



## I-278 - ESTUDO DE FORMAÇÃO E ESPECIAÇÃO DE ALDEÍDOS EM OXIDAÇÕES COM CLORO LIVRE EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO COM ÁCIDOS HÚMICOS

**Paulo Eduardo Franquini<sup>(1)</sup>**

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<sup>(1)</sup>**

Professor Doutor do Departamento de Saneamento e Ambiente da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo - FEC/UNICAMP. Foi Diretor de Educação 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 FAPESP, CNPQ e FINEP, membro de conselhos editoriais de revistas, de periódicos e de congressos nacionais e internacionais.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** R. Elidia Ana de Campos, 129 - Campinas - SP - CEP: 13076-617 - Brasil - Tel: (19) 3326-2784 - e-mail: [franquini\\_paulo@yahoo.com.br](mailto:franquini_paulo@yahoo.com.br)

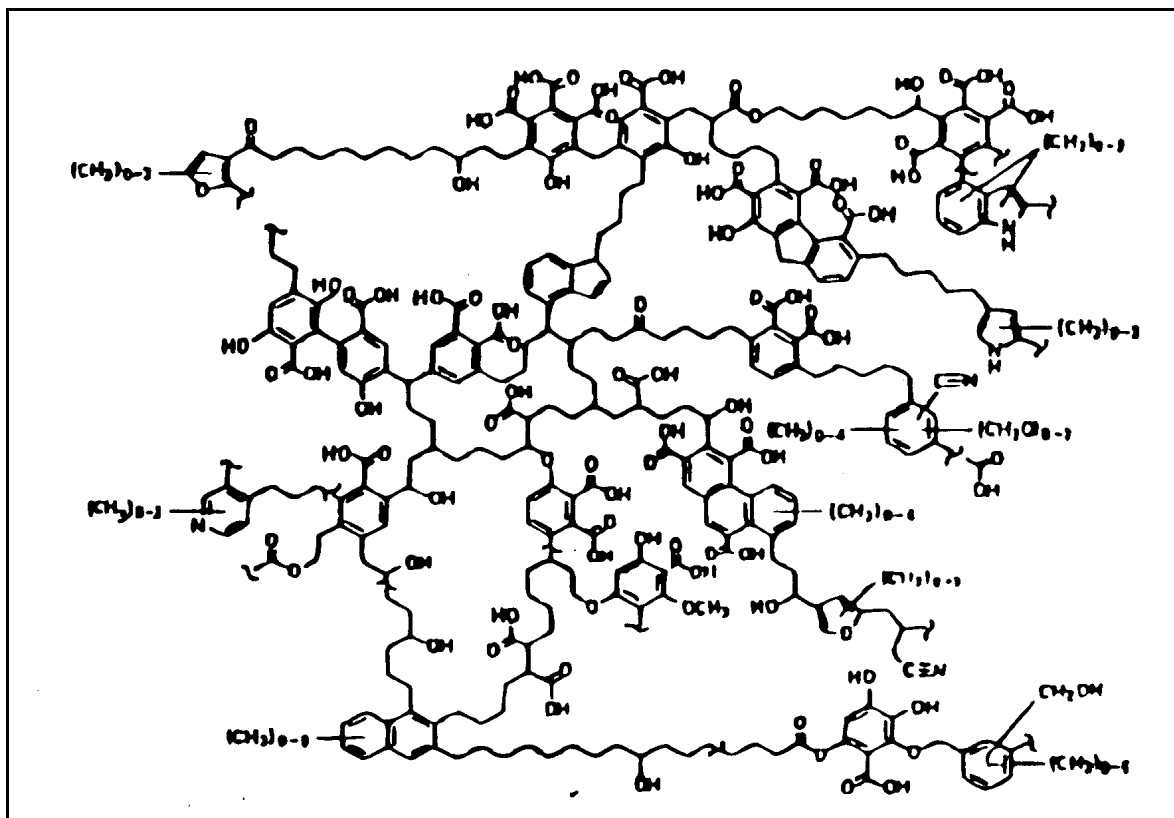
### RESUMO

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 (HHU), sem ou com a adição de íons brometo ( $\text{Br}^-$ ), sob a ação do cloro livre ( $\text{OCI}^-$ ), sob diferentes concentrações e tempos de contato. Os SPD avaliados foram os aldeídos (ALD) 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 ALD originados em suas espécies: formaldeído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), acetaldeído ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ), glioxal ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ ), metilglioxal ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ ). O estudo proporcionou correlacionar a formação das diferentes espécies de ALD com possíveis reações orgânicas. A literatura científica não reporta trabalhos relacionados a ALD e suas espécies como SPD, originados em oxidações de HHU com  $\text{OCI}^-$ , na ausência ou presença de íons  $\text{Br}^-$ .

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

### INTRODUÇÃO

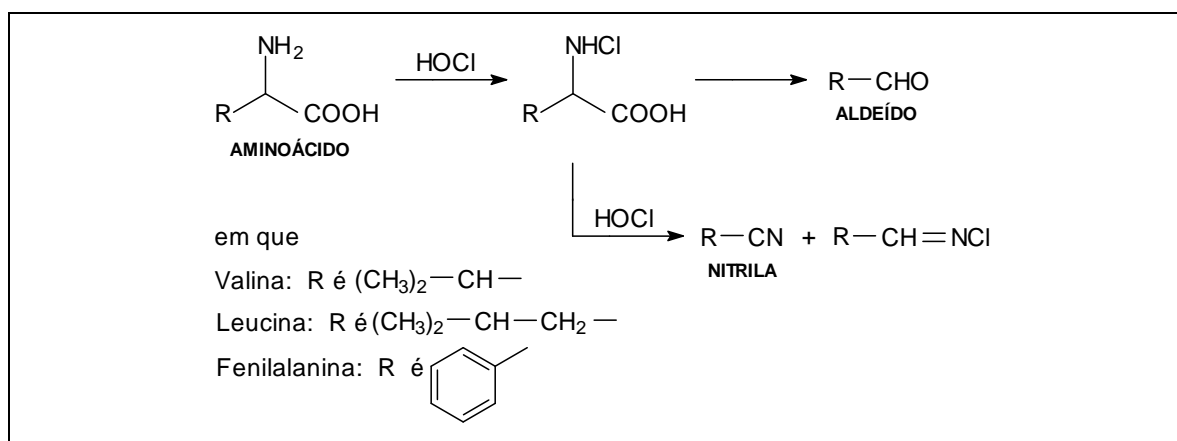
As substâncias húmicas aquáticas são constituídas principalmente pelos ácidos húmicos, fúlvicos e da humina e, têm sido, por muito tempo, reconhecidas como a fração da matéria orgânica natural (MON) responsável pela produção de subprodutos da desinfecção (SPD) halogenados, durante o processo de tratamento de água (ROOK, 1977; NORWOOD *et al.*, 1987). Um modelo estrutural molecular para os ácidos húmicos, proposto em 1995 é mostrado esquematicamente na Figura 1, em que se pode observar um grande número de grupamentos hidroxílicos e carbonílicos (cetônicos e carboxílicos).



