

I-086 - DESENVOLVIMENTO DE CORRELAÇÃO DA FORMAÇÃO DE ÁCIDOS HALOACÉTICOS EM ÁGUA CONTENDO SUBSTÂNCIA HÚMICA OXIDADA COM CLORO

Gabriela Marcomini de Lima⁽¹⁾

Licenciada em Ciências Biológicas pela Universidade de Uberaba. Mestre em Tecnologia Ambiental pela Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP). Docente da Universidade de Uberaba.

Cristina Filomêna Pereira Rosa Paschoalato

Engenheira Química, Mestre e Doutora em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP). Docente e pesquisadora da Universidade da Associação de Ensino de Ribeirão Preto (UNAERP) Ribeirão Preto-SP.

Reinaldo Pisani Júnior

Engenheiro Químico, Mestre e Doutor em Engenharia Químico pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Docente e pesquisador da Universidade da Associação de Ensino de Ribeirão Preto (UNAERP) Ribeirão Preto-SP.

Bruno Moreira da Silva

Engenheiro Químico, mestrando em Tecnologia Ambiental pela UNAERP.

Endereço⁽¹⁾: Rua Frei Martin Benet, 31 bairro Estados Unidos Uberaba-MG Brasil CEP: 38017-320 - Tel: (34) 3075-2342 e-mail: gabriela.lima@uniube.br

RESUMO

Os riscos à saúde relacionados à presença de subprodutos orgânicos halogenados (SOH) em água potável foram estudados pela primeira vez na década de 1970, sendo citado principalmente o clorofórmio. Diversos SOH podem ser formados durante o tratamento de água destinada ao consumo, dentre eles destacam-se os ácidos haloacéticos (AHA). Somente em 2011 os AHA passaram a ser regulamentados pela Portaria MS nº 2914, padrão de potabilidade brasileiro, que prevê o valor máximo permitido de AHA em 0,08 mg.L⁻¹. Nas Estações de Tratamento de Água (ETA) são aplicadas substâncias oxidantes, sendo o cloro o principal produto utilizado. Os AHA são formados quando o cloro adicionado reage com a matéria orgânica natural presente na água. A aplicação do cloro como oxidante na etapa final do tratamento tem por objetivo a desinfecção, porém é comum a sua utilização em outras etapas do processo, tal como na captação ou na etapa inicial do tratamento, denominada pré-oxidação. O objetivo do presente trabalho foi propor uma equação para previsão do potencial de formação de ácidos haloacéticos totais em água bruta contendo de matéria orgânica dissolvida, obtida pela adição de ácido húmico, considerando as variáveis: carbono orgânico total, absorvância em UV_{254nm} e a demanda de cloro. Para tal, foram realizados ensaios de demanda de cloro e de potencial de formação de AHA de 7 dias, quantificados pela técnica analítica de cromatografia a gás com detector de captura de elétrons. O modelo foi calculado utilizando a aplicação Solver do Microsoft Excel e os ajustes foram obtidos pelo método dos mínimos quadrados, gerando a equação

$AHA_{t_{PF}} = 153,991 \times COT^{0,598} \times UV^{0,428} \times Cl_2^{-0,738}$ cujo coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,6548 e RMSE de 2,46, indicando ajuste do modelo aos resultados obtidos, confirmando a aplicabilidade da equação para previsão do potencial de formação de AHA em água contendo matéria orgânica dissolvida em sistemas de tratamento de água.

PALAVRAS-CHAVE: Ácidos haloacéticos totais, Ácido húmico, Correlação, Potencial de formação, Subprodutos da oxidação.

INTRODUÇÃO

A matéria orgânica, seja ela de origem artificial ou natural, é facilmente encontrada nas águas de mananciais de superfície e sua presença está diretamente relacionada ao incremento de cor na água. Os restos de vegetais e animais mortos constituem uma fonte natural de matéria orgânica e entre as fontes sintéticas de interesse, estão os efluentes industriais e domésticos, lançados diretamente nos corpos hídricos e compostos químicos de uso

agrícola, que são utilizados no solo e podem ser carregados para os mananciais por escoamento superficial após uma chuva.

