



I-352 – REMOÇÃO DE THM, EM CARVÃO ATIVADO EM PÓ, EM OXIDAÇÕES COM CLORO LIVRE EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO CONTENDO 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, Campinas-SP, nas disciplinas: Química Ambiental e Síntese e Identificação de Compostos Orgânicos.

Rubem Bresola Junior⁽¹⁾

Professor Doutor do Departamento de Saneamento e Ambiente da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo - FEC/UNICAMP. 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⁽¹⁾: R. Elidia Ana de Campos, 129 - Campinas - SP - CEP: 13076-617 - Brasil - Tel: (19) 3326-2784 - e-mail: franquini_paulo@yahoo.com.br

RESUMO

A presente pesquisa teve por objetivo avaliar, em escala de laboratório, a adsorção/remoção em carvão ativado em pó (CAP), das espécies de THM originados nas oxidações, em águas de abastecimento contendo ácidos húmicos (HHU), quando tratadas com cloro livre (OCI^-) empregando-se a técnica de extração líquido-líquido e cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons (LLE-GC-ECD). Os níveis de THM originados pela ação do cloro livre e detectados anteriormente à etapa de remoção em CAP estavam, nas condições da realização dos ensaios, acima do limite de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ estabelecido pela Portaria 518/2004 e, abaixo do mesmo, após a remoção, indicando que a utilização do CAP promoveu a adequação da água, em relação ao parâmetro químico THM estabelecido pela legislação.

PALAVRAS-CHAVE: THM, ácidos húmicos, cloração, carvão ativado em pó, tratamento convencional, LLE-GC-ECD.

INTRODUÇÃO

As oxidações/desinfecções, em águas de abastecimento, resultam na formação de uma grande variedade de compostos, chamados de subprodutos da desinfecção (SPD), os quais incluem, principalmente, os trihalometanos (THM), ácidos haloacéticos (HAA), haloacetnitrilas (HAN) e cloropirinas, e que, proporcionam efeitos adversos à 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.

Segundo SINGER (1994), uma alternativa para a redução da concentração de THM, HAA e outros SPD em águas de abastecimento, consiste em remover os SPD totais, que possam ser formados durante o processo de desinfecção.

A utilização do carvão ativado granular (CAG) é considerado o método mais eficiente na remoção de THM e de outros SPD. Entretanto, o método apresenta desvantagens, tais como a necessidade da construção de mais uma unidade física no tratamento físico-químico, bem como, a de regeneração do meio filtrante com frequência, a fim de garantir a eficiência da remoção. Neste contexto, os processos de adsorção em carvão ativado em pó (CAP) têm se sobressaído por considerarem a possibilidade de aproveitamento das unidades já existentes em uma ETA.

Desta forma, o presente estudo avaliou, em escala de laboratório, a adsorção/remoção em CAP sob tempos de contato de 60 e 120 min, das concentrações de THM e suas espécies, originados a partir da oxidação de soluções contendo ácidos húmicos, quando tratadas com cloro livre (OCI^-), sob tempo de reação de 24 h. A



determinação das concentrações remanescentes das espécies de THM foram realizadas conforme metodologia analítica descrita por PAIM *et al* (2006): extração líquido-líquido e cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons (LLE-GC-ECD).

MATERIAIS E MÉTODOS

Os trabalhos foram desenvolvidos em três diferentes etapas. As 1ª e 2ª etapas foram realizadas nas dependências do Laboratório de Saneamento (LABSAN) e do Laboratório de Protótipos Aplicados ao Tratamento de Águas e Efluentes (LABPRO) da FEC/UNICAMP, ao passo que, a 3ª etapa foi realizada no Laboratório de Processos Biológicos (LPB) da EESC/USP.

1ª Etapa: Estudos Iniciais utilizando ensaios de “Jar Test” para otimização dos parâmetros de tratamento.

Nesta fase foram avaliados, mediante ensaios de “Jar Test”, as dosagens de sulfato de alumínio e os respectivos valores de pH de coagulação, para que fornecessem os melhores resultados de remoções de cor aparente e turbidez, simultaneamente, e que atendessem a Portaria 518/2004, da água bruta contendo soluções de ácidos húmicos (HHU) e cloro livre (OCI^-). Durante este procedimento não foram efetuadas determinações de THM, pois o objetivo foi verificar e definir os melhores parâmetros de coagulação, floculação e decantação da água bruta para cada dosagem aplicada de CAP.