**Figura 1** – Estrutura proposta para os ácidos húmicos.

Fonte: ROCHA & ROSA (2003)

FREUZE *et al.* (2005) investigaram a possível origem de odores em águas de abastecimento quando tratadas com cloro. A possível reação de cloração de algumas amostras de aminoácidos (vanilina, leucina e fenilalanina) é sugerida no esquema mostrado na figura 2.



**Figura 2** – Esquema simplificado da rota de cloração de aminoácidos.

Fonte: FREUZE *et al.* (2005).

Os SPD originados pela ação de oxidantes 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.

A WHO (1995) afirma que, o formaldeído em água potável resulta da oxidação da MON durante o processo da ozonização ou da cloração. É encontrado em concentrações de até  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  durante a ozonização e, esta



concentração, é por eles como bem abaixo daquelas em que os efeitos tóxicos possam comprometer a saúde humana. O valor limite para o formaldeído estabelecido nas duas últimas edições do Guia da WHO é de 0,9 mg L<sup>-1</sup> em água potável para abastecimento público.

Segundo IVANCEV-TUMBAS e DALMACIJA (2001), as espécies formaldeído, acetaldeído, glioxal e metilglioxal são os principais aldeídos formados em reações de oxidações da MON com o dióxido de cloro.

Ressalva-se que, a literatura científica não reporta trabalhos relacionados a aldeídos e suas espécies como subprodutos da desinfecção (SPD), originados em oxidações de ácidos húmicos (HHU) com cloro livre (OCI<sup>-</sup>), na ausência ou presença de íons brometo (Br<sup>-</sup>).

Desta forma, o presente estudo avaliou, em escala de laboratório, as concentrações de ALD 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<sup>-</sup>) da água bruta contendo ácidos húmicos (HHU) na presença, ou não, de íons brometo (Br<sup>-</sup>).**

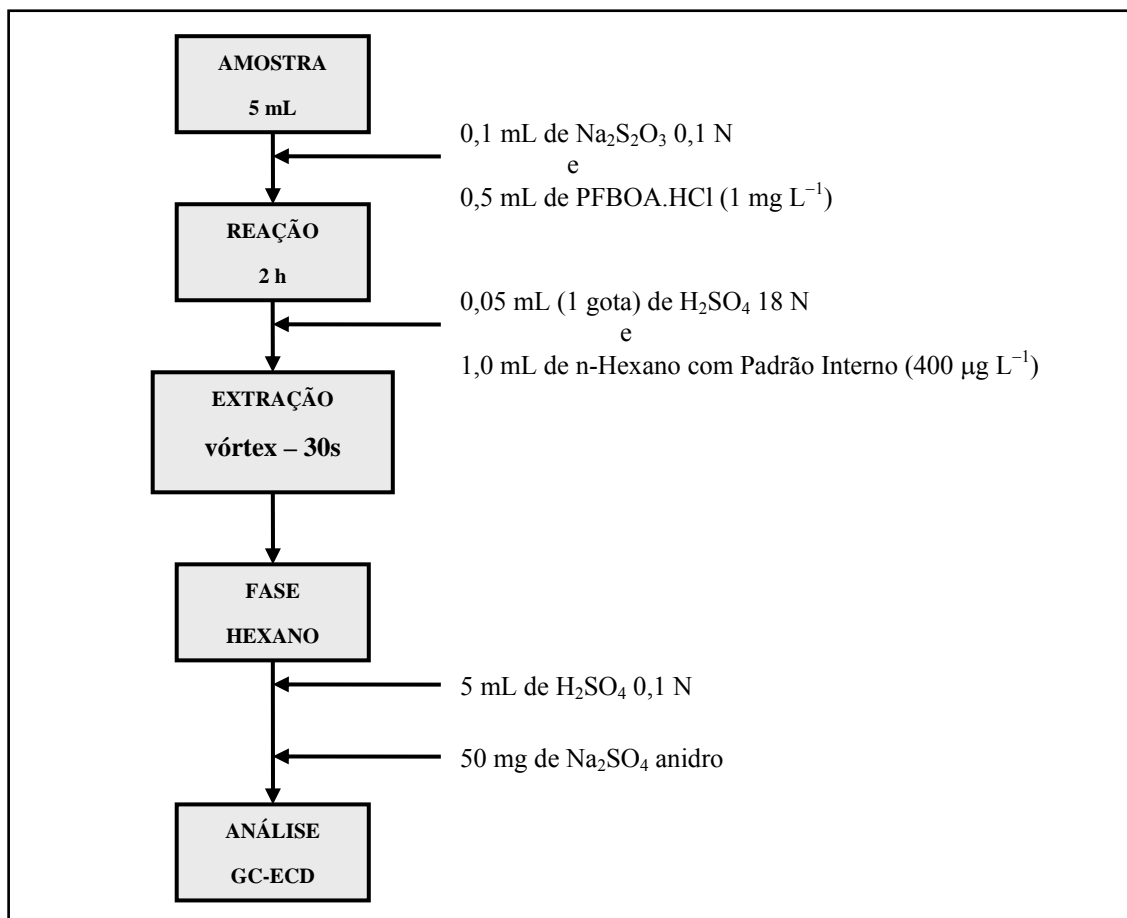
A avaliação das oxidações com cloro livre da água bruta foram realizadas sob diferentes condições de dosagens de OCI<sup>-</sup> (2,50; 5,00; 7,50; 10,00; 20,00 e 30,00 mg L<sup>-1</sup>), HHU (1,00; 2,00; 5,00; 10,00 mg L<sup>-1</sup>), sem adição e com adição de incrementos de íons Br<sup>-</sup>, (0,50; 1,00 e 2,00 mg L<sup>-1</sup>) 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 ALD originados na oxidação.**