Nas Estações de Tratamento de Água (ETA), um dos grandes problemas associados ao uso do cloro livre como agente oxidante e desinfetante é uma reação indesejada com compostos orgânicos naturais e sintéticos presentes na água, formando os subprodutos orgânicos halogenados (SOH), cuja formação sofre influência do tipo de desinfetante utilizado e de sua dosagem aplicada, da temperatura, do tempo de contato com o oxidante, do pH da água e da natureza da matéria orgânica.

Entre os grupos de subprodutos formados, está o Ácido Haloacético (AHA), que inclui nove substâncias, sendo elas os ácidos: monocloroacético (MCAA), dicloroacético (DCAA), tricloroacético (TCAA), monobromoacético (MBAA), dibromoacético (DBAA), tribromoacético (TBAA), bromocloroacético (BCAA), bromodicloroacético (BDCAA) e dibromocloroacético (DBCAA).

Desde a década de 70, estudos com cobaias têm relacionado os SOH à ocorrência de tumores malignos, alterações morfológicas e fisiológicas de órgãos vitais e deformação fetal. Somente em 2011, com a vigência da Portaria MS nº 2914, padrão de potabilidade brasileiro, foi estabelecido o valor máximo permitido (VMP) para os AHA, cujo VMP é de 0,08 mg.L⁻¹.

Tais fatos enfatizam a importância no controle da formação destes SOH na água de abastecimento. Desta forma, o objetivo do presente trabalho foi desenvolver uma correlação matemática para prever o potencial de formação de ácidos haloacéticos totais em água bruta, contendo matéria orgânica dissolvida, obtida pela adição de ácido húmico, considerando as variáveis: concentração de carbono orgânico total, absorvância em UV_{254nm} e a demanda de cloro após tempo de contato de 7 dias. Todos os ensaios e determinações analíticas foram realizados no laboratório de Recursos Hídricos da UNAERP.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para alcançar os objetivos propostos, inicialmente foram preparadas amostras de águas com cor aparente de aproximadamente 60, 100, 200, 300 e 400 uH, pela adição de diferentes massas de ácido húmico comercial da marca Sigma-Aldrich (lote S42944-458) em água ultra pura, obtida em sistema Milli-Q.

O hipoclorito de cálcio foi utilizado como agente oxidante e cada água de estudo foi submetida a testes de demanda de cloro para determinação da dosagem, que resultasse em um residual de cloro livre superior a 3,5 mg.L⁻¹ de Cl₂ após um tempo de contato de 7 dias, condição estabelecida pela APHA (2005) para realização do ensaio de potencial de formação de subprodutos em água bruta.

Água de estudo

Foram preparados 6 L de amostras de cada água de estudo, cujo preparo envolveu, inicialmente, um teste para determinar a quantidade (em massa) de substância húmica comercial que, após dissolvida em água ultra pura, resultasse os seguintes valores aproximados de cor aparente: 60, 100, 200, 300 e 400 uH. A cor aparente resultante foi determinada por espectrofotometria, usando o método 120 do espectrofotômetro de modelo DR 2000 da marca Hach.

A quantificação do carbono orgânico das águas brutas e oxidadas foi realizada pela medição do carbono orgânico purgável (COP) e não purgável (CONP), cuja somatória corresponde ao carbono orgânico total (COT). As amostras foram processadas em triplicata em equipamento analisador de carbono orgânico, modelo TOC-L da marca Shimadzu.

Cada água de estudo foi submetida à leitura da absorvância no ultravioleta, no comprimento de onda de 254nm, em espectrofotômetro UV, modelo Cary 1E da marca Varian, a metodologia analítica empregada está descrita em APHA (2005).

Ensaio de demanda de cloro

O conhecimento da demanda de cloro é importante para a realização dos ensaios de potencial de formação (PF) de ácidos haloacéticos de 7 dias, pois auxilia na determinação da dosagem de cloro a ser aplicada nas

águas de estudo para resultar cloro residual superior a $3,5 \text{ mgCl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ após 7 dias de tempo de contato (APHA, 1998).

Estes ensaios foram realizados com 6 L da água de estudo contendo quantidade conhecida de ácido húmico comercial, que resultasse nas cores de 60 uH a 400 uH (conforme experimentos realizados no preparo da água de estudo) e acrescidos 12 mL de solução tampão de fosfato para a obtenção do valor de pH de 7,0, medido em pH-metro Orion, modelo 230 A.

