantêm inalteradas e com caráter mais hidrofóbico. Assim, parte da estrutura que se agregará contém fragmentos aromáticos e alifáticos com baixa polaridade e outros carboxilados, polares e hidrofílicos, resultando em uma estrutura anfifílica e similar a um surfactante. A estabilização da estrutura se dá por ligações do tipo  $\pi$ - $\pi$ , van der Waals e de hidrogênio. Neste tipo de estrutura, o que definirá a solubilidade será a quantidade de terminações ácidas

desprotonadas voltadas para fora do agregado: quanto mais, maior a solubilidade, diferenciando então as frações húmica, fúlvica e humina.

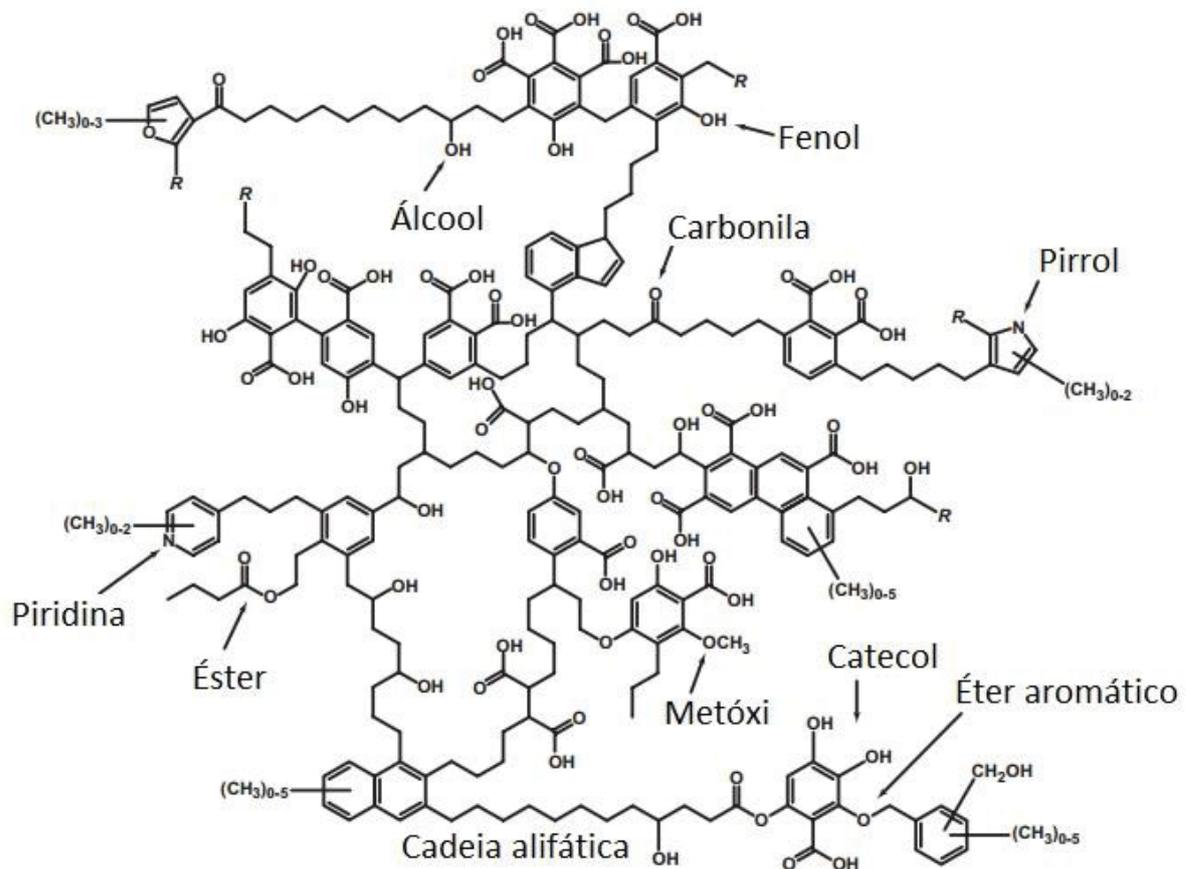
É razoável assumir que a geração das substâncias húmicas ocorra por mais de uma via, dependendo das condições ambientais e da fonte de biomoléculas disponível.

Quanto à sua composição química, não há elucidação das estruturas. Considerando as vias de gênese de substâncias húmicas, que se dá pela combinação aleatória de monômeros e fragmentos de biomoléculas diversas, é pouco provável que uma “molécula húmica” seja exatamente igual à outra qualquer. Além disso, SH são estruturas quimicamente dinâmicas, com mudanças contínuas. Ainda assim, observa-se uma composição média (em termos de análise elementar e de grupos funcionais) relativamente uniforme entre cada classe de substância húmica, indicando que haja uma composição ótima para estes materiais na natureza. Além disso, a solubilidade que define as frações está condicionada à estrutura e aos grupos funcionais. Comparando ácidos fúlvicos e húmicos, observa-se que os fúlvicos possuem maiores relações O/C e H/C, devido, respectivamente, à maior presença de grupos carboxílicos e à menor aromaticidade na estrutura.

Mesmo com propriedades químicas semelhantes, a massa molar destas substâncias é bastante variável. Ácidos húmicos, por exemplo, podem variar de 1000 Da a 500.000 Da, sendo a média próxima a 50.000 Da.

Há consenso sobre a impossibilidade de representar graficamente a estrutura de uma substância húmica de forma fidedigna. As representações se limitam a listar partes da estrutura que se sabe estarem presentes, e são chamadas de pseudoestruturas, como a representação da Figura 11 (ESSINGTON, 2004).

FIGURA 11 - PSEUDOESTRUTURA PARCIAL DE UM ÁCIDO HÚMICO, PROPOSTA POR SCHNITZER E SCHULTEN (1997).



Fonte: Adaptado de ESSINGTON, 2004.

Nesta pseudoestrutura, é possível destacar a presença de estruturas poliaromáticas, fenólicas, carboxilas aromáticas, éteres e ésteres, principalmente, além da presença de iminas e cadeias alifáticas.

Neste sentido, técnicas espectroscópicas se mostram ferramentas fundamentais para investigar as características químicas das substâncias húmicas. Entre outras técnicas, as espectroscopias vibracional, eletrônica e de fluorescência molecular são amplamente utilizadas na caracterização de substâncias húmicas.

Na espectroscopia vibracional são observados sinais bastante característicos dos grupos funcionais presentes. Conforme resumido por Bach (2014), podem ser esperados em espectros vibracionais de substâncias húmicas os sinais de absorção e respectivas atribuições apresentados na Tabela 4.

TABELA 4 - REGIÕES DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO TÍPICAS PARA SUBSTÂNCIAS HÚMICAS E RESPECTIVAS ATRIBUIÇÕES.

Região (em número de onda)	Atribuição
3600 cm <sup>-1</sup> a 3300 cm <sup>-1</sup>	estiramentos O–H e N–H
3100 cm <sup>-1</sup> a 3030 cm <sup>-1</sup>	estiramentos C–H em anéis aromáticos
3000 cm <sup>-1</sup> a 2840 cm <sup>-1</sup>	estiramentos simétrico e assimétrico C–H em cadeias alifáticas (CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub> )
2600 cm <sup>-1</sup> a 2400 cm <sup>-1</sup>	estiramentos O–H em carboxilas
1725 cm <sup>-1</sup> (± 15 cm <sup>-1</sup> )	estiramentos C=O de grupos cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos e ésteres
1700 cm <sup>-1</sup> a 1630 cm <sup>-1</sup>	estiramentos C=O em amidas primárias, quinonas, e ligações entre H e C=O em cetonas conjugadas
1650 cm <sup>-1</sup> a 1600 cm <sup>-1</sup>	estiramentos C=C em cadeias alifáticas
1545 cm <sup>-1</sup> a 1505 cm <sup>-1</sup>	estiramentos C=C em anéis aromáticos
1550 cm <sup>-1</sup> a 1510 cm <sup>-1</sup>	deformações N-H e estiramentos C=N em amidas
1470 cm <sup>-1</sup> a 1420 cm <sup>-1</sup>	deformações assimétricas C–H em cadeias alifáticas (CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub> )
1420 cm <sup>-1</sup> a 1330 cm <sup>-1</sup>	deformações O–H e estiramentos C–O fenólicos
1300 cm <sup>-1</sup> a 1220 cm <sup>-1</sup>	deformações axiais C–O em carboxilas, fenóis, álcoois e éteres
1150 e 1000 cm <sup>-1</sup>	estiramentos O–H em álcoois alifáticos e polissacarídeos
900 cm <sup>-1</sup> a 750 cm <sup>-1</sup>	deformações C–H de anel aromático (para fora do plano) e impurezas inorgânicas e/ou organometálicas

Também a espectroscopia na região do UV-visível tem se mostrado uma ferramenta útil na caracterização de substâncias húmicas. Alguns estudos propõem que os cromóforos presentes nas SH absorvam em regiões bastante específicas do espectro. De acordo com Matilainen et al. (2011), a absorção em 254 nm é considerada típica para grupos aromáticos, bem como em 200 nm, embora neste comprimento de onda também absorvam os grupos carboxílicos. De maneira geral, espectros eletrônicos de substâncias húmicas não apresentam bandas bem definidas, mas a sobreposição de um conjunto tão complexo de bandas quanto são complexas suas estruturas.

Mais úteis do que os comprimentos de onda individuais nos espectros eletrônicos, razões entre comprimentos de onda têm sido utilizadas para indicar o grau de humificação, a aromaticidade e o massa molar de SH (MATILAINEN et al., 2011). As relações entre  $\lambda$  mais comumente estudadas são as identificadas como E4/E6 ( $A_{465 \text{ nm}}/A_{665 \text{ nm}}$ ) e E2/E3 ( $A_{250 \text{ nm}}/A_{365 \text{ nm}}$ ) e há consenso na literatura de que guardam relação inversa com o grau ou tempo de humificação, de condensação aromática, e eventualmente com o peso molecular, embora haja ensaios com resultados divergentes (McDONALD et al., 2004; AZEVEDO e NOZAKI, 2008). Peuravouri e Pihlaja (1997) salientam que para substâncias húmicas do solo, a relação E4/E6

guarda melhor correspondência com estas características estruturais, já a relação E2/E3 se adequa melhor às SH aquáticas.

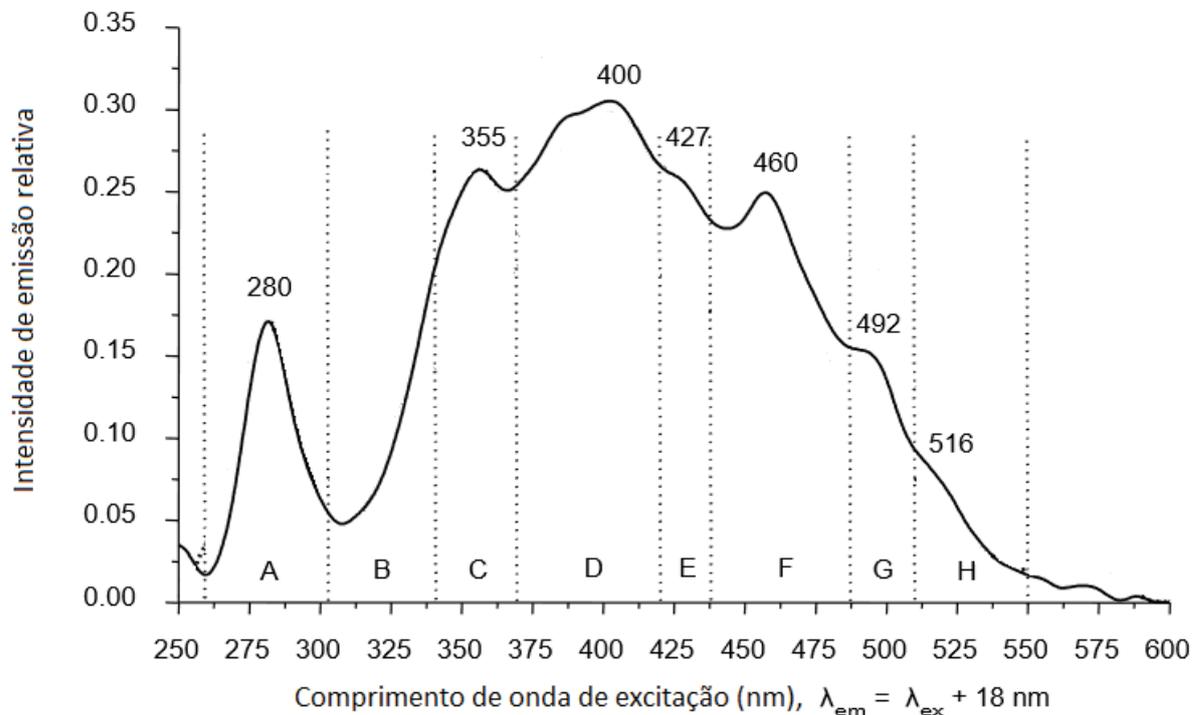
Por fim, destaca-se o uso da espectrometria de fluorescência molecular na investigação estrutural de substâncias húmicas. A posição, os deslocamentos e a intensidade dos picos de fluorescência podem ser relacionados aos grupos funcionais presentes, ao grau de condensação e à aromaticidade, entre outras propriedades. Seu uso se popularizou, assim como a espectrofotometria, por ser um método de análise rápido, simples e não destrutivo, mas ainda mais sensível que a espectroscopia eletrônica, requerendo pequena quantidade de amostra (RODRIGUEZ et al., 2014).

Apesar da grande diversidade e variabilidade estrutural das substâncias húmicas, alguns comportamentos espectrais bastante consistentes podem ser descritos. Fatores que influenciam nos sinais de fluorescência são principalmente o tamanho macromolecular e a presença de grupos funcionais. Maiores agregados macromoleculares exibem sinais de fluorescência menos intensos. Quanto aos grupos funcionais ligados às cadeias aromáticas, observa-se que grupos doadores de elétrons, como  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-OCH_3$ , tendem a ampliar a intensidade do sinal enquanto grupos retiradores de elétrons, como carboxilas e haletos, tendem a reduzi-lo. A energia das transições eletrônicas também é alterada pelos grupos funcionais presentes. A presença de grupos alcóxidos, hidróxidos, amino e carbonílicos provocam deslocamentos batocrômicos (para a região de menor energia do espectro). Na região de maiores comprimentos de onda, a intensidade do sinal é proporcional ao grau de conjugação  $\pi$ , ou de condensação aromática (PEURAVOURI et al., 2002; RODRIGUEZ et al., 2014).

Em espectros de varredura sincronizada, regiões do espectro foram atribuídas a microestruturas específicas, conforme sistematização publicada por Peuravouri et al. (2002), cuja adaptação está representada na Figura 13.

Foram destacados por Peuravouri e colaboradores (2002) os sinais das regiões A, C, D e F. O sinal em A (ex/em = 280/298 nm) foi atribuído à presença de aminoácidos aromáticos, ácidos voláteis e outras estruturas alifáticas altamente conjugadas. Em C (ex/em = 355/373 nm), fluorescem as estruturas policíclicas aromáticas com três ou quatro anéis benzênicos condensados. De maneira semelhante, em D (400/418 nm) os sinais são correspondentes a conjuntos condensados de cinco anéis, e em F (460/478nm), sete anéis. Na região F também fluorescem as estruturas semelhantes à lignina.

FIGURA 12 - ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR NO MODO SINCRONIZADO PARA UMA AMOSTRA DE MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA. AS DIVISÕES DE A A H REFEREM-SE ÀS REGIÕES: A: 260-302 nm; B: 302-340 nm; C: 340-370 nm; D: 370-420 nm; E: 420-438 nm; F: 438-487 nm; G: 487-510 nm E H: 510-550 nm.



Fonte: Adaptado de Peuravouri et al., 2002.

As substâncias húmicas possuem grande importância no contexto da desinfecção de águas por serem consideradas os principais precursores dos subprodutos de desinfecção.

#### 2.4 SUBPRODUTOS DE DESINFECÇÃO: TRI-HALOMETANOS

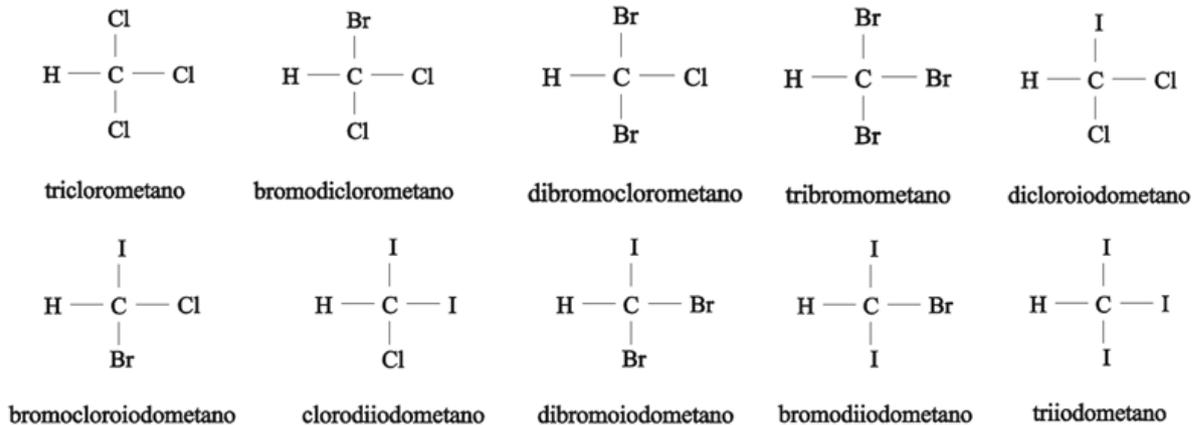
Conforme já mencionado, para que um desinfetante seja eficiente, é necessário que sua reatividade seja alta. Por isto, além do ataque aos microrganismos existentes na água bruta, a ocorrência de reações com substâncias orgânicas e inorgânicas presentes na água é inevitável, o que leva à geração de uma série de espécies químicas genericamente denominadas de subprodutos de desinfecção (SPD).

De acordo com Richardson et al. (2007), mais de 600 SPD da cloração da água já foram identificados, destacando-se tri-halometanos, ácidos haloacéticos, haletos de cianogênio, haloacetoneitrilas, halocetonas, haloaldeídos e halofenóis, em

especial aqueles contendo os halogênios cloro e bromo. De maneira geral, as maiores concentrações observadas são de tri-halometanos e ácidos haloacéticos.

A classe dos tri-halometanos (THMs) é formada por moléculas que contêm um átomo de carbono ligado a um átomo de hidrogênio e três halogênios. Apesar de a desinfecção ser realizada com cloro, há formação de outros THMs além do clorofórmio. Isto se deve à presença de brometos e iodetos na água bruta, que são oxidados pelo cloro formando  $\text{Br}_2$  e  $\text{I}_2$ , e pelo ácido hipocloroso formando  $\text{HBrO}$  e  $\text{HIO}$ . A formação de THMs com flúor não se observa porque o seu potencial de redução é maior que o do cloro. A Figura 14 representa as estruturas dos THMs formados no processo de desinfecção por cloro.

FIGURA 13 - TRI-HALOMETANOS PRODUZIDOS NO PROCESSO DE CLORAÇÃO DA ÁGUA.



FONTE: (MEYER, 1994).

Entre os THMs relacionados na Figura 14, apenas os quatro primeiros são formados em concentrações significativas. Assim, quando se referencia genericamente a tri-halometanos, considera-se a concentração total de clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano e bromofórmio. No Brasil, a Portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde, que define as normas de qualidade da água para consumo humano, preconiza como concentração máxima permitida para THMs totais o valor de  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  (BRASIL, 2011). No Paraná, a Lei Estadual 17.278/2012 restringe ainda mais a concentração destes SPDs, limitando-os ao máximo de  $0,08 \text{ mg L}^{-1}$ .

A preocupação e o controle da formação de tri-halometanos se justificam pela toxicidade e carcinogenicidade destes compostos. A exposição crônica a estes subprodutos de desinfecção possui relação com uma maior ocorrência de câncer de bexiga, além de outras formas de câncer e problemas reprodutivos, que também já

foram associados a estes compostos. Além da via oral pelo consumo direto da água, a absorção de THMs ocorre também pelas vias respiratória, dermal e pela ingestão de óleos vegetais contaminados (WHO, 2004; SHARMA et al., 2017).

Não há compreensão absoluta sobre os mecanismos de formação destes SPD, apesar das extensas investigações a respeito. Ainda assim, estima-se que as reações envolvam diferentes grupos funcionais presentes nas estruturas das substâncias húmicas. Dentre os grupos reativos frente à cloração, destacam-se o resorcinol (*m*-di-hidroxibenzeno),  $\beta$ -dicetonas e  $\beta$ -cetoácidos, que reagem muito rapidamente, e fenóis, que reagem na sequência, sendo estas estruturas as principais responsáveis pela formação de subprodutos de desinfecção (GALLARD e GUNTEN, 2002). Por isto, compostos fenólicos, reconhecidamente integrantes da estrutura das substâncias húmicas, são comumente empregados como modelos para MON em estudos de cloração, os quais têm indicado que ácidos hipo-halosos reagem com fenóis pelos mecanismos de substituições eletrofílicas aromáticas e por reações de transferência de elétrons (BOYCE e HORNIG, 1983; CRIQUET et al., 2017).

A concentração dos THMs formados durante a cloração pode ser estimada como uma função do pH, da temperatura, da concentração de carbono orgânico total e da concentração de cloro aplicada (UYAK et al., 2005). Especificamente quanto ao pH, sabe-se que o seu aumento desfavorece a forma mais reativa do par  $\text{OCl}^-/\text{HOCl}$ , porém há vários relatos na literatura indicando que o aumento do pH e da temperatura favorece a produção de SPD (GARCIA-VILLANOVA et al., 1997, RODRIGUES et al., 2007; SHARMA et al., 2017).

A presença de brometos e iodetos na água também é um fator de forte influência na formação de THMs e outros SPD. Na presença destes haletos, o  $\text{HOCl}$  reagirá primeiro com estes, formando  $\text{HOBr}$  e  $\text{HOI}$ , que subsequentemente atacarão a MON formando SPD bromados e iodados. Ainda, na presença de brometos, não apenas o par hipobromito/ácido hipobromoso é formado: as espécies  $\text{BrCl}$ ,  $\text{Br}_2\text{O}$  e  $\text{BrOCl}$ , além do próprio  $\text{Br}_2$ , já foram identificadas em clorações na presença de  $\text{Br}^-$ . O dibromo e o cloreto de bromo são espécies muito mais reativas que o ácido hipobromoso, com constantes cinéticas de reações com a MON de três a seis ordens de grandeza maiores que o  $\text{HOBr}$ , contribuindo para a formação de SPD bromados (SHARMA et al., 2017).

Mais recentemente, outras características da água bruta foram avaliadas, tendo-se observado que a presença de metais alcalinos terrosos e  $\text{Cu(II)}$  catalisam a

formação de SPD halogenados. Carecem de detalhamento, de acordo com Sharma et al. (2017), a influência dos materiais constituintes do sistema de distribuição de água (metais como chumbo, ferro e cobre, por exemplo), bem como do impacto da presença de nanomateriais – que pelo seu extenso uso comercial já podem ser considerados poluentes emergentes – na formação de subprodutos de desinfecção de águas.

Na modelagem e monitoramento de sistemas de tratamento de águas, um dos objetivos dos estudos mais recentes tem sido a obtenção de indicadores de qualidade da água facilmente mensuráveis que permitam prever com precisão a quantidade de SPD formados. Alguns estudos determinaram correlações entre a absorção da radiação em 254 nm ou a concentração de carbono orgânico dissolvido (COD), ou ambas, e o potencial de formação de SPD. A quimiometria tem se mostrado uma ferramenta valiosa na construção destes modelos, permitindo, por exemplo, o uso da espectroscopia de fluorescência molecular associado ao método PARAFAC (“PARAllel FACtor analysis”) para a identificação de precursores de SPD e previsão da sua formação, conforme Stedmon e colaboradores (apud GOLEA et al., 2017).

De acordo com Meyer (1994), a formação de THM pode ser minimizada por meio de ações anteriores à cloração, com o objetivo de reduzir a quantidade de matéria orgânica precursora. Destacam-se pré-tratamentos fundamentados em clarificação por precipitação/coagulação com sais de ferro e alumínio, adsorção em carvão ativado, absorção em resinas de troca iônica e oxidação por outros agentes, como ozônio, dióxido de cloro, permanganato de potássio e radiação ultravioleta. Mais recentemente, tem-se observado o crescimento do uso de processos avançados de oxidação para a remoção de precursores de SPD (SRITHEP e PHATTARAPATTAMAWONG, 2017).

O uso de radiação UV como tratamento oxidativo antes da cloração possui comportamentos variados descritos na literatura. Nos ensaios de cloração de ácidos húmicos efetuados por Li e colaboradores (1996), houve incremento na formação de THMs em irradiações curtas (30 minutos), seguida de decaimento em tempos superiores a uma hora. A razão para este comportamento pode estar relacionada à degradação parcial do ácido húmico num primeiro momento, com a formação de compostos de estrutura simples, porém mais reativas frente ao cloro do que a macroestrutura do AH – cetonas, ácidos, compostos aromáticos, etc. Na sequência,

com a continuidade da irradiação, também estas estruturas podem ser decompostas pela luz UV, com a produção de compostos não reativos ao cloro. Os autores salientam, no entanto, que não ocorre a mineralização do AH. Resultados semelhantes foram obtidos por Buchanan e coautores (2006), que, adicionalmente, com o uso de ultravioleta a vácuo, obtiveram decaimento da formação de THMs com maior velocidade, provavelmente devido à formação de radicais hidroxila.