A técnica analítica utilizada para a detecção das concentrações dos aldeídos 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 dos aldeídos originados: formaldeído (CH<sub>2</sub>O), acetaldeído (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O), glioxal (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), metilglioxal (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>). Soluções padrões e amostras foram preparadas conforme metodologia analítica descrita por GLAZE *et al* (1989): derivatização com PFBOA.HCl seguida da extração líquido-líquido com n-hexano contendo padrão interno de decafluoribifenil. Na quantificação dos compostos foi utilizado: um cromatógrafo a gás HP 5890 com detector de captura de elétrons <sup>63</sup>Ni, N<sub>2</sub> como gás de arraste e coluna capilar de sílica fundida modelo HP (30mx0,32mmx0,25µm). A técnica de injeção foi a split/splitless, com a razão de 20. A temperatura do forno foi programada para o intervalo de 50°C até 220°C (2'), 5°C min<sup>-1</sup>. A temperatura do injetor foi de 280°C e a temperatura do detector de 300°C. A pressão na cabeça da coluna foi de 5 psi. Os limites de detecção (LD) foram 2,50; 1,25; 1,25 e 1,23 µg L<sup>-1</sup>, para formaldeído, acetaldeído, glioxal e metilglioxal, respectivamente. As determinações cromatográficas foram realizadas no Laboratório de Processos Biológicos (LPB) da EESC/USP.



A figura 3 apresenta um fluxograma esquemático do procedimento descrito para a análise de aldeídos por LLE-GC-FID das amostras oxidadas.



**Figura 3** – Fluxograma esquemático do procedimento de análise de Aldeídos 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 das concentrações das espécies de ALD, determinadas por LLE-GC-ECD, obtidos nos reatores de 1 a 6, em que foi mantida a concentração de HHU em  $1,00 \text{ mg L}^{-1}$ , sem a adição de íons  $\text{Br}^-$ , e variada a concentração de cloro livre ( $\text{OCI}^-$ ) de 2,50 a  $30,00 \text{ mg L}^{-1}$ .



**Tabela 1** – Concentrações das espécies de ALD, determinadas por LLE-GC-ECD, para o estudo da variação da concentração de cloro livre ( $\text{OCI}^-$ ), sem adição de íons  $\text{Br}^-$ .

Reator	Concentrações ( $\text{mg L}^{-1}$ )			Tempo de contato (h)	Concentrações de Espécies ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )				
	HHU	$\text{Br}^-$	$\text{OCI}^-$		$\text{CH}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$	TALD
1	1,00	s.a.	2,50	1	a.l.d.	a.l.d.	4,00	a.l.d.	4,00
2			5,00		a.l.d.	a.l.d.	3,82	1,74	5,56
3			7,50		a.l.d.	a.l.d.	3,01	a.l.d.	3,01
4			10,00		a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
5			20,00		a.l.d.	13,30	a.l.d.	a.l.d.	13,30
6			30,00		a.l.d.	a.l.d.	3,60	a.l.d.	3,60
1	1,00	s.a.	2,50	12	a.l.d.	a.l.d.	3,60	a.l.d.	3,60
2			5,00		a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
3			7,50		a.l.d.	a.l.d.	5,42	a.l.d.	5,42
4			10,00		a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
5			20,00		a.l.d.	16,19	2,96	3,89	23,04
6			30,00		a.l.d.	35,48	3,02	6,70	45,20
1	1,00	s.a.	2,50	24	a.l.d.	a.l.d.	2,96	a.l.d.	2,96
2			5,00		a.l.d.	3,88	3,20	a.l.d.	7,08
3			7,50		a.l.d.	a.l.d.	3,29	a.l.d.	3,29
4			10,00		a.l.d.	3,02	a.l.d.	a.l.d.	3,02
5			20,00		a.l.d.	16,30	3,15	3,50	22,95
6			30,00		a.l.d.	29,47	2,81	a.l.d.	32,28

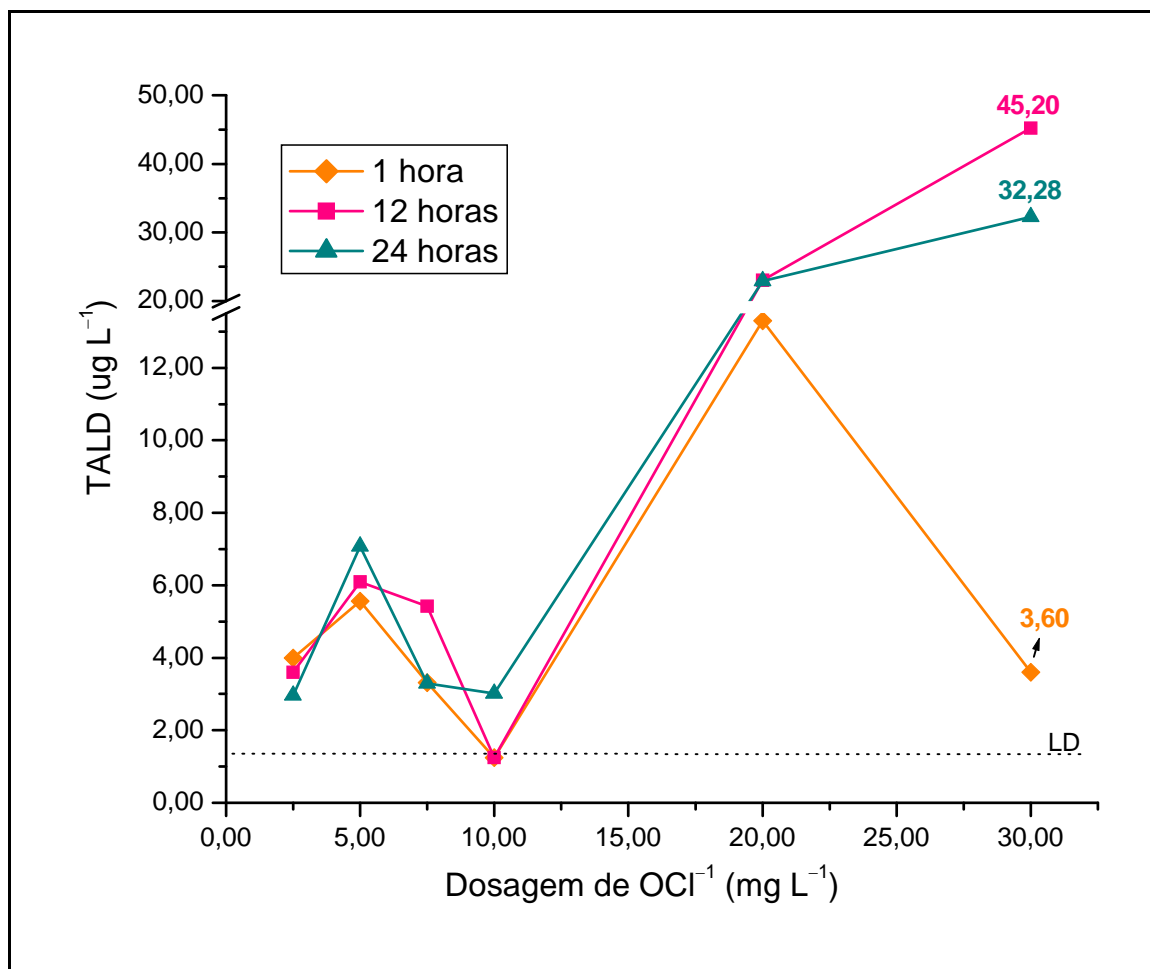
a.l.d.: abaixo do limite de detecção.

