



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL
DOCTORADO EM ENGENHARIA CIVIL - SANEAMENTO AMBIENTAL

ELIEZER FARES ABDALA NETO

PRÉ E PÓS-TRATAMENTO POR ELETRO-OXIDAÇÃO ASSOCIADA À
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA EM UMA ETA POR FILTRAÇÃO DIRETA
VISANDO A REDUÇÃO DOS PRECURSORES DOS COMPOSTOS
ORGANOCOLORADOS

FORTALEZA
2012

ELEIZER FARES ABDALA NETO

PRÉ E PÓS-TRATAMENTO POR ELETRO-OXIDAÇÃO ASSOCIADA À
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA EM UMA ETA POR FILTRAÇÃO DIRETA
VISANDO A REDUÇÃO DOS PRECURSORES DOS COMPOSTOS
ORGANOCOLORADOS

Tese apresentada à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor. Área de Concentração em Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof^ª. Dr^ª Marisete Dantas de Aquino.

FORTALEZA
2012

ELEIZER FARES ABDALA NETO

PRÉ E PÓS-TRATAMENTO POR ELETRO-OXIDAÇÃO ASSOCIADA À
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA EM UMA ETA POR FILTRAÇÃO DIRETA
VISANDO A REDUÇÃO DOS PRECURSORES DOS COMPOSTOS
ORGANOCOLORADOS

Tese apresentada à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil área de Concentração em Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor.

Aprovado em: 11 / 10 / 2012

BANCA EXAMINADORA

Prof^a Doutora Marisete Dantas de Aquino - Orientadora
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Doutor Francisco Suetônio Bastos Mota
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Doutor Raimundo Oliveira de Souza
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Doutor Manoel do Vale Sales
Companhia de Água e Esgoto do Ceará (CAGECE)

Profa. Doutora Glória Maria Marinho Silva
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

Dedico este trabalho a Deus, aos meus pais, Carlos Alberto Leal de Sá (in memoriam) e Vera Lúcia Abdala de Sá, pelo exemplo de amor e dedicação, aos meus filhos Danyel, Wanessa e Mateus, pela força que me deram, ao meu irmão Carlos Júnior, pelo apoio e à minha linda noiva Regina, pelo amor, carinho e compreensão incondicional, presentes em cada um dos dias desta jornada e por fazer parte da minha vida.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela oportunidade de trabalhar e crescer e por me permitir concluir mais uma etapa importante na minha vida.

Em especial, à Profa. Dra. Marisete Dantas de Aquino, pela orientação, incentivo e pelo companheirismo sempre presente ao longo dos anos.

As instituições CNPq, CAGECE, FUNCAP e Capes, pelo apoio financeiro.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (DEHA), em especial ao prof. doutor Antônio Idivan, prof. doutor Raimundo Oliveira, prof. doutor Francisco Suetônio e prof. doutor Horst Frischkorn. E os servidores Karine Gouveia Pontes, Erivelton, Júnior e Shirley por todo o apoio prestado e pela agradável convivência durante todo curso.

Aos funcionários da CAGECE pertencentes à ETA - Gavião: laboratoristas Amanda, Mislene, Erick e Luís. A Sra. Raquel Almeida, em nome de todos que fazem parte do GPED, pela preciosa ajuda no desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Manoel do Vale Sales e Sr. Régis, que juntos viabilizaram importantes intervenções técnico-científicas de grande valia para o êxito da pesquisa.

Aos profissionais, técnico em eletrônica Antonio Ferreria e ao montador mecânico Erivando da Silva, pela incomensurável dedicação, criatividade e amizade compartilhada no desenvolvimento desta pesquisa.

Aos Professores Dr. Ronaldo Ferreira Nascimento, André Bezerra dos Santos pela amizade, colaboração e apoio oferecido durante toda a pesquisa.

Aos colegas do laboratório de análise traços (LAT) da Universidade Federal do Ceará, André Gadelha, Ari, Vicente, Allen, Jefferson Pereira, Wagner e, do LABOSAN, Carlos Brauna, Antonio, Igor, Alexandre e Victor Cochrane pelos momentos de convivência e descontração.

A todas as pessoas que de alguma forma estiveram presentes para a realização deste trabalho.

Nossas virtudes e nossos sentimentos são inseparáveis assim como força e matéria. Quando se separam o homem deixa de existir (NIKOLA TESLA).

RESUMO

O objetivo desta pesquisa foi avaliar o desempenho da fotocatalise heterogênea associada à eletro-oxidação compondo um fotoreator híbrido (tempo de contato: 2,75; 5,5 e 11 min.) pré-tratando água eutrofizada, comparando com o uso do cloro (5 e 10 mg.L⁻¹) e dióxido de cloro (1,2 mg.L⁻¹), submetidas à filtração direta descendente (hidroxicloreto de alumínio a 5,4 mg.L⁻¹ e polímero polyDADMAC a 2,0 mg.L⁻¹). Também foi avaliado o fotoreator pós-tratando água pré-oxidada com cloro e dióxido de cloro. O fotoreator foi equipado com fontes UV-Vácuo/UV-C (fotoativando TiO₂ imobilizado) e conjunto de eletrodos metálicos (7,33 mA.cm⁻²). Avaliou-se a qualidade da água tratada, no que se refere à redução de concentração para os precursores dos organoclorados, principalmente: DQO, Clorofila “a” e a formação dos trihalometanos totais (TTHM) e ácidos haloacéticos totais (AHAT). As análises seguiram as diretrizes do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). O fotoreator como alternativa de pré-oxidação proporcionou melhores resultados médios de remoção, alcançando para turbidez 99,50%, cor aparente 97,5%; clorofila “a” 98,89% e para DQO a remoção foi de 65,47%. Enquanto que, com pré-oxidação química a remoção de cor aparente foi de 85,94% e 92,19%, cloro e dióxido de cloro, respectivamente. Para turbidez o resultado com o uso do cloro foi de 95,57% e 96,23% com dióxido de cloro. Em termos de DQO a remoção foi de 37,45% para o cloro e, 49,45% com dióxido de cloro. Em termos de clorofila a remoção foi de 91,94% e 94,04%, com o uso do cloro e dióxido de cloro, respectivamente. Para as concentrações remanescentes dos TTHM, considerando os Algarismos significativos, tal como consta no padrão de potabilidade vigente no Brasil, Portaria nº 2914 (BRASIL, 2011), com valor máximo permissível de 0,1 mg.L⁻¹, todas as condições de pré-tratamento (fotoreator, cloro e dióxido de cloro), atenderam a este limite e, estatisticamente não apresentaram diferenças significativas entre os valores obtidos. Para a formação média dos AHAT, também não houve diferenças significativas entre os valores obtidos nas diferentes condições estudadas, porém, todos os valores se apresentaram acima do limite de potabilidade, alcançando para águas pré-oxidadas com o fotoreator 0,164 mg.L⁻¹, com cloro 0,151 mg.L⁻¹, e para águas pré-oxidadas com dióxido de cloro 0,139 mg.L⁻¹. O emprego do fotoreator pós-tratando água pré-oxidada com cloro ou dióxido de cloro, não apresentou redução significativas nas concentrações de TTHM e AHAT, apresentando-se acima dos limites da Portaria nº 2914.

Palavras-chave: Eletro-oxidação, Fotocatalise heterogênea, Tratamento Eletrolítico.

ABSTRACT

This study evaluated the performance of the heterogeneous photocatalysis combined with electrooxidation compounding a hybrid photoreactor (contact time: 2.75; 5.5 and 11 min.) to pre-treat eutrophic water, comparing the use of chlorine (5 and 10 mg.L⁻¹) and chlorine dioxide (1.2 mg.L⁻¹), subjected to descending direct filtration (aluminum hydroxychloride at 5.4 mg.L⁻¹ and polymer polyDADMAC at 2.0 mg.L⁻¹). It was also evaluated the photoreactor in the post-treatment of water pre-oxidized with chlorine and chlorine dioxide. The photoreactor was equipped with Vacuum-UV sources (photoactivating immobilized TiO₂) and set of metal electrodes (7.33 mA.cm⁻²). The quality of the treated water was analyzed regarding the reduction in concentration of organochlorine precursors, especially COD, chlorophyll-*a*, and the formation of total trihalomethanes and total haloacetic acids. The analyses followed the guidelines of the *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). The photoreactor as an alternative for pre-oxidation has promoted the best mean results of removal reaching for turbidity 99.50%, 97.5% for the apparent color, 98.89% for chlorophyll-*a*, and 65.47% for COD. Meanwhile by using the chemical pre-oxidation, the removal of apparent color was 85.94% and 92.19%, with chlorine and dioxide chlorine, respectively. As regard with turbidity, the result with the use of chlorine was 95.57% and 96.23% with chlorine dioxide. For the COD, the result was 37.45% for chlorine and 49.45% with chlorine dioxide. In relation to chlorophyll, the removal reached 91.94% and 94.04%, with chlorine and dioxide chlorine, respectively. For the remaining concentrations of total trihalomethanes, considering the significant digits as given by the current potability standards in Brazil, Ordinance # 2914 (BRASIL, 2011), with maximum allowable value of 0.1 mg.L⁻¹, all pre-treatment conditions (photoreactor, chlorine and chlorine dioxide) have met this limit, and presented no significant difference between obtained values. As for the average formation of total haloacetic acids, no significant difference was detected between values obtained under different conditions studied, but all values were above the potability limit, reaching for water pre-oxidized with the photoreactor 0.164 mg/L, for water pre-oxidized with chlorine, 0.151 mg/L, and for water pre-oxidized with dioxide chlorine, 0.139 mg/L. The use of the photoreactor in the post-treatment of water pre-oxidized with chlorine or dioxide chlorine has not significantly reduced the concentrations of total trihalomethanes and total haloacetic acids, which were above the limits set by the Ordinance # 2914.

Key words: electro-oxidation; heterogeneous photocatalysis; electrolytic treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Gêneros que podem produzir toxinas em águas.	20
Figura 2 - Processo de formação do solo.	21
Figura 3 - Reações de coagulação com sais de Al.....	25
Figura 4 - Mecanismos da coagulação	27
Figura 5 - Fotoativação de uma partícula de TiO ₂	50
Figura 6 - Representação das moléculas submetidas às ondas vibratórias.....	53
Figura 7 - Fotografia do açude Gavião, detalhe para a área de captação de água.....	65
Figura 8 - Esboços da instalação da ETA – Piloto do Gavião, sendo: (a) quando operada com o fotoreator híbrido instalado na pré-oxidação; e (b) quando operada com o fotoreator instalado a jusante da coluna de filtração (pós-filtração)	66
Figura 9 - Instalações da ETA – Piloto do Gavião, local dos experimentos.....	67
Figura 10 - Filtro descendente instalado na ETA – Piloto, usado nos experimentos.....	68
Figura 11 - Linhas de um campo elétrico uniforme entre placas planas.	70
Figura 12 - Placas de aço inox, utilizadas como eletrodos.....	71
Figura 13 - Dimensional aplicado ao fotoreator (medidas em cm).	72
Figura 14 - Dimensional aplicado à câmaras (chicana) do fotoreator (medidas em cm).	72
Figura 15 - Placas de alumínio utilizadas na construção do Fotoreator.	73
Figura 16 - Usinagem das placas de alumínio.....	73
Figura 17 - Soldagem das placas de alumínio.....	74
Figura 18 - Construção do Fotoreator híbrido concluída.	74
Figura 19 - Fotoreator híbrido, detalhe do ambiente interno com as chicanas.....	75
Figura 20 - Ambiente interno do fotoreator: lâminas de vidro com TiO ₂ imobilizado e luvas de quartzo.	76
Figura 21 - Ambiente interno do fotoreator: borracha atóxica isolando o conjunto de eletrodos e as conexões elétricas	76
Figura 22 - Esboço dos componentes internos do fotoreator Híbrido, utilizado nos experimentos.....	77
Figura 23 - Esboço dos componentes externos do Fotoreator Híbrido utilizado nos experimentos.....	78

Figura 24 - Montagem do fotoreator híbrido na estrutura suporte, utilizado nos experimentos.....	79
Figura 25 - Sistema completo instalado na ETA - Piloto, com detalhes para os principais componentes agregados ao fotoreator híbrido, utilizado nos experimentos.....	80
Figura 26 - Fórmula estrutural da Lissamina <i>Green B</i>	85
Figura 27 - Organograma experimental envolvendo a 1ª etapa de experimentos.....	95
Figura 28 - Organograma experimental envolvendo a 2ª etapa de experimentos.....	97
Figura 29 - Organograma experimental referente a 3ª etapa de experimentos, configuração 3.1.....	100
Figura 30 - Organograma experimental referente a 3ª etapa de experimentos, configuração 3.2.....	102
Figura 31 - Organograma experimental referente a 3ª etapa de experimentos, configuração 3.3.....	104
Figura 32 - Organograma experimental referente a 3ª etapa de experimentos, configuração 3.4.....	106
Figura 33 - Resultados para carreira de filtração nº 1 referente a experimentos sem pré-oxidação na ETA – Piloto.....	111
Figura 34 - Resultados para carreira de filtração nº 2 referente a experimentos sem pré-oxidação na ETA – Piloto.....	112
Figura 35 - Resultados para carreira de filtração nº 3 referente a experimentos com fotoreator operando somente com fotocatalise heterogênea, como opção de pré-oxidação na ETA – Piloto sem o uso de coagulante e polímero.....	115
Figura 36 - Resultados dos experimentos referentes a carreira de filtração nº 4.....	117
Figura 37 - Resultados para carreira de filtração nº 5. Coagulação com dosagens reduzidas: HCA com 1,0 mg.L ⁻¹ e Polímero com 0,4 mg.L ⁻¹	120
Figura 38 - Resultados para carreira de filtração nº 6. Coagulação com dosagens reduzidas: HCA com 1,0 mg.L ⁻¹ e Polímero com 0,4 mg.L ⁻¹	121
Figura 39 - Resultados para carreira de filtração nº 7. Coagulação com dosagens reduzidas: HCA com 2,5 mg.L ⁻¹ e Polímero com 1,0 mg.L ⁻¹	122
Figura 40 - Resultados para carreira de filtração nº 8. Coagulação com dosagens reduzidas: HCA com 2,5 mg.L ⁻¹ e Polímero com 1,0 mg.L ⁻¹	123
Figura 41 - Resultados para carreira de filtração nº 9. Coagulação com dosagens reduzidas: HCA com 5,4 mg.L ⁻¹ e Polímero com 2,0 mg.L ⁻¹	124