Em estudos mais recentes, o uso da radiação UV aumentou o potencial de formação de SPD, não tendo sido observado decaimento posterior, e este efeito foi sensivelmente agravado pelo uso simultâneo de cloro e irradiação, provavelmente em função de efeitos fotocatalíticos (LIU et al., 2012).

Na investigação realizada por Cheema e colaboradores (2017), observou-se, por meio de medidas de cloro residual, que amostras de água de piscina previamente irradiadas apresentaram um maior consumo de cloro do que aquelas que não receberam este pré-tratamento. Além disso, tal qual nos relatos mencionados anteriormente, houve acréscimo na concentração dos SPD monitorados, corroborando com a hipótese de que a irradiação da MON produza sítios mais reativos à cloração do que os compostos de partida.

Também com o uso de ozônio como pré-tratamento foi observado aumento da demanda de cloro em amostras de água de piscina. Para a dose de  $O_3$  mais baixa testada ( $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), o dobro de cloro foi consumido, observando ainda acréscimos nesta demanda com maiores doses de ozônio aplicadas. Neste estudo, houve aumento da formação de THMs nas amostras que foram ozonizadas antes da cloração (CHEEMA et al., 2017).

Por outro lado, há relatos de que o uso de ozônio no tratamento de águas é capaz de reduzir a formação de THMs e AHAs na cloração, uma vez que a ozonização de ácidos húmicos e fúlvicos decompõe os precursores de SPDs clorados. Nos estudos realizados por Chang e coautores (2002), em apenas dois minutos de ozonização, houve redução de até 70% na formação de THMs. Porém, os autores observaram que a redução dos SPDs clorados foi menos significativa na ozonização de água bruta do que no tratamento com ozônio de ácidos fúlvicos e húmicos isolados, indicando que outras frações da MON, especialmente frações mais hidrofílicas, aumentam a predisposição à formação de THMs quando ozonizadas.

Nos estudos de MOLNAR e colaboradores (2012), o uso de ozônio assistido por catalisador ( $TiO_2$ ) reduziu em até 80% a formação de THMs; todavia, aumentou a

formação de haloacetonitrilas. Os autores ponderaram que a remoção dos precursores de THMs é mais eficiente pelas vias indiretas de oxidação da MON promovidas pelo ozônio, e o comportamento inverso pode ser observado para outros SPDs. Assim, é importante que, durante o processo de ozonização, seja observada a natureza dos produtos de degradação da MON, que podem ser precursores de SPD mais reativos que a própria MON.

Assim, é razoável admitir que a divergência entre os relatos da literatura possa ser explicada pelas múltiplas formas de reatividade do ozônio e pela forte influência de fatores como substâncias presentes na água (compostos orgânicos, características da MON, brometo, amônia, carbonatos, etc.), ordem dos tratamentos aplicados, pH, temperatura, entre outros. Estas variáveis tornam difícil a comparação entre os estudos de ozonização (GOTTSCHALK et al., 2010).

De maneira geral, o uso de métodos alternativos de desinfecção pode reduzir a formação de SPDs halogenados. Porém, podem levar à formação de subprodutos eventualmente mais tóxicos, ao aumento dos custos de tratamento de água e a incidentes com o reaflorescimento de patógenos no sistema de distribuição (CHOWDHURY et al., 2011). Isto indica a necessidade de uma avaliação criteriosa na tomada de decisões práticas a este respeito.

Em águas que já contêm THMs, Meyer (1994) sugere que a sua remoção seja feita através de uma etapa auxiliar posterior à cloração envolvendo adsorção em filtros de carbono ativado. Embora eficiente na redução das concentrações destas espécies e de outros subprodutos, o método é oneroso, em função da necessidade de troca frequente do filtro. Dada a volatilidade dos THMs, a fervura doméstica também pode ser considerada um método eficiente para retirada destes compostos da água para consumo humano, porém não se aplica a grande parte dos demais SPD (DOJLIDO et al., 1999).

Embora a ocorrência de SPD, especialmente os halogenados, seja uma preocupação sanitária relevante, na garantia da segurança microbiológica da água para consumo humano, a desinfecção jamais deve ser preterida em razão da formação de subprodutos. De acordo com a orientação da Organização Mundial da Saúde, é preferível o desatendimento aos padrões de SPD do que o comprometimento da qualidade da água em termos microbiológicos (THOMPSON et al., 2007). No Brasil, o entendimento do Ministério da Saúde é de que as infecções de veiculação hídrica podem causar sérios prejuízos à saúde humana e animal, podendo

levar a morte em semanas, devendo ser assumido o risco químico, cujos possíveis efeitos podem levar muito tempo para se estabelecerem (BRASIL, 2006).

No cenário da desinfecção de águas com cloro e do uso de pré-tratamentos variados na tentativa de controlar a formação de subprodutos de desinfecção, é patente o desconhecimento quanto aos mecanismos de reação entre os precursores de SPD e os desinfetantes e, conseqüentemente, a ausência de uma resposta definitiva quanto à eficiência e pertinência destes pré-tratamentos. Neste contexto, o objetivo do presente trabalho foi contribuir para o entendimento destes mecanismos, e, se possível, auxiliar tecnicamente na tomada de decisões referentes à maneira como é realizado o tratamento de águas no estado do Paraná.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Este projeto objetivou compreender o processo de formação de subprodutos da cloração da água e verificar a eficiência do uso de métodos alternativos de desinfecção na redução destes compostos indesejados.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar a formação de tri-halometanos (THMs) durante a cloração de soluções aquosas de um composto orgânico modelo, verificando os efeitos do pH, da temperatura e das concentrações de matéria orgânica, cloro e brometo, por sistemas de planejamento fatorial de experimentos.

Avaliar a formação de tri-halometanos durante processos de desinfecção fundamentados em ozonização/cloração e radiação ultravioleta/cloração.

Averiguar, por meio de técnicas espectroscópicas, os efeitos dos tratamentos de cloração, irradiação ultravioleta e ozonização na estrutura da matéria orgânica, a fim de ampliar o conhecimento sobre os mecanismos de formação de subprodutos de desinfecção.

Associar as informações relacionadas aos efeitos dos desinfetantes sobre a estrutura da matéria orgânica e à quantidade de subprodutos formados.

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 ESTRATÉGIA DE TRABALHO

Para satisfazer os objetivos propostos, o trabalho foi dividido em três etapas. Na primeira, buscou-se compreender melhor o processo de cloração da matéria orgânica e a consequente formação de subprodutos por meio de um planejamento fatorial fracionário. A escolha deste método de exploração experimental se deu em função das possibilidades de investigar a interação entre as variáveis e permitir inferências quanto à natureza do sistema estudado.

A segunda parte foi dedicada às alterações da estrutura da matéria orgânica frente a cloração, irradiação ultravioleta e ozonização, com a utilização de técnicas espectroscópicas diversas na tentativa de melhor descrever as reações entre os oxidantes estudados e o substrato orgânico.

Por fim, a irradiação e a ozonização foram utilizadas como pré-tratamentos à cloração, visando à redução da formação de tri-halomentanos.

Em todos os ensaios, foi adotado o ácido húmico comercial (Sigma-Aldrich) como substrato modelo para a matéria orgânica natural. É importante destacar observações relatadas na literatura de que o ácido húmico disponibilizado comercialmente pela Sigma-Aldrich possui características bastante distintas das substâncias húmicas certificadas pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS), principalmente no que diz respeito aos perfis espectrais e à reatividade frente a ozonização (RODRIGUEZ et al., 2016). Todavia, considerou-se que estas diferenças não fossem impeditivas para a investigação proposta neste projeto.

### 4.2 MATERIAIS E REAGENTES

O padrão de ácido húmico (Sigma-Aldrich) foi gentilmente cedido pelo Prof. Marco Tadeu Grassi. As soluções estoque (100, 500 e 1000 mg L<sup>-1</sup>) foram preparadas em água ultrapura (com resistividade máxima de 18,2 MΩ.cm a 25 °C, obtida em equipamento Millipore) e mantidas sob refrigeração.

Padrões em grau cromatográfico de pureza de tri-halometanos, contendo clorofórmio (99,0%), bromofórmio (96,5%), bromodiclorometano (99,4%) e dibromoclorometano (99,9%), foram adquiridos da Sigma-Aldrich.

Nos estudos de cloração foram utilizadas soluções aquosas de hipoclorito PA Vetec ou NEON. Estas soluções foram mantidas sob refrigeração e regularmente padronizadas por titulação iodométrica. A diluição para as concentrações de trabalho foi realizada no momento de sua utilização.

As demais soluções (ex. brometo de potássio, tiosulfato de sódio, iodeto de potássio etc.) foram preparadas no momento da sua utilização, utilizando-se padrões PA e água ultrapura.

Os demais reagentes, ácidos, bases e sais, foram de grau analítico de pureza.

Todas as soluções foram preparadas utilizando-se vidraria analítica previamente calibrada e balanças analíticas digitais Scientech AS 210 ( $\pm 0,0001$ ) ou Mettler Toledo Xs205 Dual Range.

Nos ensaios de irradiação, foram utilizadas lâmpadas germicidas de 5, 7 e 9 W (Philips e Osram), que se caracterizam por forte emissão UVC, especificamente no comprimento de onda de 254 nm.

A ozonização foi realizada em ozonizador O3R modelo ID-05, disponibilizado pela Prof. Dra. Tirzhá Lins Porto Dantas, do Lanoratório de Catálise e Processos Químicos do Depto. de Engenharia Química da UFPR. O ozônio excedente foi reduzido em solução de KI, evitando sua dispersão na atmosfera.

Para as reações conduzidas sob temperatura controlada, utilizou-se banho termostaticado Lauda modelo A100.

## 4.3 MÉTODOS

### 4.3.1 Estudos de formação de tri-halometanos durante a cloração

#### 4.3.1.1 Planejamento fatorial fracionário

A formação de THMs na cloração do modelo adotado (ácido húmico comercial) foi inicialmente estudada por um sistema de planejamento fatorial fracionário  $2^{5-1}$  (Tabela 5), em que foi avaliado o efeito das variáveis temperatura, pH e concentrações de ácido húmico, de hipoclorito de sódio e de brometo de sódio, em

níveis que foram selecionados de acordo com antecedentes da literatura (ADIN et al., 1991; ICHIHASHI et al., 1999; RODRIGUES et al., 2007; UYAK et al., 2007).

Os ensaios do planejamento consistiram em reações de cloração, que foram realizadas em balões volumétricos de 50,0 mL, com controle da temperatura em banho termostatizado. Após 120 minutos, a reação de cloração foi interrompida nos balões por meio da adição de 30 µL de uma solução de tiosulfato de sódio 2 mol·L<sup>-1</sup>. Os THMs formados foram determinados e quantificados por cromatografia em fase gasosa com detecção por captura de elétrons e sistema de injeção do tipo *head-space* (HS-GC-ECD). Foi também monitorado o sinal de fluorescência do ácido húmico.

TABELA 5 - FATORES E NÍVEIS DO PLANEJAMENTO 25-1 AVALIADOS NO ESTUDO DE FORMAÇÃO DE THMs NA CLORAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE ÁCIDO HÚMICO.

Variável	Nível		
	-	0	+
<b>Concentração do Ácido Húmico (AH)</b>	1,0 mg L <sup>-1</sup>	2,5 mg L <sup>-1</sup>	5,0 mg L <sup>-1</sup>
<b>Concentração do Hipoclorito (ClO<sup>-</sup>)</b>	1,0 mg L <sup>-1</sup>	2,5 mg L <sup>-1</sup>	5,0 mg L <sup>-1</sup>
<b>Concentração Brometos (Br<sup>-</sup>)</b>	0,0 mg L <sup>-1</sup>	0,5 mg L <sup>-1</sup>	1,0 mg L <sup>-1</sup>
<b>Temperatura</b>	10 °C	20 °C	30 °C
<b>pH</b>	6	7	8

\*Tempo de reação = 120 min.

#### 4.3.1.2 Estudo cinético da formação de THMs

Utilizando as condições de reação que apresentaram a formação de maior quantidade de THMs no planejamento fatorial fracionário, foram realizados dois estudos da formação de THMs em função do tempo, um deles utilizando apenas hipoclorito de sódio como fonte de halogênio, e outro na presença de brometos. As condições de reação estão resumidas na Tabela 6. Os experimentos foram realizados em balões volumétricos de 500,0 mL, com temperatura controlada em 30 °C, por 120 minutos.

Durante as reações foram coletadas 14 alíquotas: imediatamente antes da adição do hipoclorito de sódio, no primeiro minuto de reação, e aos cinco, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 75, 90, 105 e 120 minutos. Em cada alíquota foi determinada a concentração de THMs formados, por meio da técnica de HS-GC-ECD. O processo também foi acompanhado por espectrofotometria e por espectroscopia de fluorescência molecular no modo 3D.

TABELA 6 - CONDIÇÕES DE REAÇÃO PARA AVALIAÇÃO CINÉTICA DO PROCESSO DE FORMAÇÃO DE THMs.

	Condições de reação				
	Conc. de Ácido Húmico	Conc. de Hipoclorito	Conc. de íons Brometos	Temperatura	pH
<b>Cinética 1</b>	5,0 mg L <sup>-1</sup>	5,0 mg L <sup>-1</sup>	0	30 °C	8,0
<b>Cinética 2</b>	5,0 mg L <sup>-1</sup>	5,0 mg L <sup>-1</sup>	1,0 mg L <sup>-1</sup>	30 °C	8,0

#### 4.3.2 Estudo da degradação do ácido húmico

Os estudos de degradação do ácido húmico utilizado como modelo de MON foram realizados por meio de experimentos que simularam os tratamentos de água sob investigação, em concentrações que permitissem a obtenção de um resíduo sólido ou de sinais espectroscópicos com intensidade mais adequada para análise.

##### 4.3.2.1 Ensaio de degradação de ácido húmico para análise por espectroscopias de infravermelho e de ressonância paramagnética eletrônica – amostras sólidas

Foram realizados ensaios de cloração, irradiação, ozonização, irradiação seguida de cloração e ozonização seguida de cloração, na presença e na ausência de brometos. Para tanto, foi utilizada suspensão estoque de ácido húmico 500,0 mg L<sup>-1</sup>, sem ajuste de pH. Optou-se por não ajustar o pH para evitar a formação de sal produto do ácido e da base utilizados para o ajuste, o qual diluiria a amostra no estado sólido após a secagem. No preparo das soluções de trabalho, de volume igual a 500,0 mL e concentração de AH igual a 50,0 mg·L<sup>-1</sup>, observou-se a completa dissolução do ácido húmico, e pH medido igual a 6. Foram realizados onze ensaios, cujo detalhamento se encontra na Tabela 7.

Nos ensaios em que foi realizada cloração (ensaios 2, 3, 6, 7, 9 e 11), após 120 minutos de reação, foram adicionados 400,0 µL de uma solução de tiosulfato de sódio 2,0 mol·L<sup>-1</sup> para interromper a reação. Para cada amostra, após a realização dos tratamentos, a solução foi concentrada em evaporador rotativo por períodos de seis a dez horas, com banho termostatizado a 60 °C, até redução do volume para aproximadamente 20 mL. A água foi então finalmente removida por liofilização,

objetivando a obtenção de uma amostra sólida para análises por espectroscopia vibracional e de ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

TABELA 7 - ENSAIOS PARA ESTUDO DE DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO HÚMICO.

Número do ensaio	Concentração de ácido húmico	Concentração de brometo de potássio	Pré-tratamento	Cloração (NaClO)
1	50,0 mg L <sup>-1</sup>	0	não	não
2		10,0 mg L <sup>-1</sup>		50,0 mg L <sup>-1</sup> , 120 min
3		0		não
4		10,0 mg L <sup>-1</sup>	Irradiação UVC, 9 W, 120 min	não
5		0		50,0 mg L <sup>-1</sup> , 120 min
6		10,0 mg L <sup>-1</sup>	Ozonização, 1 L min <sup>-1</sup> , 300 mg h <sup>-1</sup> , 15 minutos	não
7		0		50,0 mg L <sup>-1</sup> , 120 min
8		10,0 mg L <sup>-1</sup>		não
9		0	10,0 mg L <sup>-1</sup>	50,0 mg L <sup>-1</sup> , 120 min
10		0		não
11		10,0 mg L <sup>-1</sup>		50,0 mg L <sup>-1</sup> , 120 min

\* As condições da ozonização são aquelas inseridas no equipamento ozonizador, e não refletem necessariamente a produção real de ozônio, que foi determinada de forma mais confiável por iodometria.

#### 4.3.2.2 Ensaio de degradação de ácido húmico para análise por espectroscopias eletrônica e de fluorescência molecular – amostras em solução

A degradação do ácido húmico, quando acompanhada pelas espectroscopias eletrônica e de fluorescência molecular, foi realizada com o uso de soluções com concentração de ácido húmico de 50,0 mg·L<sup>-1</sup>. Quando foram incluídos brometos, utilizou-se a concentração de 10,0 mg·L<sup>-1</sup> de KBr.

As clorações foram realizadas em um par de soluções de ácido húmico (uma contendo KBr e outra contendo apenas o ácido húmico), com pH ajustado em 8,0, em balões volumétricos de 500,0 mL, a 30 °C, por 120 minutos. Durante as reações foram

coletadas 14 alíquotas: imediatamente antes da adição do hipoclorito de sódio, no primeiro minuto de reação, e aos cinco, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 75, 90, 105 e 120 minutos, sendo interrompida a ação do NaClO pela adição de 30 µL de uma solução 2 mol·L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em cada alíquota.

Para a investigação da influência da irradiação ultravioleta sobre a estrutura do ácido húmico, as soluções, com pH ajustado em 8, foram expostas, sob agitação, durante 120 minutos à irradiação UVC com potência de 9 W. Foram coletadas alíquotas de maneira semelhante aos ensaios de cloração.

Os ensaios de ozonização foram realizados em três pares de soluções (com e sem KBr), com pH ajustados em 6,0, 7,0 e 8,0. As condições de geração de ozônio foram 1 L·min<sup>-1</sup> de vazão com taxa de geração de 300 mg O<sub>3</sub>·h<sup>-1</sup>. Foram coletadas alíquotas a cada minuto de reação, até 15 minutos.

Das alíquotas coletadas em todos os ensaios foram registrados os espectros eletrônicos e de fluorescência molecular no modo sincronizado.

#### 4.3.3 Pré-tratamento à cloração por irradiação ultravioleta

A influência de pré-tratamentos fundamentados no uso de radiação UV na formação de THMs foi avaliada por meio de dois planejamentos fatoriais 2<sup>2</sup> (um realizado com a presença de brometos e outro sem estes íons), acrescidos de pontos centrais ensaiados em triplicata. As variáveis investigadas foram a potência da lâmpada e o tempo de irradiação, conforme informações presentes na Tabela 8.

Utilizou-se 500,0 mL de soluções de ácido húmico (5,0 mg·L<sup>-1</sup>), com pH ajustado em 8,0. No conjunto dos experimentos contendo brometos, utilizou-se 1,0 mg·L<sup>-1</sup> de KBr. Antes da exposição das soluções, a lâmpada foi mantida ligada durante cinco minutos, para aquecer, estabilizar e alcançar a emissão máxima. Após esse tempo a lâmpada foi mergulhada em um béquer contendo a solução a ser irradiada, que foi mantida sob agitação durante a realização do pré-tratamento.

A seguir, promoveu-se a cloração das soluções, utilizando NaClO 5,0 mg·L<sup>-1</sup>, por 120 minutos, a 30 °C. Os THMs formados foram quantificados por HS-GC-ECD.

TABELA 8 - FATORES E NÍVEIS DO PLANEJAMENTO 2<sup>2</sup> UTILIZADO PARA AVALIAR A INFLUÊNCIA DO PRÉ-TRATAMENTO COM UVC NA FORMAÇÃO DE THM.

Variáveis	Níveis
-----------	--------

	-	0	+
Potência da Lâmpada	5 W	7 W	9 W
Tempo de exposição	10 min	20 min	30 min

#### 4.3.4 Pré-tratamento à cloração por ozonização

Para os estudos do efeito da pré-ozonização sobre a formação de THMs na cloração foi necessário realizar os experimentos em duas etapas, em função da capacidade de geração de ozônio no equipamento utilizado, cujas condições de geração mínima ainda eram elevadas demais para a concentração de ácido húmico utilizada nas clorações.

Assim, foram submetidas à ozonização duas soluções de ácido húmico  $50,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , uma contendo  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de KBr e outra apenas o ácido húmico, ambas com pH ajustado em 8,0.  $500,0 \text{ mL}$  de solução foram ozonizados sob fluxo de  $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  e taxa de geração de  $300 \text{ mg O}_3\cdot\text{h}^{-1}$ . Aos cinco, 10 e 15 minutos de reação foram coletadas alíquotas de  $10,0 \text{ mL}$ , as quais foram imediatamente avolumadas para  $100,0 \text{ mL}$ , na presença de  $5,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de NaClO. A cloração foi mantida por 120 minutos, sendo interrompida com tiosulfato de sódio. Os THMs formados foram quantificados por HS-GC-ECD.

### 4.4 TÉCNICAS DE ANÁLISE

#### 4.4.1 Espectroscopias

Os espectros de UV-Vis foram adquiridos em espectrofotômetros de varredura Shimadzu UV-2401PC ou Varian Cary 50 (DQUI/UFPR), utilizando-se cubetas de quartzo de  $10 \text{ mm}$  de caminho óptico.

Os espectros de fluorescência molecular foram obtidos em espectrômetros de luminescência Hitachi F4500 (no DQUI/UFPR) ou Varian Cary Eclipse (no DAQBI/UTFPR), utilizando uma cubeta de quartzo multifacetada de  $10 \text{ mm}$  de caminho óptico. As leituras foram realizadas com abertura de fenda de  $5 \text{ nm}$  para excitação e emissão, sendo empregada uma velocidade de varredura de  $2400 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ . As leituras no modo 3D compreenderam faixas de emissão de  $100$  a  $600 \text{ nm}$  e de excitação de  $250$  a  $550 \text{ nm}$ . No modo sincronizado, as leituras foram

registradas entre 250 e 600 nm, com intervalo entre os comprimentos de onda de excitação e emissão de 18 nm ( $\lambda_{em} = \lambda_{exc} + 18$  nm).

As análises de absorção no infravermelho foram realizadas em um espectrômetro Bio-Rad Excallibur, modelo FTS3500GX (DQUI/UFPR), na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando KBr como meio dispersante. Além das amostras elencadas na Tabela 7, foram registrados os espectros dos sais tiosulfato de sódio e hipoclorito de cálcio.

A espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) foi realizada num espectrômetro Bruker Eleksys E500, equipado com cavidade ressonante retangular de modo TE102, de alto fator de qualidade, com a colaboração do Prof. Dr. Ronny Rocha Ribeiro, no Departamento de Química da UFPR. A extensão da varredura de campo foi de 5.000 G, com frequência de micro-ondas de 9,86 GHz (Banda X). Os espectros foram registrados a temperatura ambiente, em amostras de massa conhecida e na presença do padrão interno óxido de magnésio dopado com cromo (III).

#### 4.4.2 Determinação cromatográfica de THMs

A quantificação de tri-halometanos foi realizada no Laboratório Ambiental do SESI/SENAI, sob a coordenação do M.Sc. Alexandre Emmel, utilizando-se sistema cromatográfico a gás Agilent 6890, equipado com coluna DB5 (30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu\text{m}$ ), detector de captura de elétrons e sistema de injeção do tipo *headspace* (HS-GC-ECD). As condições de análise foram as padronizadas pelo Laboratório Ambiental do SESI/SENAI, conforme detalhamento da Tabela 9.

Para determinação dos parâmetros de mérito do método, foram construídas curvas analíticas para os quatro tri-halometanos, utilizando soluções com concentrações iguais a 1,0, 2,0, 5,0, 10,0, 25,0, 50,0, 60,0, 70,0, 80,0, 90,0 e 100,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  para cada THM.

TABELA 9 - CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS PARA A ANÁLISE DE THMs POR HS-GC-ECD.