s.a.: sem adição;

TALD: Total de ALD.

Os dados mostrados na tabela 1 indicaram que houve uma tendência de aumento da concentração de TALD formados em decorrência do aumento da concentração de  $\text{OCI}^-$ , para qualquer tempo de contato, mas sobretudo, o aumento foi mais significativo para 12 h que para 24 h.

As curvas da figura 4 ilustram a variação de concentração de TALD formados em função da dosagem de  $\text{OCI}^-$ , e dos tempos de contato de 1, 12 e 24 horas.



**Figura 4** – Curvas de variação das concentrações de Aldeídos, determinados por LLE-GC-ECD, em função da dosagem de cloro livre, sob tempos de contato de 1, 12 e 24 h - reatores 1 a 6.

Os valores da tabela 1 permitiram a obtenção de concentrações médias das espécies de ALD, formadas sob tempos de contato de 1, 12 e 24 h, para o estudo da variação da concentração de cloro livre ( $\text{OCI}^-$ ), de 2,50 a 30,00  $\text{mg L}^{-1}$ , realizado nos reatores de 1 a 6. A espécie predominante de ALD, sem a adição de  $\text{Br}^-$ , foi o acetaldeído ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ), seguida do glioxal ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ ) e do metilglioxal ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ ) e que tiveram, para o tempo de contato de 12 horas, aproximadamente, 67%, 19% e 14% em média, respectivamente. A espécie formaldeído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) não foi detectada nos ensaios realizados nos ensaios realizados nesse estudo.

A tabela 2 apresenta os resultados das análises das amostras submetidas às oxidações sob a influência da variação na concentração de ácidos húmicos (HHU) na formação das espécies de ALD.



**Tabela 2** – Concentrações das espécies formaldeído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), acetaldeído ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ), glioxal ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ ) e metilglioxal ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ ), determinadas por LLE-GC-ECD para o estudo da variação da concentração de ácido húmico (HHU).

Reator	Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ )			Tempo de Contato (h)	Concentrações de Espécies ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )				
	HHU	$\text{Br}^-$	$\text{OCl}^-$		$\text{CH}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$	TALD
4	1,00	s.a.	10,00	1	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
7	2,50				a.l.d.	a.l.d.	3,14	a.l.d.	3,14
8	5,00				a.l.d.	1,13	3,66	a.l.d.	3,66
9	10,00				a.l.d.	a.l.d.	3,11	a.l.d.	3,11
4	1,00	s.a.	10,00	12	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
7	2,50				a.l.d.	12,03	3,46	a.l.d.	15,49
8	5,00				a.l.d.	n.d.	4,87	8,85	13,72
9	10,00				4,19	13,49	4,07	a.l.d.	21,75
4	1,00	s.a.	10,00	24	a.l.d.	3,02	a.l.d.	a.l.d.	3,02
7	2,50				a.l.d.	1,88	3,23	2,03	7,14
8	5,00				a.l.d.	5,03	4,03	2,44	11,50
9	10,00				a.l.d.	6,83	3,18	a.l.d.	10,01

a.l.d.: abaixo do limite de detecção;

n.d.: não disponível;

s.a.: sem adição;

TALD: Total de ALD.

Os resultados denotam a ocorrência de um aumento apreciável da concentração de ALD formados na água bruta, sem a adição de  $\text{Br}^-$ , conforme a concentração de HHU variou de 1,00 a 10,00  $\text{mg L}^{-1}$ , e principalmente, para o tempo de contato de 12 horas. Também, nestes ensaios, a espécie formaldeído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) não foi detectada, mas somente, quando os HHU existiam em alta concentração (10,00  $\text{mg L}^{-1}$ ) e sob o tempo de contato de 12 h. Este resultado indica que a espécie de ALD formada na oxidação e sua concentração, devem depender fundamentalmente das características da água, por meio das concentrações de HHU e de íons  $\text{Br}^-$  presentes.

Os valores presentes na tabela 2 permitiram a obtenção de concentrações médias das espécies de ALD, formadas sob tempos de contato de 1, 12 e 24 h, para o estudo da variação da concentração de cloro livre ( $\text{OCl}^-$ ), de 2,50 a 30,00  $\text{mg L}^{-1}$ , realizado nos reatores de 1 a 6. A espécie de ALD predominante foi o acetaldeído ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ), seguida da espécie glioxal ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ ) e do metilglioxal ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ ) e que para tempo de contato de 12 horas, tiveram 55%, 26% e 19% de ocorrência, em média, respectivamente. Da mesma forma que verificada nos reatores de 1 a 6, a espécie formaldeído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) não foi detectada nos ensaios realizados nos reatores 4, 7, 8 e 9.