Os ensaios de “Jar Test” foram conduzidos em um equipamento da Nova Ética Equipamentos Científicos S.A., modelo 218/LDB, contendo um sistema de agitação mecânica que permite a utilização de até seis reatores, simultaneamente, com ajustes de rotação na faixa de 0 a 500 rpm e conseqüentemente, gradientes de velocidade (G) variando na faixa de 0 a 800 s^{-1} . Os reatores utilizados nos ensaios eram de acrílico e possuíam, individualmente, volume útil de 2 litros e seção quadrada, em planta, medindo 11,5 cm de lado, altura total de 21 cm e parede com espessura de 5 mm. O agitador era constituído de um eixo vertical de 5 mm de diâmetro e rotor tipo turbina, confeccionado com paleta de aço inox, medindo 7,0 cm x 2,5 cm.

A água bruta utilizada nos ensaios, teve como procedência, o poço freático do Ginásio Multidisciplinar da UNICAMP, a qual, não apresentou variações na sua qualidade, quanto aos parâmetros analisados: condutividade, cor aparente, turbidez, pH e temperatura, alcalinidade, dureza, manganês total, ferro total, cloro residual e íons brometo, conforme metodologias analíticas descritas por AWWA (1998) e HACH (2001).

Desta forma, a água bruta contida em uma bombona de 50 L e contendo $5,00 \text{ mg L}^{-1}$ de solução de HHU, foi oxidada com OCI^- , na concentração de $10,00 \text{ mg L}^{-1}$, e após 24 horas, distribuída aos jarros do aparelho de “Jar Test” e, submetida aos ensaios iniciais visando obter os melhores resultados de remoções de cor aparente e turbidez.

As dosagens de CAP e de sulfato de alumínio avaliadas em diferentes valores de pH, foram baseadas nos trabalhos de MARMO (2005) e SANTOS (2005), que se apoiaram em estudos de purificação de água por adsorção em CAP para a remoção de THM realizado por BUDINOVA *et al.* (1998) e de remoção de ferro e manganês STAHL (1996). Desta forma, a tabela 1 apresenta as dosagens dos produtos químicos e os valores de pH empregados, nesta etapa.



Tabela 1 – Dosagens de produtos químicos e valores de pH iniciais avaliados de acordo com o número de ensaios para a primeira etapa.

Ensaio	Dosagens de CAP (mg L ⁻¹)	Dosagens de Sulfato de Alumínio (mg L ⁻¹)	Valores de pH iniciais a serem avaliados (Jarros de 1 a 6)					
			1	2	3	4	5	6
1	10	15	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
2		25	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
3		35	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
4		45	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
5	20	15	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
6		25	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
7		35	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
8		45	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
9	30	15	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
10		25	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
11		35	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
12		45	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
13	50	15	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
14		25	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
15		35	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
16		45	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
17	100	15	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
18		25	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
19		45	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
20		60	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
21	150	15	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
22		25	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
23		45	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
24		60	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
25	50	25	9,0	10,0	–	–	–	–
	100	45	–	–	10,0	11,0	–	–
	150	45	–	–	–	–	10,0	11,0
26	50	45	9,0	9,5	10,0	–	–	–
	100	60	–	–	–	9,0	10,0	–
	150	60	–	–	–	–	–	9,0
27	10, 20, 30, 50, 100, 150 (J1 a J6)	–	–	–	–	–	–	–

Os parâmetros do tratamento de água, simulado nos jarros de “Jar Test” empregados, são apresentados na tabela 2.

**Tabela 2** – Parâmetros utilizados para os ensaios de “Jar Test”.

Etapas do tratamento de Água	Gradiente de Velocidade (s^{-1})	Tempo de Contato
Mistura Rápida	585	15 s
Floculação	80	10 min
	50	10 min
	20	10 min
Sedimentação ($V = 1 \text{ cm/min}$)	-	7 min

Os estudos utilizaram uma solução preparada com água bruta contendo $5,00 \text{ mg L}^{-1}$ de HHU e, oxidada com cloro livre (OCI^-) na concentração de $10,00 \text{ mg L}^{-1}$, a qual foi mantida sob tempo de reação de 24 horas. A escolha do tempo de oxidação de 24 h foi baseada em estudos de formação e remoção de THM efetuados por MARMO (2005), que considerou a formação das maiores concentrações deste SPD e a semelhança de comportamento de tratabilidade em uma ETA, neste tempo de contato.

2ª Etapa: Ensaios de Adsorção/Remoção em CAP, seguido de tratamento convencional.