Figura 42 - Resultados para carreira de filtração n° 10. Coagulação com dosagens: 5,4 mg.L ⁻¹ (HCA) e polímero com 2,0 mg.L ⁻¹	130
Figura 43 - Valores médios obtidos para a 1ª etapa de experimentos.	132
Figura 44 - Condições do tubo de quartzo após uma carreira de filtração.	133
Figura 45 - Resultados de experimentos referentes as carreiras de filtração n° 11, 12, 13 e 14 com diferentes condições de pré-oxidação.	139
Figura 46 - Resultados de experimentos referentes as carreiras de filtração n° 15, 16, 17 e 18 com diferentes condições de pré-oxidação.	140
Figura 47 - Resultados de experimentos referentes as carreiras de filtração n° 19, 20, 21 e 22 com diferentes condições de pré-oxidação.	141
Figura 48 - Resultados de experimentos referentes as carreiras de filtração n° 23, 24, 25 e 26 com diferentes condições de pré-oxidação.	142
Figura 49 - Resultados de experimentos referentes as carreiras de filtração n° 27, 28, 29 e 30 com diferentes condições de pré-oxidação.	143
Figura 50 - Resultados médios de experimentos referentes as carreiras de filtração de n° 11 a 30, com diferentes condições de pré-oxidação.	145
Figura 51 - Resultados médios de experimentos referentes as carreiras de filtração de n° 11 a 30, com diferentes condições de pré-oxidação.	147
Figura 52 - Resultados médios de experimentos referentes as carreiras de filtração de n° 11 a 30, com diferentes condições de pré-oxidação.	151
Figura 53 - Resultados médios de experimentos referentes as carreiras de filtração de n° 11 a 30, com diferentes condições de pré-oxidação.	152
Figura 54 - Resultados de exames microbiológicos de amostras coletadas durante as carreiras de filtração de n° 31 a 39, realizadas com diferentes condições de pré-oxidação.	155
Figura 55 - Resultados médios dos experimentos na configuração 3.1, referentes as carreiras de filtração de n° 40 a 47.	162
Figura 56 - Resultados médios dos experimentos na configuração 3.1, referentes as carreiras de filtração de n° 40 a 47.	163
Figura 57 - Formação de trihalometanos após desinfecção das amostras com 5,0 mg.L ⁻¹ de cloro livre e tempo de contato de 24 horas, na configuração 3.1.	167

Figura 58 - Formação de trihalometanos após desinfecção das amostras com 5,0 mg.L ⁻¹ de cloro livre e tempo de contato de 24 horas, na configuração 3.1.	168
Figura 59 - Resultados médios para formação de trihalometanos nas carreiras de filtração de № 48 a 63 na configuração 3.1.	169
Figura 60 - Formação de ácidos haloacéticos após desinfecção das amostras com 5,0 mg.L ⁻¹ de cloro livre e tempo de contato de 24 horas, na configuração 3.1.	172
Figura 61 - Formação de ácidos haloacéticos após desinfecção das amostras com 5,0 mg.L ⁻¹ de cloro livre e tempo de contato de 24 horas, na configuração 3.1.	173
Figura 62 - Resultados médios para formação de ácidos haloacéticos nas carreiras de filtração de n° 48 a 63 na configuração 3.1.	174
Figura 63 - Resultados médios para formação de ácidos haloacéticos total (AHAT), trihalometanos total (TTHM) e clorofila “a” (µg/L), obtidos em amostras coletadas durante as carreiras de filtração de n° 48 a 63 na configuração 3.1.	176
Figura 64 - Gráfico tipo boxplot apresentando os resultados médios obtidos para concentração das espécies dos Trihalometanos estudados, referentes a 3ª etapa de experimentos realizados na ETA – Piloto na configuração 3.1.....	177
Figura 65 - Gráfico tipo Boxplot apresentando os resultados médios obtidos para concentração de TTHM, referentes a 3ª etapa de experimentos realizados na ETA – Piloto na configuração 3.1.....	179
Figura 66 - Gráfico tipo Boxplot apresentando os resultados médios obtidos para concentração das espécies dos ácidos haloacéticos estudados, referentes à 3ª etapa de experimentos realizados na ETA – Piloto, na configuração 3.1.	181
Figura 67 - Gráfico tipo Boxplot apresentando os resultados médios obtidos para concentração de AHAT, referentes a 3ª etapa de experimentos realizados na ETA – Piloto na configuração 3.1.....	183
Figura 68 - Formação de trihalometanos em amostras coletadas durante as carreiras de filtração de n° 64 a 71 na configuração 3.2.....	187

Figura 69 - Resultados médios de concentração de trihalometanos em amostras coletadas durante as carreiras de filtração de nº 64 a 71 na configuração 3.2.	188
Figura 70 - Formação de ácidos haloacéticos em amostras coletadas durante as carreiras de filtração de nº 64 a 71 na configuração 3.2.....	191
Figura 71 - Resultados médios para concentração de ácidos haloacéticos em amostras coletadas durante as carreiras de filtração de nº 64 a 71 na configuração 3.2.	192
Figura 72 - Gráfico tipo Boxplot apresentando os resultados médios obtidos para concentração das espécies dos Trihalometanos estudados, referentes a 3ª etapa de experimentos realizados na ETA – Piloto na configuração 3.2.....	194
Figura 73 - resultados médios obtidos para concentração TTHM, referentes a 3ª etapa de experimentos realizados na ETA – Piloto, na configuração 3.2.....	195
Figura 74 - Resultados médios obtidos para concentração das espécies dos ácidos haloacéticos referentes a 3ª etapa de experimentos realizados na ETA – Piloto, na configuração 3.2.....	196
Figura 75 - Resultados médios obtidos para AHAT, referentes à 3ª etapa de experimentos realizados na ETA – Piloto, na configuração 3.2.....	198
Figura 76 - Resultados de cor aparente remanescente para amostras de águas pré-oxidadas em diferentes condições, referentes às carreiras de filtração de nº 72 a 76 na configuração 3.3.....	203
Figura 77 - Resultados de turbidez e pH para amostras de águas pré-oxidadas em diferentes condições, referentes às carreiras de filtração de nº 72 a 76 na configuração 3.3.	204
Figura 78 - Resultados para formação de trihalometanos após desinfecção das amostras com 5,0 mg.L ⁻¹ de cloro livre e tempo de contato de 24 horas..	208
Figura 79 - Resultados para formação de ácidos haloacéticos nas carreiras de filtração de nº 72 a 76 na configuração 3.3.	209
Figura 80 - Gráfico tipo Boxplot apresentando os resultados médios obtidos para concentração das espécies dos Trihalometanos estudados, referentes a 3ª etapa de experimentos realizados na ETA – Piloto na configuração 3.3.....	211

Figura 81 - Gráfico tipo Boxplot apresentando os resultados médios obtidos para concentração das espécies dos ácidos haloacéticos nas diferentes condições experimentadas, referentes à 3ª etapa de experimentos realizados na ETA – Piloto, na configuração 3.3.	213
Figura 82 - Resultados das carreiras de filtração n° 77 a 81 na configuração 3.4, para formação de trihalometanos.....	218
Figura 83 - Resultados das carreiras de filtração n° 77 a 81 na configuração 3.4, para formação de ácidos haloacéticos	219
Figura 84 - Gráfico tipo Boxplot apresentando os resultados médios obtidos para concentração das espécies dos Trihalometanos nas diferentes condições estudadas, referentes a 3ª etapa de experimentos realizados na ETA – Piloto, na configuração 3.4.....	221
Figura 85 - Gráfico tipo Boxplot apresentando os resultados médios obtidos para concentração das espécies dos Trihalometanos nas diferentes condições estudadas, referentes a 3ª etapa de experimentos realizados na ETA – Piloto, na configuração 3.4.....	223

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição elementar (%) de substâncias húmicas extraídas de água	22
Tabela 2 - Potencial de oxidação de agentes utilizados no tratamento de água	30
Tabela 3 - Potenciais cancerígenos para os subprodutos e residuais dos desinfetantes.	37
Tabela 4 - Estudo da variação dos valores de pH em função da dosagem de cloro e produção de trihalometanos.....	41
Tabela 5 - Valores médios de parâmetros físicos e químicos da água bruta do açude Gavião em 2010.....	63
Tabela 6 - Valores médios de parâmetros físicos e químicos da água bruta do açude Gavião em 2011.....	64
Tabela 7 - Características do leito filtrante.....	68
Tabela 8 - Vazões e respectivos tempos de contato estudados com o uso do fotoreator híbrido na pesquisa.	82
Tabela 9 - Descritivo das carreiras de filtração realizadas.	91
Tabela 10 - Descrição das subdivisões referentes aos experimentos da 3ª etapa.....	99
Tabela 11 - Dados operacionais utilizados na ETA – Piloto para a 1ª etapa de experimentos.....	113
Tabela 12 - Novos parâmetros operacionais atribuídos ao fotoreator.....	128
Tabela 13 - Parâmetros operacionais atribuídos aos componentes da ETA Piloto na 2ª etapa.....	134
Tabela 14 - Valores médios para diversos parâmetros analisadas referentes as carreiras de filtração dos n° 11 ao 30.....	148
Tabela 15 - Parâmetros atribuídos aos componentes da ETA Piloto na 3ª etapa.....	157
Tabela 16 - Condições dos experimentos realizados na configuração 3.1.....	158
Tabela 17- Comparação de médias pelo teste Tukey referentes às médias dos valores obtidos para concentração das espécies de trihalometanos estudados. Para diferentes condições experimentadas de pré-tratamento, na configuração da ETA – Piloto 3.1.....	178
Tabela 18 - Comparação de médias pelo teste Tukey referente às médias dos valores obtidos para trihalometanos totais. Para diferentes condições experimentadas de pré-tratamento, na configuração da ETA – Piloto 3.1.....	180

Tabela 19 - Comparação de médias pelo teste Tukey, das concentrações das espécies dos ácidos haloacéticos nas diferentes condições experimentadas de pré-tratamento, referentes à configuração da ETA – Piloto 3.1.....	181
Tabela 20 - Comparação de médias pelo teste Tukey, para resultados obtidos de TTHM nas diferentes condições experimentadas de pré-tratamento, referentes à configuração da ETA – Piloto 3.1.....	183
Tabela 21 - Condições de experimentos para a configuração 3.2.	184
Tabela 22 - Comparação de médias pelo teste Tukey referentes às médias dos valores obtidos para concentração das espécies de trihalometanos estudados. Para diferentes condições experimentadas de pré-tratamento, na configuração da ETA – Piloto 3.2.	194
Tabela 23 - Comparação de médias pelo teste Tukey referente às médias dos valores obtidos para trihalometanos totais. Para diferentes condições experimentadas de pré-tratamento, na configuração da ETA – Piloto 3.2.	196
Tabela 24 - Comparação de médias pelo teste Tukey, referente às médias dos valores obtidos para as concentrações das espécies dos ácidos haloacéticos. Nas diferentes condições experimentadas de pré-tratamento, na configuração da ETA – Piloto 3.2.	197
Tabela 25 - Comparação de médias pelo teste Tukey, para resultados obtidos dos AHAT nas diferentes condições experimentadas de pré-tratamento, referentes à configuração da ETA – Piloto 3.2.....	198
Tabela 26 - Condições de experimentos para a configuração 3.3.	199
Tabela 27 - Comparação de médias pelo teste Tukey referentes às médias dos valores obtidos para concentração das espécies de trihalometanos estudados. Para diferentes condições experimentadas de pré-tratamento, na configuração da ETA – Piloto 3.3.	212
Tabela 28 - Comparação de médias pelo teste Tukey, das concentrações das espécies dos ácidos haloacéticos para as diferentes condições experimentadas de pré-tratamento, referentes à configuração da ETA – Piloto 3.3.	214
Tabela 29 - Condições e parâmetros aplicado aos experimentos da configuração 3.4.	214
Tabela 30 - Comparação de médias pelo teste Tukey referentes às médias dos valores obtidos para concentração das espécies de trihalometanos estudados. Para diferentes condições experimentadas de pré-tratamento, na configuração da ETA – Piloto 3.4.	222

Tabela 31 - Comparação de médias pelo teste Tukey referentes às médias dos valores obtidos para concentração das espécies de trihalometanos estudados. Para diferentes condições experimentadas de pré-tratamento, na configuração da ETA – Piloto 3.4.	224
--	-----

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Classificação das substâncias químicas segundo potencial carcinogênico.	36
Quadro 2 - Principais subprodutos da desinfecção.....	38
Quadro 3 - Principais fontes de compostos orgânicos precursores de trihalometanos.	39
Quadro 4 - Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.	46
Quadro 5 - Parâmetros monitorados, métodos e referências específicas utilizadas.	87
Quadro 6 - Compostos halogenados estudados durante a pesquisa.....	89
Quadro 7 - Descrição das atividades referentes a cada etapa da pesquisa.	90
Quadro 8 - Rotinas executadas durante as experimentações com o fotoreator como opção de pré-oxidação.....	92
Quadro 9 - Rotinas executadas durante as experimentações com oxidantes químicos como opção de pré-oxidação.	93
Quadro 10 - Rotinas executadas durante as experimentações com o fotoreator como opção de pós-filtração.....	94
Quadro 11 - Lista de determinações, exames e análises realizadas para a 2ª etapa.	96
Quadro 12 - Lista de análises e determinações realizadas na 3ª etapa da pesquisa.....	98
Quadro 13 - Lista de alterações propostas e seus possíveis efeitos para a ação oxidativa dos agentes no ambiente interno do Fotoreator Híbrido usada na pesquisa.	127
Quadro 14 - Identificação das carreiras realizadas nesta 2ª etapa de experimentos.....	135
Quadro 15 - Identificação das carreiras realizadas para a configuração 3.1.	158
Quadro 16 - Identificação das carreiras realizadas para a configuração 3.2.	184
Quadro 17 - Identificação das amostras realizadas para a configuração 3.3.....	199
Quadro 18 - Identificação das carreiras realizadas para a configuração 3.4.	215

