



I-279 - ESTUDO DE FORMAÇÃO E ESPECIAÇÃO DE THM EM OXIDAÇÕES COM CLORO LIVRE EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO COM ÁCIDOS HÚMICOS

Paulo Eduardo Franquini

Bacharel Químico pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Mestrando em Saneamento e Ambiente da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo - FEC/UNICAMP. Atualmente é docente da ETE "Cons. Antonio Prado" - ETECAP, nas disciplinas: Química Ambiental e Síntese e Identificação de Compostos Orgânicos.

Rubem Bresaola Junior⁽¹⁾

Professor Doutor do Departamento de Saneamento e Ambiente da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo - FEC/UNICAMP. Atualmente é professor titular da UNICAMP. Atua principalmente nos seguintes temas: pré-filtros de pedregulho, reatores de pedregulho, filtração lenta, tratamento de águas de abastecimento, remoção de ferro-manganês, floculação, filtração, desinfecção, remoção de subprodutos da desinfecção. Foi Diretor de Educação do CREA - SP, membro do Conselho Estadual de Recursos Hídricos do Estado de São Paulo, membro do Conselho Estadual de Saneamento do estado de São Paulo, membro do CTID/PCJ - SP, acessor de diferentes agências de fomento à Ciências e Tecnologia do Estado de São Paulo e, em nível federal, membro de conselhos editoriais de revistas, de periódicos e de congressos nacionais e internacionais.

Endereço⁽¹⁾: Av. Albert Einstein, 951 – Caixa Postal 6021 - Campinas - SP - CEP: 13083-852 - Brasil - Tel: (19) 3251-2369 - e-mail: bresaola@fec.unicamp.br

RESUMO

A presente pesquisa teve por objetivo avaliar, em escala de laboratório, a formação de subprodutos da desinfecção (SPD), originados a partir da oxidação de soluções contendo ácidos húmicos, sem ou com a adição de íons brometo, sob a ação do cloro livre, sob diferentes concentrações e tempos de contato. Os SPD avaliados foram os trihalometanos (THM) e a técnica utilizada de detecção foi por extração líquido-líquido e cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons (LLE-GC-ECD) e proporcionou a separação dos THM originados em suas espécies: clorofórmio (CHCl_3), bromodiclorometano (CHCl_2Br), dibromoclorometano (CHClBr_2) e bromofórmio (CHBr_3). O estudo proporcionou correlacionar a formação das diferentes espécies de THM com possíveis reações orgânicas. Os resultados analíticos indicaram concentrações da espécie clorofórmio acima dos limites permitidos pela Portaria 518/2004.

PALAVRAS-CHAVE: Tratamento de água, substâncias húmicas, cloro livre, íon brometo, subprodutos da desinfecção, THM, LLE-GC-ECD, reações de formação.

INTRODUÇÃO

A oxidação por cloro, em águas de abastecimento, resulta na formação de uma grande variedade de compostos, chamados de subprodutos da desinfecção (SPD), os quais incluem, principalmente, os trihalometanos (THM), ácidos haloacéticos (HAA), haloacetônitrilas (HAN) e cloropicrinas. Esses compostos têm efeitos adversos para a saúde humana. Muitos deles têm sido classificados como prováveis ou possíveis substâncias carcinogênicas para os seres humanos e têm sido regulados pela Agência Americana de Proteção Ambiental (USEPA) desde 1996, pela Organização Mundial de Saúde (WHO) desde 1995 e pela Comunidade Econômica Européia (CEE) em 1998.

Durante os processos da desinfecção, compostos orgânicos e inorgânicos presentes em águas naturais podem se combinar com o agente oxidante para formar os SPD. A especiação dos compostos halogenados formados depende de vários fatores, tais como a quantidade e características da matéria orgânica natural (MON), envolvendo a presença de ácidos húmicos aquáticos, tipo e dosagem de oxidante, bem como o seu ponto de aplicação, tempo de contato, concentração de íon brometo, pH e temperatura (WHO, 1995; SINGER, 1999; USEPA, 1999).

A literatura científica abrange diversas técnicas e metodologias para a identificação, quantificação e monitoramento dos SPD em águas. Como exemplo, AWWA (1998) explicita o emprego da cromatografia



gasosa (GC) com detector de captura de elétrons (GC-ECD), após a extração com n-pentano, para a determinação da concentração de THM, os primeiros SPD descobertos.

NIKOLAOU *et. al.* (2002) aplicaram quatro métodos analíticos na determinação de SPD em água potável e verificaram que a técnica mais sensível para todos os SPD estudados, foi a da extração líquido-líquido com determinação por GC-ECD (LLE-GC-ECD), seguido da extração líquido-líquido e determinação por GC-MS (LLE-GC-MS). Em 2005, NIKOLAOU *et. al.* utilizaram e otimizaram o método 551.1 da USEPA utilizando a técnica de LLE-GC-ECD, com vantagens de diminuir quantidades de reagentes, tempo de análise e custos, na quantificação de SPD em águas de Estações de tratamento de água (ETA) da Grécia e da Itália.

Desta forma, o presente estudo procurou avaliar, em escala de laboratório, as concentrações de THM e suas espécies, utilizando a técnica LLE-GC-ECD, originados a partir da oxidação de soluções contendo ácidos húmicos, sem ou com a adição de íons brometo, empregando o hipoclorito como oxidante, sob diferentes concentrações e tempos de contato.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os trabalhos foram desenvolvidos em três diferentes etapas, descritas a seguir:

1ª Etapa: Caracterização e Monitoramento da água bruta.

Análises físico-químicas da água bruta, procedente do poço freático do Ginásio Multidisciplinar da UNICAMP, foram realizadas continuamente durante a pesquisa para avaliar as variações na qualidade da mesma. Os parâmetros analisados foram: condutividade, cor aparente, turbidez, pH e temperatura, alcalinidade, dureza, manganês total, ferro total, cloro residual e íons brometo.

2ª Etapa: Ensaios de oxidações com cloro livre (OCI^-) da água bruta contendo ácidos húmicos (HHU) na presença, ou não, de íons brometo (Br^-).