Os ensaios de adsorção/remoção efetiva das espécies de THM e a avaliação da eficiência da adsorção em CAP e do tratamento por ciclo completo utilizando o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ como coagulante, foram realizados, empregando-se os parâmetros:

- Oxidação: HHU ($5,00 \text{ mg L}^{-1}$) e OCI^- ($10,00 \text{ mg L}^{-1}$), oxidação sob tempo de 24 horas;
- Parâmetros do Tratamento Convencional: estabelecidos na 1ª etapa;
- Tempos de Detenção para o CAP: 60 e 120 min.

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°C (22'), 145°C (15'), 260°C (30'); de 35°C para 145°C a $10^\circ\text{C min}^{-1}$; de 145°C para 260°C a 5°C min^{-1} . A temperatura do injetor foi de 280°C e a temperatura do detector foi de 300°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.

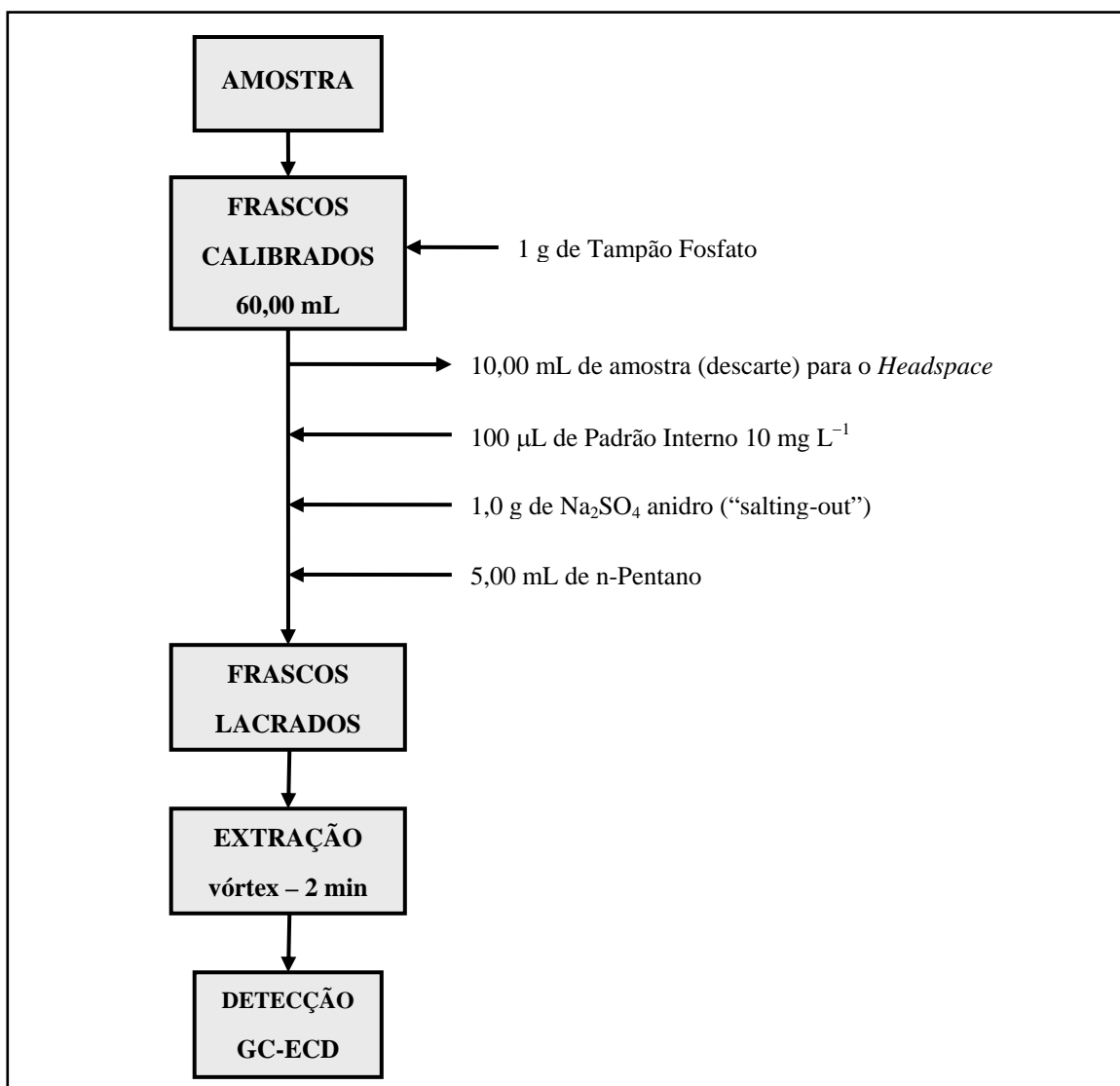


Figura 1 – Fluxograma esquemático do procedimento de análise de THM em amostras oxidadas.