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AHA	Ácidos haloacéticos
AHAT	Ácidos haloacéticos totais
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
BCAA	Bromocloroacético
BDCAA	Bromodichloroacético.
BDCM	Bromodichlorometano
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CON	Composto Orgânico Natural
DBAA	Dibromoacético
DBCM	Dibromoclorometano
DBO	Demanda Biologia de Oxigênio
DCAA	Dichloroacético
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETA	Estação de Tratamento de Água
CG/FID	Cromatografia Gasosa com detector por ionização de chama
CG/MS	Cromatografia gasosa e espectrometria de massa
HAN	Haloacetoneitrilas
HCA	Hidroxidocloreto de Alumínio
MBAA	Monobromoacético
mca	Metro de coluna d'água
MCAA	Ácidos monocloroacético
MON	Matéria Orgânica Natural
NMP	Número Mais Provável
NUTEC	Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará
OPAS	Organização Pan-americana de Saúde
pH	Potencial Hidrogeniônico
POA	Processos Oxidativos Avançados
TBM	Tribromometano ou Bromofórmio
TCAA	Trichloroacético

TCM	Tricloroacético ou Clorofórmio
THM	Trihalometanos
TiO ₂	Dióxido de titânio
TTHM	Trihalometanos Totais
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América
UFC	Universidade Federal do Ceará
uT	Unidade de Turbidez
uH	Unidade Hazen
UV	Ultravioleta
UV-V	Ultravioleta no Vácuo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Objetivos	16
<i>1.1.1</i>	<i>Objetivo geral</i>	16
<i>1.1.2</i>	<i>Objetivos Específicos</i>	16
1.2	Justificativa e relevância do trabalho	17
2	REFERENCIAL TEÓRICO	18
2.1	Precursores da formação dos subprodutos da desinfecção: fitoplâncton	18
2.2	Precursores da formação dos subprodutos da desinfecção: MON	21
2.3	Tratamento da água	23
<i>2.3.1</i>	<i>Coagulação química</i>	24
<i>2.3.2</i>	<i>Filtração</i>	28
<i>2.3.2.1</i>	<i>Filtração Direta Descendente</i>	28
2.4	Oxidantes empregados no tratamento de água	29
<i>2.4.1</i>	<i>Desinfecção</i>	30
<i>2.4.2</i>	<i>Dióxido de cloro</i>	31
<i>2.4.3</i>	<i>Cloro</i>	33
2.5	Toxicidade dos subprodutos da desinfecção	35
2.6	Formação dos subprodutos da desinfecção	39
2.7	Controle da formação de subprodutos da desinfecção	42
2.8	Processos alternativos aplicados ao pré-tratamento de água	44
<i>2.8.1</i>	<i>Processos Oxidativos Avançados (POA)</i>	44
<i>2.8.1.1</i>	<i>A reatividade do radical</i>	44
<i>2.8.1.2</i>	<i>Fotocatalisadores</i>	44
<i>2.8.1.3</i>	<i>Sistemas Heterogêneos</i>	47
<i>2.8.2</i>	<i>Processos Eletroquímicos</i>	53
3	MATERIAL E MÉTODOS	62
3.1	Descrição da área de estudo	62
3.2	Descrições das instalações da ETA - Piloto	65

3.2.1	O Fotoreator Híbrido	68
3.2.1.1	<i>Montagem do fotoreator híbrido</i>	75
3.2.1.2	<i>Operação do Fotoreator</i>	81
3.2.2	O Filtro descendente	82
3.3	Preparações das soluções químicas	83
3.3.1	Cloro	83
3.3.2	Dióxido de Cloro	84
3.3.3	Coagulantes e auxiliar de coagulação	85
3.4	Análises e determinações	86
3.5	Preparação das amostras	88
3.6	Planejamento experimental	90
3.6.1	Rotinas de preparação e operação da ETA – Piloto	92
3.6.2	Descrição da 1ª etapa de experimentos	94
3.6.3	Descrição da 2ª etapa de experimentos	96
3.6.4	Descrição da 3ª etapa de experimentos	98
3.6.4.1	<i>Descrição da configuração 3.1</i>	99
3.6.4.2	<i>Descrição da configuração 3.2</i>	101
3.6.4.3	<i>Descrição da configuração 3.3</i>	102
3.6.4.4	<i>Descrição da configuração 3.4</i>	104
3.7	Estudo Estatístico	106
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	109
4.1	Discussões dos resultados da 1ª etapa	109
4.1.1	<i>Primeiras carreiras de filtração</i>	109
4.1.2	<i>Influência do fotoreator como pré-oxidante</i>	113
4.1.3	<i>Influência da dosagem de HCA e polímero</i>	118
4.1.4	<i>Otimização do fotoreator</i>	125
4.1.5	<i>Avaliando fotoreator com condições otimizadas</i>	127
4.2	Discussões dos resultados para a 2ª etapa de experimentos	132
4.3	Discussões dos resultados para a 3ª etapa de experimentos	156
4.3.1	Resultados para a configuração de nº 3.1	157
4.3.1.1	<i>Estudo estatístico para resultados da configuração 3.1</i>	176
4.3.1.1.1	<i>Estudo estatístico para concentração remanescente dos THM</i>	177
4.3.1.1.2	<i>Estudo estatístico da média para os trihalometanos totais</i>	178

4.3.1.1.3	Estudo estatístico para concentração remanescente dos AHA.....	180
4.3.1.1.4	Estudo estatístico da média para os ácidos haloacéticos totais.....	182
4.3.2	Resultados para a configuração de nº 3.2.....	184
4.3.2.1	<i>Estudo estatístico para resultados da configuração 3.2.....</i>	193
4.3.2.1.1	Estudo estatístico para concentração remanescente dos THM	193
4.3.2.1.2	Estudo estatístico da média para os trihalometanos totais	195
4.3.2.1.3	Estudo estatístico para concentração remanescente dos AHA.....	196
4.3.2.1.4	Estudo estatístico da média para os ácidos haloacéticos totais.....	197
4.3.3	Resultados para a configuração de nº 3.3.....	199
4.3.3.1	<i>Estudo estatístico para resultados da configuração 3.3.....</i>	210
4.3.3.1.1	Estudo estatístico para concentração remanescente dos THM	210
4.3.3.1.2	Estudo estatístico para concentração remanescente dos AHA.....	212
4.3.4	Resultados para a configuração de nº 3.4.....	214
4.3.4.1	<i>Estudo estatístico para resultados da configuração 3.4.....</i>	220
4.3.4.1.1	Estudo estatístico para concentração remanescente dos THM	220
4.3.4.1.2	Estudo estatístico para concentração remanescente dos AHA.....	222
5	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	225
	REFERÊNCIAS	228

1 INTRODUÇÃO

A água desempenha um papel fundamental na geração e manutenção da vida em nosso planeta. Compreende parte significativa das células de todos os seres vivos, participando em processos de transporte de nutrientes e dejetos; manutenção de temperatura; produção e armazenamento de energia, etc. O homem, além de usar a água para suas funções vitais como todas as outras espécies de organismos vivos, também utiliza os recursos hídricos para um grande conjunto de atividades, tais como: produção de energia; transporte (navegação); sistemas de refrigeração; produção de alimentos; desenvolvimento industrial, agrícola e econômico; higienização; fins recreativos, etc. (BRANCO, 1993). De fato, a organização dos seres humanos em sociedade e seu estágio de desenvolvimento sempre estiveram associados à disponibilidade, uso e qualidade dos recursos hídricos.

A água que é fornecida à população deve estar com a mínima presença de micro-organismos patogênicos e compostos nocivos, em quantidades que não possam representar efeitos deletérios à saúde. Até que a teoria dos micro-organismos fosse estabelecida por Louis Pasteur, Lister e outros, em 1880, havia a crença de que as doenças eram transmitidas através de odores. A desinfecção da água e dos esgotos surgiu como uma tentativa de se controlar a propagação das doenças através dos odores. Após essa relação epidemiológica entre água e doença ser consolidada, a desinfecção com o uso de cloro passou a fazer parte dos meios de tratamento da água. De acordo com Meyer (1994), a desinfecção da água tem sido praticada por milênios, embora os princípios envolvidos no processo não fossem conhecidos. Existem indícios de que o uso de água fervida já era recomendado em 500 a.C., mas alguns historiadores julgam que esta prática era adotada desde o começo da civilização.

A poluição do meio aquático altera as características físicas (turbidez, temperatura, condutividade, viscosidade, tensão superficial, etc.), químicas (pH, toxicidade, DBO, DQO, etc.) ou biológicas (espécies do fitoplâncton e do zooplâncton) das águas. As principais doenças associadas à contaminação biológica dos recursos hídricos são: cólera, febre tifoide, salmoneloses, disenteria bacilar, giardíase, amebíase, viroses, entre outras (DI BERNARDO *et al.*, 2005).

O conceito de múltiplas barreiras à contaminação, se aplicado, poderia diminuir a degradação dos recursos hídricos, os custos de tratamento e, conseqüentemente, o risco à

saúde das populações. Conceito que envolveria, prioritariamente, a proteção dos mananciais (nascentes, reservatórios naturais e artificiais), seguido de coleta, transporte e disposição final adequada dos: resíduos sólidos (contemplando redução de lixo gerado, reciclagem e reuso), de águas residuárias e o próprio tratamento da água. Dentro deste escopo, a desinfecção ainda seria uma barreira de importância fundamental para a saúde das populações abastecidas, mas não a única, como se apresenta em muitas cidades nos tempos atuais. Para Di Bernardo (1995), a qualidade da água bruta de um manancial depende das características da bacia hidrográfica, incluindo clima, hidrologia, geologia, pedologia, morfologia, usos e ocupação da terra, etc. O planejamento e a operação racional de sistemas de abastecimentos de águas requerem o conhecimento das relações causa-efeito que influem na qualidade da água, especialmente aquelas relacionadas ao desenvolvimento de algas, visando à proteção do manancial.

Conforme Meyer (1994), os processos de desinfecção têm como objetivo a destruição ou inativação de organismos patogênicos, capazes de produzir doenças, ou de outros organismos indesejáveis. Esses organismos podem sobreviver na água por várias semanas, em temperaturas próximas a 21°C e, em alguns casos, por vários meses, em baixas temperaturas. A sobrevivência desses organismos na água depende, não só da temperatura, mas também de outros fatores ecológicos, fisiológicos e morfológicos, tais como: pH, turbidez, oxigênio, nutrientes, competição com outros organismos, resistência a substâncias tóxicas, habilidade na formação de esporos.

Para White (1999) e Di Bernardo (2005), dentre os agentes químicos utilizados na desinfecção em geral, tem-se os oxidantes cloro, bromo, iodo, dióxido de cloro, ozônio, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio, ácido peracético, ferrato de potássio e os íons metálicos prata e cobre, enquanto dentre os agentes físicos destacam-se o calor e a radiação ultravioleta (UV). Segundo Richardson (2000), o cloro tem sido utilizado como oxidante da matéria orgânica e agente desinfetante sobre micro-organismos patogênicos ou não, presentes na água por mais de 100 anos.

Uma preocupação recorrente que a muito vem sendo elucidada refere-se aos compostos orgânicos naturais (CONs), segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América - USEPA (1999) e Zarpelon e Rodrigues (2002), a presença destes compostos em águas de abastecimento tem ocasionado uma série de problemas na qualidade

da água de abastecimento público. Entre eles, está à formação de compostos orgânicos halogenados, chamados de trihalometanos (THM), em decorrência da reação entre os compostos orgânicos e o cloro livre presente na água tratada. Komulainen (2004) revelou em seus estudos que os subprodutos da desinfecção apresentam riscos potenciais de causar câncer, e que pesquisas em torno das concentrações destes produtos e tempos de exposição aos mesmos são necessárias para a devida proteção da população consumidora de águas para abastecimento público, que contenham tais compostos.

De acordo com Di Bernardo (2005), a pré-cloração é muitas vezes usada para minimizar problemas operacionais associados ao crescimento de bactérias e algas nas unidades de uma estação de tratamento de água (ETA). Em geral, pequenas dosagens de cloro podem reduzir odor e sabor, além de prevenir o crescimento de bactérias e Algas nos decantadores e nos filtros. Deve-se ficar atento para o caso da água bruta que apresenta precursores da formação de compostos halogenados. O cloro livre tem sido inadvertidamente usado em muitas estações de tratamento de água para promover a pré-oxidação de substâncias húmicas, o que tem causado a formação de subprodutos halogenados, tóxicos ao ser humano.

Águas submetidas à cloração têm suscitado o interesse de muitos pesquisadores ao redor do mundo, principalmente, na investigação da origem dos subprodutos da desinfecção quando essas águas contêm matéria orgânica natural (substâncias húmicas), biomassa fitoplanctônica e outros. Estas investigações científicas têm desencadeado uma busca por desinfetantes alternativos. Não menos importante, outros fatores têm contribuído para o desenvolvimento de tecnologias alternativas ao uso de oxidantes clorados. Dentre eles, se destacam: a progressiva evolução dos padrões de potabilidade preconizados pelos órgãos de controle, e a constatação da maior resistência de outros micro-organismos à ação do cloro, notadamente os cistos e oocistos de protozoários.

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) surgiram da demanda por tecnologias alternativas que apresentam uma maior eficiência no tratamento de efluentes a um custo operacional, relativamente, baixo. Os POA's são processos geradores de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que apresentam potencial de oxidação de 2,8 V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, conferindo-lhe características de espécies altamente oxidantes em quantidade suficiente para provocar a mineralização da matéria orgânica à dióxido de carbono, água e

íons inorgânicos. Souza (2006), devido à sua elevada reatividade é necessário que ele seja gerado *in situ*.

A eletroquímica e a fotocatalise se enquadram como processos oxidativos avançados (POA) e, quando aplicados ao tratamento de águas para abastecimento oferecem vários diferenciais que podem ser capitalizados para obter “processos verdes”. Destacando-se a reduzida quantidade de rejeitos gerados, baixo consumo de energia e de matéria-prima. Para Matilainen e Sillanpää (2010) a fotocatalise heterogênea é capaz de degradar a matéria orgânica na água por três mecanismos: oxidação por radical $\bullet\text{OH}$, de cloração redutiva por radicais superóxido e adsorção física pelo dióxido de titânio. No caso do processo eletrolítico, segundo Ibanez (2002), é possível transferir elétrons diretamente desde um eletrodo até uma espécie eletroativa ou vice-versa. A isto se denomina um processo direto. Em outros casos, isto não é possível pelo fato das espécies envolvidas não serem eletroativas, ou de se ter dificuldades cinéticas para a transferência direta de elétrons; nesses casos, pode-se utilizar espécies geradas nos eletrodos que funcionam como mediadoras (portadoras) de elétrons desde/até as espécies de interesse no meio reacional. Os processos que utilizam essa metodologia são denominados processos indiretos.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Investigar o desempenho do uso de tecnologias associadas: eletro-oxidação por geração de campo elétrico uniforme associado à fotocatalise heterogênea, compondo um fotoreator híbrido, tratando água com elevada concentração de microalgas, em uma Estação de Tratamento de Água – Piloto (ETA – Piloto) por filtração direta descendente, de fluxo contínuo.