A avaliação das oxidações com cloro livre da água bruta foram realizadas sob diferentes condições de dosagens de OCI^- (2,50; 5,00; 7,50; 10,00; 20,00 e 30,00 mg L^{-1}), HHU (1,00; 2,00; 5,00; 10,00 mg L^{-1}), sem adição e com adição de incrementos de íons Br^- , (0,50; 1,00 e 2,00 mg L^{-1}) e ainda, para diferentes tempos de contato, 1, 12 e 24 h. Este posicionamento levou em consideração uma semelhança de comportamento de tratabilidade em uma ETA, que com o tempo de 12 h provavelmente poderia estar no sistema de reservação ou imediações da ETA e com o tempo de 24 h a água já estaria na rede de distribuição. Os ensaios de oxidação foram realizados nas dependências do Laboratório de Saneamento (LABSAN) da FEC/UNICAMP.

3ª Etapa: Determinações das concentrações de THM originados na oxidação.

A técnica analítica utilizada para a detecção das concentrações dos THM originados nas oxidações foi a extração líquido-líquido e cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons (LLE-GC-ECD). A técnica proporcionou a separação e quantificação das espécies de THM originados: clorofórmio (CHCl_3), diclorobromometano (CHCl_2Br), clorodibromometano (CHClBr_2) e bromofórmio (CHBr_3). Soluções padrões e amostras foram preparadas conforme metodologia analítica descrita por PAIM *et al* (2006): extração líquido-líquido com n-pentano e com padrão interno de brometo de pentafluortolueno. Na quantificação dos compostos foi utilizado: um cromatógrafo a gás HP 5890 com detector de captura de elétrons ^{63}Ni , N_2 como gás de arraste e coluna capilar de sílica fundida modelo HP (30mx0,32mmx0,25 μm). A técnica de injeção foi a split/splitless, com a razão de 20. A temperatura do forno foi programável: 35 $^{\circ}\text{C}$ (22'), 145 $^{\circ}\text{C}$ (15'), 260 $^{\circ}\text{C}$ (30'); de 35 $^{\circ}\text{C}$ para 145 $^{\circ}\text{C}$ a 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$; de 145 $^{\circ}\text{C}$ para 260 $^{\circ}\text{C}$ a 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. A temperatura do injetor foi de 280 $^{\circ}\text{C}$ e a temperatura do detector foi de 300 $^{\circ}\text{C}$. A pressão na cabeça da coluna foi de 5 psi. Os limites de detecção (LD) foram: 0,53; 0,38; 1,23 e 0,36 $\mu\text{g L}^{-1}$, para CHCl_3 , CHCl_2Br , CHClBr_2 e CHBr_3 , respectivamente. As determinações cromatográficas foram realizadas no Laboratório de Processos Biológicos (LPB) da EESC/USP.

A figura 1 apresenta um fluxograma esquemático do procedimento descrito para a análise de THM por LLE-GC-ECD das amostras oxidadas.

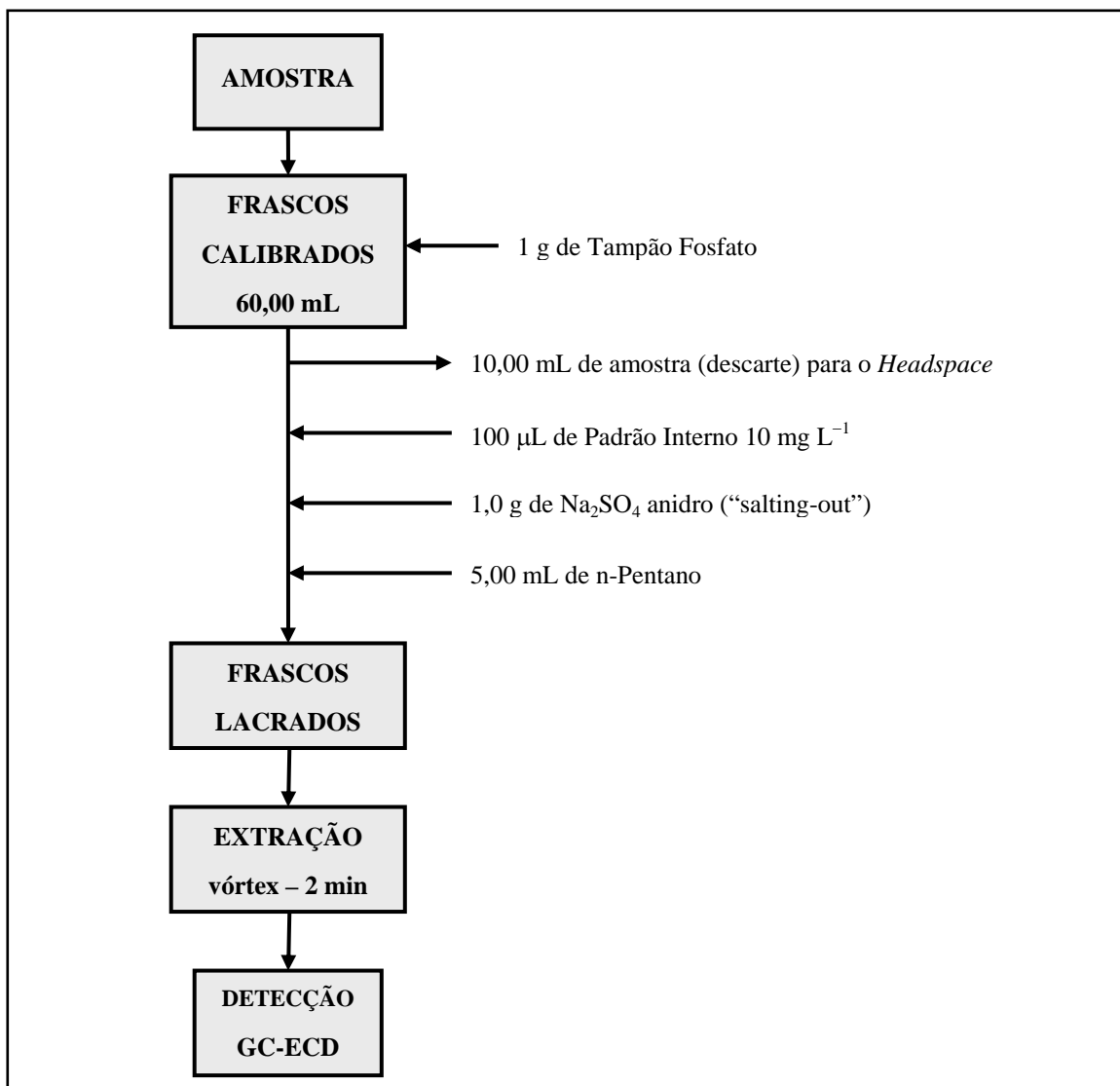


Figura 1 – Fluxograma esquemático do procedimento de análise de THM em amostras oxidadas.