RESULTADOS DA 1ª ETAPA

A tabela 3 apresenta as conclusões dos estudos iniciais utilizando ensaios de “Jar Test”, mediante os resultados obtidos de melhores remoções de cor aparente e turbidez, e que demonstraram ser as concentrações de coagulante e os valores de pH que abrangeram as condições de otimização para que os mesmos pudessem ser adotados na etapa de remoção dos THM originados na oxidação de água bruta contendo HHU (5,00 mg L⁻¹), submetidas ao OCl⁻ (10,00 mg L⁻¹) sob 24 h.



Tabela 3 – Dosagens de sulfato de alumínio e valores de pH iniciais e de coagulação, em função das dosagens de CAP a serem adotados para a remoção de THM.

Dosagem de CAP (mg L ⁻¹)	pH Inicial	pH Coagulação	Dosagem de Al ₂ (SO ₄) ₃ (mg L ⁻¹)	Cor Aparente Final (uC)	Turbidez Final (uT)
10	6,52	6,46	35	a.l.d.	0,13
20	6,02	6,19	35	a.l.d.	0,35
30	7,52	7,02	35	a.l.d.	0,35
50	7,01	6,43	45	a.l.d.	0,35
100	6,50	6,26	45	a.l.d.	0,35
150	7,03	6,36	60	1	0,54

a.l.d.: abaixo do limite de detecção.

RESULTADOS DAS 2ª E 3ª ETAPAS

Os valores de dosagens de CAP, pH inicialmente ajustados, bem como, as concentrações de sulfato de alumínio adotados e citados anteriormente na tabela 3, foram empregados na adsorção em CAP dos SPD originados.

A tabela 4 apresenta os resultados das remoções obtidas a partir das medidas de cor aparente e turbidez, efetuadas nas amostras após a adsorção em CAP, nos tempos de detenção de 60 min e de 120 min, para os ensaios em que foram variadas as concentrações de CAP, dosagens de sulfato de alumínio e pH.

Tabela 4 – Resultados das remoções de cor aparente e turbidez ocorridas com a adsorção de CAP

Tempo de Detenção	Jarro	Dosagem de CAP (mg L ⁻¹)	pH		Cor Aparente (uC)		Remoção de Cor Aparente (%)	Turbidez (uT)		Remoção de Turbidez (%)
			A	C	Inicial	Final		Inicial	Final	
60 min	1	10	6,50	6,42	152	a.l.d.	100,00	9,20	0,23	97,50
	2	20	6,03	6,13	278	2	99,28	13,70	0,20	98,54
	3	30	7,51	6,92	468	4	99,15	40,70	0,67	98,35
	4	50	6,98	6,52	820	5	99,39	28,70	0,16	99,44
	5	100	6,51	6,29	1240	2	99,84	73,40	0,25	99,66
	6	150	7,03	6,41	2150	8	99,63	139,00	0,31	99,78
120 min	1	10	6,49	6,37	215	a.l.d.	100,00	11,70	0,20	98,29
	2	20	6,00	6,18	237	1	99,58	14,60	0,20	98,63
	3	30	7,48	6,86	402	5	98,76	26,40	0,19	99,28
	4	50	7,02	6,42	860	8	99,07	40,70	0,48	98,82
	5	100	6,49	6,20	1670	4	99,76	98,91	0,26	99,74
	6	150	7,02	6,38	1980	a.l.d.	100,00	110,13	0,23	99,79

A: Ajustado;

C: Coagulação.

A análise dos dados da tabela 5 indica que todas as amostras filtradas apresentaram como resultados de cor aparente e turbidez, valores inferiores a 15 uC e 1 uT, respectivamente, valores estes, exigidos pela Portaria 518/2004.

A tabela 5 apresenta os resultados das concentrações remanescentes, determinadas por LLE-GC-ECD, das espécies de THM (CHCl₃, CHCl₂Br, CHClBr₂ e CHBr₃), originadas em amostras sob tempos de detenção de 60 e 120 min, após a adsorção com dosagens variáveis de CAP, bem como, da água bruta após a oxidação em 24 h utilizada nesses ensaios (BRANCO).



Tabela 5 – Resultados das concentrações remanescentes das espécies CHCl_3 , CHCl_2Br , CHClBr_2 e CHBr_3 , nas determinações de THM, por LLE-GC-ECD em amostras dos ensaios sob tempos de detenção de 60 e 120 min, com dosagens variáveis de CAP.