1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Otimizar parâmetros operacionais do fotoreator híbrido instalado na ETA – Piloto operando em regime contínuo, sob o efeito da aplicação isolada e associada de agentes oxidantes contidos no fotoreator;
- b) Avaliar o uso do fotoreator como opção de pré-oxidação numa ETA – Piloto em regime contínuo, comparando com pré-oxidantes químicos: cloro, dióxido

de cloro e sem o uso de pré-oxidante, na redução das concentrações dos precursores dos subprodutos da desinfecção, monitorando a matéria orgânica em termos de DQO, a biomassa fitoplanctônica em termos de Clorofila “a”, influências nos parâmetros físico-químicos e indicadores de contaminação microbiológica (coliformes totais e *Escherichia coli*) e;

- c) Avaliar a formação de trihalometanos e ácidos haloacéticos no uso do fotoreator como opção de pré-oxidação e pós-filtração em uma ETA – Piloto operando em regime contínuo, comparando com pré-oxidantes químicos: cloro e dióxido de cloro.

1.2 Justificativa e relevância do trabalho

A preocupação com a preservação da natureza vem tomando corpo sem muita discordância, visando fundamentalmente a proteção e melhoria da qualidade das águas de origem subterrânea e superficial. Fato demonstrado pelos esforços deliberadamente direcionados à formação de uma consciência nas populações de muitas nações, basicamente amparado pela necessidade de compatibilizar o desenvolvimento econômico com preservação ambiental. As ações de proteção sanitária e ambiental têm como objetivo principal minimizar os impactos negativos que os efluentes sanitários causam ao meio ambiente (CHERNICHARO *et al.*, 2001).

Normalmente, existe grande quantidade de matéria orgânica natural (MON) na água bruta captada em mananciais superficiais. Esta pode reagir com o cloro livre levando à formação de diversos subprodutos, entre eles os trihalometanos (THM) e os ácidos haloacéticos (AHA). Segundo Sales (2005), em diversas estações de tratamento de águas (ETA's) no Brasil é praticada a pré-oxidação da água bruta, mas em muitos casos não se faz o monitoramento adequado dos subprodutos gerados potencialmente prejudiciais à saúde.

Tal fato reforça a necessidade da realização de mais pesquisas, visando o desenvolvimento ou aperfeiçoamento de técnicas que possam eliminar ou reduzir o uso das desinfecções químicas. Alternativas que sejam mais acessíveis às populações carentes, e ainda que sejam essencialmente reduzidos os custos dos sistemas de desinfecção e abastecimento de água, por meio do uso de tecnologias apropriadas, cuja operação e manutenção possam ser gerenciadas e sustentadas com recursos locais.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Não apenas os micro-organismos patogênicos necessitam de controle em águas destinadas ao abastecimento público, muitas espécies de micro-organismos aquáticos, de vida livre, devem ser combatidas a fim de não prejudicarem as características de potabilidade. Essa interferência pode ser direta, graças às substâncias organolépticas ou tóxicas que podem ser liberadas na água ou, ainda, ao aumento de turbidez produzido por sua presença em grande número; ou indireta em razão das dificuldades que causam ao sistema de tratamento, prejudicando a filtração, a coagulação e a sedimentação de material particulado. Atualmente, verifica-se uma tendência geral à eutrofização dos lagos, causada pela crescente introdução de nutrientes minerais provenientes de esgotos das cidades, resíduos industriais ou ainda fertilizantes agrícolas. Essa eutrofização provoca o aumento do número de organismos aquáticos e, conseqüentemente, o aumento da frequência de problemas ecológicos e sanitários causados por eles (Di BERNARDO, 1995).

2.1 Precursores da formação dos subprodutos da desinfecção: fitoplâncton

Concentrações elevadas de substâncias orgânicas dissolvidas associadas as particuladas geradas pela produção biológica acarretam, principalmente, prejuízos nos processos de coagulação, floculação e filtração rápida em camadas de areia. Os mecanismos da eutrofização provocam diminuição na diversidade das espécies e promovem um crescimento exagerado de Algas verdes e cianobactérias que são difíceis de serem removidas e podem servir de substrato para o crescimento bacteriológico nas redes de distribuição. Os metabólitos e a degradação celular do fitoplâncton afetam adversamente o processo de desinfecção, além de que algumas cepas de cianobactérias produzem toxinas prejudiciais à saúde humana (SLÁDECKOVÁ e ZÁCEK, 1998).

Não menos importantes, além dos riscos inerentes à saúde, os problemas operacionais causados nas estações de tratamento de água pela presença de fitoplâncton independem da tecnologia empregada. Nas estações onde existem as etapas de coagulação, floculação e decantação, antes da filtração, nota-se que, mesmo com a pré-desinfecção, as algas flutam nos decantadores e são carregadas para os filtros, obstruindo o meio filtrante em poucas horas de funcionamento, resultando em um gasto de 20 a 40% do volume de água

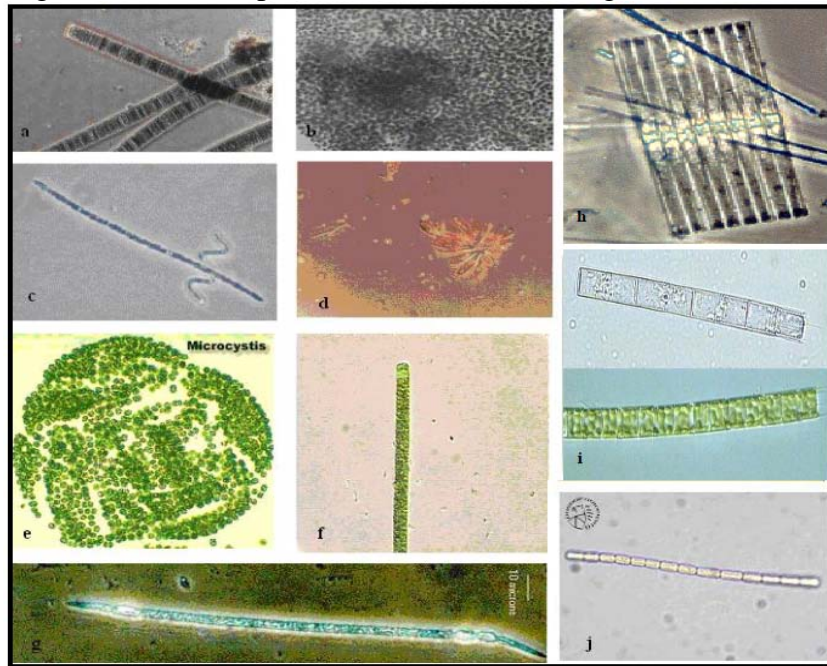
produzido na lavagem dos filtros, provocando paralisação temporária, além de possibilitar a formação de compostos orgânicos clorados (DI BERNARDO, 1995).

Características hidrogeológicas particulares do Nordeste brasileiro, apresentando solos rasos e com pouca vocação para armazenar água, carência de rios perenes, elevada incidência solar e chuvas com distribuição temporal e espacial irregular, a maioria dos sistemas de captação encontrados nesta região envolve o armazenamento em açudes, durante as estações úmidas, de praticamente toda água utilizada em períodos de estiagem. Os açudes acabam funcionando como decantadores naturais, viabilizando, em muitos casos, o tratamento da água por filtração direta. No entanto, essa característica benéfica dos açudes provoca uma desvantagem considerável: os açudes funcionam com zona de depósitos de sedimentos que, em muitos casos, atuam com fornecedores de nutrientes. Isso, somado à intensa insolação da região, tem favorecido a eutrofização de vários açudes da região. Os processos de eutrofização podem ser acelerados pela irregularidade da distribuição das chuvas. Vários açudes da região passam anos sem ter suas águas renovadas e tem sido observado que quanto maior o tempo de residência da água nos açudes, mais intensos são os processos de eutrofização (SALES, 2005).

Conforme Domingos (1999), os gêneros mais comumente presentes nas águas doces do país, como consequência da eutrofização são: *Microcystis*, *Anabaena*, e *Cylindrospermopsis*. No estado do Ceará as espécies dominantes são cianobactérias filamentosas pertencentes aos gêneros *Planktothrix*, *Cylindrospermopsis*, *Oscillatoria* e *Anabaena*, sendo a espécie *Planktothrix agardii* dominante.

De acordo com Mondardo (2004), a *Microcystis* tem sido responsável por mais de 65% dos relatos de intoxicação, principalmente a espécie *M. aeruginosa* (Zagatto *et al.*, 1997). Já florações de *Oscillatoria*, *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Nodularia*, *Trichodesmium* e *Cylindrospermopsis* têm causado problemas de saúde (CETESB, 1997). Na Figura 1 estão apresentados alguns gêneros que podem produzir toxinas e causar problemas em estação de tratamento de água.

Figura 1 - Gêneros produtores de toxinas em águas.



Fonte: MONDARDO (2004).

(a) *scillatoria princeps*, (b) *Microcystis aeruginosa*, (c) *Raphidiopsis curvata*, (d) *Synura* sp, (e) *Microcystis* sp, (f) *Anabaena* sp, (g) *Cylindrospermopsis raciborskii*, (h) *Aulacoseira* (i) *Fragillaria* e (j) *Pseudanabaena* sp, aumento: 400x.

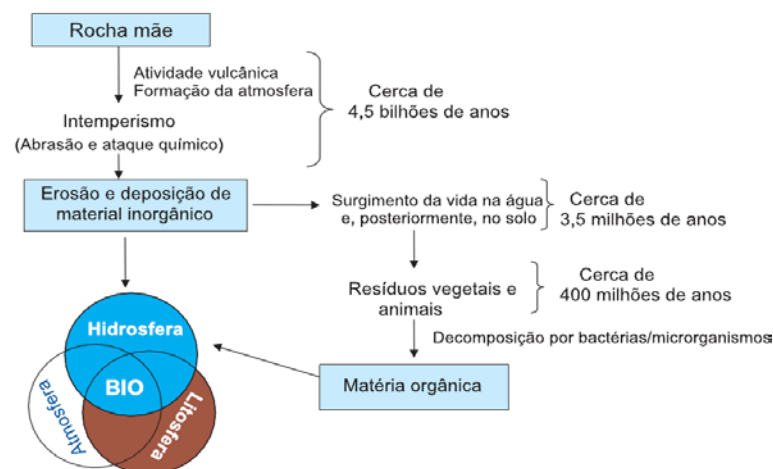
Sales (2005) relatou em sua pesquisa investigações experimentais realizadas por Jones e Poplawski (1998), verificando processos de eutrofização em dois reservatórios na Austrália. De acordo com os estudos as florações de cianobactérias ocorrem em períodos de estratificação térmica e a alta demanda de oxigênio no hipolímnio, em que podem ser observadas situações de anoxia, provoca a liberação de altas taxas de fósforo e nitrogênio do sedimento. A elevada carga de nutrientes interna aos reservatórios, aliada à carga externa carregada pelo escoamento superficial resultante de tempestades tropicais, podem tornar ineficiente a prevenção de florescimentos de cianobactérias. Vários casos de intoxicações causadas pela distribuição de água de mananciais eutrofizados que receberam dosagens de algicida foram relatados por Falconer (1999). Como a microcistina, que pode ser derivada dos gêneros *Microcystis*, *Planktothrix*, *Nostoc* e *Anabaenopsis*, tem sido a toxina que tem apresentado casos mais claramente demonstrados, a Organização Mundial de Saúde passou a recomendar, desde 1997, que a concentração dessa toxina nas águas destinadas a consumo humano seja limitada em $1 \mu\text{g.L}^{-1}$.

2.2 Precusores da formação dos subprodutos da desinfecção: MON

A eficácia de remoção da matéria orgânica natural (MON) representa o maior desafio na produção de água potável, sendo considerado o fator preponderante no controle dos custos em uma estação de tratamento de água e na qualidade do efluente da estação (DRIKAS, 1997). A matéria orgânica natural (como carbono orgânico dissolvido (COD)) interfere nas etapas de tratamento, acarretando mudanças nas características organolépticas da água, sabores e odores desagradáveis, além de funcionar como um substrato para o crescimento bacteriano em sistemas de distribuição. Desse modo, ocorre o aumento da demanda de cloro, conseqüentemente, o risco de formação de subprodutos de desinfecção também é aumentado, como trihalometanos e ácidos haloacéticos (BULL; KOPFLER, 1991).

A gênese das substâncias húmicas, ou humificação, é parte integrante do ciclo do carbono, na qual formas orgânicas desses elementos se acumulam e se estabilizam no solo (CARDOSO *et al.*, 1992). O solo pode ser representado como um ciclo natural do qual participam fragmentos de rochas, minerais, água, ar, seres vivos e seus detritos em decomposição. Estes resultam de fatores climáticos no decorrer do tempo e da atividade combinada de micro-organismos, decompondo restos de animais/vegetação, respectivamente. Desta forma, o solo é considerado resultado das interações entre os compartimentos litosfera, hidrosfera, atmosfera e biosfera. Os principais processos que levaram à sua formação são apresentados na Figura 2.

Figura 2 - Processo de formação do solo.



Fonte: ROSA *et al.* (2003).

Thurman (1985) salientou os inúmeros estudos desenvolvidos nos últimos anos na busca de se conhecer as influências provocadas na água pelas substâncias húmicas aquáticas, principalmente, devido à contribuição na cor dos mananciais. Substâncias húmicas aquáticas podem ser definidas como compostos coloridos e polieletrólíticos, constituídos por ácidos orgânicos isolados da água por resinas adsorventes, resinas de troca iônica com base fraca ou por procedimentos semelhantes. A maioria dos grupos funcionais inclui os ácidos carboxílicos, hidroxílicos fenólicos outros grupos hidroxílicos. Observaram Rosa *et al.* (2003), que embora haja algumas similaridades entre as substâncias húmicas presentes no solo e na água, a diversidade no ambiente de formação e nos compostos de origem faz com que apresentem diferenças peculiares. As substâncias húmicas aquáticas são formadas por aproximadamente 90% de ácidos fúlvicos e os 10% restantes correspondem aos ácidos húmicos aquáticos.