RESULTADOS DA 1ª ETAPA

Os resultados obtidos dos parâmetros analisados na água bruta permitiram concluir que não houve variações na qualidade da água bruta oriunda do poço.

RESULTADOS DAS 2ª E 3ª ETAPAS

A tabela 1 apresenta os resultados obtidos nos reatores de 1 a 6, em que foi mantida a concentração de HHU em 1,00 mg L⁻¹, sem a adição de íons Br⁻, e variada a concentração de cloro livre (OCI⁻) de 2,50 a 30,00 mg L⁻¹.



Tabela 1 – Concentrações das espécies de THM, determinadas por LLE-GC-ECD, para o estudo da variação da concentração de cloro livre (OCI^-), sem adição de íons Br^- .

Reator	Concentrações (mg L^{-1})			Tempo de contato (h)	Concentrações de Espécies ($\mu\text{g L}^{-1}$)				
	HHU	Br^-	OCI^-		CHCl_3	CHCl_2Br	CHClBr_2	CHBr_3	TTHM
1	1,00	s.a.	2,50	1	4,52	5,99	0,35	a.l.d.	10,86
2			5,00		8,49	2,57	a.l.d.	a.l.d.	11,06
3			7,50		27,57	4,00	3,86	0,74	36,17
4			10,00		33,34	14,36	3,63	a.l.d.	51,33
5			20,00		42,93	19,50	9,45	1,09	72,97
6			30,00		46,15	5,04	1,24	a.l.d.	52,43
1	1,00	s.a.	2,50	12	20,92	10,61	1,22	a.l.d.	32,76
2			5,00		26,04	12,72	1,33	a.l.d.	40,09
3			7,50		34,87	7,29	5,45	1,34	48,95
4			10,00		59,79	6,00	2,82	a.l.d.	68,61
5			20,00		61,92	7,10	2,99	a.l.d.	72,01
6			30,00		69,47	7,31	2,23	a.l.d.	79,01
1	1,00	s.a.	2,50	24	24,62	10,98	1,36	a.l.d.	36,96
2			5,00		39,85	15,01	2,18	a.l.d.	57,04
3			7,50		41,99	5,58	1,94	a.l.d.	49,51
4			10,00		44,36	14,04	10,28	2,06	70,74
5			20,00		52,05	12,54	8,43	1,71	74,73
6			30,00		68,21	19,70	9,06	a.l.d.	96,97

a.l.d.: abaixo do limite de detecção.

s.a.: sem adição.

Os dados mostrados na tabela 1 indicaram que ocorreu um aumento da concentração de TTHM formados em decorrência do incremento da concentração do oxidante (OCI^-), de 2,50 a 30,00 mg L^{-1} , para qualquer que fosse o tempo de contato. Destaca-se que o aumento foi mais significativo para 24 horas.

As análises de monitoramento da água bruta, indicaram que a mesma, continha uma concentração média de 0,04 mg L^{-1} de íons Br^- . As espécies bromadas foram originadas em virtude da presença dessa concentração de íons Br^- na água bruta.

Os valores da tabela 1 permitiram a obtenção de concentrações médias das espécies de THM, formadas sob tempos de contato de 1, 12 e 24 h, para o estudo da variação da concentração de cloro livre (OCI^-), de 2,50 a 30,00 mg L^{-1} , realizado nos reatores de 1 a 6. A espécie predominante de THM originada, sem a adição de íons Br^- , foi o CHCl_3 , seguida de CHCl_2Br e CHClBr_2 e que tiveram, para o tempo de contato de 24 h, aproximadamente, 70%, 20% e 8%, em média, respectivamente.

A figura 2 apresenta a variação de concentrações das espécies de THM e de TTHM, originadas em função do incremento de concentração de OCI^- , nos reatores de 1 a 6, sem a adição de íons Br^- , e sob o tempo de contato de 24 horas.