Preparou-se uma solução de hipoclorito de cálcio de $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, que permaneceu sob agitação por cerca de 1 h para a completa dissolução do $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ em água ultrapura. O teor de cloro ativo da solução de hipoclorito foi medido utilizando-se método espectrofotométrico em presença de sal de N,N-Dietil-P-Phenilenodiamina (DPD), segundo APHA (2005).

Para cada água de estudo, foram utilizados dez frascos plásticos contendo 500 mL da água com dosagens crescentes de cloro, em seguida, os frascos foram lacrados e mantidos por sete dias em temperatura de 25°C . Transcorrido este período, os mesmos foram abertos para medição do cloro residual livre.

Quantificação dos Ácidos haloacéticos

A quantificação dos ácidos haloacéticos na água de estudo ocorreu por meio de técnica analítica de cromatografia a gás com detecção de captura de elétrons, envolvendo uma reação de derivatização por metilação ácida, com o objetivo de transformar os ácidos em ésteres. Tal método foi adaptado de USEPA 552.2 (1995) e 552.3 (2003).

A etapa de derivatização por metilação ácida (Figura 5), foi realizada com em 50 mL de amostra, contida em balão volumétrico aferido de 50 mL, com gargalo longo para comportar o volume excedente de reagentes. Todo o experimento (com exceção da fase de aquecimento) foi realizado em banho-maria refrigerado à 4°C , para evitar perda por volatilização; em seguida aos 50 mL de amostra refrigerada, foram acrescentados: 10 μL de padrão interno (2,3 dibromopropiônico); sulfato de sódio (2 gramas); sulfato de cobre (2 gramas); 1 mL de ácido sulfúrico concentrado e 6 mL de MTBE.

Os balões foram devidamente lacrados e levados para agitação à 100 rpm por 30 minutos em agitador orbital com incubadora e em seguida, foram resfriados em banho-maria. Com o auxílio de uma pipeta automática, transferiu-se 2 mL da fase orgânica para tubo de vidro com tampa rosqueável de 10 mL de capacidade e adicionou-se 1 mL de solução metanol-ácido sulfúrico.

As amostras foram levadas para aquecimento em banho-maria, em temperatura de 50°C por duas horas e posteriormente foram resfriadas a 4°C e receberam a adição de 4 mL de solução saturada de bicarbonato de sódio, em incrementos de 1 mL. Finalmente, 1 μL da fase orgânica foi injetada no cromatógrafo para a quantificação dos ácidos haloacéticos formados.

Para a quantificação dos AHA derivatizados foi utilizando um cromatógrafo a gás, modelo 3600 CX da marca Varian, com detector de captura de elétrons (DCE) e coluna capilar DB-1701, da marca Agilent-HP, com 30 m de comprimento, 0,32 mm diâmetro interno e 0,25 μm de filme. As condições operacionais do cromatógrafo foram: temperatura do injetor à 250°C ; temperatura do detector à 300°C ; fluxo de gás de arraste nitrogênio de $1,4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; velocidade de $29 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ em 6 psi (0,428 atm); sem divisão de amostras.

O tempo total de cada corrida analítica foi de aproximadamente 32 min e 25 s obedecendo à seguinte rampa de aquecimento: temperatura isoterma de 40°C por 8 min; aquecimento à 50°C numa razão de $4^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, por 4 min; aquecimento à 125°C numa razão de $12^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, por 2 min; aquecimento à 200°C numa razão de $30^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, por 7 min.

Potencial de formação de ácidos haloacéticos 7 dias

O Potencial de formação de ácidos haloacéticos 7 dias, PF de 7 dias dos AHA, foi obtido pela diferença entre a quantidade de ácidos haloacéticos formados após tempo de contato de 7 dias e 30 minutos, conforme equação 1.

$$PF_{AHA} = AHA_{7\text{dias}} - AHA_{30\text{min}} \quad (1)$$

Em que:

$AHA_{7\text{dias}}$: concentração de ácidos haloacéticos após 7 dias de tempo de contato ($\mu\text{g.L}^{-1}$)

Correlações empíricas

O estudo das equações dos modelos lineares dos dados experimentais foi baseado na raiz quadrada da somatória dos erros ao quadrado *Root-Mean-Square Error* (RMSE) e no coeficiente de determinação (R^2). Para o ajuste das equações, utilizou-se o Solver do Software Microsoft Excel (2010), seguindo o método dos mínimos quadrados.