Parâmetros	Valor
Forno <i>headspace</i>	60°C, 5 min de agitação a 250 rpm (10s ON, 3s OFF)
Temperatura do forno	Inicialmente 35°C 2 min aquece até 150°C 20°C/min durante 2 min
Temperatura do injetor	250°C

Temperatura do Detector	300°C
Temperatura da Seringa	45°C
Sistema de aquecimento da amostra	45°C
Tempo de Corrida	10 min
Coluna	5% fenil, 95% dimetilpolisiloxano

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

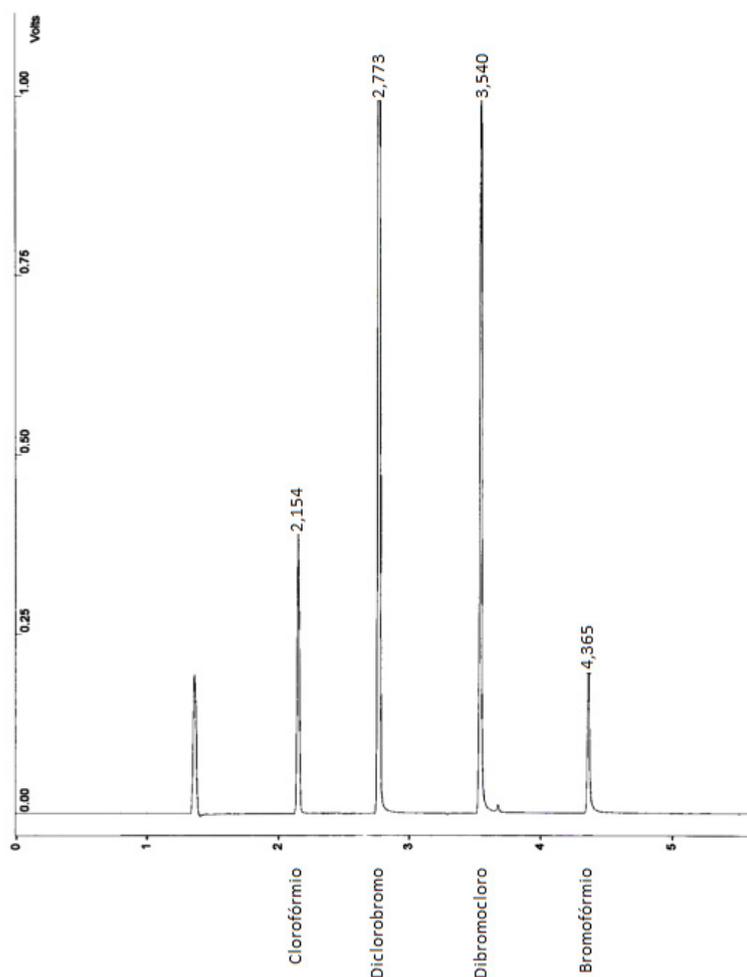
### 5.1 ESTABELECIMENTO DE MÉTODOS DE ANÁLISE

#### 5.1.1 Determinação de tri-halometanos por HS-GC-ECD

A determinação de THMs foi realizada por cromatografia a gás, utilizando detector de captura de elétrons e sistema de injeção do tipo *head-space*. Trata-se de um sistema de detecção que apresenta elevada sensibilidade, principalmente na determinação de espécies orgânicas halogenadas.

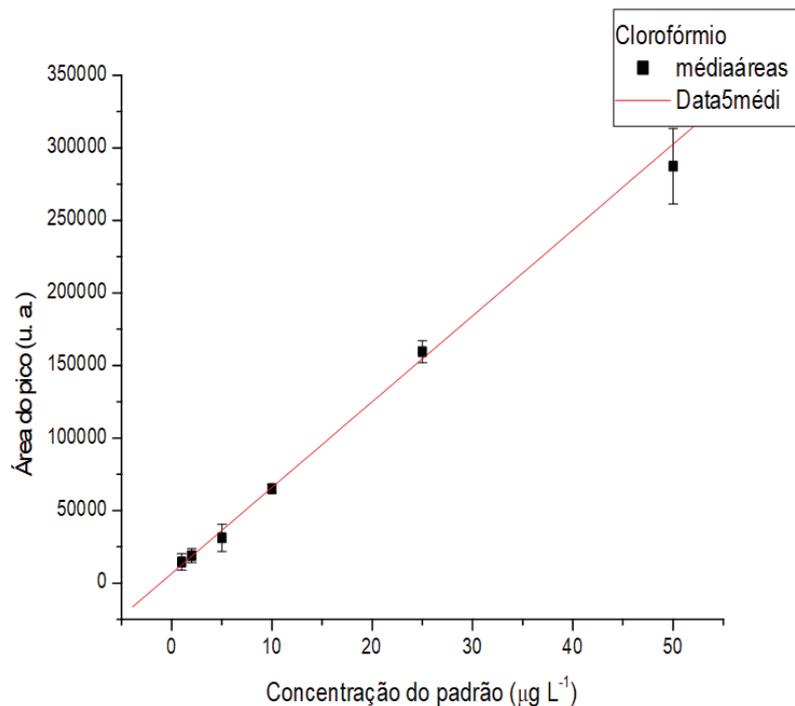
Nas condições analíticas adotadas pelo Laboratório Ambiental do SESI/SENAI, descritas anteriormente, foi possível observar uma boa resolução dos picos cromatográficos em um tempo de corrida inferior a 10 minutos, conforme cromatograma obtido para solução padrão exemplificado na Figura 14.

FIGURA 14 - SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE CLOROFÓRMIO, BROMODICLOROMETANO, DIBROMOCLOROMETANO E BROMOFÓRMIO POR HS-GC-ECD, DE UMA SOLUÇÃO PADRÃO COM CONCENTRAÇÃO IGUAL A  $50,0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .



As curvas analíticas apresentaram linearidade satisfatória na faixa de concentração entre 1,0 e 50,0  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , apresentando coeficientes de determinação superiores a 0,993 para os quatro analitos. A curva analítica obtida para o clorofórmio ( $R^2 = 0,999$ ), representada na Figura 15, serve como exemplificação para os demais analitos, que apresentaram comportamento semelhante. As curvas foram determinadas a partir de triplicatas.

FIGURA 15 - CURVA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE CLOROFÓRMIO POR HS-GC-ECD.



Por meio das curvas, foram determinados os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), conforme orientações da Resolução n° 899/2003 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. De acordo com a referida Resolução, o limite de detecção é definido como a menor quantidade do analito que pode ser detectado, mas não necessariamente quantificado, e o limite de quantificação representa a menor quantidade do analito que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis. Para os cálculos do LD e do LQ, utilizam-se, respectivamente, as expressões

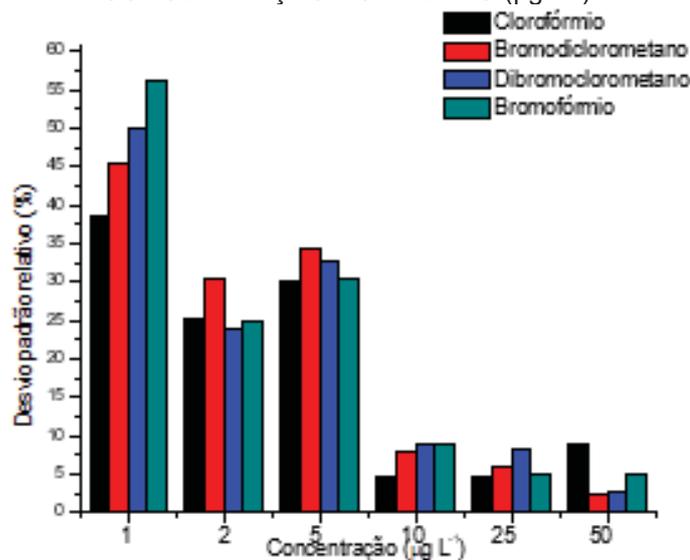
$$\text{LD} = 3,3 * \text{DP}_{\text{bco}} / b \quad \text{e} \quad \text{LQ} = 10 * \text{DP}_{\text{bco}} / b,$$

em que “ $DP_{bco}$ ” refere-se à estimativa de desvio padrão do branco e “b” ao coeficiente angular da curva analítica. Desta maneira, foram obtidos os seguintes valores para os limites de quantificação e detecção do método adotado:

- Clorofórmio:  $LD = 1,96 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $LQ = 5,94 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
- Bromodiclorometano:  $LD = 0,54 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $LQ = 1,64 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
- Dibromoclorometano:  $LD = 0,72 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $LQ = 2,18 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
- Bromofórmio:  $LD = 0,98 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $LQ = 2,97 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Em relação à precisão do método, as estimativas de desvio padrão relativo se mostraram maiores nas concentrações de 1,0 a 5,0  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , sendo reduzidos a partir desta concentração, conforme representação gráfica da Figura 16. Em concentrações superiores a 5,0  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , para todas as espécies em estudo, foram observadas estimativas de desvio padrão inferiores a 10%.

FIGURA 16 - GRÁFICO DA ESTIMATIVA DO DESVIO PADRÃO RELATIVO (%) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO PADRÃO ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ).



## 5.2 ESTUDOS DE CLORAÇÃO

### 5.2.1 Influência de variáveis na formação de THMs na cloração de ácido húmico – planejamento fatorial fracionário

A influência das concentrações de ácido húmico (AH), de hipoclorito de sódio ( $\text{NaClO}$ ) e de brometo de potássio ( $\text{KBr}$ ), da temperatura (T) e do pH na formação de THMs foi avaliada por um planejamento fatorial fracionário. O planejamento

selecionado foi do tipo fracionário  $2^{5-1}$ , com a realização de 16 ensaios – a metade dos ensaios de um planejamento fatorial  $2^5$  completo, além da quintuplicata do ponto central, totalizando 21 experimentos.

Os experimentos foram realizados em ordem aleatória, seguindo os coeficientes de contraste<sup>b</sup> apresentados na Tabela 9. Os contrastes da quinta variável (pH) foram obtidos por meio de uma função geradora<sup>c</sup>  $5=1234$ , o que significa que os sinais empregados para a variável pH foram determinados por meio do produto dos sinais das demais variáveis. Os ensaios do planejamento foram acrescidos de um ponto central ensaiado em quintuplicata (experimentos 17 a 21 ref. Tabela 9), com o objetivo de determinar a estimativa do desvio padrão característico do sistema. Avaliou-se ainda a intensidade de fluorescência, registrada na região de maior intensidade do espectro, a fim de monitorar a degradação do ácido húmico. Os principais resultados estão também apresentados na Tabela 10.

Em nenhum dos experimentos foi excedido o limite legislado para THMs totais no Brasil. A normativa parananense foi desatendida no ensaio nº 16, que apresentou resultado para THMs totais maior que o dobro do ensaio nº 4, que foi o que apresentou a segunda maior concentração de THMs.

---

<sup>b</sup> Contrastes referem-se aos níveis das variáveis estudadas (menor, maior ou médio, no caso deste experimento), sendo nomeadas pelos sinais +, - ou 0.

<sup>c</sup> A função geradora é o algoritmo que define os contrastes da última variável em uma matriz de planejamento fracionário (TEÓFILO e FERREIRA, 2006).

TABELA 10 - RESULTADOS OBTIDOS NOS 21 ENSAIOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONÁRIO 2<sup>5-1</sup>, DE CONCENTRAÇÕES (EM µg·L<sup>-1</sup>) DE CHCl<sub>3</sub>, CHBrCl<sub>2</sub>, CHBr<sub>2</sub>Cl, CHBr<sub>3</sub> E THMs TOTAIS QUANTIFICADOS POR CG-DCE-HS E DE INTENSIDADE DE FLUORESCÊNCIA.

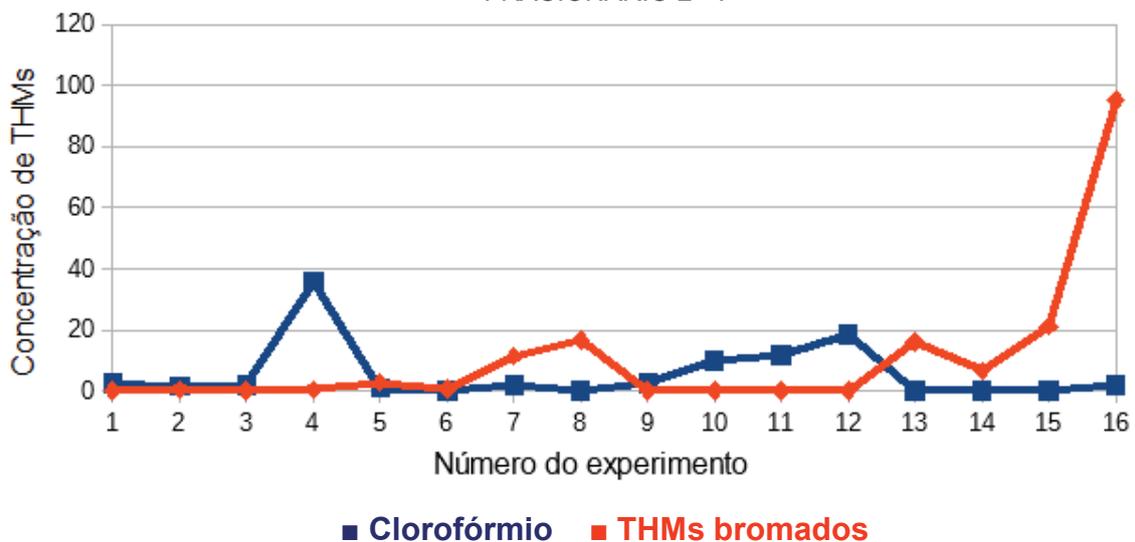
	C <sub>AH</sub>	C <sub>Nacio</sub>	C <sub>KBr</sub>	Temp.	pH	Clorofórmio	Bromodicloro	Dibromocloro	Bromofórmio	THMs totais	Intensidade máxima de Fluorescência (u.a.)
1	-	-	-	-	+	2,5	*nd	*nd	*nd	2,5	0
2	+	-	-	-	-	1,6	*nd	*nd	*nd	1,6	14,5
3	-	+	-	-	-	1,8	*nd	*nd	*nd	1,8	0
4	+	+	-	-	+	35,9	*nd	*nd	*nd	35,9	18,7
5	-	-	+	-	-	*nd	*nd	1,0	1,8	2,8	0
6	+	-	+	-	+	*nd	*nd	*nd	*nd	0	12,9
7	-	+	+	-	+	1,0	2,1	4,4	4,8	12,3	1,5
8	+	+	+	-	-	*nd	1,0	5,3	10,4	16,7	7,2
9	-	-	-	+	-	2,6	*nd	*nd	*nd	2,6	0
10	+	-	-	+	+	9,8	*nd	*nd	*nd	9,8	19,2
11	-	+	-	+	+	11,6	*nd	*nd	*nd	11,6	1,7
12	+	+	-	+	-	18,5	*nd	*nd	*nd	18,5	19,6
13	-	-	+	+	+	*nd	*nd	2,0	14,0	16,0	0
14	+	-	+	+	-	*nd	*nd	2,0	4,5	6,5	12,6
15	-	+	+	+	-	*nd	*nd	6,9	13,4	20,3	0
16	+	+	+	+	+	1,9	8,7	32,0	54,6	97,2	9,1
17	0	0	0	0	0	1,7	4,5	13,7	14,5	3,4,4	6,1
18	0	0	0	0	0	1,0	2,7	10,3	12,6	26,6	6,7
19	0	0	0	0	0	1,0	3,0	10,9	11,2	26,1	6,2
20	0	0	0	0	0	1,2	3,3	11,6	12,3	28,4	5,9
21	0	0	0	0	0	1,0	3,0	11,2	12,1	27,3	5,7
<b>Estimativa do desvio padrão com 95% de confiança:</b>						<b>0,9</b>	<b>2,0</b>	<b>3,6</b>	<b>3,4</b>	<b>8,4</b>	<b>1,0</b>

\*nd = não determinado.

Ausência de brometo	Presença de brometo	Ponto central
---------------------	---------------------	---------------

Foi possível observar que a concentração de THMs bromados foi praticamente insignificante nos experimentos realizados na ausência de brometos (experimentos 1 a 4 e 9 a 12), sendo suas concentrações inferiores aos limites de determinação do método cromatográfico. Em contrapartida, nos ensaios que continham brometo de potássio (experimentos 5 a 8 e 13 a 16), a formação de clorofórmio foi inibida, o que sugere uma competição entre cloro e bromo pelo substrato, com a prevalência da formação de bromofórmio. Esta característica pode ser evidenciada pela comparação entre as concentrações do clorofórmio e dos THMs bromados em cada um dos experimentos do planejamento fatorial, graficada na Figura 17.

FIGURA 17 - COMPARAÇÃO ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE CLOROFÓRMIO E CONCENTRAÇÃO DE THMs BROMADOS NOS ENSAIOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONÁRIO 2<sup>5-1</sup>.



Neste gráfico, fica evidente o comportamento antagônico entre o THM clorado e os demais, havendo supressão na formação de clorofórmio quando há condições para a formação dos THMs bromados, embora haja maior quantidade de cloro no meio reacional em todos os ensaios.

Por meio das concentrações de THMs obtidas nos ensaios, foram calculados os efeitos de primeira, segunda e terceira ordens das variáveis estudadas na formação de cada THM. Os efeitos de primeira ordem estão apresentados na Tabela 11.

TABELA 11 - EFEITOS DE PRIMEIRA ORDEM PARA A FORMAÇÃO DE THMs, DE ACORDO COM PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONÁRIO 2<sup>5-1</sup> UTILIZADO NA CLORAÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO COMERCIAL. EM DESTAQUE OS EFEITOS CONSIDERADOS SIGNIFICATIVOS COM 95% DE CONFIANÇA.

Variável	Efeitos de primeira ordem			
	Clorofórmio	Bromodiclorometano	Dibromoclorometano	Bromofórmio
AH	<b>5,8</b>	0,8	3,3	<b>4,4</b>
NaClO	<b>6,9</b>	1,6	<b>5,4</b>	<b>7,9</b>
KBr	<b>-9,9</b>	1,6	<b>6,7</b>	<b>12,9</b>
T	0,0	0,8	<b>3,8</b>	<b>8,7</b>
pH	<b>7,1</b>	1,1	3,0	<b>5,4</b>
<b>s x t<sub>95%</sub></b>	<b>0,9</b>	<b>2,0</b>	<b>3,6</b>	<b>3,4</b>

Nenhum efeito se mostrou significativo<sup>d</sup> na formação de bromodiclorometano, o que pode ser explicado pela sua baixa ocorrência no conjunto de ensaios, que sugere o favorecimento das espécies mais bromadas nas condições investigadas.

Para a formação de clorofórmio, apenas a temperatura não apresentou efeito significativo. Os efeitos positivos das concentrações de ácido húmico e de hipoclorito já eram esperados, considerando que estes são os reagentes fundamentais da reação de formação de THMs.

O efeito do pH também se mostrou positivo, mas se pode considerar que sua influência na formação de THMs se dê em duas vias antagônicas. Considerando o equilíbrio ácido hipocloroso ↔ hipoclorito, seria esperado um efeito negativo para a variável pH, pois as reações de cloração são favorecidas em meio ácido, uma vez que a forma HClO pode ser considerada um oxidante mais reativo (JUDD e JEFFREY, 1995). Apesar disso, o efeito positivo observado para a variável pH pode ser explicado, de acordo com as observações de Hong e colaboradores (2007), pela hidrólise de intermediários da geração de THMs formados durante a cloração, especialmente grupos tri-haloopropanonas, tri-haloacetoneitrilas e tri-haloacetaldéidos, que neste caso foi mais expressiva que o efeito sobre o equilíbrio ácido hipocloroso ↔ hipoclorito. Não obstante, se considerarmos que as reações com o hipoclorito e com o ácido hipocloroso são adições e substituições eletrofílicas em sua maioria (BOYCE e HORNIG, 1983), a desprotonação do ácido húmico pode torná-lo mais reativo frente estes eletrófilos.

<sup>d</sup> Para que um efeito seja considerado significativo, seu valor calculado deve ser superior ao desvio padrão com a confiança adotada (s x t).

O efeito negativo e expressivo dos brometos confirma que na presença destes ânions ocorre forte inibição da formação de clorofórmio, conforme já discutido, uma vez que há competição entre as formas clorada e bromada, sendo estas predominantes.

No caso do bromofórmio, todos os efeitos de primeira ordem se mostraram significativos, sendo o efeito mais expressivo o da presença de brometos. De acordo com Uyak e Toroz (2007), a razão pela qual a cloração da água na presença de brometo leva a maior formação de THMs bromados é a maior reatividade do ácido hipobromoso frente a matéria orgânica e cinéticas mais rápidas em comparação ao HClO.

Para o dibromoclorometano, as concentrações de NaClO e de KBr e a temperatura apresentaram efeitos significativos, com destaque para os dois primeiros. A análise de efeitos de ordem superior podem fornecer informações mais detalhadas sobre a influência destas variáveis, conforme discutido adiante.

Com base na observação dos efeitos de primeira ordem do planejamento  $2^{5-1}$ , optou-se por dividir o planejamento em planejamentos menores, utilizando a presença de brometos como diferenciador, a fim de simplificar o estudo dos efeitos das variáveis.

Considerando que a temperatura não apresentou efeito significativo na formação de clorofórmio, esta variável foi desconsiderada, e o planejamento foi reduzido a um planejamento do tipo  $2^3$  completo. O novo planejamento fatorial  $2^3$  e seus efeitos calculados estão apresentados na Tabela 12.

TABELA 12 - PLANEJAMENTO FATORIAL 2<sup>3</sup> REDUZIDO PARA O ESTUDO DO EFEITO DAS CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO HÚMICO, HIPOCLORITO DE SÓDIO E PH NA FORMAÇÃO DE CLOROFÓRMIO EM ENSAIOS DE CLORAÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO COMERCIAL NA AUSÊNCIA DE BROMETOS E SEUS EFEITOS DE PRIMEIRA, SEGUNDA E TERCEIRA ORDEM.

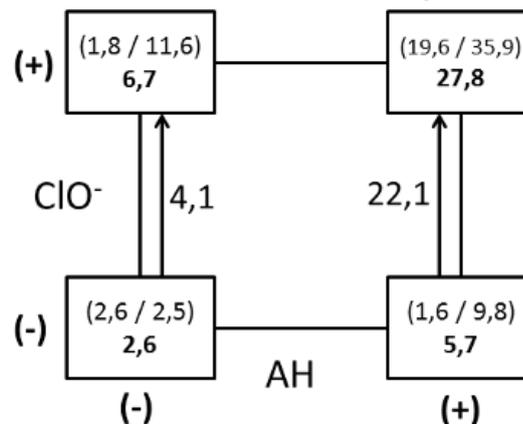
Ensaio	AH	NaClO	pH	Clorofórmio ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
9	-	-	-	2,6
2	+	-	-	1,6
3	-	+	-	1,8
12	+	+	-	19,6
1	-	-	+	2,5
10	+	-	+	9,8
11	-	+	+	11,6
4	+	+	+	35,9
<b>Efeitos</b>				
<b>Primeira ordem</b>				
AH	12,1			
NaClO	13,1			
pH	8,6			
<b>Segunda ordem</b>				
AH x NaClO	9,0			
AH X pH	3,7			
NaClO x pH	4,5			
<b>Terceira ordem</b>				
AH x NaClO x pH	-0,4			
s x t <sub>95%</sub>	0,9			

Para os efeitos recalculados, os de primeira e de segunda ordem se mostraram todos significativos. A existência de efeitos significativos de segunda ordem indica a necessidade de uma análise mais detalhada a respeito das interações entre as variáveis, que podem ser mais explicativas que seus efeitos individuais (de primeira ordem).

Destaca-se a interação existente entre as concentrações de ácido húmico e de hipoclorito, com valor de efeito igual a 9,0. Sua representação geométrica<sup>e</sup>, ilustrada na Figura 18, indica que a formação de clorofórmio não pode ser explicada somente pelas variáveis individuais, mas pela combinação de ambas. Assim, maiores concentrações de hipoclorito não necessariamente levam a maiores concentrações de  $\text{CHCl}_3$ , sendo necessário que haja sítios reativos do ácido húmico disponíveis para a formação do organoclorado. Isto justifica a busca por métodos de oxidação alternativos para serem utilizados anteriormente à cloração, visando reduzir a quantidade destes sítios reativos disponíveis. Neste sentido, a condição ideal seria a mineralização do carbono orgânico dissolvido.

<sup>e</sup> Na representação geométrica, dentro dos retângulos, os valores entre parênteses referem-se aos resultados experimentais nas condições fixadas em cada vértice ((+,-), (-,-), etc.), e o valor em negrito à média dos valores entre parênteses. Nas arestas, estão destacadas as diferenças entre as médias, sinalizadas pelas setas.

FIGURA 18 - REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DA INTERAÇÃO ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO E DE HIPOCLORITO NA FORMAÇÃO DE CLOROFÓRMIO.



Na formação de dibromoclorometano, as variáveis pH e concentração de ácido húmico não se mostraram significativas. Assim, um novo planejamento fatorial, desconsiderando estas variáveis, resultou numa matriz  $2^2$  em duplicata, considerando apenas a concentração de NaClO e a temperatura. O novo *design* e os efeitos recalculados estão dispostos na Tabela 13.

TABELA 13 - PLANEJAMENTO FACTORIAL FRACIONÁRIO  $2^2$  REDUZIDO PARA O ESTUDO DO EFEITO DAS CONCENTRAÇÕES DE HIPOCLORITO DE SÓDIO E DA TEMPERATURA NA FORMAÇÃO DE DIBROMOCLOROMETANO NA CLORAÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO COMERCIAL NA PRESENÇA DE BROMETOS E SEUS EFEITOS DE PRIMEIRA E DE SEGUNDA ORDEM.

Ensaio	C <sub>NaClO</sub>	Temp.	C <sub>NaClO</sub> xTemp.	Dibromoclorometano ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	
				Em cada ensaio	Média
5	-	-	+	0,9	0,8
6	-	-	+	0,6	
7	+	-	-	4,4	4,9
8	+	-	-	5,3	
13	-	+	-	2,0	2,0
14	-	+	-	2,0	
15	+	+	+	6,9	19,5
16	+	+	+	32,0	

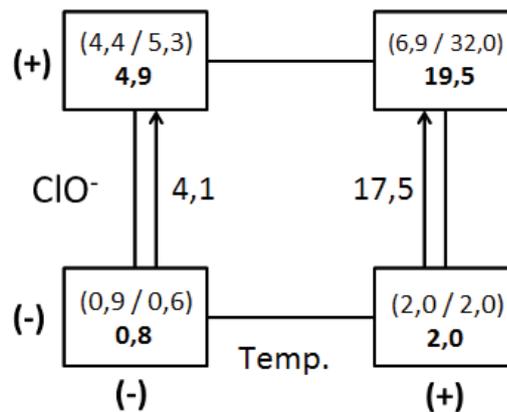
  

Efeitos			
Primeira ordem		Segunda ordem	
NaClO	15,4	NaClO x Temp.	19,5
Temp.	15,8		
s x t = 3,6			

Neste novo planejamento, ambas as variáveis apresentaram efeitos significativos, tal qual o efeito de segunda ordem. A representação geométrica do efeito de segunda ordem, ilustrada na Figura 19, permite verificar a magnitude da

interação entre a concentração do desinfetante e a temperatura. Cabe comentar que o resultado do ensaio nº 16 aumenta a média dos ensaios (+,+) deste novo planejamento, o que poderia ser atribuído a um efeito significativo da concentração de ácido húmico (vide Tabela 10), desconsiderado neste novo design. Porém, o ensaio 8 foi também realizado em alta concentração de ácido húmico e de hipoclorito de sódio, e a formação de  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  foi consideravelmente menor que a do ensaio 16, descartando esta hipótese.