O ácido húmico aquático difere do ácido fúlvico aquático em composição elementar, teor de grupos funcionais, intervalo de massa molecular e outras características. As características do ácidos húmicos aquáticos e dos ácidos fúlvicos aquático também diferem dessas respectivas frações presentes no solo. A composição elementar das substâncias húmicas extraídas de água e do solo é apresentado na Tabela 1. Os dados da composição elementar das substâncias húmicas são importantes na predição da influência destas no ambiente. Por exemplo, substâncias húmicas com maiores teores de oxigênio possuem maiores concentrações de grupos funcionais, tornando-as com características mais hidrofílicas e diminuindo o acúmulo de compostos orgânicos não iônicos. Entretanto, a maior concentração de grupos oxigenados torna a substância húmica com características mais ácidas, favorecendo a complexão por espécies metálicas (AIKEN *et al.*, 1985; STEVENSON, 1982b *apud* ROSA *et al.*, 2003).

Tabela 1- Composição elementar (%) de substâncias húmicas extraídas de água

Amostras	C	H	O	N	S	P	Total	Cinzas
Ácidos Fúlvicos Aquáticos	55,03	5,24	36,08	1,42	2,00	0,34	100,35	0,38
Ácidos húmicos Aquáticos	54,99	4,84	33,64	2,24	1,51	0,06	98,76	1,49

Fonte: Adaptado de ROSA *et al.*, (2003).

A reação do cloro com alguns compostos orgânicos leva à formação de trihalometanos (THM). A maioria desses ácidos contém radicais cetona, que podem causar a

formação de halofórmios após a reação com o cloro (VAN BREMEM, 1994). Estudos realizados por Rook (1974), mostram que no sistema de tratamento de Roterdam ocorria a produção de quatro compostos halofórmicos a partir de substâncias húmicas, quando a cloração era feita no intervalo de “*breakpoint*”, quais sejam: triclorometano (CHCl_3). Tribromometano (CHBr_3), bromodiclorometano (CHBrCl_2), e dibromoclorometano (CHBr_2Cl). Segundo Macêdo (2004), a cloração ao “*break-point*” ocorre sob condições controladas, adicionando cloro até que a demanda seja satisfeita. O derivado clorado continua a ser adicionado, até que os compostos cloronitrogenados (cloraminas), também sejam oxidados. Esses compostos são os responsáveis por sabor e odor característicos dos derivados clorados.

Na formação dos trihalometanos, os ácidos húmicos são mais ativos do que os ácidos fúlvicos. Babcook e Singer (1979), em estudo reagindo cloro com os ácidos húmicos os resultados obtidos evidenciam a maior participação destes em relação aos ácidos fúlvicos, consumindo 75% mais cloro e produzindo 117% mais clorofórmio por unidade de Carbono Orgânico Total (COT) e 23% mais clorofórmio por unidade de cloro consumido.

De acordo com Hodgson *et al.* (1994), a falta de regulamentação da cor, se deve, principalmente, devido à crença de que compostos que contêm grupos cromóforos não apresentem um apreciável impacto ambiental.

2.3 Tratamento da água

Segundo Libânio (2005), a importância da coagulação é evidenciada em dois contextos diferentes e complementares: sanitário, à remoção de partículas de dimensões microscópicas está atrelada a de micro-organismos patogênicos. Tal assertiva assume maior relevância na comparação entre as dimensões médias dos microflocos formados após a coagulação e dos diversos tipos de micro-organismos geralmente encontrados nas águas naturais. Enquanto os primeiros apresentam usualmente dimensões variando de 2 a 4 μm , para as bactérias do gênero *Salmonella* e os coliformes totais, as variações são de 0,5 a 2,0 μm e, para os vírus, de 0,025 μm a 0,1 μm . Para os protozoários que se caracterizam por serem mais resistentes à desinfecção com compostos de cloro, apresentam dimensões de 10 μm a 114 μm , para cistos de *Giardia*, e 4 a 6 μm , para oocistos de *Cryptosporidium*. Da mesma forma, fibras de asbestos, em relação as quais há indícios de que possuam propriedades carcinogênicas,

apresentam dimensões inferiores a 2,0 µm. Como consequência, espera-se que os micro-organismos sejam envolvidos na formação dos flocos de maior tamanho.

2.3.1 Coagulação química

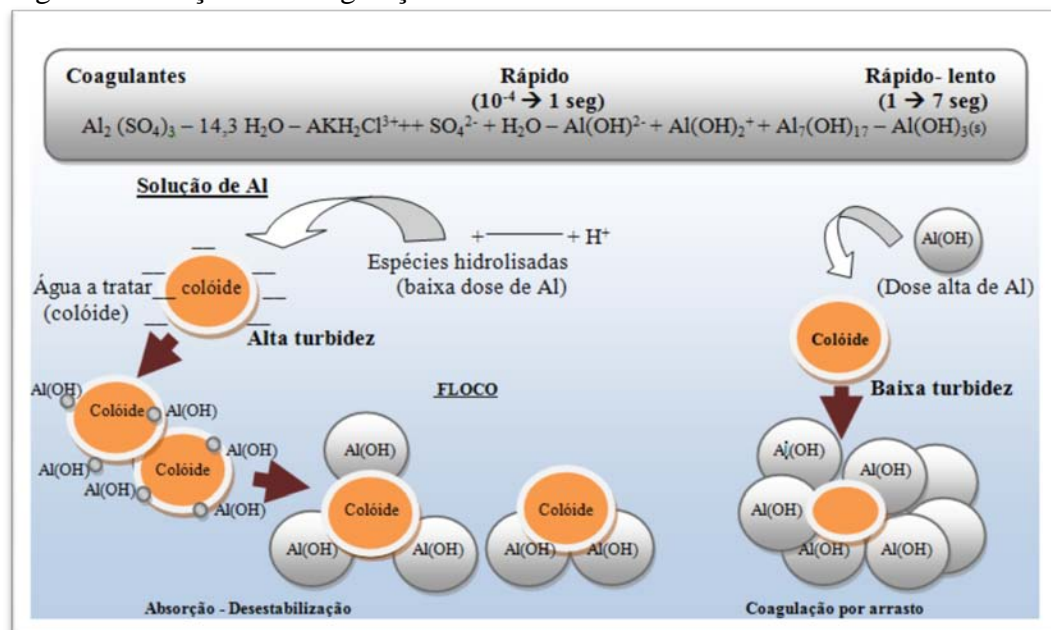
O principal papel da coagulação é a agregação de colóides e pequenas partículas, e adsorção de matéria orgânica dissolvida a esses agregados, para posterior remoção através de sedimentação ou flotação e filtração. Conforme Di Bernardo (1993), os mecanismos envolvidos na coagulação dependem fundamentalmente das características das águas, avaliadas em termos de pH, alcalinidade, cor, turbidez, temperatura, mobilidade eletroforética, força iônica, sólidos totais dissolvidos, distribuição de tamanhos das partículas em estado coloidal e em suspensão, pode-se ter uma sensibilidade ou conhecimento dos prováveis mecanismos que possam ocorrer durante o processo. Para Richter (2009), sem o envolvimento de produtos químicos auxiliares o processo de coagulação, usado na maioria das estações de tratamento, não poderia ter êxito. Jiang e Graham (1998) destacam o cloreto férrico ou sulfato de alumínio como os coagulantes mais utilizados. Ressalta-se, porém, que as espécies de hidróxidos metálicos envolvidas na coagulação somente são formadas durante ou logo após a mistura desses sais na água a ser tratada. Quando adicionados à água os íons de alumínio ou ferro se hidrolisam formando espécies monoméricas e poliméricas ou precipitados sólidos. $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ é a espécie polimérica considerada mais estável e efetiva para a neutralização de cargas. O uso de sulfato de alumínio ou cloreto férrico apresenta como principal dificuldade a impossibilidade de se controlar as espécies coagulantes formadas. A pré-hidrolisação parcial dos sais permite a otimização da formação de espécies poliméricas que são efetivas em uma ampla faixa de pH e para diversas características da água bruta.

Libânio (2005) explica que a coagulação é obtida pela conjunção de ações físicas e reações químicas durando poucos segundos, entre o coagulante – usualmente um sal de alumínio ou de ferro - a água e as impurezas presentes, provocando a desestabilização das partículas coloidais e suspensas consistindo essencialmente na coagulação. Os íons metálicos de ferro e alumínio, positivamente carregados, quando se fazem presentes na solução aquosa, formam fortes ligações com os átomos de oxigênio podendo coordenar até seis moléculas de água ao redor, liberando os átomos de hidrogênio (aumentando a concentração de íons H^+) e reduzindo o pH da suspensão. Esse processo denomina-se hidrólise, e os produtos formados constituem-se as espécies hidrolisadas de ferro e alumínio, podendo culminar, em virtude da

dosagem, no precipitado de hidróxido do metal. Posteriormente, verifica-se o transporte dessa espécie para o contato com as impurezas presentes, etapa denominada de mistura rápida, causando – devido à magnitude da dosagem e ao pH de coagulação – sua desestabilização ou envolvimento nos precipitados. Em seguida, com a aproximação e colisão das partículas desestabilizadas, há formação dos flocos, os quais podem ser removidos por sedimentação, flotação ou filtração. Desta forma, a turbidez é especialmente removida seguida da matéria orgânica coloidal, substâncias tóxicas de origem orgânica e inorgânica, e outras passíveis de conferir odor e sabor à água, micro-organismos em geral e os precursores da formação de trihalometanos elevando-se a qualidade da água distribuída.

Richter (2009) enfatizou duas fases intercaladas compreendendo o processo de coagulação. Numa se tem a coagulação, propriamente dita, onde a adição de coagulantes químicos tem a finalidade de reduzir as forças que mantêm separadas as partículas em suspensão e, num segundo momento da fase da coagulação, a floculação, onde é promovida a colisões entre as partículas previamente desestabilizadas na coagulação, por efeito de transporte de fluido, dando origem a partículas maiores, visíveis a olho nu, que são os flocos. Na Figura 3 estão resumidos de forma esquemática os mecanismos predominantes na coagulação com sulfato de alumínio, representando a adsorção das espécies hidrolíticas solúveis pelo colóide e sua desestabilização, bem como a coagulação por arrasto, na qual o colóide é entrelaçado pelo precipitado de hidróxido.

Figura 3 - Reações de coagulação com sais de Al.



Fonte: adaptado de RICHTER (2009).

A ação de quatro mecanismos distintos: compressão da camada difusa, adsorção, neutralização de cargas, varredura e adsorção-formação de pontes compreende a coagulação. Existem algumas espécies químicas capazes de serem adsorvidas na superfície das partículas coloidais e, se estas possuírem carga contrária à da superfície dos colóides, poderá haver uma desestabilização dos mesmos. Tal mecanismo é muito importante quando o tratamento é realizado por meio das tecnologias de filtração direta, pois não há a necessidade da produção de flocos para posterior sedimentação e sim de partículas desestabilizadas, que serão removidas no meio filtrante (DI BERNARDO *et al.*, 2002; DI BERNARDO, 1993). Os mecanismos adequados adsorção-neutralização de cargas e, quando se utiliza polímero, o da adsorção-formação de pontes estão presentes nas tecnologias de tratamento por filtração direta (DI BERNARDO *et al.*, 2003).

De acordo com Di Bernardo (1993), em função da dosagem de coagulante, do valor do pH da mistura e da concentração de alguns tipos de íons da água, a formação de precipitados vai ocorrer. As partículas coloidais presentes comportam-se como núcleos de condensação para esses precipitados, que, desta forma, são removidas por sedimentação. Na coagulação com sais de alumínio e ferro, podem ser formadas, entre outras, as seguintes espécies de precipitados gelatinosos: $\text{Al}(\text{OH})_3$ (p) e $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (p).

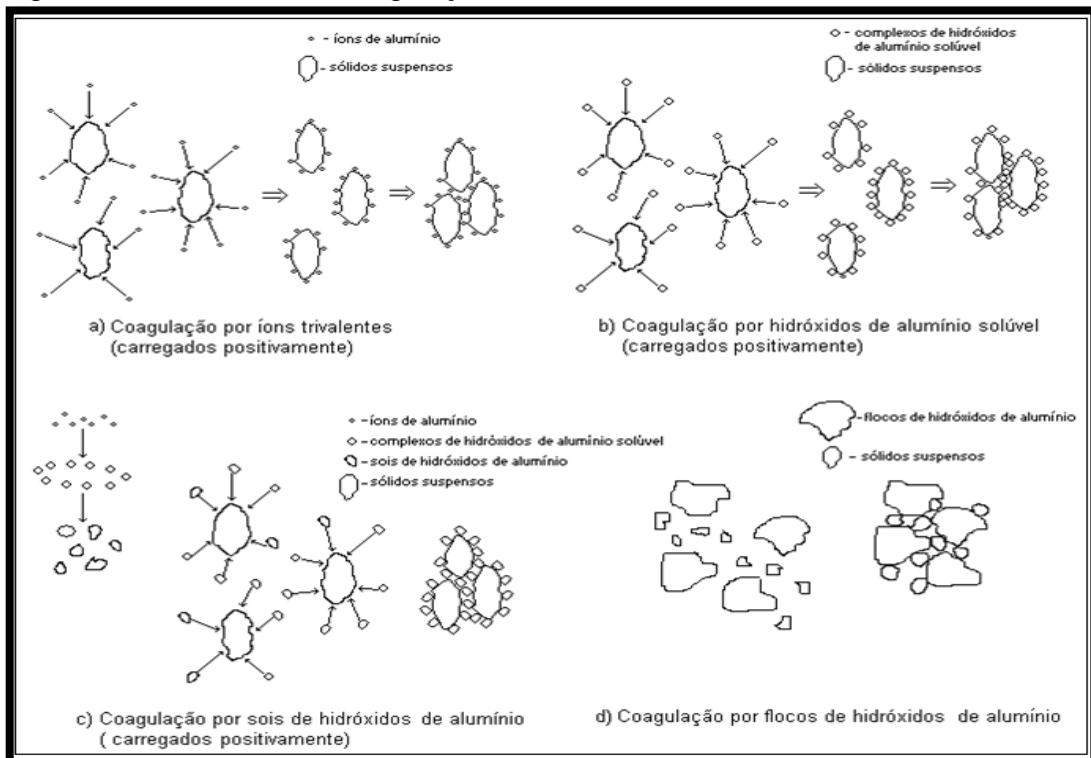
Sulfato de alumínio, cloreto férrico e sulfato férrico têm características ácidas que causam alterações no valor do pH após a adição do coagulante. O nível de variação depende da alcalinidade, que é uma medida do tamponamento do pH de uma solução. Este tamponamento é dominado pelas espécies de carbonos inorgânicos dissolvidos (carbonatos e bicarbonatos). Uma água com alta alcalinidade será efetivamente tamponada e exibirá um limitado decaimento dos valores de pH após a adição do coagulante, enquanto uma fonte com baixa alcalinidade terá os seus valores de pH sensivelmente alterados (BUDD *et al.*, 2004).