Foi modelada uma equação para o potencial de formação de AHA totais levando-se em consideração os valores de carbono orgânico total (COT), de absorvância UV_{254} e a demanda de cloro. Outros parâmetros que influenciam na formação de AHA, como: pH, tempo de contato com o oxidante e temperatura, foram mantidos constantes.

A Equação 2 descreve a correlação matemática usada no cálculo do potencial de formação de AHA totais:

$$PF_{AHA} = a \times COT^b \times UV^c \times Cl_2^d \quad (2)$$

Em que:

PF_{AHA} : potencial de formação dos AHA totais ($\mu\text{g.L}^{-1}$);

TOC: carbono orgânico total (mg.L^{-1}) medido na água de estudo;

UV: absorvância no comprimento de onda de 254nm medido na água de estudo;

Cl_2 : demanda de cloro, calculada pela diferença entre a dosagem de cloro aplicada na água de estudo e o cloro residual livre resultante após 7 dias de tempo de contato com a água contendo ácido húmico (mg.L^{-1}).

RESULTADOS

A primeira etapa experimental envolveu a preparação das águas de estudo com cor aparente de aproximadamente 60, 100, 200, 300 e 400 uH, pela adição de diferentes massas de ácido húmico comercial em água deionizada.

O parâmetro cor aparente foi utilizado apenas como um indicativo, uma vez que os parâmetros utilizados na representação de matéria orgânica na formulação das equações foram carbono orgânico e absorvância $UV_{254\text{nm}}$, cujos resultados obtidos para cada água de estudo estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Resultados obtidos de cor aparente, carbono orgânico e $UV_{254\text{nm}}$ das águas de estudo.

Água	Cor aparente (uH)	Carbono orgânico			Absorvância UV_{254}
		COP (mg.L^{-1})	CONP (mg.L^{-1})	COT (mg.L^{-1})	
A	65	0,026	1,336	1,362	0,1193
B	142	0,017	2,063	2,080	0,2341
C	210	0,035	5,552	5,587	0,3510
D	328	0,037	6,180	6,217	0,5112
E	438	0,037	6,441	6,477	0,6756

Como esperado, os valores de COP e CONP das águas aumentaram com o aumento da massa de ácido húmico adicionada. O mesmo comportamento foi observado para o parâmetro UV_{254} .

A APHA (2005) recomenda que para a realização dos ensaios de PF de AHA de 7 dias, um teor de cloro residual livre acima de $3,5 \text{ mgCl}_2.\text{L}^{-1}$ seja mantido após o tempo de contato com o agente oxidante. Para que

este residual seja atendido, foi necessária a realização de ensaios de demanda de cloro para cada água de estudo.

Na Figura 1 é apresentado o gráfico com os valores de cloro residual livre obtidos após as águas de estudo serem submetidas a diferentes dosagens de cloro pelo tempo de contato de 7 dias. A água A não foi submetida ao ensaio de demanda de cloro de 7 dias, uma vez que a decisão por utilizá-la no presente trabalho ocorreu posteriormente à etapa que envolveu os ensaios de demanda de cloro.