FIGURA 19 - REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DA INTERAÇÃO ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE HIPOCLORITO DE SÓDIO E DA TEMPERATURA NA FORMAÇÃO DE DIBROMOCLOROMETANO.



Assim, a interação entre a concentração de oxidante e a temperatura pode estar relacionada à energia necessária para promover a adição de um segundo e terceiro halogênios ao carbono na estrutura precursora do THM, tendo em vista os impedimentos estéricos impostos pela adição sucessiva de átomos volumosos a esta estrutura. Esta hipótese é corroborada pelo efeito significativo e ainda mais expressivo na formação do bromofórmio, comentada a seguir, em que as questões estéricas na síntese são ainda mais relevantes.

Por fim, para a formação de bromofórmio, todas as variáveis apresentaram significância em seus efeitos, conforme discutido acima. Por isto, a simplificação do planejamento fatorial fracionário  $2^{5-1}$  levou a um novo planejamento fatorial fracionário do tipo  $2^{4-1}$ , considerando os experimentos 5 a 8 e 13 a 16 do planejamento original.

O *design* do novo planejamento, bem como seus efeitos calculados, estão representados na Tabela 14.

TABELA 14 - PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONÁRIO  $2^{4-1}$  REDUZIDO PARA O ESTUDO DO EFEITO DAS CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO HÚMICO, HIPOCLORITO, TEMPERATURA E PH NA FORMAÇÃO DE BROMOFÓRMIO NA CLORAÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO COMERCIAL NA PRESENÇA DE BROMETOS E SEUS EFEITOS DE PRIMEIRA, SEGUNDA E TERCEIRA ORDEM.

Ensaio	AH	NaClO	T	pH	Bromofórmio ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
5	-	-	-	-	1,8
6	+	-	-	+	0,0
7	-	+	-	+	4,8
8	+	+	-	-	10,4
13	-	-	+	+	14,0
14	+	-	+	-	4,5
15	-	+	+	-	13,4
16	+	+	+	+	54,6

Efeitos			
Primeira ordem		Segunda ordem	
AH	8,9	AH x NaClO = T x pH	14,5
NaClO	15,7	AH x T = NaClO x pH	7,0
T	17,4	AH X pH = NaClO x T	9,0
pH	10,8		
	s x t	3,3	

Neste novo planejamento, todas as variáveis apresentaram efeitos de primeira ordem e interações de segunda ordem significativos.

É importante destacar que em planejamentos fracionários, ocorre a confusão de efeitos, sendo que nos planejamentos do tipo  $2^{4-1}$ , efeitos de segunda ordem são confundidos entre si<sup>f</sup>. Estes confundimentos existem devido à redução do número de experimentos e não comprometem a análise dos efeitos, desde que a interpretação considere este confundimento. Por outro lado, Neto et al. (2010) ressaltam que em planejamentos fracionários que envolvem muitas variáveis, os efeitos de ordem superiores raramente são significativos, o que faz com que, neste caso, os confundimentos possam ser considerados de menor importância.

É possível concluir, neste caso, que a geração de bromofórmio será tão alta quanto forem os níveis das variáveis investigadas.

Rodrigues et al. (2007), no desenvolvimento de um planejamento fatorial fracionário  $2^{5-1}$  semelhante ao inicialmente explorado neste trabalho, confirmou as observações de outros trabalhos da literatura que avaliaram de forma univariada os efeitos dos parâmetros concentração de cloro, brometo e carbono dissolvido, temperatura e pH. Seus resultados, em concordância com os resultados ora apresentados, indicaram efeitos positivos e significativos para todos os parâmetros na concentração de THM totais. Foi também observada por ele influência negativa da

<sup>f</sup> O termo confusão (ou confundimento) está relacionado à perda de informações inerente à não execução dos experimentos excluídos nos planejamentos fatoriais fracionários.

presença de brometos na formação do clorofórmio. Além disso, foi apontada importante influência da temperatura nas baixas concentrações de clorofórmio, uma vez que este é o THM mais volátil entre os quatro avaliados, podendo ser rapidamente evaporado pela ação da própria temperatura ou de aeração. Os resultados ora apresentados divergiram neste sentido, uma vez que a temperatura não apresentou influência sobre a concentração de clorofórmio. É possível que os procedimentos experimentais tenham causado esta divergência, considerando inclusive que as temperaturas utilizadas neste trabalho foram superiores às estudadas por Rodrigues e colaboradores, o que agravaria a perda de  $\text{CHCl}_3$  por evaporação.

Considerando as observações feitas para a natureza da formação dos THMs e comparando-as, é possível distinguir que o clorofórmio e o bromofórmio são as espécies mais sensíveis ao efeito das variáveis. Além disso, o efeito dos fatores estudados é crescente conforme cresce o número de átomos de bromo na estrutura dos THMs bromados.

Por fim, a partir dos resultados obtidos neste planejamento, com o objetivo de utilizar os parâmetros experimentais que levassem à maior formação de THMs, elegeu-se para os demais experimentos de cloração deste trabalho a condição de reação com concentrações de ácido húmico e de hipoclorito de sódio de  $5,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH igual a 8 e temperatura de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . A presença de brometos variou em cada experimento, de forma arbitrária.

O planejamento fatorial fracionário também permitiu a avaliação do efeito das variáveis na degradação de ácido húmico comercial, por meio do monitoramento do sinal espectroscópico de fluorescência registrado na região de emissão de  $440 \text{ nm}$ . Neste caso, o planejamento original foi reduzido a um planejamento do tipo  $2^{3-1}$ , considerando apenas os experimentos em que a concentração do ácido húmico e o pH se encontravam no nível máximo. A variável pH foi excluída porque influencia fortemente a intensidade do sinal de fluorescência, em função de uma maior conjugação eletrônica do ácido húmico quando desprotonado – em especial de seus grupos carbonílicos e carboxílicos (COELHO, 2004). Já a baixa concentração do ácido húmico nos experimentos excluídos poderia mascarar a influência dos demais fatores. O novo planejamento fatorial  $2^{3-1}$  e seus efeitos calculados estão descritos na Tabela 15.

TABELA 15 - PLANEJAMENTO FACTORIAL FRACIONÁRIO  $2^{3-1}$  REDUZIDO PARA O ESTUDO DO EFEITO DAS CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO HÚMICO, HIPOCLORITO, TEMPERATURA E PH NA DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO HÚMICO NA CLORAÇÃO EM PRESENÇA DE BROMETOS E SEUS EFEITOS DE PRIMEIRA E SEGUNDA ORDEM.

Ensaio	C <sub>ClO-</sub>	C <sub>Br</sub>	Temp.	Intensidade de Fluorescência (u.a.)
4	+	-	-	18,7
6	-	+	-	12,9
10	-	-	+	19,2
16	+	+	+	9,1
Efeitos				
Primeira ordem				
	C <sub>NaClO</sub>			-4,3
	C <sub>KBr</sub>			-15,9
	Temp.			-3,3
Segunda ordem				
	C <sub>NaClO</sub> x C <sub>KBr</sub> = Temp.			-3,3
	C <sub>NaClO</sub> x Temp. = C <sub>KBr</sub>			-15,9
	C <sub>KBr</sub> x Temp. = C <sub>NaClO</sub>			-4,3
	s x t			1,0

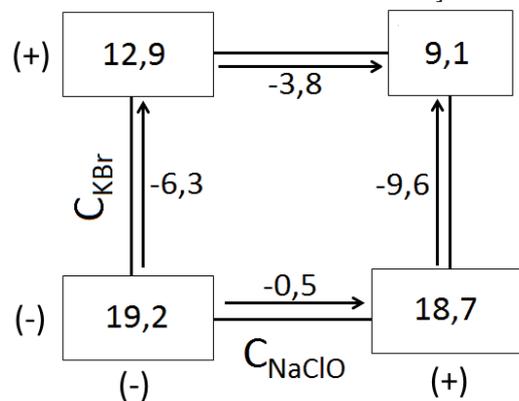
Todos os efeitos de primeira e de segunda ordem se mostraram significativos, com destaque para o efeito da concentração de brometos. Cabe ressaltar que em planejamentos fatoriais fracionários do tipo  $2^{3-1}$ , os efeitos de primeira e de segunda ordem se confundem.

O efeito da presença de KBr é negativo e possui o valor mais expressivo entre os efeitos calculados. Ele pode ser explicado por dois fatores. O primeiro, relacionado a uma reatividade maior do par ác. hipobromoso/hipobromito em comparação ao par ác. hipocloroso/hipoclorito na oxidação do ácido húmico. O segundo fator está relacionado à bromação parcial das estruturas do ácido húmico, que o torna menos fluorescente. Em geral, a substituição por halogênios tende a diminuir a intensidade de fluorescência, efeito observado principalmente quando há o aumento do número atômico do halogênio (SKOOG et al., 2002). Isto é atribuído em parte ao efeito de átomo pesado, que aumenta a probabilidade de cruzamento intersistema para o estado triplete, que é supressor de fluorescência.

Considerando a magnitude dos efeitos de primeira ordem, entre os de segunda ordem destacamos a interação entre as variáveis C<sub>KBr</sub> e C<sub>NaCl</sub>, cuja representação geométrica está ilustrada na Figura 20. É possível verificar que o simples aumento da concentração do hipoclorito, na ausência de brometos, não provoca degradação muito maior à estrutura do ácido húmico. Na presença de brometos, o aumento da concentração do oxidante se mostra quase oito vezes mais expressivo. Da mesma maneira, a presença de brometos interfere de formas

diferentes na eficiência da oxidação, sendo mais significativa em maiores concentrações de hipoclorito. Nas condições com a maior concentração de hipoclorito, a presença de brometos duplica os efeitos do oxidante sobre fluoróforos do ácido húmico, embora sua quantidade molar seja a mesma nas duas situações. Isto pode estar relacionado a mecanismos paralelos de oxidação da matéria orgânica por hipobromito e por hipoclorito.

FIGURA 20 - REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO EFEITO DE SEGUNDA ORDEM ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE KBr E DE NaClO NA MODIFICAÇÃO DO SINAL DE FLUORESCÊNCIA DO ÁCIDO HÚMICO APÓS CLORAÇÃO.



### 5.2.2 Estudo cinético da formação de THMs

Para a avaliação do comportamento cinético da formação dos THMs, foram realizados dois ensaios em condições similares, com e sem a presença de íons brometos, a fim de avaliar também a influência destes íons na formação de THMs.

A Figura 21 apresenta a evolução da formação de clorofórmio observada durante as duas horas em que a cloração na ausência de brometos foi acompanhada. Neste caso, as concentrações de THMs bromados foram inferiores ao limite de quantificação do método cromatográfico, sendo, portanto, desconsideradas. A eventual formação e determinação de traços destes THMs pode ser atribuída a impurezas presentes no hipoclorito de sódio utilizado.

A Figura 22 contém os dados da formação de THMs observada na cloração conduzida na presença de KBr.

FIGURA 21 - EVOLUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CLOROFÓRMIO DURANTE A CLORAÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO NA AUSÊNCIA DE BROMETOS.

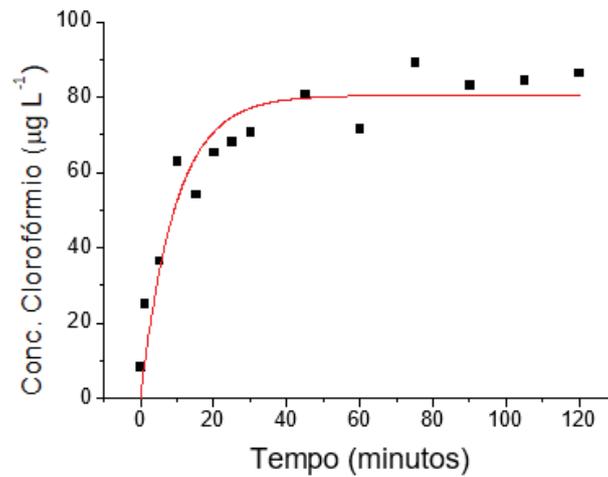
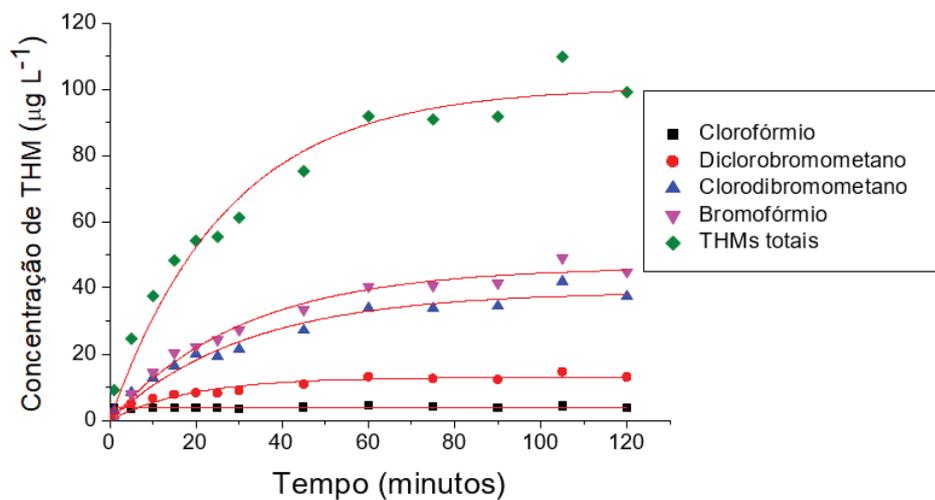


FIGURA 22- EVOLUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE THMS (CLOROFÓRMIO, BROMODICLOROMETANO, DIBROMOCLOROMETANO, BROMOFÓRMIO E THMS TOTAIS) DURANTE A CLORAÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO NA PRESENÇA DE BROMETOS.



Para melhor descrição e análise dos dados experimentais, a partir das concentrações medidas, foram construídas curvas e ajustadas equações que descrevem a cinética da produção dos THMs nas condições estudadas.

O ajuste das curvas indica que a formação de todos os THMs é de primeira ordem em relação aos produtos. Para a validação dos modelos propostos, foi realizada Análise de Variância (ANOVA). As equações cinéticas e seus parâmetros, bem como os dados da análise de variância dos modelos cinéticos, estão apresentadas na Tabela 16.

TABELA 16 - EQUAÇÕES CINÉTICAS, CONSTANTES CINÉTICAS, CONCENTRAÇÕES FINAIS CALCULADAS E EXPERIMENTAIS PARA A FORMAÇÃO DE THMs NA CLORAÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO COMERCIAL E RESPECTIVOS PARÂMETROS DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA.

<b>Cloração <u>sem</u> brometos</b>			
Equação	Constante de velocidade (k)	Concentração final calculada	Concentração final experimental
<b>CHCl<sub>3</sub></b>	0,1056 s <sup>-1</sup>	80,5 ± 3,3 µg L <sup>-1</sup>	86,4 µg L <sup>-1</sup>
Análise de Variância:			
Coeficiente de regressão r <sup>2</sup> : 0,874		F <sub>calculado</sub> = 417,9	F <sub>tabelado(2,12, 95%)</sub> = 3,89
<b>Cloração <u>com</u> brometos</b>			
Equação	Constante de velocidade (k)	Concentração final calculada	Concentração final experimental
<b>CHCl<sub>3</sub></b>	3,73 s <sup>-1</sup>	3,87 ± 0,1 µg L <sup>-1</sup>	3,8 µg L <sup>-1</sup>
Análise de Variância:			
Coeficiente de regressão r <sup>2</sup> : 0,936		F <sub>calculado</sub> = 1336,4	F <sub>tabelado(2,12, 95%)</sub> = 3,89
Equação	Constante de velocidade (k)	Concentração final calculada	Concentração final experimental
<b>CHBrCl<sub>2</sub></b>	0,0528 s <sup>-1</sup>	13,0 ± 0,6 µg L <sup>-1</sup>	13,0 µg L <sup>-1</sup>
Análise de Variância:			
Coeficiente de regressão r <sup>2</sup> : 0,921		F <sub>calculado</sub> = 453,2	F <sub>tabelado(2,12, 95%)</sub> = 3,89
Equação	Constante de velocidade (k)	Concentração final calculada	Concentração final experimental
<b>CHBr<sub>2</sub>Cl</b>	0,0314 s <sup>-1</sup>	38,9 ± 1,7 µg L <sup>-1</sup>	37,5 µg L <sup>-1</sup>
Análise de Variância:			
Coeficiente de regressão r <sup>2</sup> : 0,969		F <sub>calculado</sub> = 836,7	F <sub>tabelado(2,12, 95%)</sub> = 3,89
Equação	Constante de velocidade (k)	Concentração final calculada	Concentração final experimental
<b>CHBr<sub>3</sub></b>	0,0319 s <sup>-1</sup>	46,4 ± 1,4 µg L <sup>-1</sup>	44,9 µg L <sup>-1</sup>
Análise de Variância:			
Coeficiente de regressão r <sup>2</sup> : 0,985		F <sub>calculado</sub> = 1675,0	F <sub>tabelado(2,12, 95%)</sub> = 3,89

Tomando como base os resultados dos coeficientes de regressão r<sup>2</sup>, bem como os valores de F<sub>calculado</sub> obtidos na ANOVA, que se mostraram todos amplamente superiores ao F<sub>tabelado</sub> para 95% de confiança, é possível afirmar que os modelos adotados, de cinéticas de primeira ordem, são adequados.

Em relação à formação de clorofórmio na ausência de brometos, observou-se que em aproximadamente 60 minutos a concentração de clorofórmio atingiu seu máximo. Na reação contendo brometos, houve significativa alteração deste comportamento. No primeiro minuto de reação o THM clorado já atingiu a concentração que foi observada até o final do monitoramento. Cabe esclarecer que as concentrações de CHCl<sub>3</sub> medidas neste ensaio estão entre o LD e o LQ do método

cromatográfico empregado, o que não permite análise mais aprofundada do comportamento deste SPD neste caso.

Observando os perfis da formação de THMs na presença de brometos, supõe-se que a reação não tenha se concluído em duas horas, sendo esperado algum incremento em suas concentrações caso a reação fosse continuada. Comparando estas curvas à curva da cloração sem brometos, é possível inferir que a geração de THMs na ausência de brometo é mais rápida.

Assim como nos ensaios do planejamento fatorial fracionário, foi possível constatar que há significativa predominância dos THMs bromados sobre o clorofórmio. Comparando as constantes de velocidade de formação dos THMs, verifica-se que todas as constantes de velocidade apresentam a mesma ordem de grandeza, podendo ser consideradas similares.

Apesar desta similaridade, é possível observar que há uma tendência para o aumento do valor da concentração final com o aumento do número de átomos de bromo: quanto mais átomos de bromo, maior a concentração final. Este comportamento, à primeira vista incompatível com a similaridade das constantes cinéticas, pode ser atribuído a fatores termodinâmicos, que levam ao favorecimento da formação de THMs mais bromados.

De acordo com as conclusões empíricas de Ichihashi et al. (1998), a proporção entre THMs clorados e bromados é regulada pela razão molar entre  $\text{BrO}^-$  e  $\text{ClO}^-$ . A predominância dos THMs bromados seria então observada nos casos em que a razão molar entre o hipobromito e o hipoclorito é superior a 0,1. A observação é coerente com o resultado obtido neste ensaio, uma vez que a razão molar utilizada nestes experimentos foi de 0,12.

Segundo Nokes et al. (1999), esta competição entre cloro e bromo ocorre porque o íon brometo é rapidamente oxidado a ácido hipobromoso ou íon hipobromito (dependendo do pH), que promove reações análogas às que acontecem com o cloro. Embora a prevalência de subprodutos bromados ou clorados dependa da razão  $[\text{Br}^-]:[\text{Cl}^-]$ , Meyer (1994) descreve que “o bromo tem vantagens sobre o cloro nas reações de substituição com os compostos orgânicos, mesmo que o cloro esteja presente em excesso quando comparado ao bromo inicial”. Para explicar isto, Ichihashi (1999) supõe que inicialmente há a formação de um carbânion mono-halogenado, formado principalmente pela reação com o íon  $\text{OCl}^-$ , espécie mais eficiente na formação de precursores de THMs por oxidação. Tais precursores

sofrieriam então, preferencialmente, reações de substituição eletrofílica com o hipobromito, gerando então os THMs bromados.

Dos resultados apresentados acima, é possível notar ainda que quando há a presença de bromo em solução, a quantidade formada de THMs totais no final da reação é maior que aquela obtida na reação sem brometos, embora a quantidade de oxidante disponível seja a mesma. Isto novamente sugere que haja efeitos sinérgicos entre o hipoclorito e o hipobromito na oxidação do ácido húmico, e que os mecanismos para sua formação sejam diferentes. A formação favorecida dos THMs bromados é preocupante uma vez que estes apresentam maior potencial carcinogênico em comparação ao clorofórmio. (BULL *et al.*, 1995; NOKES *et al.*, 1999; RICHARDSON *et al.*, 2007; DYCK *et al.*, 2011; CHOWDHURY, 2013; CHOWDHURY *et al.*, 2014)

### 5.3 ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS DA DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO HÚMICO

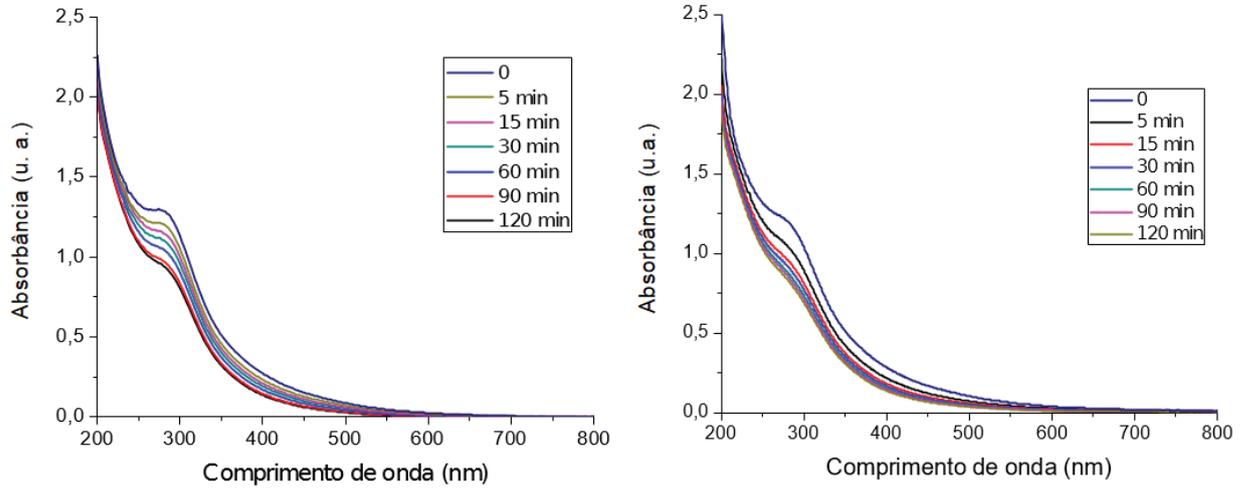
A degradação do ácido húmico durante as reações de cloração e ozonização, bem como durante a irradiação ultravioleta, foi monitorada por espectroscopias eletrônica, vibracional, de fluorescência molecular e por ressonância paramagnética eletrônica (EPR).

#### 5.3.1 Caracterização do processo de degradação de ácido húmico na cloração

##### 5.3.1.1 Espectroscopia na região do UV-Vis

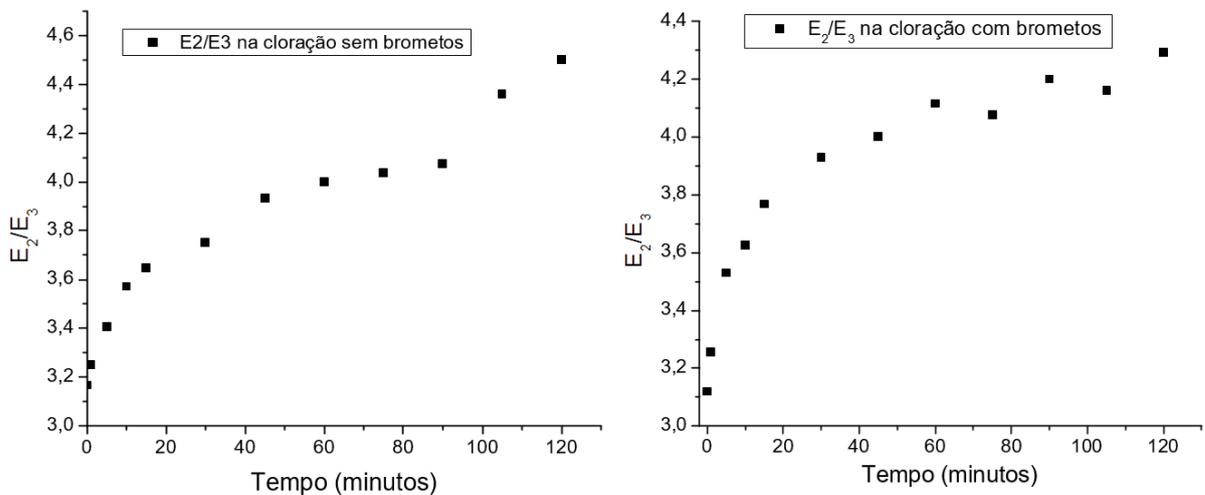
Os espectros eletrônicos obtidos durante reações de cloração de ácido húmico ( $50,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) estão representados na Figura 23. Nos espectros, observa-se a diminuição da intensidade espectral na região do ultravioleta ao longo do tempo. Esta redução é atribuída à quebra de estruturas com expressiva conjugação  $\pi$ , cuja absorção característica se dá na faixa espectral até 260 nm (CHEN *et al.*, 2002; MATILAINEN *et al.*, 2011).