Amostra	Jarro	Dosagem de CAP (mg L^{-1})	Concentrações Remanescentes de Espécies de THM ($\mu\text{g L}^{-1}$)				
			CHCl_3	CHCl_2Br	CHClBr_2	CHBr_3	TTHM
BRANCO	–	–	197,20	9,03	a.l.d.	7,09	213,32
60 min	1	10	44,64	3,47	a.l.d.	3,87	51,98
	2	20	46,70	3,82	a.l.d.	3,72	54,24
	3	30	36,72	2,72	a.l.d.	1,86	41,30
	4	50	29,79	1,92	a.l.d.	0,31	32,02
	5	100	21,72	1,58	a.l.d.	a.l.d.	23,30
	6	150	17,42	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	17,42
120 min	1	10	21,30	1,52	a.l.d.	0,56	23,38
	2	20	23,62	1,63	a.l.d.	0,47	25,72
	3	30	25,17	0,98	a.l.d.	a.l.d.	26,15
	4	50	19,41	0,85	a.l.d.	a.l.d.	20,26
	5	100	14,78	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	14,78
	6	150	4,84	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	4,84

a.l.d.: abaixo do limite de detecção.

A água bruta e a solução de HHU utilizadas nestes ensaios apresentaram concentrações das espécies de ALD abaixo do limite de detecção.

A análise sobre os resultados das remoções de THM indicados na tabela 5 permite avaliar sobre o comportamento das espécies remanescentes após os tempos de detenção de 60 min e 120 min. As remoções em CAP das espécies de THM originados na oxidação com cloro livre, foram mais eficientes em 120 min que em 60 min. Consequentemente, as remoções de TTHM originados também foram mais eficientes, após esses tempos de contato.

As figuras 2 e 3 apresentam gráficos dotados de curvas que relacionam as concentrações remanescentes das espécies de THM em função das dosagens de CAP aplicadas sob os tempos de detenção de 60 e 120 min, respectivamente, de acordo com os valores da tabela 5.