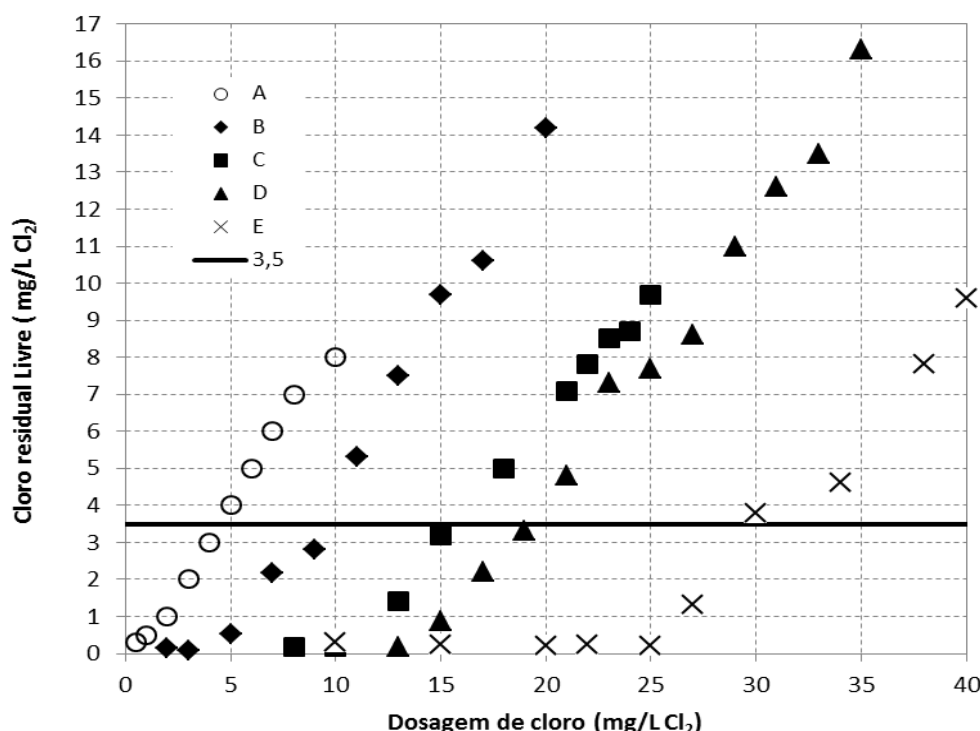


Figura 1 - Valores de cloro residual livre das águas de estudo, representadas pelo COT, após 7 dias de contato com diferentes dosagens de cloro e o valor de referência de 3,5 mgCl₂.L⁻¹.

Em atendimento as recomendações da APHA (2005), de dosagem que fornecessem o cloro residual livre acima de 3,5 mgCl₂.L⁻¹, foram adotados, para os ensaios definitivos de PF de 7 dias, os valores de dosagem de cloro que mais se aproximaram das recomendações: para as águas A, B, C, D e E, utilizou-se, respectivamente: 5, 10, 17, 20 e 30 mgCl₂.L⁻¹.

Na Tabela 2, encontram-se os dados utilizados para a construção do modelo de previsão do potencial de formação de AHA totais, incluindo os valores obtidos no modelo, a somatória dos resultados dos cálculos do erro ao quadrado e os valores dos coeficientes a, b, c e d. O modelo foi calculado utilizando a aplicação Solver do Microsoft Excel e os ajustes foram obtidos pelo método dos mínimos quadrados, em que a somatória dos erros ao quadrado foi calculada para a obtenção dos coeficientes a, b, c e d.

A modelagem matemática de potencial de formação de ácidos haloacéticos foi feita para os ácidos haloacéticos totais detectados na água de estudo. Na Tabela 3 estão os resultados de COT, UV₂₅₄, dosagem de cloro aplicada, residual de cloro livre após 7 dias de tempo de contato e demanda de cloro, variáveis utilizadas para a construção do modelo matemático para os AHA totais. São descritos também os valores médios de AHA totais formados nas águas em tempo de contato com o cloro de 30 minutos, 7 dias e o potencial de formação.

Tabela 2- Resultados dos parâmetros de controle (COT, UV₂₅₄ e dosagem de cloro aplicada) e AHA totais para cinco águas de estudo, medidos por cromatografia.

Água	COT (mg.L ⁻¹)	Absorbância UV ₂₅₄	Demanda de cloro (mg.L ⁻¹)	AHA 30 min (µg.L ⁻¹)	AHA 7 dias (µg.L ⁻¹)	AHA totais (µg.L ⁻¹)
A	1,362	0,1193	2,34	5,14	42,28	37,13
B	2,080	0,2341	5,48	6,08	53,03	46,94
C	5,587	0,3510	11,16	16,60	65,40	46,47
D	6,217	0,5112	14,52	33,51	93,39	46,36
E	6,477	0,6756	22,72	22,08	61,28	39,20

Na Tabela 3, encontram-se os dados utilizados para a construção da correlação de previsão do potencial de formação de AHA totais, incluindo os valores obtidos na correlação, a somatória dos resultados dos cálculos do erro ao quadrado e os valores dos coeficientes *a*, *b*, *c* e *d*.