FIGURA 23 - ESPECTROS ELETRÔNICOS OBTIDOS NO MONITORAMENTO DE REAÇÕES DE CLORAÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO COMERCIAL NA AUSÊNCIA (ESQUERDA) E NA PRESENÇA DE BROMETOS (DIREITA). CONCENTRAÇÕES UTILIZADAS: ÁCIDO HÚMICO  $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ , HIPOCLORITO DE SÓDIO  $50,0 \text{ mg L}^{-1}$  E KBr  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$  (APENAS PARA A CLORAÇÃO REALIZADA NA PRESENÇA DE BROMETOS).



O ataque do hipoclorito às estruturas aromáticas é confirmado pelo monitoramento dos valores das razões entre as absorvâncias nos comprimentos de onda iguais a 250 e 365 nm (razão  $E_2/E_3$ ), relacionados inversamente à aromaticidade em ácidos húmicos aquáticos (PEURAVOURI e PIHLAJA, 1997; SODRÉ, 2005). Os valores obtidos para esta relação estão representados graficamente na Figura 24.

FIGURA 24 - ALTERAÇÕES DA RAZÃO  $E_2/E_3$  EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CLORAÇÃO ( $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) DE SOLUÇÕES DE ÁCIDO HÚMICO ( $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), NA AUSÊNCIA E NA PRESENÇA DE KBr ( $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ ).



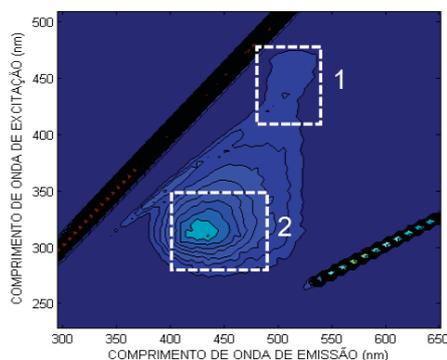
Em ambas as reações, ocorreu aumento da razão  $E_2/E_3$  ao longo de todo o período monitorado. A cloração sem brometos apresentou perfil ascendente desta razão ao longo dos 120 minutos, indicando a continuidade da degradação das estruturas aromáticas após a interrupção das medições. O último valor medido neste experimento foi 4,5. Na reação conduzida na presença de brometos, observou-se comportamento semelhante, porém nos 30 minutos iniciais de reação o aumento da relação  $E_2/E_3$  foi mais acentuado, indicando que o ataque aos aromáticos do ácido húmico tenha sido mais rápido neste caso. O último valor medido foi 4,3.

### 5.3.1.2 Espectroscopia de fluorescência molecular

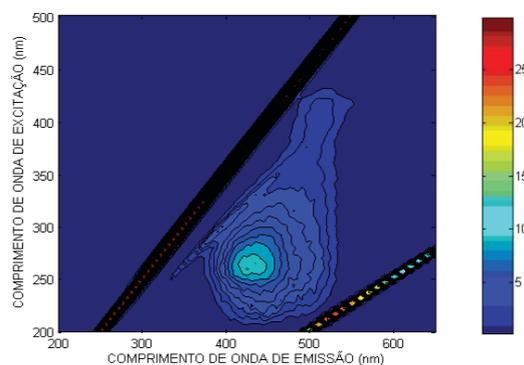
Os espectros de fluorescência molecular obtidos no modo tridimensional para o ácido húmico ( $5,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) estão representados na Figura 25A e 25D. O sinal de fluorescência registrado em regiões de maior comprimento de onda – excitação (EX) de 420 a 470 nm e emissão (EM) de 490 a 530 nm (Região 1) – é comumente associado à presença de vários anéis aromáticos condensados e de espécies insaturadas com elevado grau de conjugação e massa molar. Já os sinais registrados em regiões de menor comprimento de onda (EX de 345 a 375 nm e EM de 450 a 465 nm – Região 2) são geralmente atribuídos a estruturas mais simples, de menor massa molar, menor grau de policondensação aromática e, conseqüentemente, maior alifaticidade nas cadeias conjugadas (XIAOLI, 2012).

Nos espectros obtidos durante as reações de cloração na ausência de brometos (Figuras 25B e 25C) é possível observar que a degradação do ácido húmico se dá em duas etapas. No primeiro momento, em concordância com o que se observou na espectroscopia eletrônica, ocorre o desaparecimento do sinal na região atribuída às estruturas aromáticas, com paralelo incremento do sinal na região de menor comprimento de onda, indicando a quebra de anéis aromáticos e saturação das cadeias, aumentando a quantidade relativa de carbonos alifáticos com alta conjugação. Adiante, passa a decrescer também este sinal espectral na região atribuída às cadeias alifáticas conjugadas, sugerindo que ocorra a cloração das estruturas, com interrupção da conjugação eletrônica e conseqüente desativação de grupos fluoróforos.

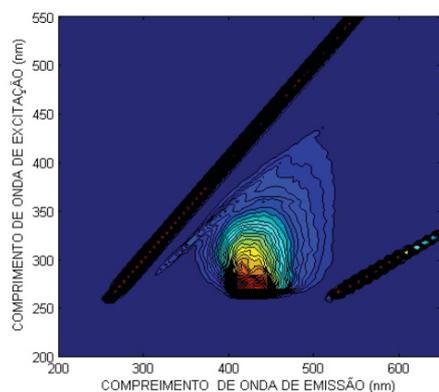
FIGURA 25 - ESPECTROS TRIDIMENSIONAIS DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR DO ÁCIDO HÚMICO ( $5,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) NAS REAÇÕES DE CLORAÇÃO ( $5,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ).  
Ausência de brometos Presença de brometos ( $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  de KBr)



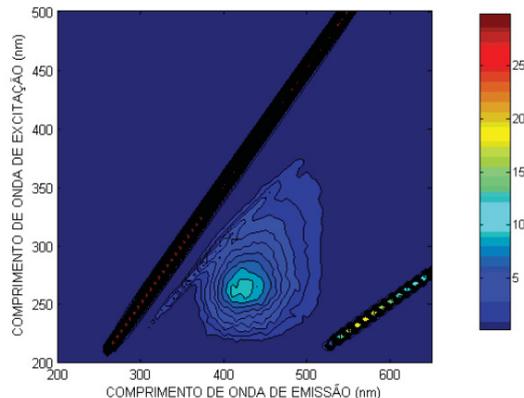
**25A.** Tempo zero – ausência de KBr.



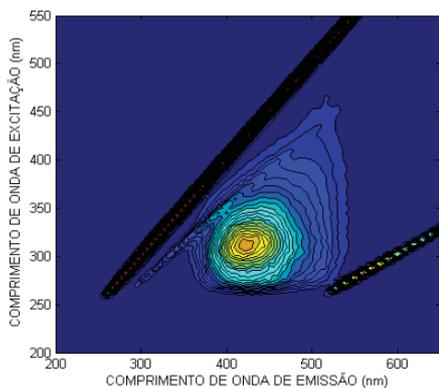
**25D.** Tempo zero – presença de KBr.



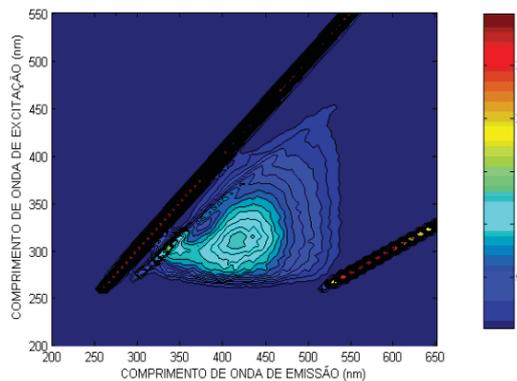
**25B.** 15 minutos – ausência de KBr.



**25E.** 15 minutos – presença de KBr.



**25C.** 45 minutos – ausência de KBr.



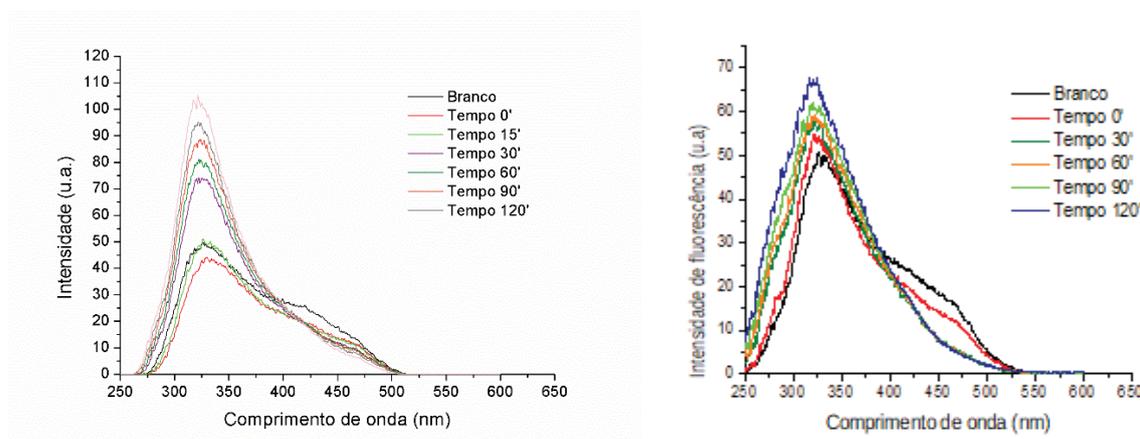
**25F.** 105 minutos – presença de KBr.

Na presença de brometos, cujos espectros estão representados na Figura 25D, 25E e 25F, também foi possível observar o desaparecimento do sinal correspondente a espécies aromáticas nos primeiros 15 minutos de reação. Entretanto, não foi observado um concomitante aumento no sinal associado às espécies alifáticas. Por outro lado, o sinal registrado no menor comprimento de onda permanece por tempos de reação de até 105 minutos. Este resultado é coerente com

o que se observou no estudo cinético da formação de THMs, em que a reação de cloração do ácido húmico na presença de brometos se deu de maneira mais lenta.

Foram também obtidos os espectros de fluorescência no modo sincronizado, utilizando-se uma concentração mais alta do modelo da MON e do NaClO ( $50,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), representados na Figura 26.

Figura 26 - ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA SINCRONIZADA ( $\Delta\lambda = 18 \text{ nm}$ ) PARA A REAÇÃO DE CLORAÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO MONITORADA DURANTE 120 MINUTOS, NA AUSÊNCIA (ESQUERDA) E NA PRESENÇA DE BROMETOS (DIREITA). CONDIÇÕES DE REAÇÃO UTILIZADAS: PH 8,0, CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO HÚMICO E DE HIPOCLORITO DE SÓDIO:  $50,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  E CONCENTRAÇÃO DE BROMETO DE POTÁSSIO:  $10,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .



Comportamentos similares foram observados na ausência e na presença de íons brometo (em concentração de  $10,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ): houve o decaimento da intensidade do sinal na região de menor energia (referente às estruturas aromáticas condensadas) e aumento na região de menores comprimentos de onda (correspondente aos alifáticos). O resultado reitera as constatações feitas por meio dos espectros tridimensionais.

Este comportamento sugere, mais uma vez, que a reação é iniciada com o ataque do oxidante às estruturas aromáticas condensadas, o que provoca a quebra de anéis e formação de estruturas menos condensadas e mais estáveis, que fluorescem em menores comprimentos de onda. A presença de halogênios tende a diminuir a intensidade de fluorescência, conforme discutido anteriormente, efeito supressor que é mais intenso na presença de átomos de bromo. Este efeito – do átomo pesado – explica a menor intensidade de fluorescência observada na cloração com a presença de brometo.

Admite-se que a degradação da matéria orgânica natural (MON) nos processos de cloração ocorra por meio de mecanismos diversificados, envolvendo as diferentes funções orgânicas disponíveis. De maneira geral, estima-se que as reações podem envolver processos oxidativos que resultam na clivagem de ligações duplas entre átomos de carbono e reações de substituição de grupos funcionais diversos por halogênios (WESTERHOFF et al, 2004).

Embora praticamente todas as frações que fazem parte da MON apresentem reatividade frente à cloração, relatos da literatura têm indicado, em concordância com os resultados ora obtidos, que a fração aromática reage mais facilmente que a alifática. Excetuam-se as frações aromáticas menos reativas em razão da presença de grupos carboxi e metoxi (WESTERHOFF et al., 2004). Howard et al. (1984) sugerem que, dentro do contexto das frações aromáticas, as estruturas do tipo m-di-hidroxibenzeno (resorcinol) sejam as principais precursoras de THMs, e outras reajam lentamente, como o fenol (GE et al., 2006), ou simplesmente não levem à geração de THMs, como o ácido metoxi-benzóico (LEBEDEV, 2004).

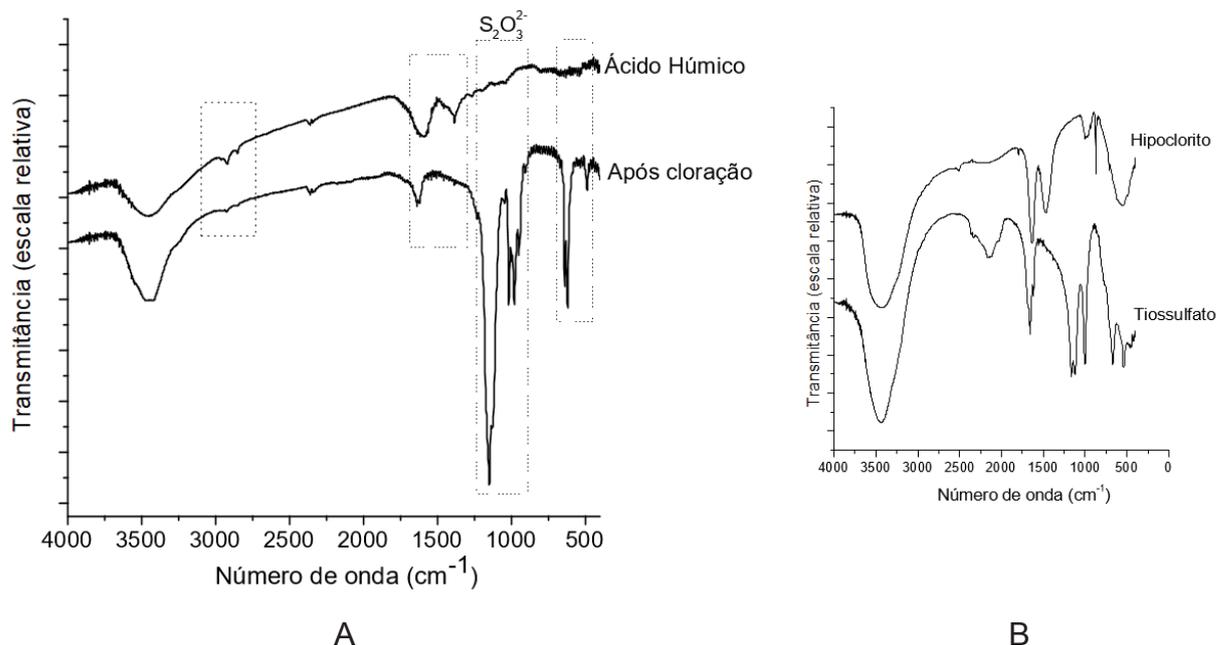
Estas observações são confirmadas por Gallard e Gunten (2002), segundo os quais as estruturas resorcinol,  $\beta$ -dicetonas e  $\beta$ -cetoácidos são as que reagem mais rapidamente com o cloro. Com menores velocidades, porém com contribuição significativa para a concentração de THMs, encontram-se as reações envolvendo fenóis, que podem representar até 70% das estruturas precursoras de THMs presentes na MON. De outro lado, estruturas metil-carbônicas reagem muito lentamente, tendo sua contribuição na formação de THMs desprezível, especialmente em tempos curtos de reação, como os deste trabalho.

Em função destes argumentos, e considerando a grande diversidade estrutural da MON, é possível inferir que a formação de THMs não pode ser atribuída a um mecanismo específico ou a uma única lei de velocidade. Assim, qualquer dado experimental apresentado deve ser compreendido como uma média de todos os possíveis mecanismos envolvidos, e de suas velocidades, bem como o rendimento total como o somatório de todas as vias reacionais.

### 5.3.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho

A sobreposição dos espectros vibracionais do ácido húmico e do seu derivado após tratamentos por cloração está representada na Figura 27A.

FIGURA 27- ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO ÁCIDO HÚMICO COMERCIAL ANTES E DEPOIS DA CLORAÇÃO (A) E DO HIPOCLORITO DE SÓDIO E TIOSSULFATO DE SÓDIO (B), REGISTRADOS EM PASTILHAS DE KBr.



Destacam-se os sinais na região de 3550 cm<sup>-1</sup> a 3380 cm<sup>-1</sup>, atribuídas aos estiramentos O-H e N-H. Na região abaixo de 1650 cm<sup>-1</sup>, destacam-se as bandas em 1630 cm<sup>-1</sup> e 1620 cm<sup>-1</sup>, atribuídas a estiramentos C=C em anéis aromáticos, C=O em amidas primárias, quinonas e β-dicetonas; em 1581 cm<sup>-1</sup>, atribuída a estiramentos C=C em anéis aromáticos; em 1380 cm<sup>-1</sup>, atribuída à presença de ligações C-H e deformações angulares de metilas. Em 1260 cm<sup>-1</sup>, atribui-se a banda a deformações axiais de grupos funcionais oxigenados, como ácidos carboxílicos, fenóis e éteres aromáticos; em 1030 cm<sup>-1</sup> e 1110 cm<sup>-1</sup> a estiramentos O-H e álcoois alifáticos e polissacarídeos; e em 790 cm<sup>-1</sup> a deformações C-H para fora do plano de anéis aromáticos. (SILVERSTEIN et al., 2007; BACH, 2014; TADINI et al., 2015; RODRIGUEZ et al., 2016)

Nos produtos obtidos após as clorações não foi possível indicar visualmente diferenças espectrais comparando os tratamentos na presença de brometos e na sua ausência.

Em relação ao efeito causado pela cloração, destaca-se a dupla de sinais observada em 2922 cm<sup>-1</sup> e 2850 cm<sup>-1</sup>, que pode ser atribuída tanto às ligações de hidrogênio entre os grupos O-H, quanto a estiramentos O-H fenólicos, alcoólicos ou carboxílicos (2922 cm<sup>-1</sup>) e estiramentos C-H em grupos metílicos e metilenos alifáticos

(2850  $\text{cm}^{-1}$ ) de cadeias longas (SILVERSTEIN et al., 2007; TADINI et al., 2015). Estes sinais foram suprimidos após a cloração, sugerindo que tenha havido o ataque aos grupamentos fenólicos e às cadeias alifáticas mais longas. Este resultado está de acordo com o que se observou anteriormente por meio das espectroscopias UV-Vis e de fluorescência molecular, em que se percebeu o ataque às estruturas aromáticas num primeiro momento, seguida da degradação das cadeias alifáticas.

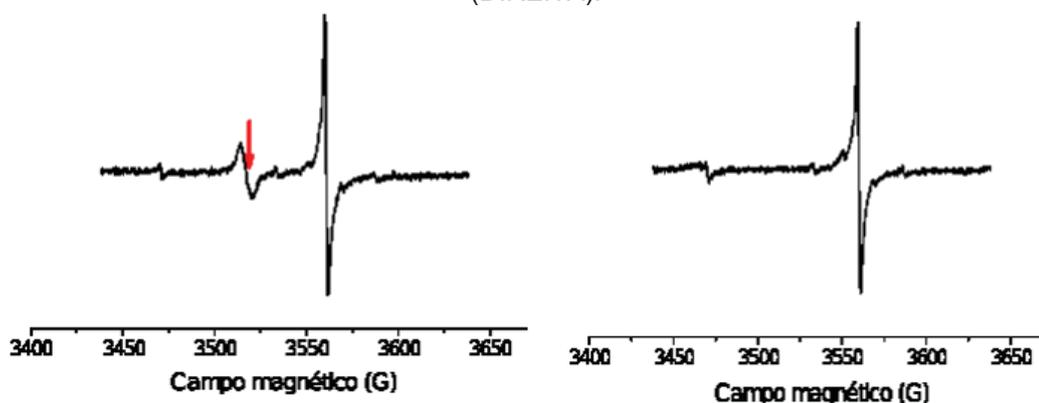
Também desapareceu o sinal em 1560  $\text{cm}^{-1}$ , usualmente atribuído à presença de amidas em substâncias húmicas (TADINI et al., 2015).

Novas bandas surgiram nos números de onda 617  $\text{cm}^{-1}$  e 640  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas às halogenações promovidas no ácido húmico. Não foram observadas as bandas características do hipoclorito nas amostras, indicando que tenha ocorrido sua completa redução com o tiosulfato de sódio. Por sua vez, as bandas do tiosulfato podem ser observadas em 1150  $\text{cm}^{-1}$ , 1130  $\text{cm}^{-1}$  e 487  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 27B).

#### 5.2.1.4 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica

A Figura 28 representa os espectros de EPR para o ácido húmico antes e depois da cloração.

FIGURA 28 - ESPECTROS DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA DO ÁCIDO HÚMICO COMERCIAL SEM NENHUM TRATAMENTO (ESQUERDA) E APÓS CLORAÇÃO (DIREITA).



No espectro da esquerda se observa um perfil típico de substâncias húmicas, com um sinal característico de radicais livres orgânicos com fator giromagnético ( $g$ ) igual a 2,00 (assinalado na figura). Esta linha é atribuída à presença de radicais

semiquinonas, cuja origem nas estruturas da MON se dá pela redução de quinonas ou por oxidação de orto ou para-difenóis (SILVA, 2001).

No segundo espectro, do ácido húmico submetido à cloração sem a presença de KBr, ocorreu o desaparecimento da linha característica das semiquinonas, que pode ser explicada pela oxidação destas estruturas pela cloração, extinguindo os radicais livres existentes. Cabe destacar a eficiência desta oxidação, não sendo mais possível detectar radicais livres orgânicos após a cloração, mesmo contando com a alta sensibilidade do método espectroscópico empregado.

Assim como nos ensaios de espectroscopia vibracional, não foi possível constatar visualmente diferenças espectrais associadas à presença de brometos.

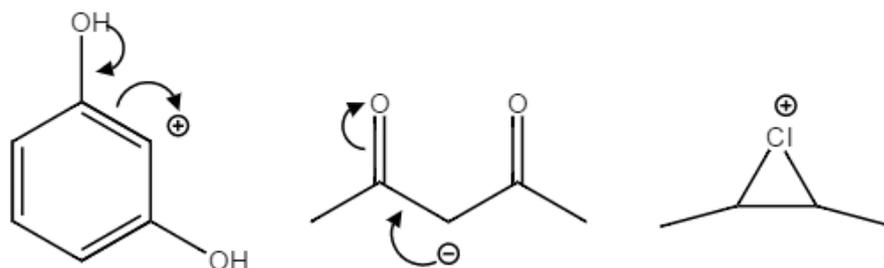
Considerando todos os resultados obtidos pelas técnicas espectroscópicas utilizadas, bem como os antecedentes da literatura, é possível propor algumas reações específicas que ocorrem na cloração do ácido húmico nas condições estudadas.

O ataque preferencial às estruturas aromáticas, evidenciadas em todas as técnicas espectroscópicas empregadas e o relato na literatura de que o resorcinol é a estrutura mais reativa nas substâncias húmicas são indicativos de que este grupo específico possui vantagens cinéticas e termodinâmicas em relação aos demais. Neste sentido, no contexto das reações de adição eletrofílica aromática, é possível indicar o carbono 2 do resorcinol como um excelente estabilizador de carbocátion, em função da injeção de elétrons promovida pelas hidroxilas e do forte efeito orientador dirigente orto- e para- deste substituinte.

Já nas estruturas de dicetonas, também reconhecidas como muito reativas frente a cloração (GALLARD e GUNTEN, 2002), não se pode assumir que ocorra reação semelhante. O carbono 3 da estrutura da acetilacetona, por exemplo, é melhor estabilizadora de carbânion, indicando que outro mecanismo de reação, totalmente diverso, ocorra neste caso.

Não obstante, nas cadeias alifáticas contendo duplas ligações, uma terceira via reacional pode ser considerada. Neste caso é possível que ocorram reações de formação de haloidrinas, de maneira que os grupos substituintes venham a estabilizar íons halônio (GALLARD e GUNTEN, 2002; McMURRY, 2005). As estruturas do carbocátion no resorcinol, do carbânion na acetilacetona (e a representação de suas estabilizações por ressonância) e do íon clorônio em um 2-propeno estão representadas na Figura 29.