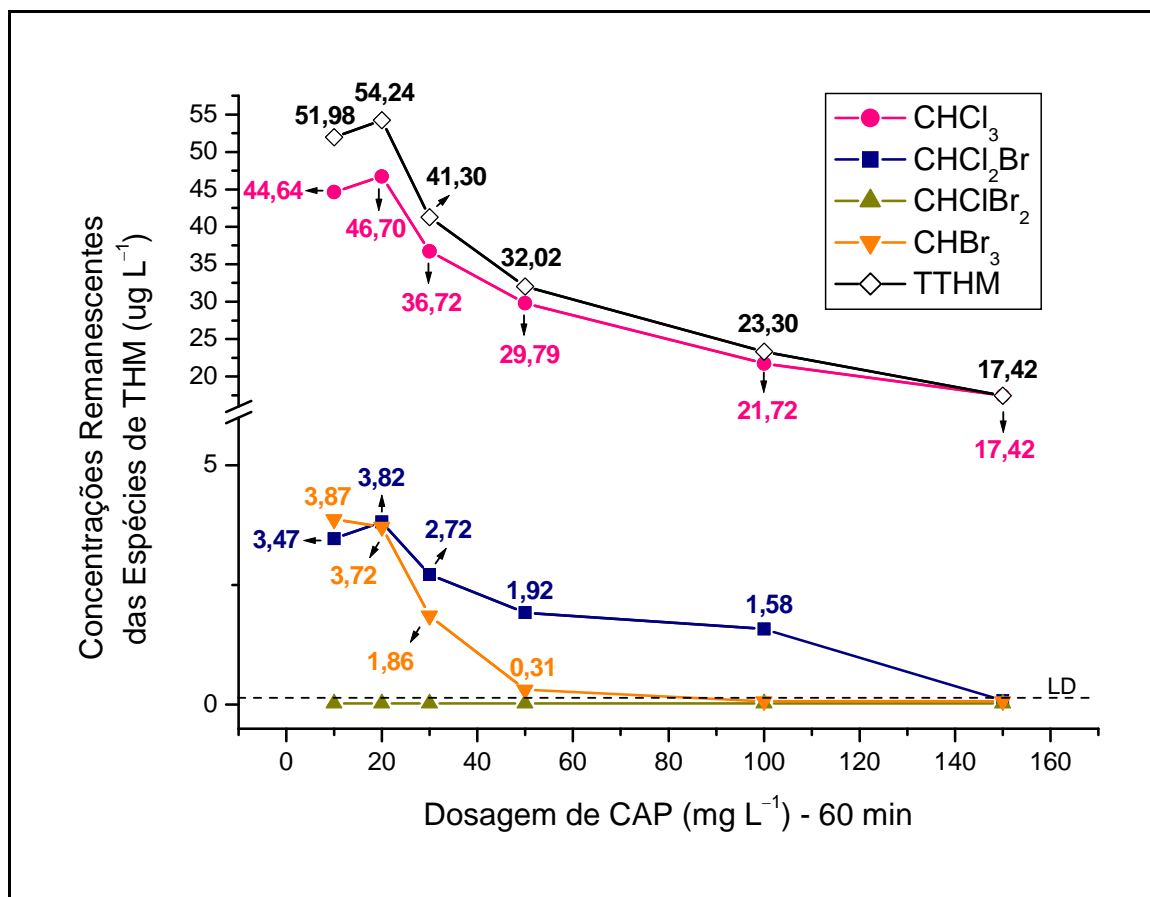


Figura 2 – Curvas de variações de concentrações remanescentes, determinadas por LLE-GC-ECD, de TTHM e das espécies clorofórmio (CHCl₃), diclorobromometano (CHCl₂Br), clorodibromometano (CHClBr₂) e bromofórmio (CHBr₃), em função da dosagem de CAP, originadas sob os tempos de detenção de 60 min.

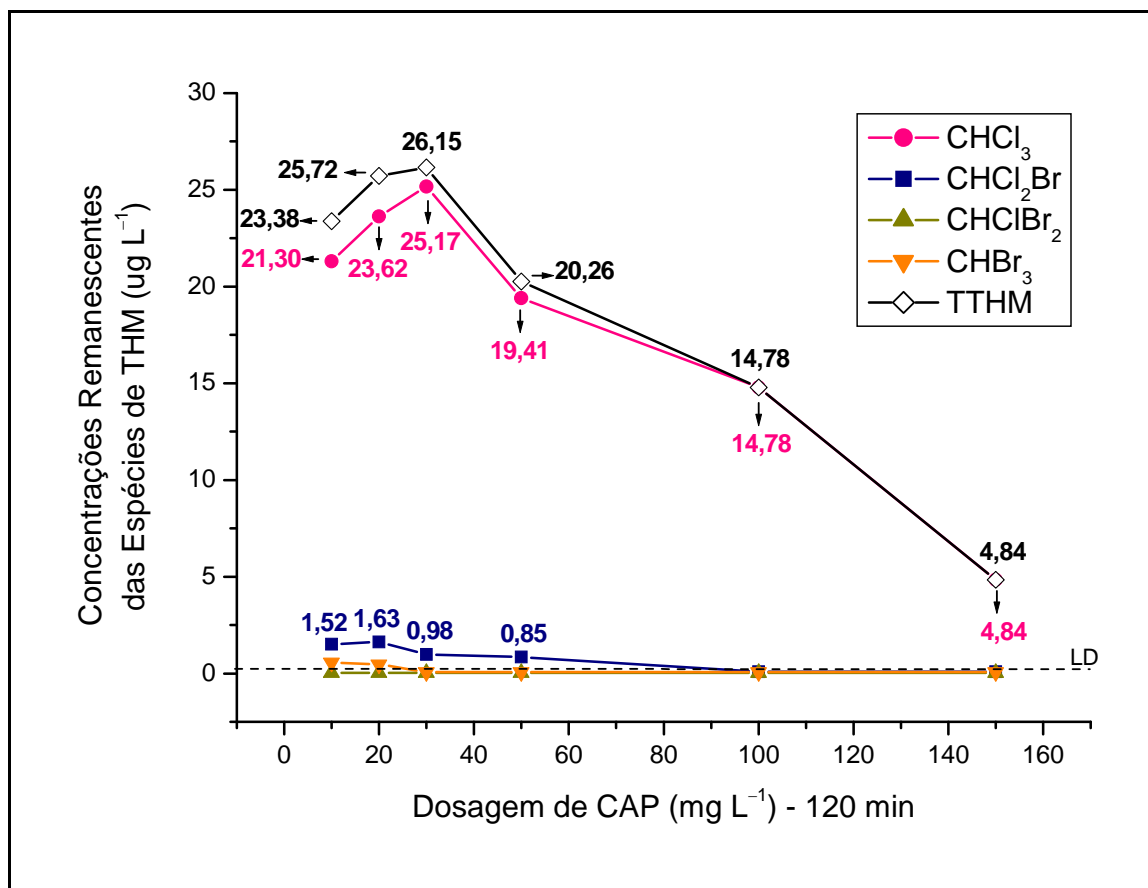


Figura 3 – Curvas de variações de concentrações remanescentes, determinadas por LLE-GC-ECD, de TTHM e das espécies clorofórmio (CHCl_3), diclorobromometano (CHCl_2Br), clorodibromometano (CHClBr_2) e bromofórmio (CHBr_3), em função das dosagens de CAP, originadas sob os tempos de detenção de 120 min.