Budd *et al.* (2004) realizaram ensaios de “jar-test” com diversas amostras de água bruta de estações de tratamento de água dos Estados Unidos. A aferição da eficiência na formação dos flocos foi medida em termos de turbidez remanescente do sobrenadante. De acordo com Licskó (1997 *apud* SALES, 2005), a eficiência da coagulação e da floculação nos processos de tratamento de águas de superfície depende basicamente do tipo e da velocidade de interação entre os íons Fe^{3+} e Al^{3+} e os produtos da hidrólise dos sais coagulantes com as partículas coloidais e as substâncias orgânicas aderidas aos colóides. A diminuição da

estabilidade da dispersão coloidal é o resultado, em princípio, de um dos seguintes processos, ilustrados pela Figura 4 para o caso de um sal de alumínio:

- os íons Fe^{3+} e Al^{3+} adicionados à água são atraídos para a superfície dos colóides, carregados negativamente, diminuindo as forças de repulsão eletrostática e permitindo a agregação das partículas;
- a hidrólise parcial dos íons Fe^{3+} e Al^{3+} produzem hidróxidos metálicos complexos carregados positivamente que se ligam às partículas dissolvidas carregadas negativamente, reduzindo a carga superficial dos colóides virtualmente a zero.
- a hidrólise dos íons Fe^{3+} e Al^{3+} produzem durante um breve período de tempo sais de hidróxidos metálicos que contém água e apresentam carga positiva. Durante parte de sua formação, em que os sais são menores que as partículas coloidais, ocorrem a adsorção dos hidróxidos pelos colóides, diminuindo a carga elétrica negativa da superfície das partículas dissolvidas.
- os produtos da hidrólise dos íons Fe^{3+} e Al^{3+} agregam-se rapidamente, formando flocos que, devido ao seu tamanho, aprisionam e arrastam as partículas coloidais a serem removidas (coagulação por varredura).

Figura 4 - Mecanismos da coagulação



Fonte: LICSKÓ (1997 *apud* SALES, 2005).

O processo de mistura rápida tem papel fundamental na desestabilização das partículas, pois leva a dispersão rápida e uniforme do coagulante químico, anteriormente, introduzido à água a ser tratada. Ressalta-se, porém, que na floculação, deve ser promovida a mistura lenta, por proporcionar choques entre os coágulos formando aglomerados ou flocos, que podem sedimentar, flotar ou serem retirados por filtração (JOHNSON *et al.*, 1983).

2.3.2 Filtração

Sales (2005) afirmou que no estado do Ceará há uma predominância, desde o final da década de 1970, da utilização da filtração direta como tecnologia de tratamento. Na Região Metropolitana de Fortaleza, desde dezembro de 1995, sua população vem sendo continuamente abastecida por uma estação de tratamento que utiliza filtração direta descendente como processo de tratamento. No interior do estado, a Companhia de Água e Esgoto do Ceará opera mais de 90 estações de tratamento que utilizam filtração direta ascendente. A maior parte das vezes essas estações do interior têm se mostrado adequadas para a produção de água que atende a legislação. Ressalte-se que a quase totalidade dessas estações utilizam águas de açudes como fonte de suprimento, as quais normalmente apresentam pequenas concentrações de partículas inorgânicas em suspensão. Em muitos açudes, contudo, têm sido observados elevados níveis de eutrofização.

2.3.2.1 Filtração Direta Descendente

Os principais parâmetros que influem no desempenho da filtração direta descendente podem ser agrupados em: qualidade da água bruta, coagulação e produtos químicos, mistura rápida, pré-floculação, meio filtrante e métodos de operação dos filtros. Assim, a fim de otimizar o desempenho dos filtros na filtração direta descendente, deve-se realizar uma pesquisa experimental que leve em conta esses parâmetros. A pré-floculação será utilizada dependendo da qualidade da água bruta e, principalmente, das características do meio filtrante (MONDARDO, 2004).

Pádua *et. al.* (2003) sugeriram a pré-oxidação e o uso de polímeros para alcançarem uma eficiência satisfatória. Citam experimentos com a água do mesmo manancial em instalação piloto de filtração direta descendente com dois tipos de material filtrante - areia estratificada e areia praticamente uniforme. No uso do sulfato de alumínio, cloreto férrico e

hidroxicloreto de alumínio com dosagens de 20 mg.L^{-1} a turbidez da água filtrada ficou acima de 1,0 uT. A turbidez da água bruta variou entre 4,1 uT e 6,8 uT.

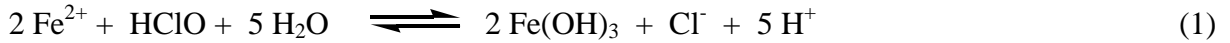
Para Mondardo (2004), a taxa de filtração a ser adotada deve ser determinada por experiências em filtros piloto, operando com a água a ser filtrada, com camada filtrante igual à dos filtros a serem construídos. Para filtros de camada simples a taxa máxima é $180 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{dia}$ e, para filtros de camada dupla, é de $360 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{dia}$. Mondardo citou em sua pesquisa estudos realizados na Bélgica em uma ETA por filtração direta, na busca de uma solução para melhorar a eficiência de remoção de microalgas e cianobactérias. O estudo avaliou o desempenho da filtração na adoção de diferentes processos como etapa preliminar de tratamento, a saber: pré-cloração, pré-ozonização e flotação. Os resultados mostraram que todos os pré-tratamentos testados foram capazes de melhorar a eficiência da filtração, uma vez que permitem remoções significativas de microalgas e cianobactérias nesses processos, reduzindo a carga de sólidos chegando ao filtro.

Brandão *et al.* (1996) afirmaram que, assegurando-se o mecanismo de coagulação por adsorção, pelo ajuste do pH e por dosagem ótima de coagulante, pode-se obter alta eficiência de tratamento por filtração direta para águas com elevadas concentrações de microalgas e cianobactérias e baixa turbidez. Mouchet e Bonnelye (1998 *apud* Mondardo, 2004), indicaram que a filtração direta geralmente não é satisfatória, a menos que filtros mais sofisticados sejam usados. Eles particularmente enfatizaram os excelentes resultados na remoção de microalgas e cianobactérias, utilizando a pré-ozonização antes da filtração direta.

2.4 Oxidantes empregados no tratamento de água

No tratamento da água, o uso dos oxidantes tem como finalidade remover ferro e manganês, melhorar as condições organolépticas da água, destruindo gostos e odores, removendo cor, oxidando produtos sintéticos orgânicos, controlando contaminação microbiológica no interior das estações de tratamento. Na pré-oxidação este pode ser utilizado como auxílio à coagulação e à floculação. Segundo Di Bernardo (2005), o processo de oxidação envolve a troca de elétrons entre espécies químicas com mudança do estado de oxidação (valência) das espécies envolvidas. Como uma espécie perde elétrons ou é oxidada e outra ganha elétrons ou é reduzida, o processo é comumente denominado de oxi-redução. Para

ilustrar esse conceito, considere-se a reação de Fe^{2+} com HOCl (ácido hipocloroso) em meio aquoso, conforme apresentado na equação (1):



2.4.1 Desinfecção

Di Bernardo (1993) apresentou as características que devem ter os oxidantes aplicados ao tratamento de água: destruir, em tempo razoável, os organismos patogênicos na quantidade em que se apresentam e nas condições das águas; não ser tóxico ao ser humano e aos animais domésticos e, nas dosagens usuais, não causar sabor e odor nas águas. Também deve ser disponível a custo razoável e oferecer condições seguras de transporte, armazenamento, manuseio e aplicação na água; ter sua concentração na água medida de forma rápida por meio de métodos simples e confiáveis; produzir residuais persistentes na água, assegurando deste modo, a qualidade da água contra eventuais contaminações nas diferentes partes do sistema de abastecimento. Há uma relação direta entre a capacidade de oxidação dos compostos e o potencial de oxidação e a cinética da reação de cada um deles. Na Tabela 2 estão listados os valores de potenciais de oxidação de agentes oxidantes utilizados no tratamento de águas para consumo humano.

Tabela 2 - Potencial de oxidação de agentes utilizados no tratamento de água.

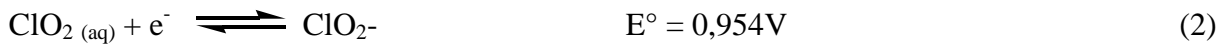
Espécie	Potencial de oxidação (V)	Espécie	Potencial de oxidação (V)
Flúor	3,03	Ácido hipobromoso	1,59
Radical hidroxila	2,80	Dióxido de cloro	1,57
Oxigênio elementar	2,42	Ácido hipocloroso	1,49
Ozônio	2,07	Cloro	1,36
Peróxido de hidrogênio	1,77	Oxigênio molecular	1,23
Radical peróxido	1,70	Bromo	1,09
íon permanganato	1,67	Iodo	0,54

Fonte: NOGUEIRA e GUIMARÃES (1998).

2.4.2 Dióxido de cloro

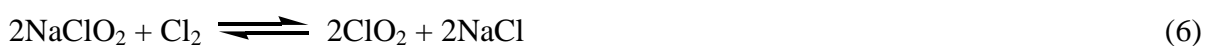
Segundo USEPA (1999), o dióxido de cloro é um gás de elevado poder oxidante que possui alta solubilidade em água, quando esta possui pH de 2 a 10. Qualquer forma de ser estocado ou comprimido como gás é descartada por ser explosivo, devendo então ser gerado no local onde será utilizado. Suas propriedades lhes garantem poder bactericida, esporicidas e viruslicidas bem como, poder de oxidar compostos redutores, tais como: sulfatos ou óxidos metálicos. No tratamento de água de abastecimento público ou residuária, o dióxido de cloro (ClO_2) pode ser utilizado como desinfetante ou oxidante em ambos estágios: pré-oxidação e pós-oxidação.

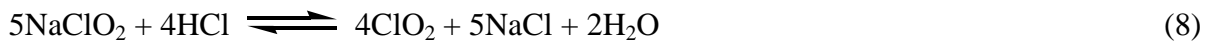
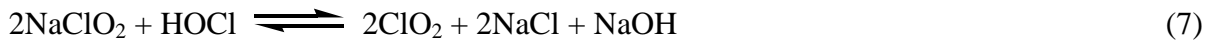
Para o tratamento de águas de abastecimento, o produto predominante da reação é o íon clorito (ClO_2^-), pois 50-70% do dióxido de cloro convertem-se nesse íon e 30% convertem-se em íons clorato (ClO_3^-) e cloreto (Cl^-) (WERDERHOFF *et al.*, 1987). Segundo Di Bernardo (1993), as principais meias reações de óxido-redução e os respectivos potenciais de eletrodo padrão são apresentadas nas equações de (2) a (5).



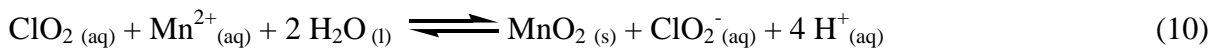
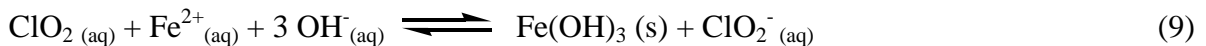
O dióxido de cloro pode ser gerado de diversas formas. A maneira mais usual utiliza o clorito de sódio (NaClO_2) como matéria prima na produção. Outra forma de produção do dióxido de cloro é através do clorato de sódio (NaClO_3). Essa forma era mais comumente utilizada pela indústria de papel e celulose, mas já vem sendo implantada em grande escala para o tratamento de água potável (EPA, 1999).

A geração do dióxido de cloro através da solução de clorito de sódio é conhecida há muito tempo e consiste na reação do clorito de sódio com o gás cloro, ácido hipocloroso ou ácido clorídrico. Conforme está apresentado nas equações (6), (7) e (8) (EPA, 1999).





Segundo Cavalari (2008), o dióxido de cloro reage com as formas solúveis de ferro e manganês para formar seus precipitados, de acordo com as reações apresentadas nas equações (9) e (10), que posteriormente são removidos no processo de filtração.



O clorito e o clorato têm suas concentrações limitadas porque podem interferir na saúde humana. Ambos se combinando com a hemoglobina levam ao surgimento da metemoglobinemia (RICHARDSON *et al.*, 1994). Metemoglobinemia tóxica não é uma intoxicação nem tão pouco é causada por um agente específico, mas é uma condição que ocorre em intoxicações causadas por agentes metemoglobinizantes. Estes são substâncias capazes de induzir a oxidação do ferro da hemoglobina. Esta oxidação resulta em um pigmento chamado metemoglobina, que é incapaz de transportar oxigênio. As metemoglobinemias tóxicas ocorrem quando o agente causador de uma determinada intoxicação causa uma produção maior de metemoglobina, de modo que os mecanismos produtores sejam insuficientes para manter os níveis aceitáveis de metemoglobina.

De acordo com Di Bernardo (1993), ao contrário do gás cloro que sofre hidrólise na água, o dióxido de cloro não hidrolisa mesmo em concentrações relativamente altas, permanecendo como gás dissolvido na água, embora possa formar, com velocidades de reação muito lentas, espécies com carga negativa. A velocidade de reação de hidrólise do ClO_2 na água é cerca de 10 milhões de vezes inferior à do gás cloro em pH neutro. Em temperaturas maiores que 10°C , o dióxido de cloro é cerca de 10 vezes mais solúvel que o cloro em água. É extremamente volátil e pode ser facilmente removido de soluções aquosas diluídas por aeração ou recarbonatação com CO_2 . O dióxido de cloro não pode ser comprimido ou armazenado comercialmente como gás: é explosivo sob pressão e em concentrações superiores a 10% (por volume no ar). Sua temperatura de ignição é da ordem de 130°C . A natureza explosiva de soluções aquosas concentradas de dióxido de cloro ($> 10 \text{ g.L}^{-1}$) é

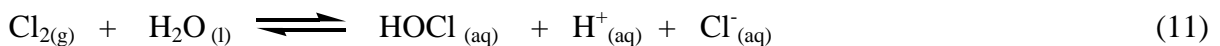
decorrente da combinação de fatores tais como: pressão parcial do próprio dióxido de cloro, temperatura da solução e quantidade de vapor e sua pressão no espaço acima da solução. Como soluções concentradas podem liberar o gás para a atmosfera.