FIGURA 29 - REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DE UM CARBOCÁTION NO RESORCINOL, DE UM CARBÂNION NA ACETILACETONA E DE UM CLORÔNIO DERIVADO DE UM 2-PROPENO.



Dada a grande diversidade de grupos funcionais presentes no ácido húmico, não seria razoável assumir que a formação dos subprodutos de cloração se desse por apenas uma via e mecanismo. Esta mesma diversidade impõe uma limitação aos métodos espectroscópicos, tanto na determinação estrutural das substâncias húmicas, quanto dos produtos da oxidação por hipoclorito (ou qualquer outro oxidante) e dos mecanismos reacionais envolvidos. Estas técnicas sempre fornecerão informações médias. No cenário da desinfecção de água com cloro, detalhes sobre a formação dos subprodutos de interesse só podem ser aprofundados com a simplificação dos modelos adotados, por meio de moléculas discretas, preferencialmente.

### 5.3.2 Caracterização da degradação de ácido húmico na irradiação ultravioleta

#### 5.3.2.1 Espectroscopia de Fluorescência Molecular

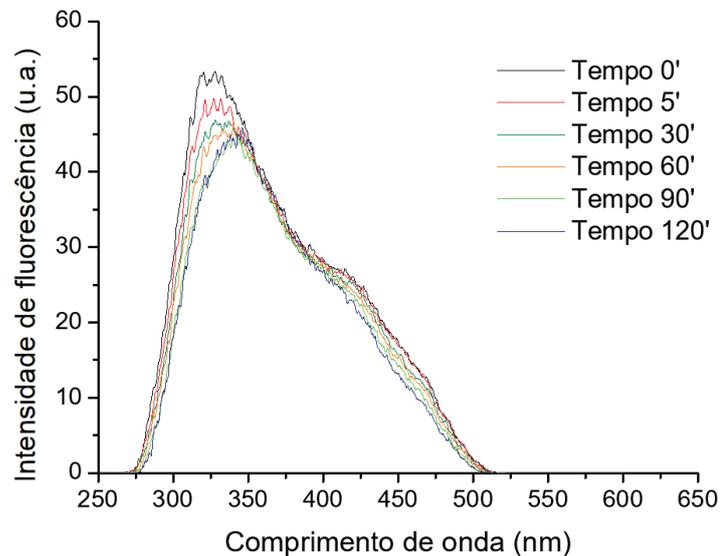
A fim de observar as modificações provocadas pela radiação ultravioleta empregada como desinfetante na estrutura do ácido húmico, soluções deste substrato ( $50,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) foram submetidas à irradiação por 120 min, utilizando-se uma lâmpada germicida de 9 W.

Na presença de KBr ( $10,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), o monitoramento por espectroscopia de fluorescência molecular no modo sincronizado permitiu verificar mudanças estruturais na molécula modelo que resultaram na diminuição da intensidade da banda em 330 nm e do ombro localizado entre 400 nm e 500 nm, conforme espectros da Figura 30A. Supõe-se que as cadeias aromáticas sejam atacadas pelos oxidantes gerados pela radiação, reduzindo os sinais acima de 400 nm, levando à quebra das cadeias e

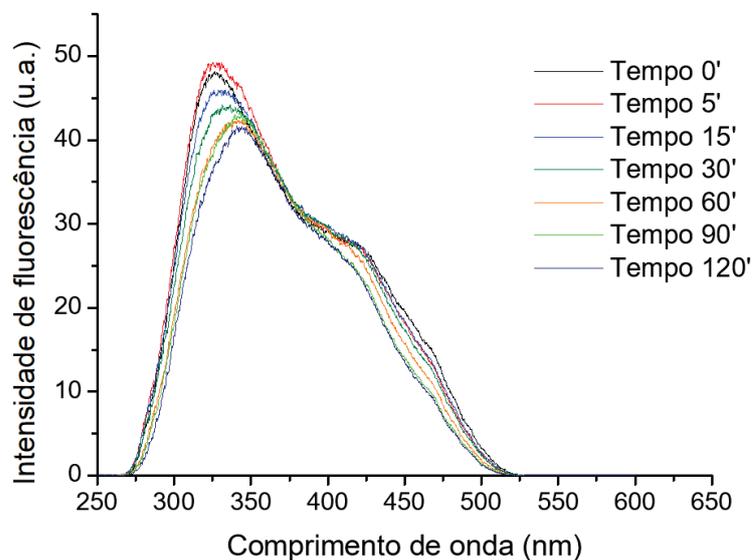
resultando em estruturas alifáticas não necessariamente fluorescentes (MALLEY et al., 1995).

Já na ausência de brometos observou-se um comportamento similar, conforme representação dos espectros contida na Figura 30B, com a exceção de que na região próxima a 470 nm houve a intensificação de um ombro, que pode ser causada pela adição à estrutura do ácido húmico de substituintes doadores de elétrons, como carbonilas e grupos hidroxílicos, que tendem a provocar um deslocamento da fluorescência para maiores comprimentos de onda (SODRÉ, 2005).

FIGURA 30 - ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR OBTIDOS NO MODO SINCRONIZADO ( $\Delta\lambda = 18$  nm) APÓS A EXPOSIÇÃO DA SOLUÇÃO AQUOSA DE ÁCIDO HÚMICO ( $50,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) A RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA UVC DE 9 W DURANTE 120 MINUTOS. A: PRESENÇA DE KBr ( $10,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), B: AUSÊNCIA DE KBr.



A



B

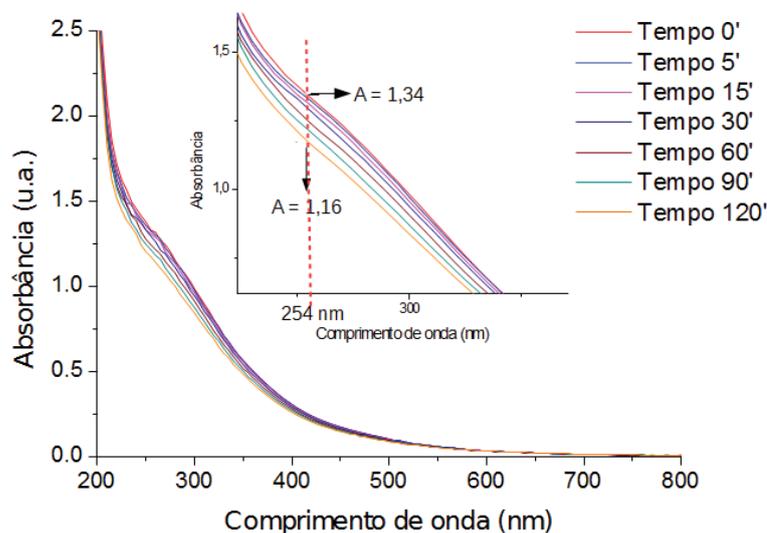
A reatividade do ácido húmico frente à radiação UVC foi anteriormente explorada por diversos estudos, incluindo os de Corin et al. (1996) e Slawinska et al. (2002), tendo sido apontado o aumento nas concentrações de fenóis e ácidos carboxílicos simples após a irradiação de soluções de ácido húmico, além da redução da massa molecular e do grau de condensação. Fluoróforos que absorvem em maiores comprimentos de onda, como quinonas, seimiquinonas, metalocomplexos e estruturas planares seriam, de acordo com Slawinska et al. (2002), menos resistentes à radiação, sendo degradados primeiro. Fluoróforos que absorvem em regiões de maior energia, como estruturas fenólicas e assemelhadas à lignina seriam mais resistentes e, portanto, degradadas posteriormente.

O mecanismo de degradação, por sua vez, pode estar relacionado à geração de espécies reativas de oxigênio pela irradiação da água, com forte reatividade frente às complexas cadeias aromáticas do ácido húmico. Conforme mencionado anteriormente, são esperadas reações de hidroxilação, com a ruptura dos anéis aromáticos e formação de cetoácidos alifáticos e outros compostos de cadeia simples, como com ácidos mono e dicarboxílicos, aldeídos, n-alcanos e álcoois, o que está de acordo com as constatações realizadas neste trabalho (CORIN et al., 1996; SLAWINSKA et al., 2002).

#### 5.3.2.2 Espectroscopia na região do UV-Vis

Por meio dos espectros eletrônicos representados na Figura 31, foi possível observar um discreto decaimento de sinal na região característica de compostos aromáticos (entre 250 e 260 nm), na presença de brometo. Após 120 min de exposição houve a redução de aproximadamente 0,2 unidades de absorbância em 254 nm, sugerindo que as estruturas aromáticas são as principais afetadas pela irradiação. Apesar disso, a relação  $E_2/E_3$  manteve-se constante durante todo o tempo de reação (aproximadamente 2,9), ao contrário do que ocorreu na cloração. Resultados similares foram obtidos na ausência de KBr.

FIGURA 31 - ESPECTROS ELETRÔNICOS DA SOLUÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO ( $50,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), CONTENDO KBr ( $10,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), EXPOSTA À RADIAÇÃO UVC (9 W) POR 120 MINUTOS OBTIDOS NA PRESENÇA DE KBr.



A exposição do ácido húmico à radiação pode provocar a quebra de moléculas e redução da massa molecular. De acordo com Allard et al. (1994), tratamentos prolongados (30 h) tem potencial para reduzir até 95% da concentração de carbono orgânico total. Em relação ao ataque à estrutura do substrato, Schuchmann e Sonntag (1973) (apud MALLEY et al., 1995) sugerem que o ataque ocorra, sequencialmente, às ligações duplas entre carbonos, simples entre carbono e oxigênio, simples entre carbonos e entre oxigênio e hidrogênio. Entretanto, é necessário considerar o comprimento de onda da radiação incidida, o tempo de exposição e a intensidade, entre outros fatores que são considerados determinantes para essas reações.

Tendo em vista os resultados obtidos neste trabalho, o uso da lâmpada disponível comercialmente como germicida parece não ter potência suficiente para promover degradação expressiva do ácido húmico, mas apenas para modificações estruturais parciais.

### 5.3.2.3 Espectroscopias vibracional e de ressonância paramagnética eletrônica

Para ambas as técnicas, não foram observadas diferenças significativas entre os espectros do ácido húmico sem tratamento e dos sólidos obtidos após tratamentos que envolveram somente irradiação, independentemente da presença ou não de brometos na irradiação. Da mesma forma, os resultados obtidos para amostras

cloradas após pré-tratamento por irradiação e aquelas apenas cloradas também se mostraram idênticos. Ensaios realizados por Li et al. (1996) indicaram alterações discretas no espectro de infravermelho do ácido húmico após seis horas de irradiação, sob potência de 30 W. Foram constatados deslocamentos de bandas para a região de menor energia, sugerindo reações de descarboxilação majoritariamente, além de mudanças sutis nos grupos aromáticos e em estruturas semelhantes a carboidratos. As condições de irradiação utilizadas no presente trabalho foram significativamente mais brandas, justificando a não observação de alterações espectrais.

### 5.3.3 Caracterização da degradação de ácido húmico na ozonização

#### 5.3.3.1 Espectroscopia na região do UV-Vis

Os espectros registrados durante as reações de ozonização de soluções de ácido húmico ( $50,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) nos pH 6,0, 7,0 e 8,0, tanto na presença quanto na ausência de brometos estão representados nas Figura 32 a 37, acompanhados das respectivas representações gráficas da razão  $E_2/E_3$  em função do tempo de ozonização para cada ensaio.

FIGURA 32 - ESPECTROS ELETRÔNICOS OBTIDOS NO MONITORAMENTO DA REAÇÃO DE OZONIZAÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO COMERCIAL NA AUSÊNCIA DE BROMETOS E GRÁFICO DE EVOLUÇÃO DA RAZÃO  $E_2/E_3$  VERSUS TEMPO. CONCENTRAÇÕES UTILIZADAS: pH = 6,0, ÁCIDO HÚMICO  $50,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , VAZÃO DE OZÔNIO DE  $1 \text{ L}/\text{min}$  E TAXA DE GERAÇÃO DE  $300 \text{ mg}/\text{h}$ .

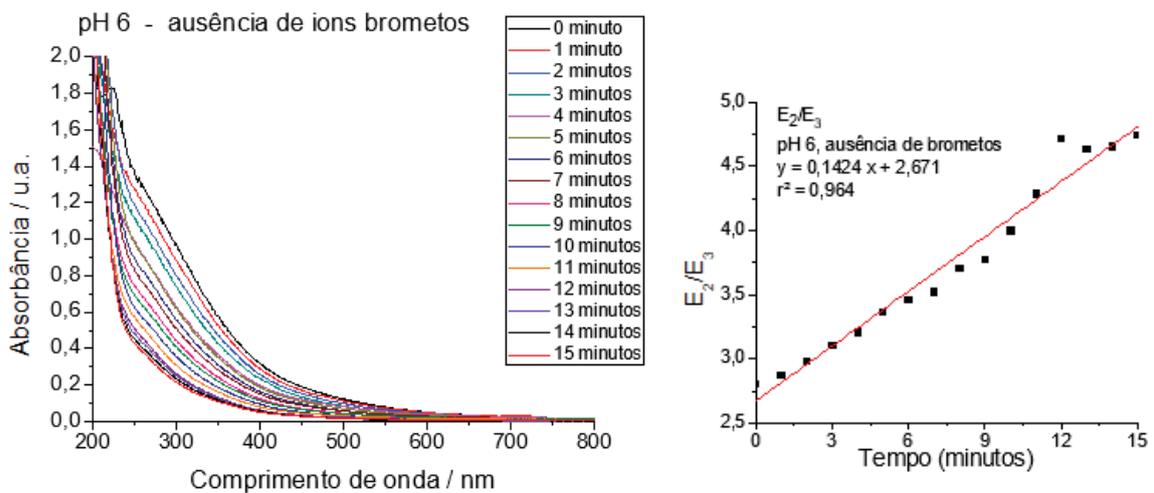


FIGURA 33 - ESPECTROS ELETRÔNICOS OBTIDOS NO MONITORAMENTO DA REAÇÃO DE OZONIZAÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO COMERCIAL NA PRESENÇA DE BROMETOS E GRÁFICO DE EVOLUÇÃO DA RAZÃO  $E_2/E_3$  VERSUS TEMPO. CONCENTRAÇÕES UTILIZADAS: pH = 6,0, ÁCIDO HÚMICO 50,0 mg·L<sup>-1</sup>, KBr 10,0·mg L<sup>-1</sup>, VAZÃO DE OZÔNIO DE 1 L/min E TAXA DE GERAÇÃO DE 300 mg/h.

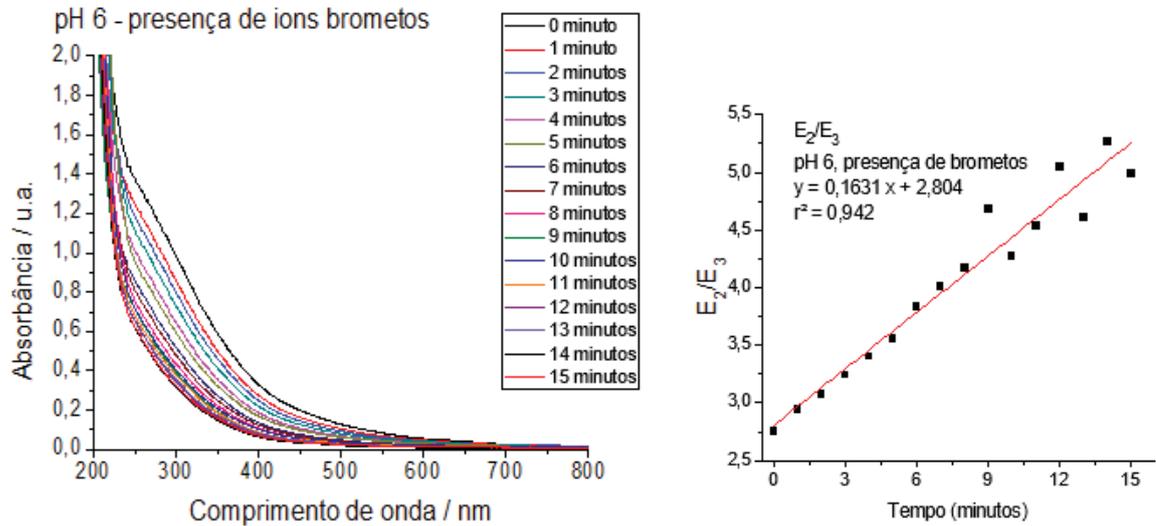


FIGURA 34 - ESPECTROS ELETRÔNICOS OBTIDOS NO MONITORAMENTO DA REAÇÃO DE OZONIZAÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO COMERCIAL NA AUSÊNCIA DE BROMETOS E GRÁFICO DE EVOLUÇÃO DA RAZÃO  $E_2/E_3$  VERSUS TEMPO. CONCENTRAÇÕES UTILIZADAS: pH = 7,0, ÁCIDO HÚMICO 50,0 mg·L<sup>-1</sup>, VAZÃO DE OZÔNIO DE 1 L/min E TAXA DE GERAÇÃO DE 300 mg/h.

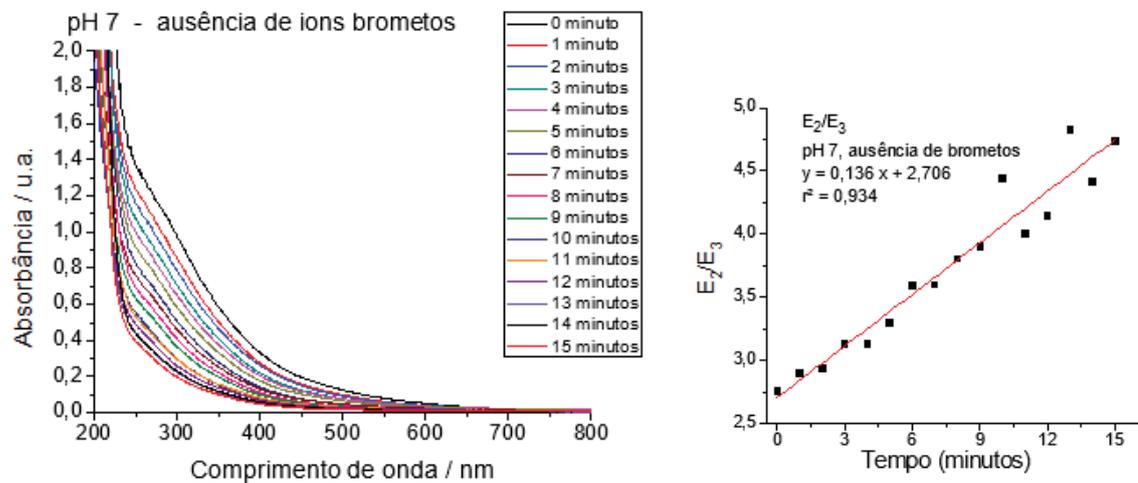


FIGURA 35 - ESPECTROS ELETRÔNICOS OBTIDOS NO MONITORAMENTO DA REAÇÃO DE OZONIZAÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO COMERCIAL NA PRESENÇA DE BROMETOS E GRÁFICO DE EVOLUÇÃO DA RAZÃO  $E_2/E_3$  VERSUS TEMPO. CONCENTRAÇÕES UTILIZADAS: pH = 7,0, ÁCIDO HÚMICO  $50,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , KBr  $10,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , VAZÃO DE OZÔNIO DE 1 L/min E TAXA DE GERAÇÃO DE 300 mg/h.

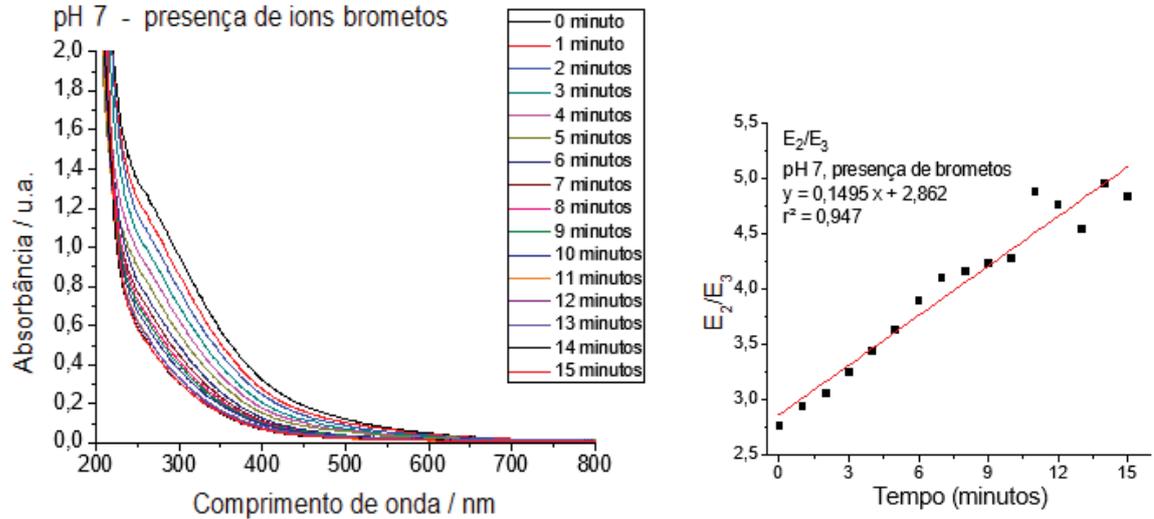


FIGURA 36 - ESPECTROS ELETRÔNICOS OBTIDOS NO MONITORAMENTO DA REAÇÃO DE OZONIZAÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO COMERCIAL NA AUSÊNCIA DE BROMETOS E GRÁFICO DE EVOLUÇÃO DA RAZÃO  $E_2/E_3$  VERSUS TEMPO. CONCENTRAÇÕES UTILIZADAS: pH = 8,0, ÁCIDO HÚMICO  $50,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , VAZÃO DE OZÔNIO DE 1 L/min E TAXA DE GERAÇÃO DE 300 mg/h.

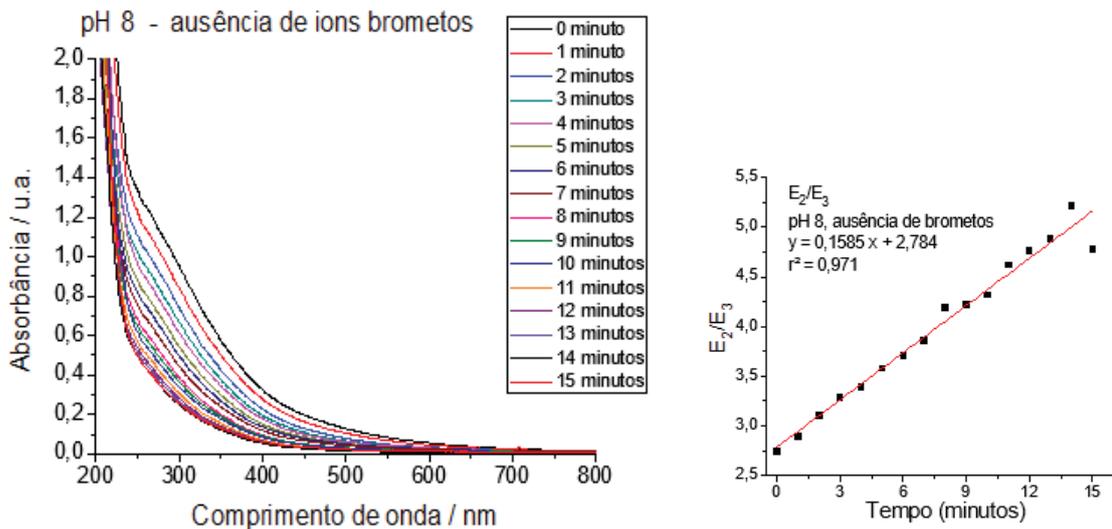
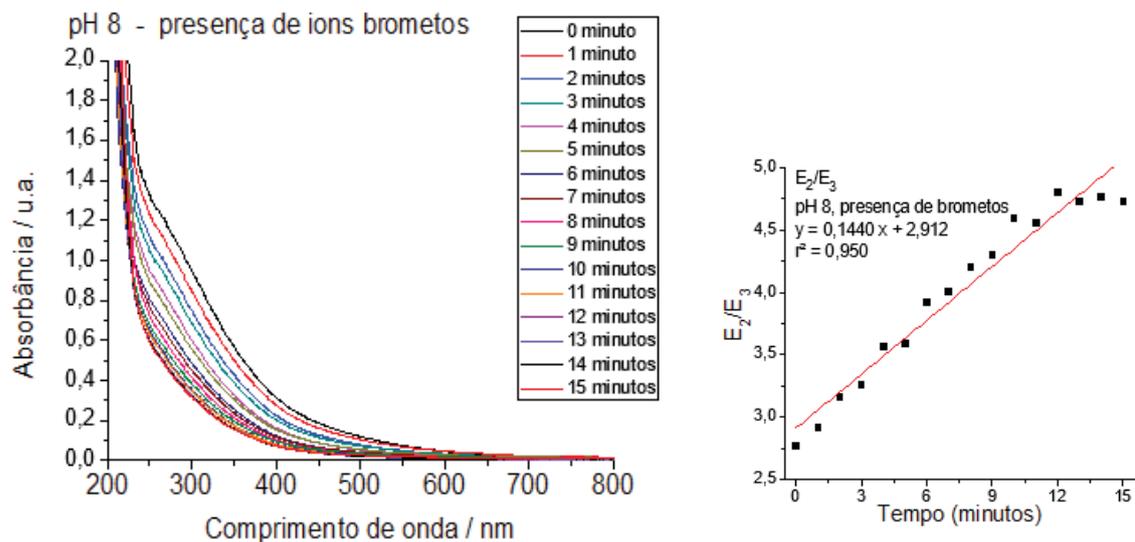


FIGURA 37 - ESPECTROS ELETRÔNICOS OBTIDOS NO MONITORAMENTO DA REAÇÃO DE OZONIZAÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO COMERCIAL NA PRESENÇA DE BROMETOS E GRÁFICO DE EVOLUÇÃO DA RAZÃO  $E_2/E_3$  VERSUS TEMPO. CONCENTRAÇÕES UTILIZADAS: pH = 8,0, ÁCIDO HÚMICO 50,0 mg·L<sup>-1</sup>, KBr 10,0·mg L<sup>-1</sup>, VAZÃO DE OZÔNIO DE 1 L/min E TAXA DE GERAÇÃO DE 300 mg/h.