As curvas dos gráficos da figura 2 e 3 indicam o decaimento da concentração das espécies de THM em decorrência do aumento das dosagens de CAP e demonstram a necessidade de maior dosagem do adsorvente para a remoção de maiores concentrações de adsorvente. As mesmas curvas, denotam que, as remoções das espécies de THM formadas na água bruta oxidada com cloro livre, e notoriamente, para a espécie CHCl_3 predominante, ocorreram de forma análoga à de TTHM.

Os valores de concentrações remanescentes contidos na tabela 5, permitiram obter as concentrações removidas das espécies de THM, em $\mu\text{g L}^{-1}$, em função das dosagens de CAP aplicadas, nos jarros de 1 a 6. A partir das concentrações removidas, foram realizados cálculos de remoções percentuais das espécies CHCl_3 , CHCl_2Br , CHClBr_2 e CHBr_3 e de TTHM. Estes resultados são apresentados na tabela 6.



Tabela 6 – Resultados das remoções percentuais das espécies CHCl_3 , CHCl_2Br , CHClBr_2 e CHBr_3 , nas determinações de THM, por LLE-GC-ECD, dos ensaios sob tempos de detenção de 60 e 120 min, após a adsorção de CAP.

Amostra	Jarro	Dosagem de CAP (mg L^{-1})	Remoções de Espécies de THM (%)				
			CHCl_3	CHCl_2Br	CHClBr_2	CHBr_3	TTHM
60 min	1	10	77,36	61,57	n.a.	45,42	75,63
	2	20	76,32	57,70	n.a.	47,53	74,57
	3	30	81,38	69,88	n.a.	73,77	80,64
	4	50	84,89	78,74	n.a.	95,63	84,99
	5	100	88,99	82,50	n.a.	n.a.	85,75
	6	150	91,17	a.l.d.	n.a.	n.a.	84,28
120 min	1	10	89,20	83,17	n.a.	92,10	89,04
	2	20	88,02	81,95	n.a.	93,37	87,94
	3	30	87,24	89,15	n.a.	n.a.	84,42
	4	50	90,16	90,59	n.a.	n.a.	87,18
	5	100	92,51	n.a.	n.a.	n.a.	85,51
	6	150	97,55	n.a.	n.a.	n.a.	90,17

n.a.: não avaliado.

Os valores indicados como “não avaliados” são decorrentes da ausência de concentrações das espécies de THM originados na oxidação ou após a adsorção em CAP e que, impossibilitam a realização do cálculo de remoção.

Os resultados contidos na tabela 6 indicam altas taxas de remoções de THM e maiores eficiências, sob o tempo de contato de 120 min que o de 60 min.

Os resultados das análises das amostras da água oxidada, determinadas por LLE-GC-ECD, indicaram concentrações iniciais de $213,32 \mu\text{g L}^{-1}$ de TTHM (BRANCO), sendo que a mesma, foi reduzida em 85,75%, por adsorção em CAP na dosagem de 100 mg L^{-1} , após o tempo de contato de 60 min. Comparativamente, após o tempo de contato de 120 min, a concentração de TTHM foi reduzida em 90,17%, por adsorção em CAP aplicado na concentração de 150 mg L^{-1} . Estes resultados indicam que o incremento na dosagem de CAP, de 100 mg L^{-1} para 150 mg L^{-1} , e do acréscimo de 60 min de contato, possa não ser tão vantajosos na relação custo *versus* benefício.

A espécie clorofórmio (CHCl_3), predominante com aproximadamente 92% dos TTHM iniciais (BRANCO), permaneceu com sua predominância após as remoções. Esta espécie de THM, teve redução de sua concentração, em aproximadamente 20% e 10%, em média, nos tempos de detenção de 60 min e 120 min (ensaios n° 28 e n° 29), respectivamente, para as dosagens de CAP variando de 10 a 150 mg L^{-1} . As maiores remoções de CHCl_3 ocorreu de forma análoga à de TTHM.

De maneira comparativa, MARMO (2005) obteve resultados semelhantes, quando verificou as remoções percentuais de TTHM, em amostras de água bruta oxidada com cloro livre, após a adsorção utilizando o CAP de mesma procedência dessa pesquisa. A tabela 7 apresenta uma comparação entre os resultados de remoções dessa pesquisa e os obtidos por MARMO (2005).