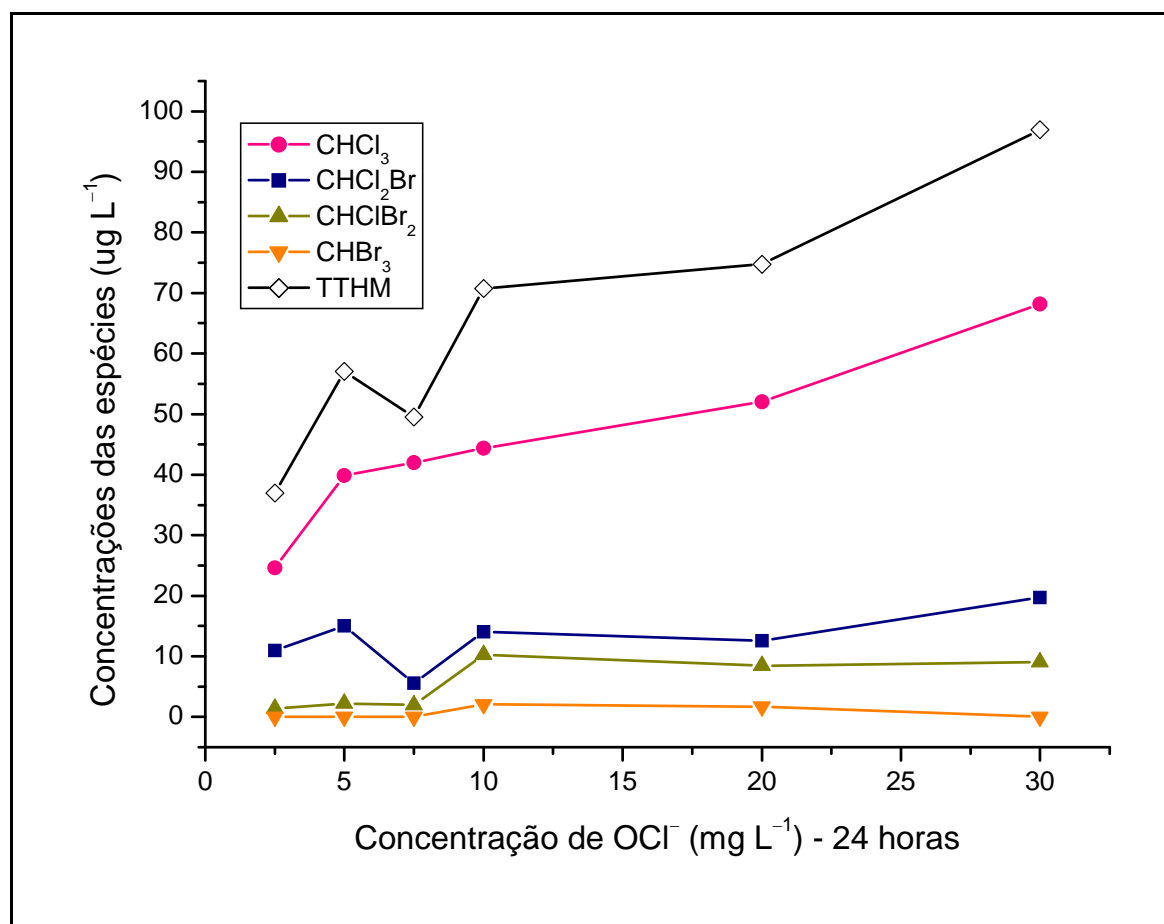


Figura 2 – Variação das concentrações das espécies clorofórmio (CHCl_3), diclorobromometano (CHCl_2Br), clorodibromometano (CHClBr_2) e bromofórmio (CHBr_3), determinados por LLE-GC-ECD, formadas em função do tempo de contato de 24 h, para o estudo da variação da concentração de OCl^- - reatores 1 a 6.

Considerando-se a água bruta contendo uma concentração de $1,00 \text{ mg L}^{-1}$ de HHU e a aplicação de $30,00 \text{ mg L}^{-1}$ de OCl^- , observa-se que as concentrações de TTHM das amostras analisadas sofreram acréscimos da ordem de 50%, sob tempo de contato de 12 h em relação à 1 h e, de 90%, sob tempo de contato de 1 h para 24 h. É perceptível que a espécie predominante de THM é o CHCl_3 , para qualquer concentração de OCl^- e tempo de contato.

A tabela 2 apresenta os resultados de formação das espécies de THM obtidos nos reatores 4, 7, 8 e 9, em que foi mantida a concentração de cloro livre (OCl^-) em $10,00 \text{ mg L}^{-1}$, sem a adição de íons Br^- , e variada a concentração de ácidos húmicos (HHU).



Tabela 2 – Concentrações das espécies de THM, determinadas por LLE-GC-ECD para o estudo da variação da concentração de ácido húmico (HHU), sem adição de íons Br^- .

Reator	Concentrações (mg L^{-1})			Tempo de contato (h)	THM ($\mu\text{g L}^{-1}$)				
	HHU	Br^-	OCI^-		CHCl_3	CHCl_2Br	CHClBr_2	CHBr_3	TTHM
4	1,00	s.a.	10,00	1	33,34	14,36	3,63	a.l.d.	51,33
7	2,50				57,46	4,69	1,57	a.l.d.	63,72
8	5,00				96,03	3,43	a.l.d.	2,41	102,14
9	10,00				132,20	3,37	a.l.d.	a.l.d.	135,57
4	1,00	s.a.	10,00	12	59,79	6,00	2,82	a.l.d.	68,61
7	2,50				77,85	5,23	1,12	a.l.d.	84,20
8	5,00				142,98	7,94	a.l.d.	5,81	156,73
9	10,00				295,02	5,59	a.l.d.	a.l.d.	300,61
4	1,00	s.a.	10,00	24	44,36	14,04	10,28	2,06	70,74
7	2,50				106,65	6,76	2,11	1,59	117,11
8	5,00				171,92	7,78	0,23	6,33	186,26
9	10,00				354,46	7,24	5,95	a.l.d.	367,65

a.l.d.: abaixo do limite de detecção.

s.a.: sem adição.

Primordialmente, a análise dos resultados presentes na tabela 2 indicaram que ocorreu um acréscimo bastante considerável na concentração de TTHM formados em função da variação dos tempos de contato. As concentrações de TTHM formados na água bruta contendo $10,00 \text{ mg L}^{-1}$ de HHU, tiveram um acréscimo de 120% e de 170%, para 12 h e 24 h de contato, respectivamente, em comparação ao tempo de contato de 1 h. Ainda, segundo os dados dessa tabela, o aumento da quantidade de matéria orgânica a ser oxidada, representada pela variação da concentração de HHU, indicou que, conforme a mesma foi variada de $1,00$ a $10,00 \text{ mg L}^{-1}$, ocasionou um acréscimo nas concentrações das diferentes espécies de THM formados na água bruta, e principalmente, para a espécie CHCl_3 que foi predominante, cujos acréscimos tiveram comportamentos análogos ao de TTHM.

As maiores concentrações de TTHM e de CHCl_3 originados, ocorreram sob o tempo de contato de 24 h, e apenas a amostra contida no reator 4 ($\text{HHU} = 1,0 \text{ mg L}^{-1}$) apresentou concentração de TTHM abaixo do valor de 100 mg L^{-1} , limite máximo permitido pela portaria 518/2004, do Ministério da Saúde (BRASIL, 2004). Resultados semelhantes foram obtidos e reportado por MARMO, 2005.

A figura 3 apresenta a variação de concentração das espécies de THM originadas em função da relação HHU/OCI^- , sob o tempo de contato de 24 horas e em que se percebe o aumento considerável da concentração de TTHM e da espécie predominante, CHCl_3 , em função do aumento da concentração de matéria orgânica oxidada, ou seja, de HHU. Os pontos estão unidos por linhas tracejadas, pois não significa que o mesmo comportamento possa ser observado para valores intermediários da relação HHU/OCI^- .