Em todos os ensaios, observou-se um rápido decaimento do sinal espectroscópico, acompanhado da descoloração da solução, indicando que a degradação do ácido húmico pelo ozônio foi muito mais expressiva que as observadas para a cloração e para a irradiação. O aumento gradativo dos valores da razão  $E_2/E_3$  indica o ataque às estruturas aromáticas, conforme discutido anteriormente.

As influências do pH e da presença de brometos na reação de ozonização podem ser percebidas na comparação entre os valores de absorbância em 254 nm ao final dos 15 minutos de reação, conforme Tabela 17.

TABELA 17 - VALORES DE ABSORBÂNCIA EM 254 nm MEDIDOS APÓS 15 MINUTOS DE OZONIZAÇÃO DE SOLUÇÕES DE ÁCIDO HÚMICO 50,0 mg L<sup>-1</sup>. CONDIÇÕES DE OZONIZAÇÃO EMPREGADAS: FLUXO DE OZÔNIO DE 1 L/min E TAXA DE GERAÇÃO DE 300 mg/h.

pH	Ausência de brometos	Presença de brometos
6,0	0,41	0,59
7,0	0,37	0,56
8,0	0,47	0,56

A diferença mais significativa é causada pela presença de brometos no meio reacional. Nas reações conduzidas na presença deste ânion, os valores da absorbância em 254 nm – e dos demais comprimentos de onda, de uma maneira

geral – após 15 minutos de reação sofreram menor redução. A menor descoloração das soluções que continham brometo indicam que tenha ocorrido a competição entre o ácido húmico e os brometos pelo ozônio. Este comportamento já era esperado, uma vez que a formação de bromatos a partir da reação entre  $O_3$  e  $Br^-$  é bastante conhecida.

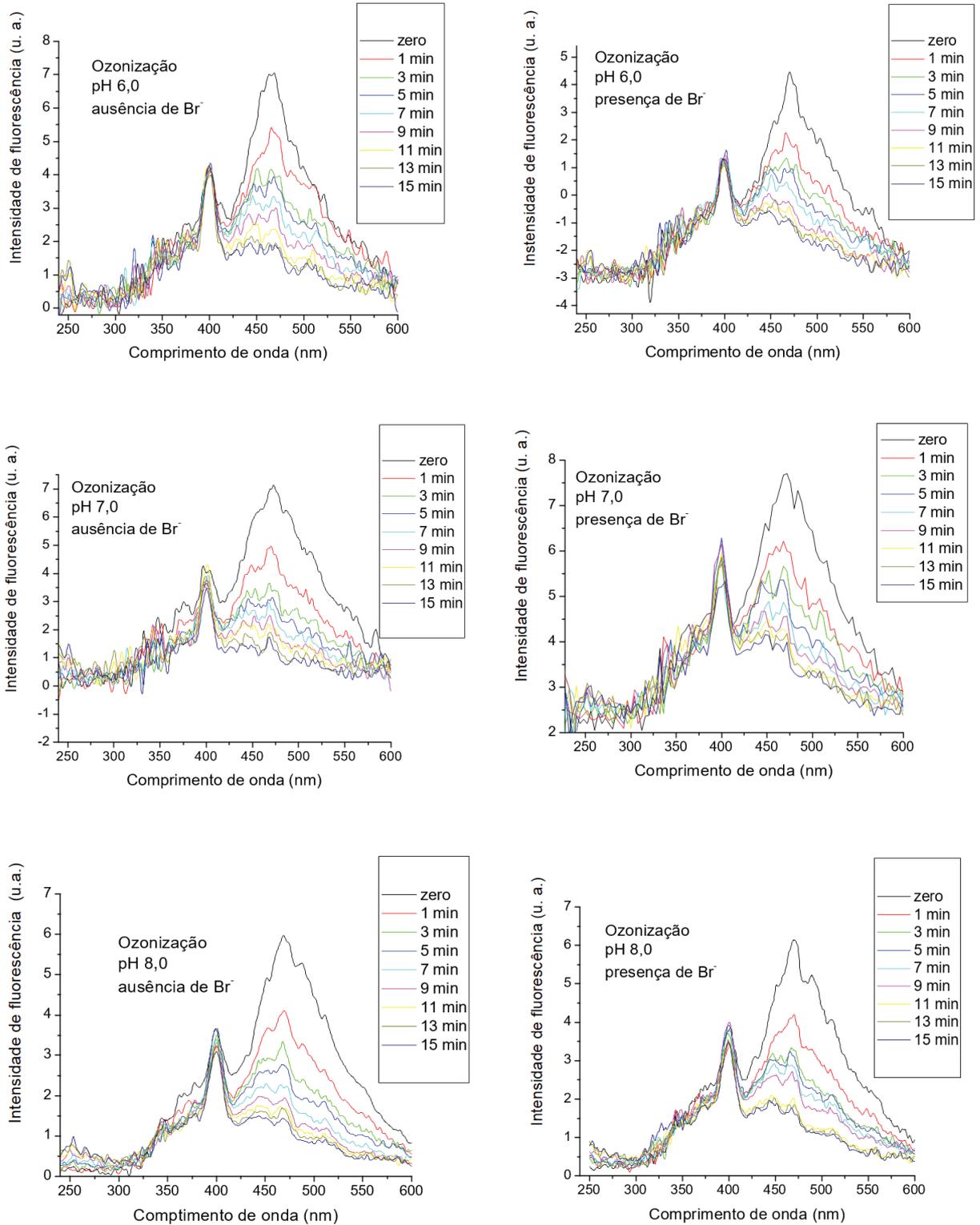
No que diz respeito ao pH, um comportamento não linear foi observado. Uma maior degradação em pH 8,0 era esperada, uma vez que em condições mais básicas, a oxidação indireta por radicais hidroxila é favorecida, além de a forma dissociada dos substratos orgânicos serem mais reativas frente ao ozônio. Entretanto, o que se observou foi a maior degradação do substrato orgânico em pH igual a 7,0 no caso das reações sem KBr, e uma menor influência do pH nas ozonizações realizadas na presença de brometos.

### 5.3.3.2 Espectroscopia de Fluorescência Molecular

Os espectros de fluorescência molecular obtidos no modo sincronizado estão representados na Figura 38. Para este tratamento, observou-se um decaimento muito mais expressivo do sinal espectral em comparação à cloração e à irradiação. Diferentemente das outras formas de desinfecção testadas, neste caso não se observou distinção no decaimento em regiões diferentes do espectro, indicando um ataque não seletivo às estruturas do ácido húmico. A não seletividade e a rapidez com que se observou a degradação do substrato orgânico sugere que a via reacional indireta – pela oxidação por radicais hidroxila – foi predominante (GUNTEN, 2003; GOTTSCHALK et al., 2010).

Discretas diferenças podem ser apontadas nas reações conduzidas na presença de KBr, em que as intensidades de fluorescência aos 15 minutos de reação se mostraram ligeiramente maiores. Este resultado é coerente com a competição entre a MON e os brometos pelo oxidante, já mencionada.

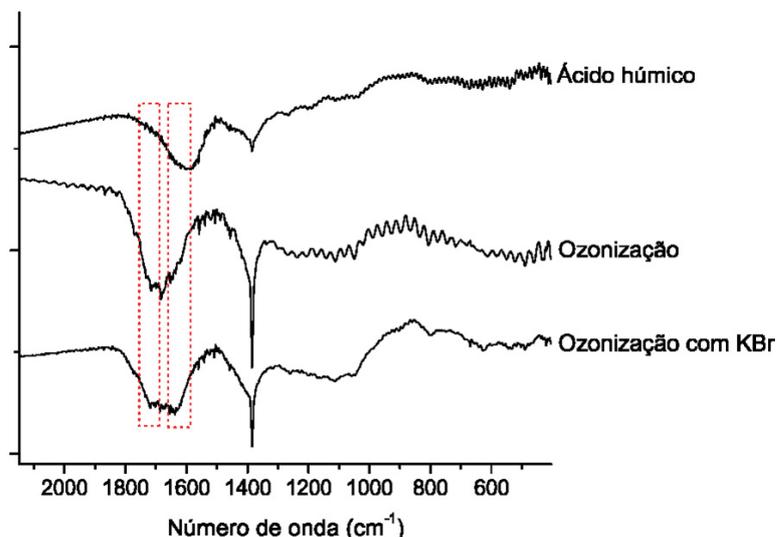
FIGURA 38 - ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR OBTIDOS NO MODO SINCROZADO ( $\Delta\lambda = 18 \text{ nm}$ ) NA OZONIZAÇÃO DE SOLUÇÕES DE ÁCIDO HÚMICO COMERCIAL. CONCENTRAÇÕES UTILIZADAS: ÁCIDO HÚMICO  $50,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , BROMETO DE POTÁSSIO  $10,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (SOMENTE PARA OS ESPECTROS À DIREITA), FLUXO DE OZÔNIO DE  $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  E TAXA DE GERAÇÃO DE  $300 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$ .



### 5.3.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho

A Figura 39 contém os espectros vibracionais obtidos para os produtos da ozonização do ácido húmico. Na região de menores comprimentos de onda, não foram observadas diferenças entre os espectros obtidos antes e depois da ozonização. Na região de menor energia, no entanto, foi possível observar modificações no perfil espectral, destacando-se a supressão da banda em  $1630\text{ cm}^{-1}$ , explicada pelo ataque pelo ozônio às estruturas aromáticas das substâncias húmicas, concomitante ao surgimento de bandas em  $1715\text{ cm}^{-1}$  e  $1680\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas, respectivamente, à formação de ácidos carboxílicos e amidas, e em  $1385\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à formação de nitrato, bastante característica na ozonização realizada a partir de ar atmosférico (RODRIGUEZ, 2016). Era esperada, nos tratamentos baseados em ozônio, a formação de compostos mais oxigenados e mais polares (HUANG et al., 2005; KARNIK et al, 2005).

FIGURA 39 - ESPECTROS VIBRACIONAIS DOS PRODUTOS OBTIDOS APÓS OZONIZAÇÃO DO ÁCIDO HÚMICO COMERCIAL.



Diferentemente dos ensaios de irradiação e de cloração, no caso da ozonização foi possível perceber diferenças nas reações contendo brometos em meio reacional ou não. Na ozonização com brometos, foi observada a manutenção da banda na região de  $1630\text{ cm}^{-1}$ , que foi suprimida na ozonização sem KBr. Isto pode ser explicado pela alta reatividade do brometo à ozonização. Em águas contendo brometos, até seis espécies inorgânicas derivadas deste haleto podem ser formadas

nos tratamentos com ozônio (GUNTEN, 2003). Neste sentido, em conformidade com o que se observou na espectrofotometria, o brometo age como sequestrante de ozônio, reduzindo seu ataque às estruturas do ácido húmico, mas não o anulando, tendo em vista as demais mudanças estruturais observadas no espectro vibracional.

Por fim, para as amostras que foram submetidas à cloração após a ozonização, os espectros obtidos se mostraram muito semelhantes àqueles discutidos na sessão 5.2.1.4, não sendo observadas diferenças que justificassem nota.

## 5.4 PRÉ-TRATAMENTOS À CLORAÇÃO

### 5.4.1 Pré-tratamento por irradiação

A influência da radiação UVC na formação de THMs foi avaliada por meio de dois planejamentos fatoriais  $2^2$ , com e sem KBr, avaliando-se conjuntamente o efeito da potência da lâmpada (P) e do tempo de exposição (t).

Nos ensaios do planejamento na ausência de brometos, as baixas concentrações de THMs bromados, possivelmente oriundas de pequena contaminação do hipoclorito por hipobromito, estiveram abaixo do limite de quantificação da técnica cromatográfica, o que fez com que a concentração de THMs totais estivesse expressa unicamente pela concentração de clorofórmio, cujos valores estão apresentados na Tabela 18.

TABELA 18 - RESULTADOS PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL  $2^2$  UTILIZADO PARA AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA RADIAÇÃO UVC NA FORMAÇÃO DE THMs ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) NA CLORAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE ÁCIDO HÚMICO NA AUSÊNCIA DE KBr.

	Potência (W)	Tempo (min)	P x t	Clorofórmio	THM bromados
1	-	-	+	74,5	
2	+	-	-	95,1	
3	-	+	-	52,1	NQ*
4	+	+	+	39,0	
5	0	0	0	79,1	
6	0	0	0	90,4	NQ*
7	0	0	0	62,3	

\*NQ = não quantificados, valores abaixo do Limites de Quantificação descritos na pág. 65.

Primeiramente, destaca-se que, em condições otimizadas de aplicação, o pré-tratamento fundamentado no uso de radiação UVC foi capaz de levar a uma significativa redução no teor de THMs produzidos, em relação aos resultados observados experimentalmente nos estudos de cloração sem pré-irradiação, que foi de  $82,8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

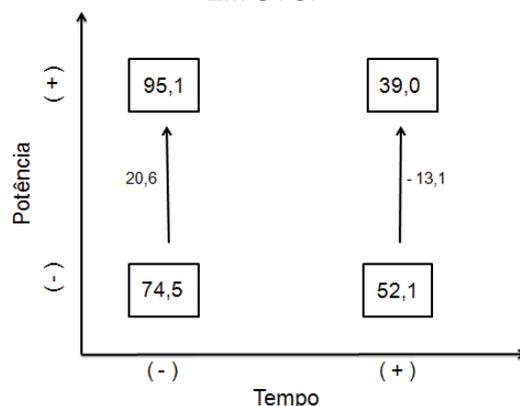
A partir dos resultados apresentados na Tabela 18 foram calculados os efeitos apresentados na Tabela 19, os quais foram confrontados com a estimativa do desvio padrão avaliada na triplicata do ponto central. De acordo com estes resultados, o efeito da potência não é significativo, e o efeito do tempo de exposição é significativo e negativo, o que implica em diminuição da formação de THMs em sistemas irradiados por tempos maiores. Porém, a existência de um significativo efeito de segunda ordem indica que o efeito das variáveis não é isolado, o que pode ser mais bem visualizado na representação geométrica apresentada na Figura 40.

TABELA 19 - EFEITOS PRINCIPAIS E DE SEGUNDA ORDEM CALCULADOS COM BASE NO PLANEJAMENTO FATORIAL  $2^2$  UTILIZADO PARA AVALIAR A FORMAÇÃO DE THMS APÓS UM PRÉ-TRATAMENTO COM RADIAÇÃO UVC (CONCENTRAÇÃO DE THM EM  $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

Efeitos de primeira ordem		Efeito de segunda ordem
Potência	Tempo	Potência X Tempo
3,76	<b>-39,26</b>	<b>16,89</b>
<b>Estimativa do Desvio padrão: 14,16</b>		

A referida interação faz com que o favorável efeito da potência da radiação somente seja observado para maiores tempos de exposição, o que, por sua vez, sugere que a maior potência associada ao menor tempo de pré-tratamento provoque uma degradação parcial do ácido húmico, com formação de espécies de maior reatividade frente ao cloro.

FIGURA 40 - REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO EFEITO DE SEGUNDA ORDEM NA FORMAÇÃO DE THMs NA CLORAÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO APÓS PRÉ-TRATAMENTO BASEADO EM UVC.



Para os ensaios realizados na presença de KBr, os resultados estão representados na Tabela 20. Ao contrário do que se observou no primeiro planejamento, o uso deste pré-tratamento levou a uma maior formação de THMs, especialmente bromados, em relação ao processo de cloração nas mesmas condições sem o pré-tratamento por irradiação ( $3,05 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de clorofórmio,  $14,27 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de bromodiclorometano,  $39,53 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de dibromoclorometano,  $47,05 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de bromofórmio e  $105,38 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de THMs totais).

TABELA 20 - RESULTADOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL  $2^2$  UTILIZADO PARA AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA RADIAÇÃO UVC COMO PRÉ-TRATAMENTO À CLORAÇÃO NA FORMAÇÃO DE THMs A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE ÁCIDO HÚMICO CONTENDO BROMETOS (CONCENTRAÇÕES DE THMs EXPRESSAS EM  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

	Potência (W)	Tempo (min)	P x t	$\text{CHCl}_3$	$\text{CHBrCl}_2$	$\text{CHBr}_2\text{Cl}$	$\text{CHBr}_3$	THMs totais
1	-	-	+	14,4	41,8	70,7	56,7	183,6
2	+	-	-	9,4	29,1	51,9	37,7	128,1
3	-	+	-	6,5	21,1	54,5	38,0	120,1
4	+	+	+	19,5	44,8	70,4	55,3	190,0
5	0	0	0	24,1	44,6	56,1	21,5	146,2
6	0	0	0	10,7	39,1	66,6	63,6	180,7
7	0	0	0	17,1	39,6	65,2	51,7	173,6

É possível identificar um comportamento distinto daquele observado na cloração sem pré-tratamento, no que diz respeito às concentrações relativas dos THMs. Naquele caso, quanto mais átomos de bromo na estrutura do THM, maior sua concentração final. Após o pré-tratamento, as concentrações obtidas para o dibromoclorometano foram sempre superiores às de bromofórmio. Também o efeito de supressão da formação de clorofórmio foi menor com o pré-tratamento.

No cálculo dos efeitos, apresentados na Tabela 21, é possível admitir, com 90% de confiança, que nenhuma das variáveis apresenta efeitos significativos de primeira ordem, para a formação de qualquer um dos quatro THMs monitorados.

TABELA 21 - EFEITOS DE PRIMEIRA E SEGUNDA ORDEM CALCULADOS PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL 2<sup>2</sup> UTILIZADO NA AVALIAÇÃO DO EFEITO DE PRÉ-TRATAMENTO À CLORAÇÃO BASEADO EM IRRADIAÇÃO ULTRAVIOLETA NA FORMAÇÃO DE THMs EM SOLUÇÃO AQUOSA DE ÁCIDO HÚMICO NA PRESENÇA DE BROMETOS.

Efeitos de Primeira Ordem				
	Clorofórmio	Bromodichlorometano	Dibromoclorometano	Bromofórmio
Potência	3,98	5,49	-1,47	0,86
Tempo	1,45	-5,15	1,18	-0,56
t x s	<b>19,48</b>	<b>8,81</b>	<b>16,70</b>	<b>63,33</b>

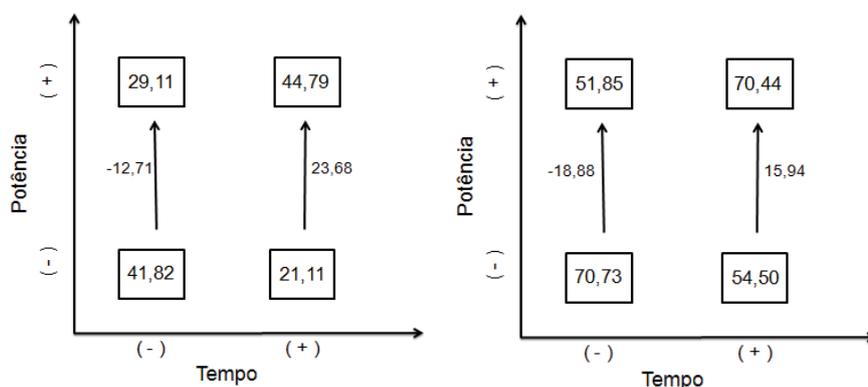
  

Efeitos de Segunda Ordem				
	Clorofórmio	Bromodichlorometano	Dibromoclorometano	Bromofórmio
Potência x Tempo	8,97	<b>18,2</b>	<b>17,41</b>	18,11
t x s	<b>19,48</b>	<b>8,81</b>	<b>16,70</b>	<b>63,33</b>

Embora os efeitos de primeira ordem não tenham se mostrado significativos, os efeitos de interação entre potência e tempo foram significativos para o bromodichlorometano e o dibromoclorometano.

As representações geométricas destes efeitos de interação estão representadas na Figura 41 e indicam que o aumento do tempo de tratamento diminui a formação de bromodichlorometano e dibromoclorometano, desde que baixas potências de radiação sejam utilizadas. Com o uso de maior potência, a concentração destes THMs bromados aumenta com o tempo de exposição, o que se mostra inconveniente.

FIGURA 41 - REPRESENTAÇÕES GEOMÉTRICAS PARA OS EFEITOS SIGNIFICATIVOS DE SEGUNDA ORDEM ENTRE POTÊNCIA E TEMPO PARA A FORMAÇÃO DE CHBrCl<sub>2</sub> (ESQUERDA) E PARA CHBr<sub>2</sub>Cl.



Este resultado, inverso ao observado no tratamento na ausência de brometo, em que se observou redução da concentração de clorofórmio com o uso de maior potência e maior tempo de exposição ( $82,8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  sem irradiação e  $39,0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  nas condições de maiores potência e tempo do pré-tratamento), indica a possibilidade de que na presença de brometos haja bromação parcial do ácido húmico promovida pela radiação. Isto poderia explicar comportamentos antagônicos para o pré-tratamento aplicado na ausência e na presença de brometos.

Malley e colaboradores (1995) observaram que a exposição à radiação UV de águas contendo matéria orgânica não forma diretamente subprodutos clorados de desinfecção. Contudo, certo incremento na concentração de clorofórmio e de outros subprodutos clorados, como ácidos haloacéticos, foi observado em ensaios envolvendo a cloração posterior.

Resultados semelhantes foram obtidos por Liu *et al* (2006), que demonstraram uma clara dependência entre o efeito da radiação ultravioleta e a natureza da matéria orgânica natural contida na água, não apenas em relação à formação de THMs, mas também de outros produtos de desinfecção, como ácidos haloacéticos e monocloroaminas. O autor ressalta, portanto, a necessidade de uma avaliação criteriosa antes da instalação de uma unidade de tratamento fundamentada no uso de radiação UV.

Cabe destacar que, ainda que a lâmpada germicida disponível comercialmente não possua potência suficiente para uma degradação expressiva do ácido húmico, mas apenas modificações estruturais parciais, conforme discutido anteriormente, as alterações promovidas foram suficientes para impactar de maneira significativa a formação dos subprodutos de cloração de interesse.

#### 5.4.2 Pré-tratamento por ozonização

As concentrações de THMs obtidas após pré-tratamento por ozonização encontram-se na Tabela 22.

TABELA 22 - CONCENTRAÇÃO DE THMs (EM  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) OBTIDOS NA CLORAÇÃO DO ÁCIDO HÚMICO COMERCIAL APÓS PRÉ-TRATAMENTO BASEADO EM OZÔNIO, TANTO NA PRESENÇA QUANTO NA AUSÊNCIA DE ÍONS BROMETO.

	Tempo de ozonização (minutos)	Clorofórmio	Bromodicloro- metano	Dibromocloro- metano	Bromofórmio	THMs totais
Sem brometos	5	23,8	< LQ	< LQ	< LQ	23,8
	10	19,9	< LQ	< LQ	< LQ	19,9
	15	15,4	< LQ	< LQ	< LQ	15,4
Com brometos	5	< LQ	10,8	65,7	74,3	150,8
	10	< LQ	7,2	50,2	65,9	123,3
	15	< LQ	5,2	41,1	48,1*	94,4

\*Observou-se a formação de  $4,62 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de bromofórmio com 15 minutos de ozonização, sem a realização da cloração.

O resultado deste pré-tratamento é comparável àquele observado para a pré-irradiação UV. Significativa redução de clorofórmio foi alcançada na reação sem brometos: em 15 minutos de ozonização, foi possível reduzir em 81% a concentração de clorofórmio. Em contrapartida, houve incremento dos THMs bromados quando a ozonização foi realizada na presença de brometos. Somente após 15 minutos de ozonização houve um discreto decréscimo em relação à reação conduzida sem pré-tratamento ( $3,05 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de clorofórmio,  $14,27 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de bromodiclorometano,  $39,53 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de dibromoclorometano,  $47,05 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de bromofórmio e  $105,38 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de THMs totais).

Este resultado está de acordo com outros trabalhos recentes da literatura, em que o aumento da concentração de THMs foi observado com o uso da ozonização (CHEEMA, 2017). Em contrapartida, há relatos da redução significativa da formação de THMs com o uso de ozônio. Na ozonização do ácido húmico isolado da água de um reservatório na China, Chang et al. (2002) reduziram o potencial de formação de THMs em 53%.