A tabela 3 apresenta os resultados das análises das amostras submetidas às oxidações de ácidos húmicos (HHU) com cloro livre ( $\text{OCl}^-$ ) sob a influência da variação de concentração de íons brometo ( $\text{Br}^-$ ).



**Tabela 3** – Concentrações das espécies formaldeído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), acetaldeído ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ), glioxal ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ ) e metilglioxal ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ ), determinadas por LLE-GC-ECD, para o estudo da variação da concentração do íon brometo ( $\text{Br}^-$ ), com concentrações de ácidos húmicos (HHU) e cloro livre ( $\text{OCI}^-$ ) constantes.

Reator	Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ )			Tempo de Contato (h)	Concentrações de Espécies ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )				
	HHU	$\text{Br}^-$	$\text{OCI}^-$		$\text{CH}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$	TALD
7	2,50	0,04	10,00	1	a.l.d.	a.l.d.	3,14	a.l.d.	3,14
10		0,54			a.l.d.	a.l.d.	5,16	a.l.d.	5,16
11		1,04			5,02	16,47	4,94	a.l.d.	26,43
12		2,04			a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
7	2,50	0,04	10,00	12	a.l.d.	12,03	3,46	a.l.d.	15,49
10		0,54			59,59	56,94	9,41	a.l.d.	125,94
11		1,04			27,21	30,39	12,36	a.l.d.	69,96
12		2,04			a.l.d.	7,46	4,56	2,41	14,43
7	2,50	0,04	10,00	24	a.l.d.	1,88	3,23	2,03	7,14
10		0,54			16,29	38,27	4,50	a.l.d.	59,06
11		1,04			6,26	18,51	3,71	a.l.d.	28,48
12		2,04			a.l.d.	9,89	3,61	a.l.d.	13,50

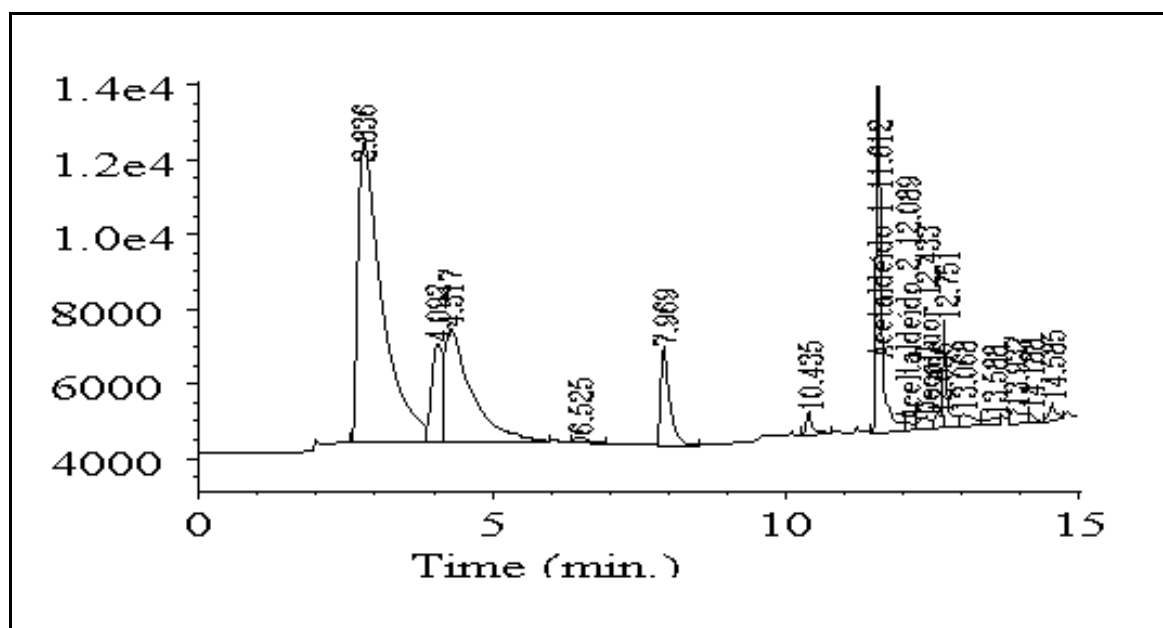
a.l.d.: abaixo do limite de detecção;

TALD: Total de ALD.

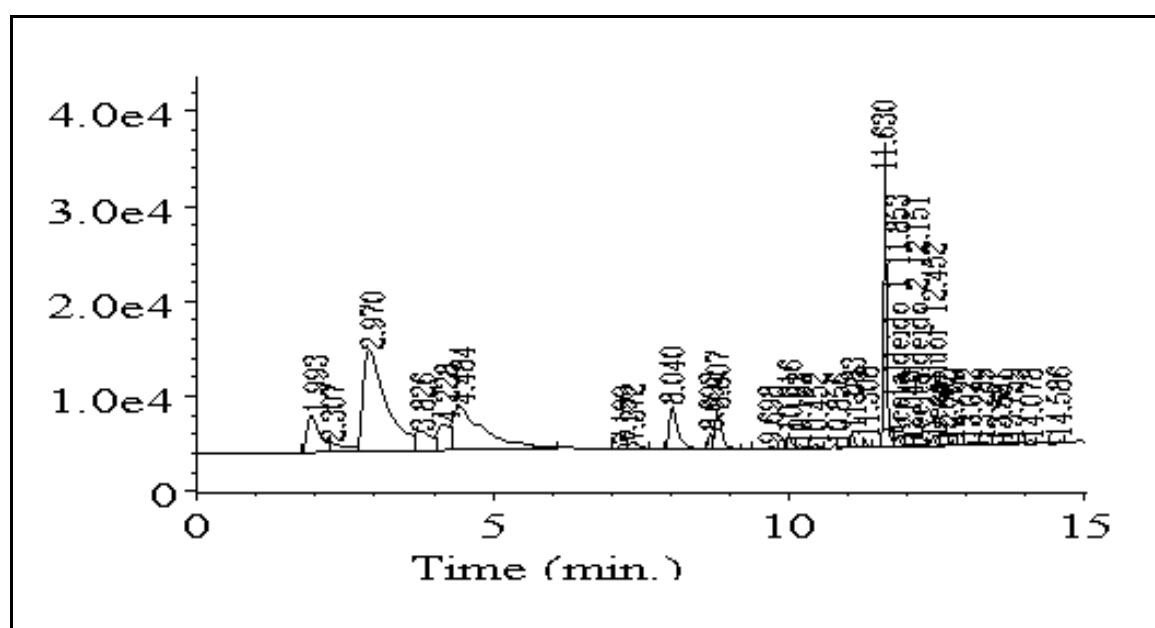
Destaca-se que, a água bruta continha uma concentração média de  $0,04 \text{ mg L}^{-1}$  de íons  $\text{Br}^-$  (reator 7) e, cujo valor, foi acrescentado às dosagens pré-estabelecidas de 0,50, 1,00 e 2,00, para os reatores 10, 11 e 12, respectivamente.