Tabela 7 – Comparação entre os resultados de remoções percentuais, de TTHM, deste trabalho e de MARMO (2005), empregando-se GC-MS e GC-ECD, originados na oxidação de água bruta contendo HHU ($5,00 \text{ mg L}^{-1}$), submetidas ao OCI^- ($10,00 \text{ mg L}^{-1}$) sob 24 h, em amostras dos ensaios sob tempos de detenção de 60 e 120 min, após a adsorção em concentrações variáveis de CAP.

Tempo de contato (min)	Dosagem de CAP (mg L^{-1})	Remoções de TTHM (%)	
		GC-MS ^(a)	GC-ECD ^(b)
60	10	70,30	75,63
	20	67,20	74,57
	30	75,00	80,64
	50	80,70	84,99
	100	87,50	85,75
	150	89,10	84,28
120	10	66,40	89,04
	20	94,30	87,94
	30	99,50	84,42
	50	99,50	87,18
	100	99,70	85,51
	150	99,70	90,17

(a) Valores obtidos por MARMO (2005).

(b) Valores obtidos nesse estudo.

Ressalva-se que, há algumas diferenças em relação aos procedimentos laboratoriais sistemáticos, empregados por MARMO (2005) e os executados nesse trabalho.

Os níveis de THM originados pela ação do cloro livre e detectados antes da remoção em CAP estão, nas condições da realização dos ensaios, acima do limite de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ estabelecido pela Portaria 518/2004 e, abaixo do mesmo, após a remoção, indicando que a utilização do CAP promoveu a adequação da água, em relação ao parâmetro químico THM estabelecido pela legislação.

CONCLUSÕES

A técnica de LLE-GC-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.

As remoções de cor e turbidez efetuadas em CAP na água bruta contendo HHU, são dependentes do pH, da dosagem de coagulante sulfato de alumínio e das dosagens do próprio CAP.

Os valores obtidos das concentrações das espécies de THM remanescentes permitiram avaliar a eficiência da adsorção/remoção efetiva dos mesmos em CAP, em águas tratadas com cloro livre e sulfato de alumínio.

A espécie clorofórmio (CHCl_3), predominante com aproximadamente 92% dos TTHM iniciais (BRANCO), permaneceu com sua predominância após as remoções e, contudo, teve sua concentração reduzida para aproximadamente 20% e 10%, em média, nos tempos de detenção de 60 min e 120 min, respectivamente, para as dosagens de CAP, com variação de 10 a 150 mg L^{-1} .



As remoções efetuadas pelo carvão ativado em pó, das espécies de THM, são mais eficientes em valores de dosagens acima de 50 mg L^{-1} e sob tempo de detenção de 120 min. Entretanto, a melhor dosagem de CAP e tempo de contato que deverão ser empregados nas remoções de THM são dependentes da qualidade da água bruta, da dosagem de oxidante empregada e, principalmente, da relação custo *versus* benefícios.

A utilização do carvão ativado em pó promoveu a adequação da água às normas vigentes estabelecidos pela Portaria 518/2004, em relação aos parâmetros cor aparente, turbidez e TTHM.

De acordo com estes estudos realizados, recomendam-se os seguintes estudos:

- de formação de THM e outros SPD em águas de abastecimento na presença simultânea de íons brometo e fluoreto, quando submetidas a diferentes oxidantes;
- comparativos de remoção de SPD utilizando-se CAP provenientes de matérias-primas diferentes;
- de formação e remoção, utilizando o cloreto férrico ou outros compostos na coagulação.

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. BUDINOVA, T.; PETROV, N.; MINKOVA, V.; RAZVIGOROVA, M. Purification of water by activated carbons from apricot stones, lignites and anthracite. **Water Research**, v. 32, n. 7, p. 2135-2139, 1998.
4. DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. B., **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. São Carlos: Rima. 2ª Ed., V. 1 e 2, 2005.
5. HACH. **Odyssey DR 2500 Spectrophotometer procedure manual**. Loveland, Colorado: Hach Company World Headquarters, 2001.
6. 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.
7. PAIM, A.P.S., *et al.* Monitoring the trihalomethanes present in water after treatment with chlorine under laboratory condition. **Environmental Monitoring and Assessment**. (2006).
8. SANTOS, B. V. A. P. Formação e Remoção de THM em ETA utilizando Permanganato de Potássio na Pré-Oxidação. 2005. 202 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.
9. SINGER, P. C. Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection byproducts. **Water Science & Technology**, v. 40, n. 9, p. 25-30, 1999.
10. STAHL, N. S. P. Influência do uso do Carvão Ativado em Pó no Pré-Tratamento de Águas de Abastecimento. 1996. 236 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, 1996.
11. USEPA - U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Guidance manual alternative disinfection and oxidants**. Washington, DC. 1999, 346 p.
12. 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/dwg/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 N° 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.