Tabela 3 - Resultados experimentais a partir dos ajustes, cálculos do erro ao quadrado e os valores dos coeficientes *a*, *b*, *c* e *d* utilizados no modelo de potencial de formação de AHA totais de 7 dias (µg.L⁻¹). PF AHA Total de 7 dias (µg.L⁻¹)

Água	Valor experimental	Valor do Modelo	E ²	Coeficientes			
				a	b	c	d
A	37,13	39,86	7,442	153,991	0,598	0,428	-0,738
B	46,94	42,37	20,955				
C	46,47	48,72	0,005				
D	46,36	47,81	2,108				
E	39,20	39,69	0,238				
Soma			30,749	R ²	0,6548	RMSE	2,46

O modelo foi calculado utilizando a aplicação Solver do Microsoft Excel e os ajustes foram obtidos pelo método dos mínimos quadrados, em que a somatória dos erros ao quadrado foi calculada para a obtenção dos coeficientes.

O coeficiente de correlação (R^2), que ajusta o modelo estatístico para o potencial de formação de AHA totais, teve valor de 0,6548 e raiz quadrada do erro quadrático médio (RMSE) de 2,46, indicando um bom ajuste do modelo aos resultados obtidos.

A correlação desenvolvida para a previsão do potencial de formação de AHA totais está descrita na Equação 2.

$$AHAt_{PF} = 153,991 \times COT^{0,598} \times UV^{0,428} \times Cl_2^{-0,738} \quad (2)$$

Em que:

AHA_{PF}: Potencial de formação de AHA totais (µg.L⁻¹)

COT: Concentração de carbono orgânico total (mg.L⁻¹)

UV: Absorbância em 254 nm

Cl₂: Demanda de cloro (mg.L⁻¹), medida pela diferença entre a dosagem de cloro aplicada (mg.L⁻¹) e o teor de cloro residual livre (mg.L⁻¹) após 7 dias de tempo de contato.

Na correlação desenvolvida para a previsão do potencial de formação de AHA totais, é possível constatar que em módulo, a demanda de cloro e o carbono orgânico total foram as variáveis com maior influência na formação de ácidos haloacéticos totais. Quanto à variável absorbância em UV_{254nm}, por apresentar o expoente mais próximo a zero em módulo, foi o parâmetro que menos influenciou o aumento do PF de AHA totais. Caso todas as variáveis dobrem seus valores em igual proporção, o PF de AHA aumentará.

A equação desenvolvida é válida para potenciais de formação de AHA variando entre 37 a 47 $\mu\text{g.L}^{-1}$, cujos ácidos haloacéticos totais após 7 dias de tempo de contato com o oxidante encontram-se na faixa de 42 à 76 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

Os resultados obtidos para as variáveis estudadas se ajustaram a correlação, confirmando a aplicabilidade de modelos matemáticos na gestão dos sistemas de tratamento de água, para as agências responsáveis pela regulamentação dos padrões de potabilidade da água e laboratórios de pesquisas.

Recomenda-se que mais águas com adição de ácidos húmicos sejam sintetizadas para aumentar o intervalo de validade da correlação e que a equação seja aplicada em águas naturais, a fim de que seja obtida uma validação da correlação matemática para previsão de formação de AHA.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. American Public Health Association (APHA); American Water Works Association (AWWA); Water Environment Federation (WEF). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th edition. Washington, 2005.
2. BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2914 de 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. Brasília - DF, dez. 2011.
3. SINGER, Philip C; GREINER, Anthony D; OBOLENSKY, Alexa. Technical note: comparing predicted and observed concentrations of DBPs. American Water Work Association. p. 99-102. nov. 1992.
4. SINGER, P.C. Control of disinfection by-products in drinking water. Journal of Environmental Engineering, v.120, n.4, p.727-744, 1994.
5. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY-USEPA (1995). Method 552.2. Determination of haloacetic acids and dalapon in, in drinking water by liquid-liquid extracion, derivatization and gas chromatography with electron-capture detection. Set.1995, Ohio, USA.
6. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY-USEPA (1995). Method 552.3. Determination of haloacetic acids and Dalapon in, in drinking water by liquid-liquid microextracion, derivatization and gas chromatography with electron-capture detection. Revisão 1.0, july 2003, Ohio, USA.