As figuras 5 e 6 representam cópias de cromatogramas obtidos de amostras do reator nº 11, 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 ALD.



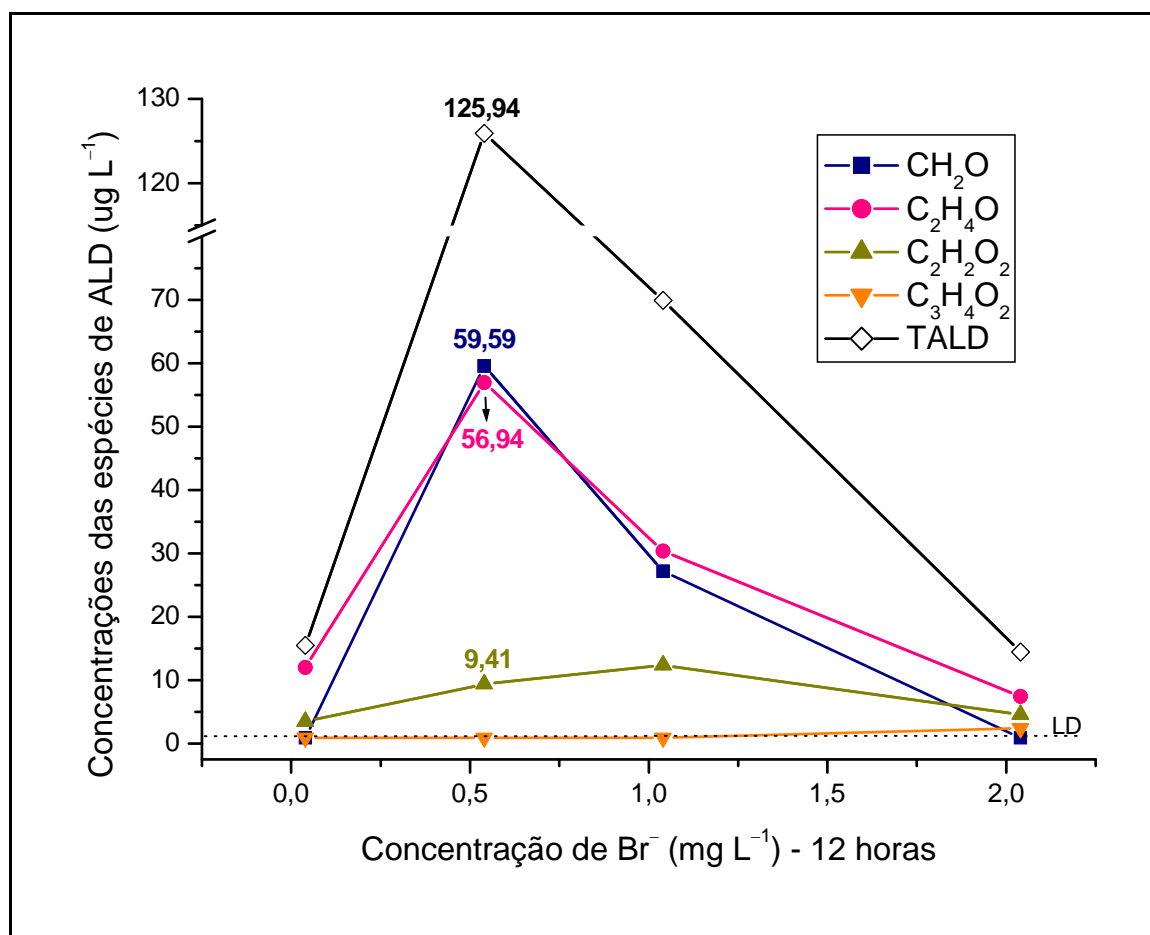


**Figura 5** – Cromatograma de amostra do reator n° 10, com um tempo de contato de 12 horas.

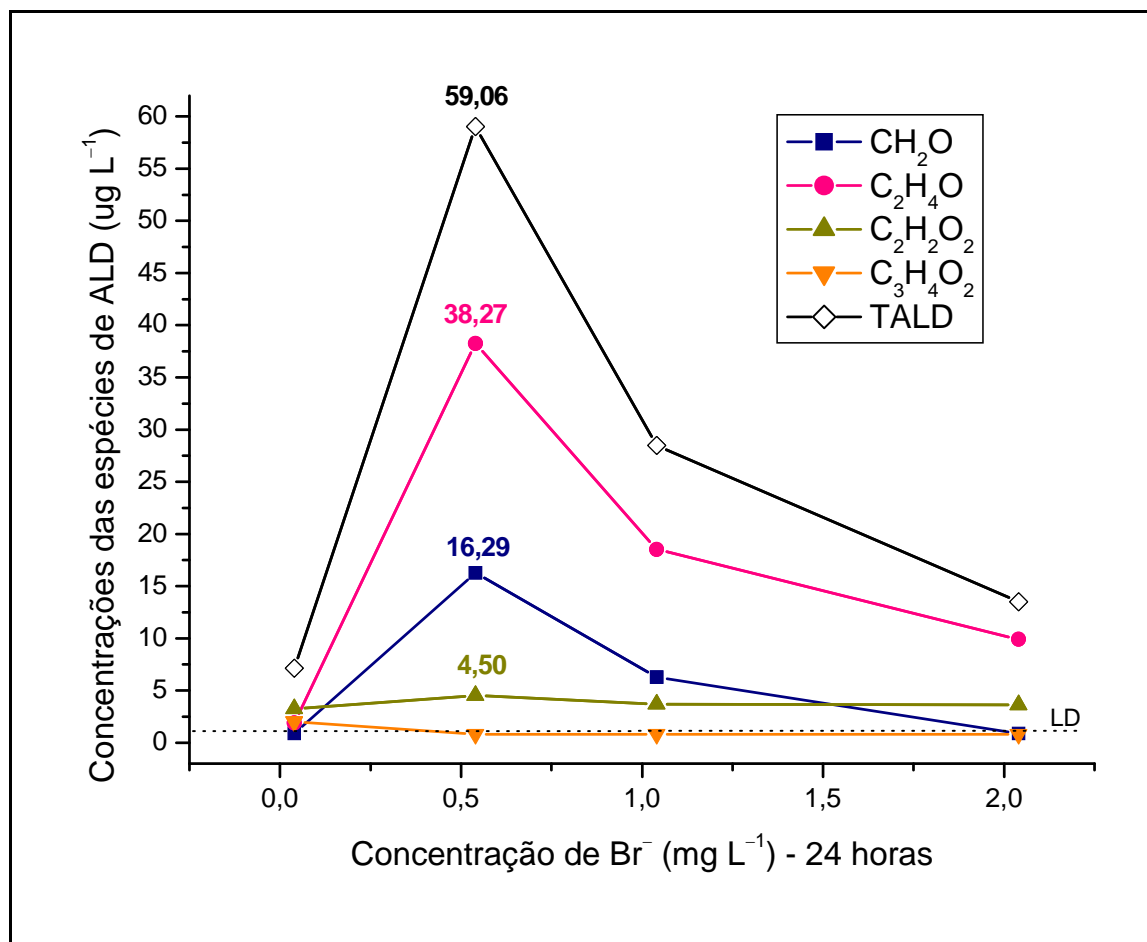


**Figura 6** – Cromatograma de amostra do reator n° 10, com um tempo de contato de 24 horas.

As figuras 7 e 8 apresentam os gráficos obtidos a partir dos dados da tabela 3 e que relacionam as variações de concentrações das espécies de ALD originadas em função das concentrações de  $\text{Br}^-$  e em função dos tempos de contato de 12 horas e 24 horas, respectivamente.



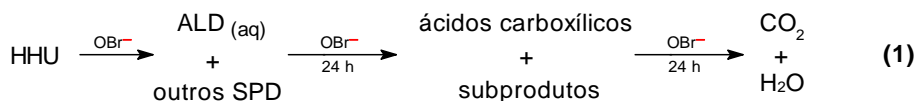
**Figura 7** – Gráficos de formação das espécies formaldeído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), acetaldeído ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ), glioxal ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ ) e metilglioxal ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ ), determinados por LLE-GC-ECD, em função das dosagens de íons brometo e do tempo de contato de 12 horas.



**Figura 8** – Gráficos de formação das espécies formaldeído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), acetaldeído ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ), glicoxal ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ ) e metilglicoxal ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ ), determinados por LLE-GC-ECD, em função das dosagens de íons brometo e do tempo de contato de 24 horas.