Ainda de acordo com Di Bernardo (1993), comparado ao cloro, as principais vantagens do uso de dióxido de cloro no tratamento de água são: diminui a formação de subprodutos halogenados (trihalometanos, ácidos haloacéticos, etc.); reduz e controla sabor e odor relacionados a compostos produzidos pelas Algas; é um desinfetante eficiente em uma faixa ampla de pH; maior remoção de protozoários patogênicos. As principais desvantagens são: métodos de análises mais complexos; equipamento de geração sofisticado e instalado no local da estação de tratamento; custo mais elevado de produção; necessidade de armazenamento de dois ou três produtos químicos.

2.4.3 Cloro

O cloro e seus derivados se caracterizam como fortes agentes oxidantes, diminuindo sua reatividade, em geral, com o aumento do pH, e sua velocidade de reação aumenta com a elevação da temperatura. As reações do cloro com compostos inorgânicos redutores, como sulfitos, sulfetos, íon ferroso e nitrito, são geralmente muito rápidas. Alguns compostos orgânicos dissolvidos também reagem rapidamente com o cloro, mas, em geral, são necessárias algumas horas para que a maioria das reações do cloro com compostos orgânicos se complete (MEYER, 1994).

Segundo Degrémont (1979), quando o cloro é adicionado a uma água quimicamente pura ocorre a reação conforme apresentada na equação (11).

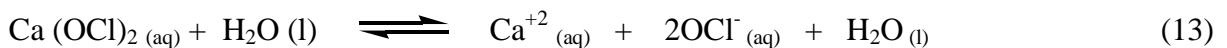


Segundo Van Bremem (1984), na temperatura ambiente, o tempo de reação é de décimos de segundo. Em solução diluída e pH acima de 4, o equilíbrio da reação é deslocado para a direita, ficando pouco Cl_2 em solução.

Em valores de pH mais baixos, a reação predominante é no sentido de formação do cloro. O ácido hipocloroso (HOCl), formado pela adição de cloro à água, se dissocia rapidamente, conforme apresentado na equação (12) (DEGRÉMONT, 1979).



A ação desinfetante e oxidante do cloro é controlada pelo ácido hipocloroso, um ácido fraco. Em solução aquosa e valores de pH inferiores a 6, a dissociação do ácido hipocloroso é fraca, sendo predominante a forma não dissociada (HOCl). Em soluções de pH menor que 2, a forma predominante é o Cl₂; para valores de pH próximo a 5, a predominância é do HOCl, tendo o Cl₂ desaparecido. A forma ClO⁻ predomina em pH 10 (BAZZOLI, 1993; DEGRÉMONT, 1979). As águas de abastecimento, em geral, apresentam valores de pH entre 5 e 10, quando as formas presentes são o ácido hipocloroso (HOCl) e o íon hipoclorito (OCl⁻). O cloro existente na água sob as formas de ácido hipocloroso e de íon hipoclorito é definido como cloro residual livre (OPAS, 1987; ROSSIN, 1987). A aplicação do cloro também ocorre sob as formas de hipoclorito de cálcio e hipoclorito de sódio, os quais, em contato com a água, se ionizam conforme as reações apresentadas nas equações (13) e (14).



O íon hipoclorito também estabelece um equilíbrio com os íons de hidrogênio, dependendo do pH, ou seja, da concentração de íons de hidrogênio na água. Uma parte do cloro disponível reage com água para formar ácido hipocloroso, íons hipoclorito e ácido clorídrico. O ácido clorídrico formado combina-se com a alcalinidade natural da água ou com a alcalinidade introduzida para fins de tratamento, reduzindo-as e alterando, desta forma, o pH, o qual, por sua vez, influi no grau de dissociação do ácido hipocloroso.

A superioridade da eficiência de desinfecção do ácido hipocloroso em relação a outras formas de cloro é atualmente creditada não somente à sua forte capacidade de oxidação, mas também ao pequeno tamanho de sua molécula e sua neutralidade elétrica, que permitem uma rápida penetração nas células. A reduzida ação bactericida dos íons hipoclorito

é relacionada à sua carga negativa, que provavelmente impede sua penetração na célula (LAUBUSCH, 1971).

Segundo Borges (2002), a concentração das espécies desse ácido fraco (HOCl e OCl-) depende do pH, da força iônica do meio e da temperatura. Se o ânion brometo estiver presente durante o processo de desinfecção, ele é oxidado, formando ácido hipobromoso (HBrO), conforme equação (15).



As reações do cloro, nesta situação, têm um menor valor de pKa (7,5) se comparadas com a do bromo (8,8), favorecendo a formação do ácido hipobromoso. As reações do brometo com a matéria orgânica natural (substâncias húmicas e ácidos hidrofílicos) são mais rápidas que as do cloro, na ordem de 10 vezes. Os ácidos hipocloroso e hipobromoso reagem com o material orgânico de origem natural formando subprodutos halogenados, cujos principais representantes são os trihalometanos (BORGES, 2002). O uso de derivados clorados de origem inorgânica, como gás cloro, hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio e dos derivados clorados de origem orgânica, cujo principal representante é o dicloro isocianurato de sódio, tem contribuído para o controle das doenças de origem hídrica e alimentar, do processo de desinfecção de pisos, equipamentos dentre outros (ODLAUG *et al.*, 1976; LEITÃO, 1976; DYCHDALA, 1977; BLATCHLEY III, 1994; ANDRADE; MACÊDO, 1996; MACÊDO, 2000).

2.5 Toxicidade dos subprodutos da desinfecção

Em 1974, pesquisas pioneiras realizadas por holandeses e americanos constataram a presença de subprodutos halogenados em águas de abastecimento público tratadas com cloro na desinfecção final. As principais classes desses compostos são representadas pelos trihalometanos (THM), ácidos haloacéticos (AHA), haloacetonitrilas (HAN), entre outros (KIM *et al.*, 2002b; SERODES *et al.*, 2003; WHITE *et al.*, 2003; YOON *et al.*, 2003). Por meio de estudos epidemiológicos e/ou toxicológicos, com animais de laboratório, os efeitos dos subprodutos de desinfecção e dos residuais dos desinfetantes sobre a saúde foram avaliados. De acordo com a EPA (1999), as categorias das substâncias químicas, segundo seu potencial carcinogênico, estão no Quadro 1.

Quadro 1- Classificação das substâncias químicas segundo potencial carcinogênico.

Classificação	Descrição
Grupo A: Cancerígeno aos humanos	Evidências suficientes em estudos epidemiológicos mostram associações entre exposição e o câncer
Grupo B: Provável cancerígeno aos humanos	Evidências limitadas suficientes em estudos epidemiológicos (B1) e/ou estudos em animais (B2).
Grupo C: Possível cancerígeno aos humanos	Evidências limitadas de estudos em animais e dados inadequados ou inexistentes para humanos
Grupo D: Não classificado	Evidências inadequadas ou inexistentes em estudos com animais e humanos
Grupo E: Sem evidências de ser cancerígeno aos humanos	Sem evidências de ser cancerígeno em pelos menos dois testes adequados em animais em diferentes espécies, ou em estudos adequados epidemiológicos e em animais

Fonte: EPA (1999).

A EPA (1999) publicou uma classificação referente aos potenciais cancerígenos para os subprodutos da desinfecção e para os residuais dos desinfetantes, conforme está apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 - Potenciais cancerígenos para os subprodutos e residuais dos desinfetantes.

Contaminante	Potencial carcinogênico
Clorofórmio	B2
Bromodiclorometano	B2
Dibromoclorometano	C
Bromofórmio	B2
Ácido monocloroacético	-
Ácido dicloroacético	B2
Ácido tricloroacético	C
Dicloroacetoneitrila	C
Bromocloroacetoneitrila	C
Dibromoacetoneitrila	C
1,1- dicloropropanona	-
1,1,1 – tricloropropanona	-
2 – clorofenol	D
2,4 – diclorofenol	D
2,4,6 – triclorofenol	B2
Cloridrato	C
Formaldeído	B1
Clorato	-
Clorito	D
Bromato	B2
Amônia	D
Ácido hipocloroso	-
Hipoclorito	-
Monocloramina	-
Dióxido de cloro	D

Fonte: EPA (1999).

Grupo B, provável carcinogenicidade humana: B1 – Evidência limitada em estudos epidemiológicos; e B2 – Evidência suficiente por estudos com animais.

Grupo C, evidências limitadas de estudos em animais e dados inadequados ou inexistentes para humanos.

Grupo D, evidências inadequadas ou inexistentes em estudos com animais e humanos.

O Quadro 2 apresenta os principais subprodutos da desinfecção, possíveis de serem produzidos com o uso do cloro livre ou por diferentes oxidantes usados no tratamento

de água. Os contaminantes foram divididos em: residuais dos desinfetantes, subprodutos inorgânicos, subprodutos orgânicos da oxidação e os produtos orgânicos halogenados.

Quadro 2 - Principais subprodutos da desinfecção.

Subprodutos da desinfecção e resíduos dos desinfetantes	
Residuais dos desinfetantes	Subprodutos orgânicos halogenados
Cloro Livre	Trihalometanos (THM)
Ácido hipocloroso	Clorofórmio
íon hipoclorito	Diclorobromometano
Cloramina	Dibromoclorometano
Monocloramina	Bromofórmio
	Ácidos Haloacéticos (HAA)
Subprodutos inorgânicos	Ácido monocloroacético
Íon clorato	Ácido dicloroacético
Íon clorito	Ácido tricloroacético
Íon iodato	Ácido monobromoacético
Íon bromato	Ácido dibromoacético
Peróxido de hidrogênio	Haloacetônitrilas (HAN)
Amônia	Dicloroacetônitrilas
	Bromocloroacetônitrila
	Dibromoacetônitrila
Subprodutos orgânicos de oxidação	Haloacetonas (HK)
Aldeídos	1,1- dicloropropanona
Formaldeídos	1,1,1 - tricloropropanona
Acetaldeído	Clorofenóis
Glioxol	2 - clorofenol
Hexanol	2,4 - diclorofenol
Heptanol	2,4,6 - triclorofenol
	Cloropicrinas
Ácidos Carboxílicos	Cloridrato
Ácido hexanóico	Cloreto de cianogênio
Ácido heptanóico	N - organocloroaminas
Ácido Oxálico	Carbono Orgânico assimilável 3 - cloro - 4 (diclorometil) - 5 hidroxil 2(5H)furanona

Fonte: Adaptado de EPA (1999).

No Brasil, a Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde do Brasil (BRASIL, 2011), estabelece valores máximos para dois grupos de subprodutos da desinfecção: 0,1 mg.L⁻¹ para trihalometanos totais (TTHM) e 0,08 mg.L⁻¹ para ácidos haloacéticos totais (AHAT). Sendo os valores de TTHM obtidos pela somatória das

concentrações individuais das espécies dos trihalometanos: Triclorometano ou Clorofórmio (TCM); Bromodichlorometano (BDCM); Dibromoclorometano (DBCM); Tribromometano ou Bromofórmio (TBM). E os valores dos ácidos haloacéticos totais (AHAT) obtidos pela soma das concentrações individuais das espécies dos ácidos: monocloroacético (MCAA); monobromoacético (MBAA); dicloroacético (DCAA); tricloroacético (TCAA); bromocloroacético (BCAA); dibromoacético (DBAA); e bromodichloroacético (BDCAA). Os ácidos haloacéticos (AHA), representam a principal classe de subprodutos halogenados não-voláteis (WANG e WONG, 2005). De acordo com pesquisas realizadas por Komulainen (2004) e Tominaga e Midio (1998), existe grande probabilidade de um indivíduo desenvolver câncer de bexiga, cólon e reto na exposição a estes subprodutos da desinfecção presentes na água de consumo. O National Academy's Safe Drinking Water Committee levantou a hipótese de que a ingestão de água contendo triclorometano (clorofórmio) na concentração de 20,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$, durante a vida, provoca um caso a mais de câncer que o normal em cada 33.333 habitantes, com nível de confiança de 95% (ABDEL-RAHMAN, 1982).

2.6 Formação dos subprodutos da desinfecção

Todos os desinfetantes químicos usados no tratamento de água (cloro, monocloramina, ozônio e dióxido de cloro) formam vários tipos de subprodutos. Os precursores dessa formação incluem matéria orgânica dissolvida na água, algas e brometos e a formação dos subprodutos é favorecida pela elevação dos valores de pH, temperatura, tempo de contato, dosagem e residual do desinfetante. O Quadro 3 apresenta as principais fontes de compostos orgânicos, identificadas como potenciais fontes precursoras de subprodutos da desinfecção, presentes em mananciais.

Quadro 3 - Principais fontes de compostos orgânicos precursores de trihalometanos.

Fonte	Exemplos
Planta	Produtos de degradação de ácidos húmicos e fúlvicos (resorcinol, ácido vanílico, ácido sirínico, ácido 3.5-dihidroxibenzóico)
Algas	Biomassa de Algas
Indústria	Efluentes fenóis metil cetona, etc.

Fonte: JOHSON e JENSEN (1986).

De acordo com Singer (1994 *apud* Di BERNARDO, 2005), o aumento da temperatura, se apresentando como efeito sazonal em algumas áreas, tem acentuado a taxa de formação de subprodutos da desinfecção. Em razão das temperaturas maiores no verão, a velocidade das reações são maiores e com o aumento da demanda de cloro, há aumento da concentração de subprodutos da desinfecção, enquanto no inverno, a concentração de subprodutos resulta menor. Há que considerar também a natureza dos precursores, cuja composição pode variar, e a concentração de brometos, depende das condições climáticas.

Em estudo realizado por Stevens *et al.* (1976), onde foi avaliado o efeito da temperatura na formação de trihalometanos, com a temperatura da água variando de 2 a 28°C entre os períodos de inverno e verão, as concentrações de clorofórmio encontradas foram de 30 a 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente, com o aumento da temperatura e do tempo de contato entre o oxidante cloro e os precursores de trihalometanos presentes na água.