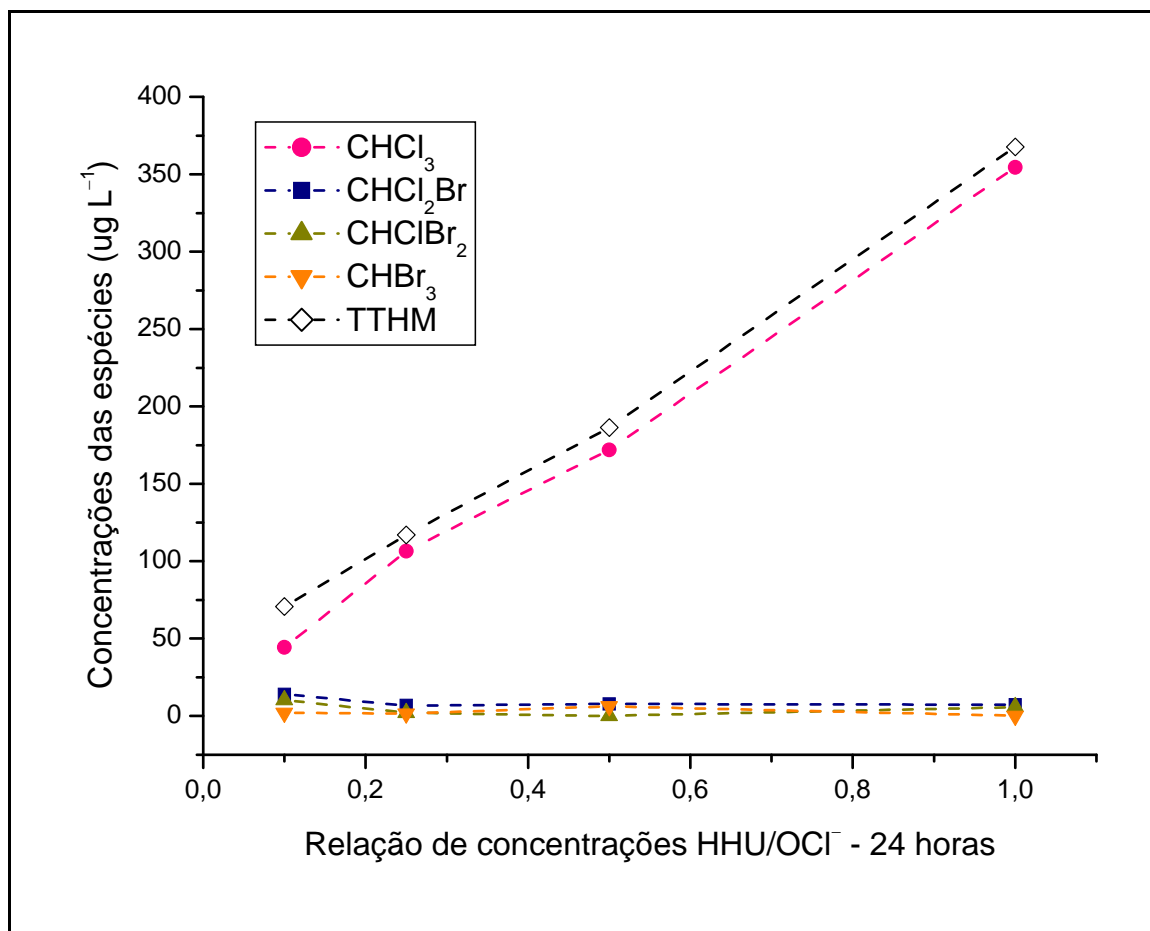


Figura 3 – Variação da concentração das espécies clorofórmio (CHCl_3), diclorobromometano (CHCl_2Br), clorodibromometano (CHClBr_2) e bromofórmio (CHBr_3), determinadas por LLE-GC-ECD, em função da relação HHU/OCl^- , sob tempo de contato de 24 horas - reatores 4, 7, 8 e 9.

As espécies de THM predominantes, em média, nas condições dos reatores 4, 7, 8 e 9, sem adição de íons Br^- , foram o CHCl_3 (92%) e o CHCl_2Br (5%). A detecção da espécie CHBr_3 foi maior sob o tempo de contato de 24 horas e concentração de HHU acima de $5,00 \text{ mg L}^{-1}$. O maior tempo de reação oxidativa de 24 horas e a concentração de HHU acima de $5,00 \text{ mg L}^{-1}$ foram fatores importantes na formação de TTHM e de suas espécies e a presença da espécie CHCl_3 é marcadamente predominante.

A tabela 3 apresenta os resultados obtidos na formação das espécies de THM mediante as oxidações de ácidos húmicos (HHU) com cloro livre (OCl^-) sob a influência da variação da concentração de íons brometo (Br^-).

Tabela 3 – Concentrações das espécies de THM, determinadas por LLE-GC-ECD para o estudo da variação da concentração do íon brometo (Br^-), com concentrações de ácidos húmicos (HHU) e cloro livre (OCI^-) constantes.

Reator	Concentrações (mg L^{-1})			Tempo de contato (h)	THM ($\mu\text{g L}^{-1}$)				
	HHU	Br^-	OCI^-		CHCl_3	CHCl_2Br	CHClBr_2	CHBr_3	TTHM
7	2,50	0,04	10,00	1	57,46	4,69	1,57	a.l.d.	63,72
10		0,54			4,85	32,98	63,28	54,00	155,11
11		1,04			1,11	19,94	69,98	116,22	207,25
12		2,04			26,62	6,52	39,04	185,65	257,83
7	2,50	0,04	10,00	12	77,85	5,23	1,12	a.l.d.	84,20
10		0,54			1,94	42,23	97,24	83,24	224,65
11		1,04			a.l.d.	26,34	96,08	161,74	284,16
12		2,04			a.l.d.	29,72	113,22	189,13	332,07
7	2,50	0,04	10,00	24	106,65	6,76	2,11	1,59	117,11
10		0,54			13,51	52,21	103,70	90,23	259,65
11		1,04			a.l.d.	8,22	58,81	283,88	350,91
12		2,04			a.l.d.	12,26	83,48	350,62	446,36

a.l.d.: abaixo do limite de detecção.

Destaca-se que, a água bruta continha uma concentração média de $0,04 \text{ mg L}^{-1}$ de íons Br^- (reator 7) e, cujo valor, foi acrescentado às dosagens pré-estabelecidas de 0,50, 1,00 e 2,00, para os reatores 10, 11 e 12, respectivamente.

As figuras 4 e 5 representam cópias de cromatogramas obtidos de amostras do reator nº 10, sob o tempo de contato de 12 h e 24 h, respectivamente, e em que, se observam as diferenças de áreas geradas pelas espécies de THM.