Os resultados gráficos apresentados nas figura 7 e 8, e nos dados da tabela 3, indicaram que o aumento da concentração do íon  $\text{Br}^-$  promoveu o aumento da concentração de TALD formados, e mais significativamente, para 12 h. Este aumento é bastante perceptível quando se compara os resultados dos reatores 7 e 10. Neste último, a água bruta passou a conter um incremento de apenas  $0,50 \text{ mg L}^{-1}$  de íons  $\text{Br}^-$  e que foi suficiente para promover um aumento de aproximadamente oito vezes na concentração de TALD formados, sob o tempo de contato mais relevante, ou seja, de 12 horas.

A partir de um incremento na concentração de  $\text{Br}^-$  de  $1,00$  ou  $2,00 \text{ mg L}^{-1}$  (reatores 11 e 12, respectivamente), as concentrações das espécies de ALD sofreram depreciações, em aproximadamente 50%, após a variação do período de reação de 12 para 24 h. Estas depreciações, provavelmente, foram promovidas por possíveis reações competitivas, em que as espécies de ALD sofreram oxidações mais enérgicas em maiores concentrações de  $\text{OBr}^-$  e que deram origem à formação de outros compostos em um tempo maior de reação, possivelmente ácidos carboxílicos, de acordo com equação 1.

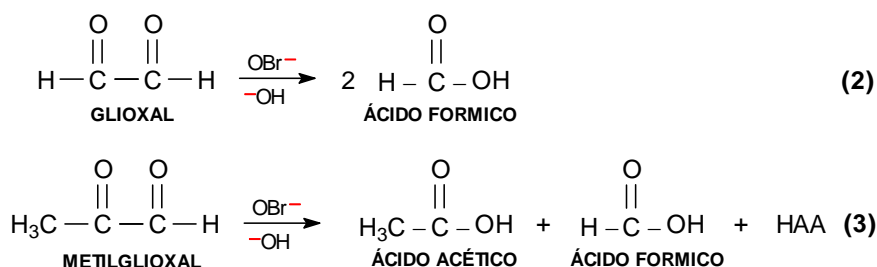


Os resultados apresentados também indicaram que a presença de  $\text{Br}^-$  promoveu variações nas concentrações das espécies de ALD em relação às mesmas, quando o íon estava na concentração média de  $0,04 \text{ mg L}^{-1}$  (reator 7). Consequentemente, as concentrações maioritárias das espécies de ALD formadas e presentes na água bruta do reator 7, sofreram alterações. A espécie  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  permaneceu predominante, mas não com a mesma abundância quando fora formada na oxidação nas condições do reator 7. Contudo, a espécie  $\text{CH}_2\text{O}$ , que não fora detectada nos reatores de 1 a 9, passou a superar as concentrações das espécies  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ , as

quais sofreram depreciações de suas concentrações para valores próximos ao limite de detecção, sob tempo de contato de 24 horas.