A divergência entre os resultados pode estar relacionada a dois fatores principais: a presença de brometos na água, que se mostrou um fator decisivo na eficácia de ambos os pré-tratamentos investigados neste trabalho; e a extrapolação do modelo adotado para as substâncias húmicas naturais. Em relação à presença de  $\text{Br}^-$ , no caso da água do reservatório averiguada por Chang et al. (2002), a concentração era 5 vezes menor que a adotada em nosso sistema modelo. Assim, é possível que a redução de THMs seja inversamente proporcional à concentração de brometos. Quanto ao modelo adotado, Rodriguez e coautores (2016) verificaram que

o ácido húmico disponibilizado comercialmente pela Sigma-Aldrich possui características bastante distintas das substâncias húmicas certificadas pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS) no que diz respeito aos perfis espectrais e à reatividade frente a ozonização. Ainda, Hansen et al. (2016) observaram que o efeito do ozônio sobre a formação de THMs em clorações subsequentes é dependente das características da matéria orgânica dissolvida, havendo divergências significativas nos resultados em função da idade e origem da matéria orgânica mesmo quando as condições de ozonização e cloração são idênticas.

Por fim, salienta-se que, ao contrário do que se observou na irradiação do ácido húmico, a ozonização promoveu alterações muito expressivas sobre a estrutura do substrato, conforme demonstrado pelos resultados das espectroscopias. Apesar desta diferença – a irradiação não alterou sobremaneira as propriedades espectrais e, por associação, a estrutura do AH, enquanto o ozônio causou alterações profundas nestas propriedades –, ambos os pré-tratamentos levaram a resultados semelhantes na formação de THMs: redução no caso da ausência e incremento na presença de brometos.

## 6 CONCLUSÕES

Na execução deste trabalho, averiguou-se o efeito da cloração, da irradiação ultravioleta e da ozonização sobre o ácido húmico comercial, utilizado como modelo para a matéria orgânica natural no cenário da desinfecção de água para abastecimento público. Investigou-se o efeito destes desinfetantes na geração de tri-halometanos e sobre a estrutura do ácido húmico, visando propor mecanismos de reação que levam à formação dos subprodutos de desinfecção de interesse e de que maneira os pré-tratamentos influenciam nesta formação.

Observou-se primeiramente o efeito das concentrações de matéria orgânica, de hipoclorito, da presença de brometos, do pH e da temperatura, por meio do cálculo dos efeitos destas variáveis avaliadas em um planejamento fatorial fracionário  $2^{5-1}$ . Foi possível confirmar que a formação de THMs na cloração de matéria orgânica é um sistema complexo e cuja compreensão mais aprofundada depende da análise multivariada, considerando que há interações entre as variáveis estudadas.

Diversas técnicas espectroscópicas foram aplicadas para melhor compreensão do impacto do uso de cloro, radiação e ozônio sobre o ácido húmico. Verificou-se que a irradiação nas condições utilizadas causou pouca interferência no perfil espectral do substrato, em especial quando comparada à cloração e à ozonização, que provocaram decaimento expressivo dos sinais espectrais associados às estruturas aromáticas, largamente associadas à formação de THMs pela literatura.

No uso de pré-tratamentos à cloração, os resultados encontrados para soluções contendo brometos indicaram que nestas condições, a irradiação e a ozonização promoveram aumento da concentração final de THMs em relação à cloração sem pré-tratamento. Este comportamento é o inverso do observado na ausência de brometos, em que os pré-tratamentos reduziram substancialmente a concentração de clorofórmio após duas horas de cloração.

A observação mais relevante no que diz respeito à aplicação de pré-tratamentos à cloração é a de que, mesmo apresentando comportamentos antagônicos no ataque à matéria orgânica (discreto no caso da irradiação UV e notória na ozonização), seu efeito sobre a concentração de THMs após a cloração foi bastante semelhante. Isto compromete a associação dos dois fenômenos – o ataque ao AH e a formação de tri-halometanos. A impossibilidade de associá-los é condizente com a

heterogeneidade – e até discordância – de resultados encontrados na literatura para estudos desta natureza.

A presença de brometos se mostrou a variável mais relevante nestes sistemas, sendo determinante na aferição da pertinência do uso de pré-tratamentos. De acordo com os resultados apresentados, em águas que contenham brometos, a aplicação de radiação ultravioleta ou de ozônio não é recomendável, uma vez que ambos aumentaram a concentração de THMs bromados após a cloração. Com a eliminação deste interferente, os pré-tratamentos podem ser considerados vantajosos.

Os resultados ora encontrados se aplicam ao modelo adotado, que naturalmente possui limitações. Ainda assim, é razoável extrapolar algumas observações para sistemas reais de tratamento e abastecimento, mostrando-se importante alertar de que estes sistemas não devem ser universalizados, uma vez que a geração de subprodutos de desinfecção é dependente da natureza química das águas submetidas ao tratamento. Assim, os tratamentos devem ser definidos caso a caso, observando ainda a sazonalidade das características físico-químicas da água a ser tratada, além de outros fatores bastante individuais como o aporte de poluentes e o uso e ocupação do solo da região. O monitoramento da concentração das formas inorgânicas de bromo se mostrou fundamental, independente do uso de pré-tratamentos à cloração.

A formação de SPD é intrínseca à desinfecção de águas, e a presença de THMs é inevitável com o uso de cloro, que é obrigatório no Brasil. Não há garantias de que a associação de métodos à cloração seja vantajosa no que diz respeito aos tri-halometanos. Assim, o polimento de águas imediatamente antes do consumo, por meio da filtração, por exemplo, pode ser uma prática recomendável nas políticas de educação sanitária e de saúde pública.

Para a continuidade dos estudos realizados, podem ser exploradas outras técnicas para acompanhamento da degradação do ácido húmico, como a Ressonância Magnética Nuclear, a determinação de Carbono Orgânico Dissolvido, bem como o uso de outros modelos – mais simples como o resorcinol ou mais próximos dos sistemas naturais como ácidos fúlvicos extraídos de amostras reais. A adaptação das concentrações dos reagentes e o uso de águas brutas utilizadas localmente para abastecimento (após tratamento) também pode ser considerada uma alternativa interessante para aproximar os resultados desta investigação do cenário

real de distribuição de água. Além disso, outros subprodutos de desinfecção podem ser explorados, notadamente os ácidos haloacéticos, que também possuem valores máximos permitidos pela legislação brasileira.

## REFERÊNCIAS

- ADIN, A.; KATZHENDLER, J.; ALKASLASSY, D.; RAV-ACHA, C. Trihalomethane formation in chlorinated drinking water: a kinetic model. **Water Research**, n. 7, p. 797-805., 1991
- ALLARD, B.; BORÉN, H.; PETTERSSON, C.; ZHANG, G. Degradation of humic substances by UV irradiation. **Environment International**, n. 1, p. 97-101, 1994.
- ANA - Agência Nacional de Águas (Brasil). **Conjuntura dos recursos hídricos: Informe 2016**. Brasília, 2016. 95 p.
- AZEVEDO, J. C. R.; NOZAKI, J. Análise de fluorescência de substâncias húmicas extraídas da água, solo e sedimento da lagoa dos Patos - MS. **Química Nova**, 31(6), p.1324-1329, 2008.
- BACH, L. **Avaliação da formação de tri-halometanos em processos de cloração de água e estudo do efeito do pré-tratamento fundamentado no uso de radiação ultravioleta**. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.
- BOYCE, S. D.; HORNIG, J. F. Reaction pathways of trihalomethanes formation from the halogenations of dihydroxyaromatic model compounds for humic acid. **Environmental Science and Technology**, 4, p. 202-211, 1983.
- BRASIL. Fundação Nacional de Saúde. **Manual de saneamento**. 3. ed. Brasília, 2006.
- BRASIL. Ministério de Estado da Saúde. Portaria nº2914/GM em 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.
- BUCHANAN, W.; RODDIK, F.; PORTER, N. Formation of hazardous by-products resulting from the irradiation of natural organic matter: Comparison between UV and VUV irradiation. **Chemosphere**, 63, p.1130-1141, 2006.
- BULL, R. J.; BIRNBAUM, L. S.; CANTOR, K. P.; ROSE, J. B.; BUTTERWORTH, B. E.; PEGRAM, R.; TUOMISTO, J. Water Chlorination: Essential process or cancer hazard. **Fundamental and Applied Toxicology**, 28, p.155-166, 1995.
- CHANG, C. N.; MA, Y. S.; ZING, F. F. Reducing the formation of disinfection by-products by pre-ozonation. **Chemosphere**, 46, p.21-30, 2002.
- CHEEMA, W. A.; KAASRSOLM, K. M. S.; ANDERSEN, H. R. Combined UV treatment and ozonation for the removal of by-product precursors in swimming pool water. **Water Research**, 110, p. 141-149, 2017.
- CHEN, J.; GU, B.; LEBOEUF, E. J.; PAN, H.; DAI, S. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. **Chemosphere**, 48, p. 59-68, 2002.

CHOWDHURY, S.; RODRIGUEZ, M. J.; SADIQ, R. Disinfection byproducts in Canadian provinces Associated cancer risks and medical expenses. **Journal of Hazardous Materials**, 187, p. 574-584, 2011.

CHOWDHURY, S. Exposure assessment for trihalomethanes in municipal drinking water and risk reduction strategy. **Science of the Total Environment**, 463-464, p. 922-930, 2013.

CHOWDHURY, S.; AL-HOOSHANI, K.; KARANFIL, T. Disinfection byproducts in swimming pool: occurrences, implications and future needs. **Water Research**, 53, p. 68-109, 2014.

COMUSA – SERVIÇO DE ÁGUA E ESGOTO DE NOVO HAMBURGO. **Tratamento de água**. “<http://www.comusa.rs.gov.br/index.php/saneamento/tratamentoagu,a>” acessado em 22/05/2017.

COPASA – Companhia de Saneamento de Minas Gerais. **Doenças de veiculação hídrica**. disponível em “[http://www.copasa.com.br/media2/PesquisaEscolar/COPASA\\_Doem%C3%A7as.pdf](http://www.copasa.com.br/media2/PesquisaEscolar/COPASA_Doem%C3%A7as.pdf)”, acessado em 08/04/2014.

CORIN, N.; BACKLUND, P.; KULOVAARA, M. Degradation products formed during UV-irradiation of humic waters. **Chemosphere**, 2, p. 245-255, 1996.

CRICQUET, J.; RODRIGUEZ, E. M.; ALLARD, S.; WELLAUER, S.; SALHI, E.; JOLL, C. A.; GUNTEN, U. Reaction of bromine and chlorine with phenolic compounds and natural organic matter extracts: Electrophilic aromatic substitution and oxidation. **Water Research**, 85, p.476-486, 2015.

DANIEL, L. A.; BRANDÃO, C. C. S.; GUIMARÃES, J. R.; LIBÂNIO, M.; LUCA, S.J.; **Métodos Alternativos de Desinfecção da Água**. São Carlos – SP: RiMa Artes e Textos, 2001.

DATASUS – Ministério da Saúde - **Sistema de Informações Hospitalares do SUS (SIH/SUS)**. Disponível em “<http://tabnet.datasus.gov.br/cgi/deftohtm.exe?sih/cnv/nruf.def>” 2017), acessado em 14/03/2017.

DEBORDE, M.; VON GUNTEN, U. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment – Kinetics and mechanisms: A critical Review. **Water Research**, 42, p. 13-51, 2008.

DOJLIDO, J.; ZBIEC, E.; SWIETLIK, R. Formation of the haloacetic acids during ozonation and chlorination of water in Warsaw Waterworks. **Water Research**, 33(14), p. 3111-3118, 1999.

DYCK, R.; SADIQ, R.; RODRIGUEZ, M. J.; SIMARD, S.; TARDIF, R. Trihalomethane exposures in indoor swimming pools: A level III fugacity model. **Water Research**, 45, p. 5084-5098, 2011.

EEA – European Environmental Agency. **Glossary definitions**. Disponível em “[http://www.eea.europa.eu/themes/water/wise-help-centre/glossary-definitions/folder\\_listing](http://www.eea.europa.eu/themes/water/wise-help-centre/glossary-definitions/folder_listing)”, acessado em 03/03/2017.

ESSINGTON, M. E. **Soil and water chemistry: An integrative approach**. CRC Press LLC, 2004, Boca Raton, Estados Unidos.

FRY, A. **Water Facts and Trends**. World Business Council for Sustainable Development, 2005.

GALLARD, H.; GUNTEN, U. V. Chlorination of natural organic matter: kinetics of chlorination and of THM formation. **Water Research**, 36, p. 65-74, 2002.

GARCIA-VILLANOVA, R. J.; GARCIA, C.; GOMES, A.; GARCIA, M. P.; ARDANUY, R. Formation, evolution and modeling of trihalomethanes in the drinking water of a town: I, at the municipal treatment utilities. **Water Research**, 6, p. 1299-1308, 1997.

GE, F.; ZHU, L.; CHEN, H. Effects of pH on the chlorination process of phenols in drinking water. **Journal of Hazardous Materials**, 133(1–3), p. 99-105, 2006.

GEHR, R.; WAGNER, M.; VEERASUBRAMANIAN, P.; PAYMENT, P. Disinfection efficiency of peracetic acid, UV and ozone after enhanced primary treatment of municipal wastewater. **Water Research**, 37, p.4573–4586, 2003.

GOLEA, D. M.; UPTON, A.; JARVIS, P.; MOORE, G.; SUTHERLAND, S.; PARSONS, S. A.; JUDD, S. J. THM and HAA formation from NOM in raw and treated surface waters. **Water Research**, 112, p. 226-235, 2017.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, J.A.; SAUPE, A. **Ozonation of Water and Waste Water**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, Alemanha. 2010.

GUNTEN, U. Ozonation of drinking water: Parte I. Oxidation kinetics and product formation. **Water Research**, 37, p. 1469-1487, 2003.

HAMMES, F.; SAHLI, E.; KÖSTER, O.; KAISER, H. P.; EGLI, T.; von GUNTEN, U. Mechanistic and kinetic evaluation of organic disinfection by-product and assimilable organic carbon (AOC) formation during the ozonation of drinking water. **Water Research**, 40, p. 2275-2286, 2006.

HANSEN, K. M. S., SPILIOPOULOU, A., CHEEMA, W.A., ANDERSEN, H.R. Effect of ozonation of swimming pool water on formation of volatile disinfection by-products - A laboratory study. **Chemical Engineering Journal**, 289, 277–285, 2016.

HONG, H. C.; LIANG, Y.; HAN, B. P.; MAZUMDER, A.; WONG, M. H. Modeling of trihalomethane (THM) formation via chlorination of the water from Dongjiang River (source water for Hong Kong's drinking water). **Science of the Total Environment**, v. 385, p. 48-54, 2007.

HOWARD, A. G.; PIZZIA, R. A.; WHITEHOUSE, J. W. Studies of the halogenation of dissolved organic material during the chlorination of saline cooling waters, using the model compound resorcinol. **Water Research**, 18(6), p. 735-743, 1984.

HUANG, W.; FANG, G.; WANG, C. The determination and fate of disinfection by-products from ozonation of polluted raw water. **Science of the Total Environment**, 345, p. 261-272, 2005.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Atlas de Saneamento 2008**. Disponível em:

“[http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/atlas\\_saneamento/default\\_zip.shtml](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/atlas_saneamento/default_zip.shtml)”. Acesso em: 27 de fevereiro de 2013.

ICHIHASHI, K.; TERANISHI, K.; ICHIMURA, A. Brominated trihalomethanes formation in halogenation of humic acid in the coexistence of hypochlorite and hypobromite ions. **Water Research**, 2, p.477-483, 1999.

IEEPA – Ireland Environmental Protection Agency. **Water Treatment Manual: Disinfection**. Wexford, Irlanda, 2011.

JUDD, S. J.; JEFFREY, J. A. Trihalomethane formation during swimming pool water disinfection using hypobromous and hypochlorous acids. **Water Research**, 29(4), p. 1203-1206, 1995.

KARNIK, B. S.; DAVIES, S. H.; BAUMANN, M. J.; MASTEN, S. J. The effects of combined ozonation and filtration on disinfection by-product formation. **Water Research**, 39, p. 2839-2850, 2005.

LAZAROVA, V.; LIECHTI, P.; SAVOYE, P.; HAUSLER, R. Ozone disinfection main parameters for process design in wastewater treatment and reuse. **Journal of Water Reuse and Desalination**, 03.4, p.337-345, 2013.

LEBEDEV, A. T.; SHAYDULLINA, G. M.; SINIKOVA, N. A.; HARCHEVNIKOVA, N. V. GC-MS comparison of the behavior of chlorine and sodium hypochlorite towards organic compounds dissolved in water. **Water Research**, 38(17), p. 3713-3718, 2004.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. Edgard Blucher. São Paulo, Brasil, 1999.

LI, J. W.; YU, Z.; GAO, M.; ZHANG, L.; CAI, X.; CHAO, F. Effect of ultraviolet irradiation on the characteristics and trihalomethanes formation potential of humic acid. **Water Research**, 30 (2), p. 347-350, 1996.

LIU, W.; ZHANG, Z.; YANG, X.; XU, Y.; LIANG, Y. Effects of UV irradiation and UV/chlorine co-exposure on natural organic matter in water. **Science of the Total Environment**, 414,p. 576-584, 2012.

MALLEY, J. P.; SHAW, J. P.; ROPP, J. R.; **Evaluation of by-products produced by treatment of groundwaters with ultraviolet irradiation.** AWWA Research Foundation, Denver, EUA, 1995.

MASSCHELEIN, W. **Ultraviolet light in water and wastewater sanitation.** CRC Press. Boca Raton, EUA, 2002.

MATILAINEN, A.; GJESSING, E. T.; LAHTINEN, T.; HED, L.; BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. An overview of the methods used in the characterization of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. **Chemosphere**, 83, p. 1431-1442, 2011.

McDONALD, S.; BISHOP, A. G.; PRENZLER, P. D.; ROBARDS, K. Analytical chemistry of freshwater humic substances. **Analytica Chimica Acta**, 527, p.105–124, 2004.

McMURRY, J. **Química Orgânica vol. 2**, International Thomson, 2005.

MEYER, S. T. O Uso de Cloro na Desinfecção de Águas, a Formação de Trihalometanos e os Riscos Potenciais à Saúde Pública. **Caderno de Saúde Pública**, 1, p. 99-110, 1994.

MOLNAR, J. J.; AGBABA, J. R.; DALMACIJA, B. D.; KLASNJA, M. T.; DALMACIJA, M. B.; KRAGULJ, M. M. A comparative study of the effects of ozonation and TiO<sub>2</sub>-catalyzed ozonation on the selected chlorine disinfection by-product precursor content and structure. **Science of the Total Environment**, 425, p. 169-175, 2012.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E.; **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria.** 4. ed. Bookman. Porto Alegre, 2010.

NOKES, C. J.; FENTON, E.; RANDALL, C. J. Modeling the formation of brominated trihalomethanes in chlorinated drinking waters. **Elsevier Science**, 17, p. 3557-3568, 1999.

PANDIT, A. B.; KUMAR, J. A. **Drinking water disinfection techniques.** CRC Press, Boca Raton, EUA, 2013.

PEREIRA, D. da C. F.; **Detecção de subprodutos da desinfecção com cloro em água dessalinizada.** 2007. 139f. Dissertação (Mestrado em Química). Departamento de Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Portugal, 2007.

PEURAVUORI, J.; PIHLAJA, K. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. **Analytica Chimica Acta**, 337, p. 133-149, 1997.

PEURAVUORI, J.; KOIVIKKO, R.; PIHLAJA, K. Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy. **Water Research**, 36, p. 4552–4562, 2002.

PICCOLO, A. **Humic Substances in Terrestrial Ecosystems**. Elsevier, 1996, Portici, Itália.

RAKNESS, K. L. **Ozone in drinking water treatment: process design, operation, and optimization**. American Water Works Association, 2005.

RICHARDSON, S. D.; PLEWA, M. J.; WAGNER, E. D.; SCHOENY, R.; DEMARINI, D. M. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research. **Mutation Research**, 636, p. 178-242, 2007.

RODRIGUES, P. M. S. M.; SILVA, J. C. G. E.; ANTUNES, M.C. Factorial analysis of the trihalomethanes formation in water disinfection using chlorine. **Analytica Chimica Acta**, 595, p. 266-274, 2007.

RODRÍGUEZ, F. J.; SCHLENGER, P.; GARCÍA-VALVERDE, M. A comprehensive structural evaluation of humic substances using several fluorescence techniques before and after ozonation. Part I Structural characterization of humic substances. **Science of the Total Environment**, 476–477, p.718–730, 2014.

RODRÍGUEZ, F. J.; SCHLENGER, P.; GARCÍA-VALVERDE, M. Monitoring changes in the structure and properties of humic substances following ozonation using UV–Vis, FTIR and <sup>1</sup>H NMR techniques. **Science of the Total Environment**, 541, p. 623–637, 2016.

SANCHES, S. M.; SILVA, C. H. T. de P. da; VIEIRA, E. M. Agentes Desinfetantes Alternativos para o Tratamento de Água. **Química Nova na Escola**, nº 17, p. 8-12, 2003.

SANEP. **Serviço Autônomo de Saneamento de Pelotas**. Disponível em “<http://www.pelotas.rs.gov.br/sanep/tratamento/>” Acesso em 14/04/2014.

SANTOS Jr., L. F.; **Estudo das frações obtidas no processo de extração alcalina de substâncias húmicas da turfa**. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Departamento de Minas da Escola de Engenharia da UFRGS, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

SHANNON, M. A.; BOHN, P. W.; ELIMELECH, M.; GEORGIADIS, J.G.; MARIÑAS, B. J.; MAYES, A. M. Science and technology for water purification in the coming decades. **Nature**, 452, p301-310, 2008.

SHARMA, V. K.; YANG, X.; CIZMAS, L.; McDONALD, T. J.; LUQUE, R.; SAYES, C. M.; YUAN, B.; DIONYSIOU, D. D. Impact of metal ions, metal oxides, and nanoparticles on the formation of disinfection byproducts during chlorination. **Chemical Engineering Journal**, 317, p.777–792, 2017.

SILVA, L. **Estruturas químicas dos ácidos húmicos de sedimento de mangue e o nível de poluição ambiental**. 2001. 99p. Dissertação (Mestrado em Química). Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, 2001.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.; **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7 ed, LTC. Rio de Janeiro, 2007.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; **Princípios de Análise Instrumental**. 5 ed. Bookman. Porto Alegre, 2002.

SŁAWIŃSKA D.; POLEWSKI K.; ROLEWSKI P.; PLUCIŃSKI P.; SŁAWIŃSKI J. Spectroscopy studies on uvc-induced photodegradation on humic acids. **Electronic Journal of Polish Agricultural Universities**, 5(2), 2002.

SNIS – **Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento**. Disponível em “<http://app.cidades.gov.br/serieHistorica/>”, acessado em 15/03/2017.

SODRÉ, F. F.; **Especiação do cobre em águas naturais: influência de fatores associados à urbanização**. 2005. 165f. Tese (Doutorado em Ciências). Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

SRITHEP, S.; PHATTARAPATTAMAWONG, S. Kinetic removal of haloacetonitrile precursors by photo-based advanced oxidation processes (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/O<sub>3</sub>, and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>). **Chemosphere**, 176, p. 25-31, 2017.

TADINI, A. M.; CONSTANTINO, I. C.; NUZZO, A.; SPACCINI, R.; PICCOLO, A.; MOREIRA, A. B.; BISINOTI, M. C. Characterization of typical aquatic humic substances in areas of sugarcane cultivation in Brazil using tetramethylammonium hydroxide thermochemolysis. **Science of the Total Environment**. 518-519, p. 201-208, 2015.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, 29(2), p. 338-350, 2006.

THOMPSON, T.; FAWELL, J.; KUNIKANE, S.; JACKSON, D.; APPELYARD, S.; CALLAN, P.; BARTRAM, J.; KINGSTON, P. **Chemical safety of drinking-water: Assessing priorities for risk management**. WHO Press, World Health Organization, Geneva, Suíça. 2007.

TWORT, A. C.; RATNAYAKA, D. D.; BRANDT, M. J. **Water Supply**. Butterworth-Heinemann, Burlington, EUA, 2000.

UNESCO – UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION. **Water for People, Water for Life. The United Nations World Water Development Report**. Unesco Publishing; Berghahn Books. Paris, França, 2003.

UNESCO – UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION. **Water – History of our times**. Disponível em: <http://unesdoc.unesco.org/images/0021/002108/210879e.pdf>. Acesso em: 27/02/2013.

UNWATER. **Key Water Indicators Portal**. Disponível em “<http://www.unwater.org/water-facts/>”, acessado em 03/03/2017.

UYAK, V.; TOROZ, I.; MERIÇ, S.; Monitoring and modeling of trihalomethanes (THM) for a water treatment plant in Istanbul. **Desalination**, 176, p. 91-101, 2005.

UYAK, V.; TOROZ, I. Investigation of bromide ion effects on disinfection by-products formation and speciation in an Istanbul water supply. **Journal of Hazardous Materials**, 149, p. 445-451, 2007.

WESTERHOFF, P.; CHAO, P.; MASH, H. Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromide. **Water Research**, 6, p. 1502-1513, 2004.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Water, Sanitation and Hygiene Links to Health – FACTS AND FIGURES**, disponível em “[www.who.int/water\\_sanitation\\_health/publications/facts2004/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/facts2004/en/)”, acessado em 03/03/2017.

XIAOLI, C.; GUIXIANG, L.; XIN, Z.; YOUCAI, Z. Fluorescence excitation-emission matrix combined with regional integration analysis to characterize the composition and transformation of humic and fulvic acids from landfill at different stabilization stages. **Waste Management**, 32, p. 438-447, 2012.

ZARPELON, A.; RODRIGUES, E. M. **Os trihalometanos na água de consumo humano**. Disponível em “<http://www.sanepar.com.br/sanepar/sanare/v17/TRIHALOMETANOS.htm>”. Acessado em 27/02/2013.