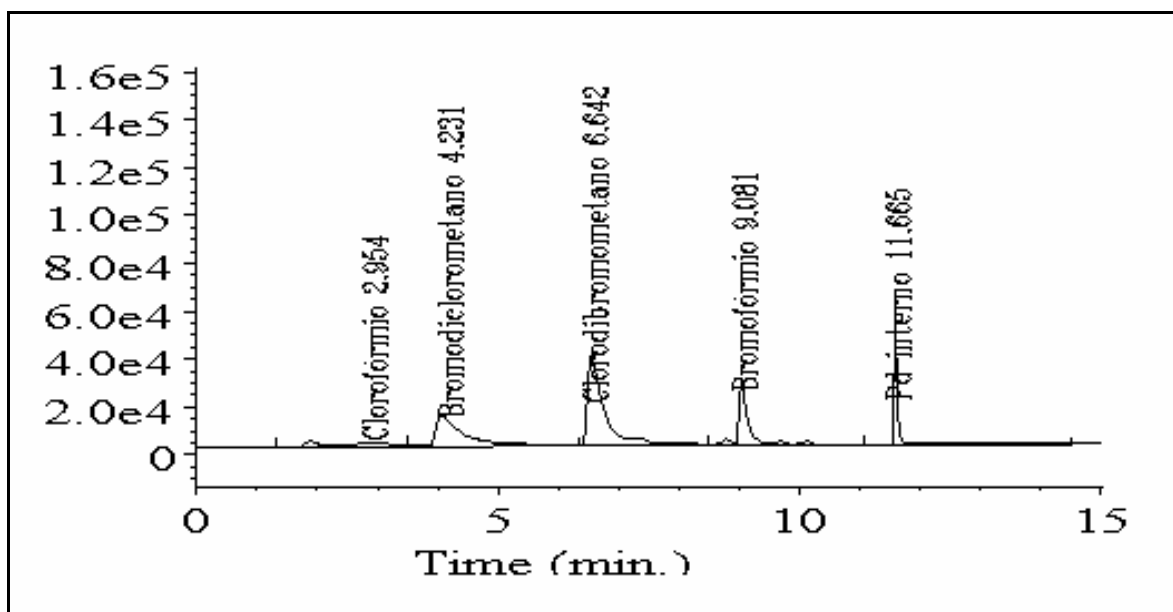


Figura 4 – Cromatograma de amostra do reator nº 10, com um tempo de contato de 24 horas.

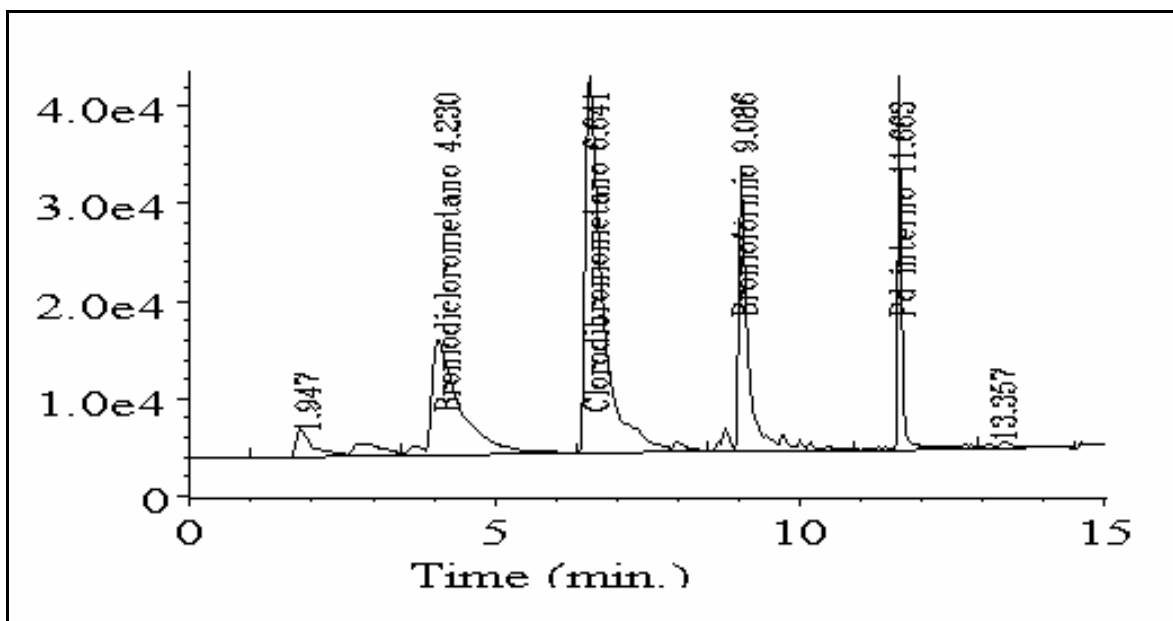


Figura 5 – Cromatograma de amostra do reator n° 10, com um tempo de contato de 24 horas.

Considerando os resultados da tabela 3, é notório, especialmente quando se compara os resultados das amostras do reator 7 com as dos demais reatores, que o incremento na concentração de Br^- promoveu o aumento da concentração de TTHM formados, em qualquer tempo de contato, e mais significativamente, para 24 h. O incremento de $2,00 \text{ mg L}^{-1}$ de Br^- (reator 12), sob tempo de contato de 24 h, promoveu um aumento na concentração de TTHM originados, que superou em aproximadamente quatro vezes a concentração de TTHM originados sem a adição de íons Br^- (reator 7).

Os resultados apresentados também indicaram que o incremento na concentração de íons Br^- , de $0,50$ para $2,00 \text{ mg L}^{-1}$, promoveu uma alteração de predominância das espécies de THM. A espécie CHBr_3 , que não fora detectada na amostra do reator 7, teve sua concentração aumentada para $54,00$ e $83,24 \text{ mg L}^{-1}$, sob os tempos de contato de 1 h e 12 h, respectivamente, com apenas um incremento de $0,50 \text{ mg L}^{-1}$ de íons Br^- . A partir do incremento de $1,00 \text{ mg L}^{-1}$ de íons Br^- , a concentração da espécie CHBr_3 passa a superar as concentrações das demais espécies bromadas.

MARMO (2005), obteve resultados semelhantes sobre a influência do íon Br^- , em concentrações variáveis de $0,5$; $1,0$ e $3,0 \text{ mg L}^{-1}$, nas oxidações de HHU com OCI^- , ao verificar a formação da espécie CHBr_3 , detectada por cromatografia gasosa acoplada a massas (GC-MS).