De acordo com a USEPA (1999), o ácido HOBr possui um valor de potencial de oxidação (1,59) maior que o do ácido HOCl (1,49), indicando que as oxidações com a espécie  $\text{OBr}^-$ , são promovidas de maneira mais energética do que com a espécie  $\text{OCl}^-$ .

A presença do oxidante mais energético,  $\text{OBr}^-$ , pode ter ocasionado rupturas de alguns trechos das moléculas de HHU ou a oxidação de outras moléculas, que anteriormente sofreram o processo pela ação do  $\text{OCl}^-$  promovendo um aumento da concentração de  $\text{CH}_2\text{O}$ . As espécies glicoxal ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ ) e metilglicoxal ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ ) encontradas em baixas concentrações ou abaixo do limite de detecção, dependendo do tempo de contato, podem ter sido decorrências das oxidações destes compostos sob a ação do oxidante  $\text{OBr}^-$  em meio básico ( $\text{OH}^-$ ), por meio de um mecanismo de adição-eliminação às carbonilas, e que conceberiam ácidos carboxílicos e, provavelmente, ácidos haloacéticos (HAA), de acordo com as equações 2 e 3.



A comprovação da veracidade de ocorrência destas reações poderá ser assunto de estudo relacionado à ciência dos ácidos húmicos aquáticos e da desinfecção em águas, pois a literatura científica não reporta, até o momento, trabalhos relacionados a aldeídos e suas espécies originadas em oxidações de HHU em que participam as espécies  $\text{OCl}^-$  e/ou  $\text{Br}^-$ . Portanto, é recomendável que a mesma seja investigada mediante a aplicação das técnicas de GC-ECD ou GC-MS, em níveis de  $\mu\text{g L}^{-1}$ , bem como, a possibilidade da verificação de um balanço de massas existente entre as concentrações de TALD e ácidos carboxílicos, em oxidações dos HHU em que participam as espécies  $\text{OCl}^-$  e  $\text{Br}^-$ .

De certa forma, a ocorrência das espécies de ALD em maiores concentrações é influenciada por concentrações de matéria orgânica (HHU) e de cloro livre ( $\text{OCl}^-$ ) sob tempo de contato de 12 h e, a espécie  $\text{CH}_2\text{O}$  apenas é detectada na presença de  $\text{Br}^-$  em concentrações acima de  $0,50 \text{ mg L}^{-1}$  ou em altas concentrações de HHU ( $10,00 \text{ mg L}^{-1}$ ), ao passo que, a espécie  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  foi a predominante na água bruta, em ensaios realizados com a presença de  $\text{Br}^-$ , em concentrações variando de  $0,04$  a  $2,04 \text{ mg L}^{-1}$ .

## 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.

Os estudos envolvendo a presença de aldeídos em águas de abastecimento utilizando oxidações com cloro livre ou seus derivados são recentes e pouco reportado na literatura especializada. É reconhecido que apenas a WHO (1995) estabelece um limite de  $0,9 \text{ mg L}^{-1}$  para o formaldeído em água potável, indicando uma preocupação com a ingestão deste composto.

Os resultados de formação e especiação de aldeídos indicaram que a presença de um oxidante mais energético que o  $\text{OCl}^-$  promoveu oxidações seletivas em trechos da molécula de HHU e em consequência, por meio de um mecanismo de adição-eliminação às carbonilas, provavelmente, conceberam a formação de ácidos carboxílicos.

Os resultados obtidos no trabalho certamente serão fundamentais para subsidiar estudos envolvendo a formação de diversos subprodutos da desinfecção (SPD), elucidar mecanismos de formação de SPD originados em oxidações com utilização de  $\text{OCl}^-$  ou outro oxidante de maior potencial de oxidação que o  $\text{OCl}^-$  e, desta forma, indicar possíveis alterações futuras em estações de tratamento de água (ETA).



## 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. FREUZE I. *et al.* Effect of chlorination on the formation of odorous disinfection by-products. **Water Research**, v. 39, n.12, p. 2636-2642, 2005.
3. GLAZE, W. H.; KOGA, M.; CANCELLA, D. Ozonation Byproducts. 2. Improvement of an Aqueous-Phase Derivation Method for the Detection of Formaldehyde and Other Carbonyl Compounds formed by the Ozonation of Drinking Water. **Environ. Sci. Technol.**, v. 23, 838-847, 1989.
4. IVANCEV-TUMBAS I.; DALMACIJA B. Effects of coagulation processes on aldehydes formation in groundwater treated with common oxidative agents. **Water Research**, v. 35, n.16, p. 3950-3958, 2001.
5. NORWOOD, D. L., CHRISTIAN, R. F.; HATCHER, P. G. Structural characterization of aquatic humic material. 2. Phenolic content and its relationship to chlorination mechanism in an isolated aquatic fulvic acid. **Environmental Science Technology**, v. 21 (8), 791-798, 1987.
6. ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.. **Substâncias Húmicas aquáticas: interações com espécies metálicas**. São Paulo, SP. Editora UNESP, 2003, 126 p.
7. ROOK, J. J. Chlorination reactions of fulvic acids in natural waters. **Environmental Science Technology**, v.11, p. 478-482, 1977.
8. SINGER, P. C. Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection byproducts. **Water Science & Technology**, v. 40, n. 9, p. 25-30, 1999.
9. USEPA - U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Guidance manual alternative disinfection and oxidants**. Washington, DC. 1999, 346 p.
10. 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.
11. 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/](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/guidelines/en/)>. Acesso em: 18 ago. 2006.

## AGRADECIMENTOS

À Escola de Engenharia de São Carlos, em particular ao Laboratório de Processos Biológicos do Departamento de Hidráulica e Saneamento (LPB);

À FAPESP, pela concessão do financiamento de auxílio à pesquisa (Processo Nº 2006/04895-9: ESTUDOS DE FORMACAO E REMOCAO DE SPD EM AGUAS CONTENDO ÁCIDOS HÚMICOS QUANDO SUBMETIDAS A DIÓXIDO DE CLORO E CLORO LIVRE) e,

Ao CEETPS, pela concessão da bolsa de estudos.