De acordo com os resultados da tabela 3, é perceptível que, as maiores formações de TTHM e de CHBr_3 originados nas oxidações com OCI^- sobre a influência do íon Br^- , em qualquer concentração existente nos reatores 10, 11 e 12, ocorreram sob o tempo de contato de 24 h, e denotam que apresentam concentrações bem acima do limite máximo de 100 mg L^{-1} permitido pela portaria 518/2004, do Ministério da Saúde (BRASIL, 2004).

A figura 6 indica as curvas de variações de concentrações das espécies bromadas e cloradas de THM originadas, em função da relação Br^-/OCI^- , sob o tempo de contato de 24 horas, com base nos resultados apresentados na tabela 5.16. Os pontos dessas curvas estão unidos por linhas tracejadas, pois não significa que o mesmo comportamento possa ser observado para valores intermediários da relação Br^-/OCI^- .

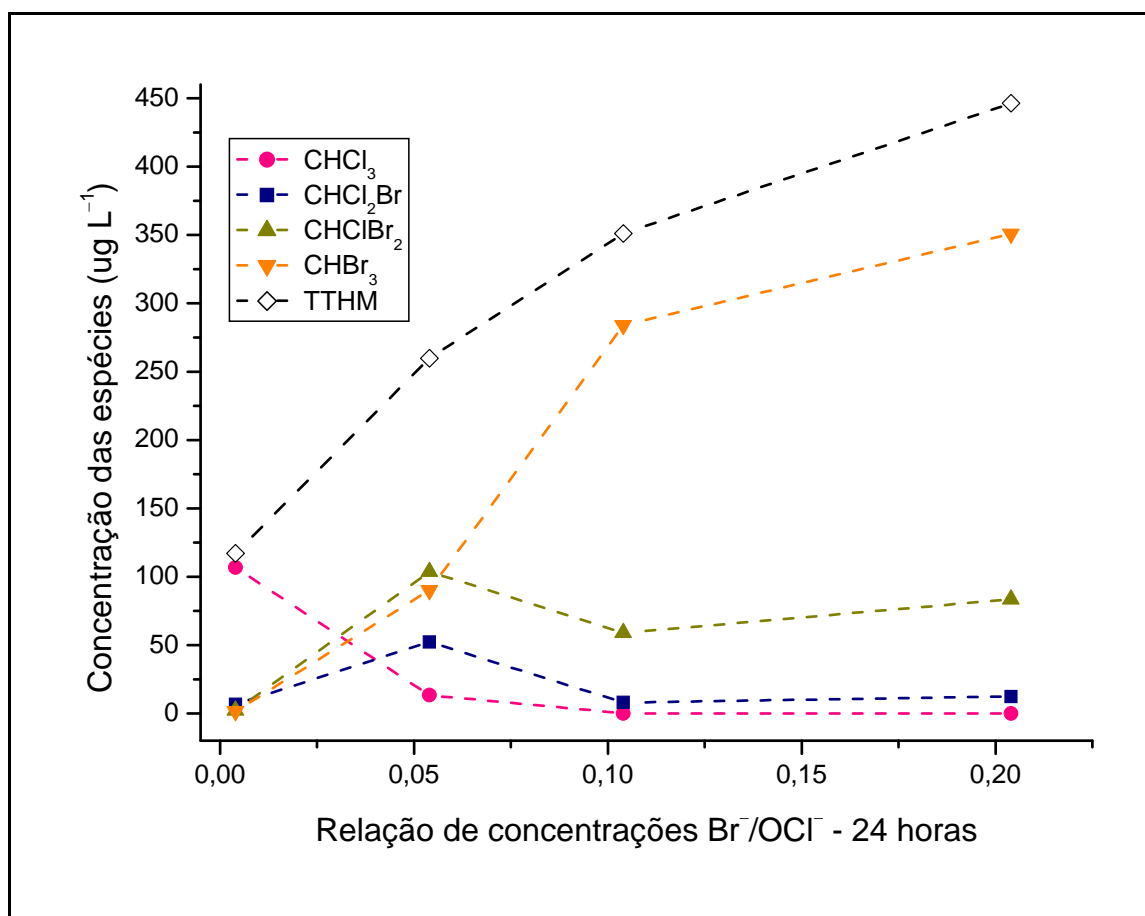


Figura 6 – Curvas de variação das concentrações das espécies clorofórmio (CHCl_3), diclorobromometano (CHCl_2Br), clorodibromometano (CHClBr_2) e bromofórmio (CHBr_3), determinadas por LLE-GC-ECD, em função da relação de concentrações Br^-/OCl^- , sob tempo de contato de 24 horas (reatores 7, 10, 11 e 12).

As curvas da figura 6 revelam que as maiores formações de TTHM e das espécies bromadas, e em especial, do bromofórmio (CHBr_3), foram dependentes das concentrações dos íons Br^- , e que tiveram maiores concentrações, sob o tempo de contato de 24 h. A relação Br^-/OCl^- é um importante parâmetro que denota os incrementos das concentrações de Br^- no estudo de formação e das proporções das espécies de THM, mantendo-se a concentração de OCl^- constante.

Os resultados apresentados na tabela 3 e na figura 6 indicaram que a presença de íons Br^- promoveu variações nas concentrações das diferentes espécies de THM em relação às mesmas quando não foi adicionado o íon à água bruta. Considerando o tempo de contato de 24 h, as espécies de THM predominantes para as condições do reator 7, foram o CHCl_3 (91%), seguido do CHCl_2Br (6%), enquanto que, nas condições dos reatores 10, 11 e 12, as espécies predominantes passaram a ser o CHBr_3 (69%), seguido do CHClBr_2 (23%).

As espécies CHCl_3 e CHCl_2Br alcançaram, menos de 10% dos TTHM originados para o tempo de contato de 24h e, suas concentrações atingiram valores para abaixo do limite de detecção da determinação analítica, para os incrementos de concentrações de 1,00 e 2,00 mg L^{-1} de Br^- e sob tempos de contato de 12 h e 24 h.

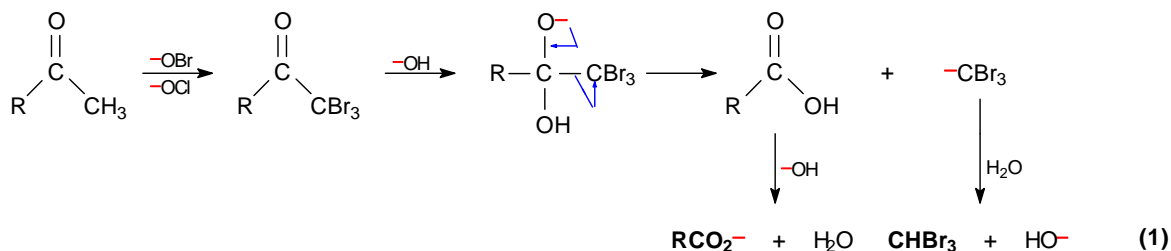
WESTERHOFF *et al* (2004) sustentaram que devido ao menor valor do potencial de ionização do HOCl ($\text{pK}_a = 7,5$) comparado ao do HOBr ($\text{pK}_a = 8,8$), é que os íons Br^- presentes nas clorações de águas, são capazes de deslocar o átomo de cloro no HOCl e favorecerem a formação do próprio HOBr e de suas reações com a MON. Além disso, de acordo com os valores de potenciais de oxidação (USEPA, 1999) apresentados na tabela 3.5, é observável que a espécie HOBr possui um potencial de oxidação (1,59) maior que o da espécie HOCl (1,49). Tais fundamentos teóricos reforçam os resultados das concentrações das espécies bromadas de THM apresentados nesse estudo, em que a presença de íons Br^- na água bruta, na concentração média de 0,04 mg/L



L^{-1} , possivelmente, foi suficiente para deslocar o átomo de cloro no oxidante OCI^{-} , gerando a espécie OBr^{-} , competitiva, e que, por sua vez, foi capaz de oxidar os HHU dando origem às espécies bromadas.

Segundo VAN BREMEM (1984), as moléculas de ácidos húmicos contêm, em sua maior parte, radicais cetona, que após a reação com o cloro, podem sofrer a formação de halofórmios.

As cetonas de estrutura geral $RCOCH_3$, quando tratadas com soluções contendo cloro em meio básico, sofrem a conhecida reação halofórmica por meio do mecanismo de adição-eliminação à carbonila originando ânion carboxilato e clorofórmio (GUTSCHE, 1969). Contudo, a presença de Br^{-} , capaz de gerar a espécie OBr^{-} , e devido ao seu maior potencial de oxidação em comparação ao da espécie OCI^{-} , possivelmente, prioriza a reação no sentido de formação de bromofórmio, de acordo com a equação 1.



As concentrações das espécies de THM originadas e, conseqüentemente, suas predominâncias na presença de Br^{-} , reforçam a idéia de que estes íons deslocam o átomo de cloro na espécie OCI^{-} , gerando a espécie OBr^{-} , com maior potencial de oxidação, e assim, controlam as reações de oxidação e promovem a formação de maiores concentrações de THM bromados.

CONCLUSÕES

A técnica de LLE/CG/ECD demonstrou ter alta sensibilidade e eficiência nas detecções de THM e, certamente será fundamental para subsidiar as técnicas analíticas nas quantificações de THM e outros SPD halogenados.

O estudo de formação e especiação de THM denotou que a concentração de TTHM originados, sem ou com a adição de íons Br^{-} , foi sempre maior quando houve maiores tempos de contato e, que ocorreu formação de TTHM em concentrações superiores a $100 \mu L^{-1}$, limite máximo permitido pela portaria 518/2004, do Ministério da Saúde (BRASIL, 2004), principalmente, quando a concentração de matéria orgânica (HHU) esteve em concentrações acima de $2,50 \mu L^{-1}$ sob a ação do oxidante em concentrações acima de $10,00 \mu L^{-1}$.

Desta forma, os resultados obtidos indicaram que há a necessidade de estudos de remoção de THM em águas de abastecimento quando tratadas com cloro livre e principalmente, com a presença de íons brometo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AWWA (American Water Works Association); APHA; WEF. **Standard methods for the examination of water and waste water**. 20ª ed. Baltimore, Maryland, 1998.
2. BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 518, de 25 de Março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. *Diário Oficial da União* n.º 59, de 26 de março de 2004, DF, Brasília.
3. DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. B., **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. São Carlos: Rima. 2ª Ed., V. 1 e 2, 2005.
4. GUTSCHE, C. D.; **Química de Compostos Carbonílicos**. São Paulo. Ed. Edgard Blücher Ltda, 1969.
5. MARMO, C. R. Formação e Remoção de trihalometanos em águas de abastecimento tratadas, na pré-oxidação, com cloro livre. 2005. 253 f. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Civil, Área de Concentração de Saneamento e Ambiente). Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
6. NIKOLAOU, A. D.; *et al.*; Application of analytical methods for determination of volatile chlorination by-products in drinking water. **Talanta**, 56, p. 717-726, 2002.



7. NIKOLAOU, A. D.; *et al.*; Optimization of Analytical methods for the determination of DBPs: Application to drinking waters from Greece and Italy. **Desalination**, 176, p. 25-36, 2005.
8. PAIM, A.P.S., *et al.* Monitoring the trihalomethanes present in water after treatment with chlorine under laboratory condition. **Environmental Monitoring and Assessment**. (2006).
9. SANTOS, C. L. Trihalometanos Resumo Atual. **Engenharia Sanitária**. V. 26, p. 190-194, 1987.
10. SINGER, P. C. Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection byproducts. **Water Science & Technology**, v. 40, n. 9, p. 25-30, 1999.
11. USEPA - U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Guidance manual alternative disinfection and oxidants**. Washington, DC. 1999, 346 p.
12. VAN BREMEM, J.; Water Quality. International Course in Sanitary Engineering. Delft: IHE/International Institute for Infrastructural, Hydraulic and Environmental Engineering. (Mimeo). 1984.
13. WESTERHOFF, P.; CHAO, P.; MASH, H. Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromine. **Water Research**, v. 38, n. 6, p. 1502-1513, 2004.
14. WHO - World Health Organization. *Guidelines for Drinking-water Quality* [electronic resource]: incorporating first addendum. Vol. 1, Recommendations – 3rs ed. 1995. Disponível online em <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/guidelines/en/>. Acesso em: 18 ago. 2006.