De acordo com Singer (1994 *apud* Di BERNARDO, 2005), o aumento do pH concorre para o incremento da concentração de trihalometanos e ácidos haloacéticos; a maior parte dos demais subprodutos da desinfecção diminui com o aumento do pH. Em estudo realizado por Rook (1974), avaliando a influência do pH na formação do clorofórmio, ao colocar ácidos fúlvicos na presença de cloro, com tempo de contato de 4h a uma temperatura de 10°C. O autor observou que houve um aumento na formação de clorofórmio ao se passar do pH 6,0 para o pH 10,0. O autor observou ainda que, o aumento na formação de clorofórmio foi mais acentuado quando se passou do pH 8,0 para o pH 10,0. Kim. *et al.* (2002a), estudaram a formação de subprodutos da desinfecção presentes nas águas superficiais de rios coreanos, houve elevação na taxa de formação de trihalometanos conforme o valor do pH da amostra era aumentado. Os experimentos de Kim *et al.* (2002a) foram realizados com tempos de contato de 6, 24 e 48 horas e valores de pH variando na faixa de 5,5 a 7,0. O incremento encontrado nas concentrações de subprodutos da desinfecção variou de 55 a 93%, para o maior valor de pH, comparando-o com os menores. A água utilizada nestes estudos apresentaram valores médios de carbono orgânico dissolvido iguais a 5,45 mg.L^{-1} e pH na faixa de 7,95.

Borges (2002) realizou ensaios investigando o efeito da variação do valor do pH em amostras de soluções de ácido húmico comercial. As dosagens de cloro variaram entre 5,0 e 15,0 mg.L^{-1} , os valores de pH ficaram entre 6,0 e 9,0 e tempo de contato de 7 dias com

temperaturas da água variando entre 20 e 25 °C. Os resultados estão apresentados na Tabela 4, e mostraram que quando a elevação do pH as concentrações dos trihalometanos são maiores.

Tabela 4 - Estudo da variação dos valores de pH em função da dosagem de cloro e produção de trihalometanos.

Dosagem de cloro (mg/L)	pH 6,0	pH 9,0	pH 6,0	pH 9,0
	THM ($\mu\text{g.L}^{-1}$) 20°C	THM ($\mu\text{g.L}^{-1}$) 20°C	THM ($\mu\text{g.L}^{-1}$) 20°C	THM ($\mu\text{g.L}^{-1}$) 20°C
5,0	26	45	72	86
10,0	46	63	117	135
15,0	50	64	90	148

Fonte: BORGES (2002).

A concentração de ácidos húmicos também influencia na formação de trihalometanos. Stevens *et al.* (1976) realizaram pesquisa avaliando o efeito da concentração de ácidos húmicos na formação de trihalometanos. O estudo foi realizado sob as seguintes condições: água filtrada, pH de 6,7, temperatura mantida a 25°C e dosagem de cloro aplicada igual a 10 mg.L⁻¹. Os resultados desse estudo mostraram que, quanto maior a concentração de precursores, maior a formação de trihalometanos. De acordo com Singer (1994 *apud* Di BERNARDO, 2005), enquanto as concentrações de trihalometanos e ácidos haloacéticos aumenta com o tempo de contato e, conseqüentemente, continuam sendo formados no sistema de distribuição com a existência de cloro residual livre, alguns subprodutos da desinfecção, como haloacetoneitrilas e haloacetonas, são formados rapidamente durante a desinfecção, porém suas concentrações diminuem em decorrência da hidrólise dos compostos e da continuidade da reação com cloro residual.

Babcook e Singer (1979) avaliaram os ácidos húmicos como os mais significativos na formação dos trihalometanos do que os ácidos fúlvicos, pois eles consomem 75% mais cloro e produzem 117% mais clorofórmio por unidade de carbono orgânico total e 23% mais clorofórmio por unidade de cloro consumido.

De acordo com Singer (1994 *apud* Di BERNARDO, 2005), a matéria orgânica natural é o principal precursor de subprodutos da desinfecção e a concentração de subprodutos da desinfecção é diretamente proporcional à de matéria orgânica natural; a natureza do material orgânico depende da vegetação na bacia hidrográfica e das espécies de Algas

presentes na água; o carbono orgânico total (COT) e a absorvância em radiação ultravioleta têm sido empregados como parâmetros de medida indireta da concentração de precursores de subprodutos da desinfecção.

O clorofórmio tem sido o mais frequentemente encontrado e apresentando-se com maior concentração nas águas utilizadas como fonte de abastecimento, principalmente quando a cor verdadeira está presente devido à existência de compostos orgânicos dissolvidos. Quando a concentração de brometo na água do manancial é considerável ocorre a oxidação do mesmo pelo íon hipoclorito gerando compostos bromados (SYMONS, 1981).

2.7 Controle da formação de subprodutos da desinfecção

Segundo Singer (1994 *apud* Di BERNARDO, 2005), três iniciativas são fundamentais para inibir a formação de trihalometanos e ácidos haloacéticos em águas de abastecimento humano:

- a) remoção dos compostos orgânicos precursores de subprodutos da desinfecção em águas de abastecimento;
- b) alteração do ponto de aplicação do agente desinfetante, mudança do agente desinfetante ou uma combinação de ambos; e
- c) remoção dos compostos orgânicos halogenados totais, uma vez formados durante o processo de desinfecção.

Cavalari (2008) descreveu as principais medidas que vêm sendo aplicadas e estudadas para o controle da formação de substâncias orgânicas halogenadas como sendo: uso de oxidantes alternativos na pré-oxidação, uso de desinfetante alternativo final, remoção de precursores antes da aplicação de cloro e remoção de substâncias orgânicas húmicas após a sua formação.

A formação dos subprodutos halogenados está intimamente ligada à natureza do conteúdo orgânico presente na água, este por sua vez está relacionado à procedência da água, seja de planícies, planaltos ou do solo. Estes fatores nos remetem a uma maior preocupação, principalmente, com o entorno dos corpos d'água e as contribuições sofridas ao longo dos percursos submetidos à água, que por si só já confere ao corpo hídrico uma preservação dos níveis naturalmente presentes. Para Oliveira (2002), os responsáveis pelas estações de

tratamento de água deveriam considerar a possibilidade de monitorar a qualidade da água dos mananciais para diminuir a concentração de precursores de subprodutos da desinfecção que chegam à estação de tratamento.

Inúmeros pesquisadores evidenciaram que o florescimento de algas contribui substancialmente para a formação de subprodutos da desinfecção. Com monitoramento de nutrientes em um lago e seu controle, é possível eliminar parcial ou totalmente o acesso a água, pluvial superficial e subterrânea, contaminadas (recarga de aquíferos) ou lançamentos diretos de despejos líquidos domésticos ou industriais, seja aplicando sulfeto de cobre, é evitada ou atenuada a ocorrências de florescimento de algas. O monitoramento e o controle de brometos, principalmente por intermédio de águas salinas, são desejáveis tendo em vista que tal halogênio é responsável pela formação de vários subprodutos da desinfecção. O crescimento de algas é apontado como o fator preponderante na produção de precursores de subprodutos da desinfecção (HOEHN *et al.*, 1980; KARIMMISINGER, 1991 *apud* Di BERNARDO, 2005).

Os esforços para controlar a formação de subprodutos da desinfecção, através da modificação de seus tipos e de suas concentrações estão focados principalmente em: selecionar o manancial em função da qualidade da água e seu possível controle; remover os precursores de subprodutos da desinfecção; otimizar o processo de tratamento com mudança do ponto de cloração e limitação do tempo de contato; seleção de desinfetantes alternativos e remoção dos subprodutos formados (De SALVO, 2002).

As recomendações para o controle dos trihalometanos variam de pequenas alterações nos tipos de tratamento existentes até mudanças de alto custo nos sistemas de tratamento. O importante é que qualquer mudança proposta para um sistema de tratamento não acarrete uma deterioração na qualidade da água pronta para o consumo. Os métodos para o controle da formação dos trihalometanos podem ser classificados em redução da concentração dos precursores e uso de processos alternativos para a desinfecção. Outra alternativa de controle é a retirada dos trihalometanos já formados (BAZZOLI, 1993).

2.8 Processos alternativos aplicados ao pré-tratamento de água

2.8.1 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) surgiram da demanda por tecnologias alternativas que apresentam uma maior eficiência no tratamento de efluentes a um custo operacional, relativamente, baixo. Os POA's são processos geradores de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que apresentam potencial de oxidação de 2,8 V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, conferindo-lhe características de espécies altamente oxidantes em quantidade suficiente para provocar a mineralização da matéria orgânica à dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. Souza (2006), devido à sua elevada reatividade é necessário que ele seja gerado *in situ*.

2.8.1.1 A reatividade do radical

Os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) possuem propriedades adequadas para degradar todos os compostos orgânicos e reagir de 10^6 a 10^{12} vezes mais rápido que oxidantes alternativos como o O_3 . Ou seja, atingem valores da mesma ordem de grandeza da constante de difusão do $\bullet\text{OH}$ em meio aquoso ($K_{\text{dif}} = 7 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (LEGRINE *et al.*, 1993; DOMÈNECH *et al.*, 2001). Os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) são de alto poder oxidante, vida curta e respondem pela oxidação dos compostos orgânicos. A sua geração pode ocorrer devido à presença de oxidantes fortes, como H_2O_2 e O_3 , combinados ou não com irradiação. Além disso, radicais hidroxila também podem ser gerados pela oxidação eletroquímica, radiólise, feixe de elétrons, ultra-som e plasma. Na Tabela 8 esta apresentado o elevado potencial do radical em comparação com outros importantes oxidantes (LEGRINE *et al.*, 1993; SERPONE *et al.*, 1997; LINDSEY *et al.*, 2000).

2.8.1.2 Fotocatalisadores

Os óxidos metálicos são a principal classe de compostos que apresentam atividade fotocatalítica, e podem ser classificados de acordo com suas propriedades físico-químicas. Uma dessas propriedades é a estabilidade. Metais com alto estado de oxidação instável, como Pt, Pd, Ru, Au, e Ag não apresentam óxidos estáveis em temperaturas moderadas. A maioria dos catalisadores de óxidos metálicos utilizados, constituem-se de óxidos com altos estados de

oxidação estáveis como, por exemplo, os óxidos de Ti, V, Cr, Zn, e Al. Já o Fe, Co, Ni, e Pb pertencem ao grupo com altos estados de oxidação de estabilidade intermediária. Outro possível critério de classificação é quanto à sua condutividade elétrica: os isolantes apresentam baixa mobilidade dos elétrons e, portanto, sua atividade fotocatalítica é baixa. Além disso, com algumas exceções, os óxidos metálicos do tipo **n** não são cataliticamente ativos. Além dos óxidos, alguns metais nobres apresentam atividade catalítica mesmo na forma de substâncias simples. Esses metais podem ser suportados sobre óxidos metálicos (TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO_2 e CeO_2) ou sobre carvão ativo, para que sua atividade e estabilidade sejam melhoradas (PIRKANNIEME *et al.*, 2002).

De todos os semicondutores já utilizados, o TiO_2 tem sido o mais usado, pois apresenta vantagens como baixo custo, a não toxicidade, a insolubilidade em água, a fotoestabilidade, a estabilidade química numa ampla faixa de pH, a possibilidade de imobilização sobre sólidos e a possibilidade de ativação por luz solar (DONAIRE, 2001).

O TiO_2 pode ser encontrado em três modificações cristalinas: anatase, brookite e rutilo. As três formas ocorrem naturalmente, porém o rutilo é mais comum. Todas podem ser separadas sinteticamente. As formas anatase e rutilo são ativas em reações fotocatalíticas. Embora a forma anatase (3,2 eV) e rutilo (3,2 eV) apresentem energias de “band gap” similares, a forma anatase apresenta maior atividade fotocatalítica. Tem sido sugerido que a menor atividade do rutilo esteja associada à alta taxa de recombinação elétrons/lacunas, e com a baixa capacidade de adsorção de oxigênio (ALBERICI, 1996). Semicondutores que atuam como fotocatalisadores possuem duas regiões energéticas: a região de energia mais baixa é a banda de valência (BV), onde os elétrons não possuem movimento livre e a região de energia mais alta é a banda de condução (BC), onde os elétrons são livres para se moverem através do cristal, produzindo condutividade elétrica similar aos metais (DAVIS *et al.*, 1989).

No tratamento de água, o uso do dióxido de titânio (TiO_2) como catalisador sólido, tem se mostrado eficiente como auxiliar na desintoxicação e desinfecção (MATSUNAGA *et al.*, 1985; BUTERFFIELD *et al.*, 1997; DUNLOP *et al.*, 2002; VAMATHEVAN *et al.*, 2002).

Matsunga (1984) e Hidaka *et al.* (1997) estudaram o poder bactericida do TiO_2 fotoativado por radiação UV. As pesquisas apresentaram os mecanismos que levam a uma

degradação de micro-organismos do tipo: vírus, bactérias, fungos, algas e células cancerígenas. Quando as partículas de dióxido de titânio são iluminadas por luz ultravioleta (UV) de comprimento de onda menor que 390 nm, é formado um par elétron/buraco. Submetidos a iluminação, os elétrons são excitados e se movem da camada de valência para a camada de condução. Dessa forma, a camada de valência fica carregada positivamente, em função da movimentação do elétron, criando o buraco, com carga positiva. Este buraco é capaz de provocar a oxidação da água ou íon hidróxido na superfície do semicondutor, levando à formação de radicais hidroxila, altamente oxidantes. Estes radicais são responsáveis pela oxidação de compostos tóxicos e pela morte de bactérias e outros micro-organismos.

Existem várias formas de se gerar radicais hidroxila, tanto em fase homogênea como heterogênea, com ou sem assistência de sistemas de irradiação. As principais utilizam ozônio, peróxido de hidrogênio, cavitação hidrodinâmica, fotocatalise e o reagente de Fenton. São classificados em sistemas homogêneos ou heterogêneos, conforme a ausência ou a presença de catalisadores na forma sólida, além de poderem estar ou não submetidas à irradiação. No Quadro 4 estão apresentados os sistemas típicos de processos oxidativos avançados.

Quadros 4 - Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.

SISTEMAS HOMOGÊNEOS		SISTEMAS HETROGÊNEOS	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /HO ⁻	Catalisador/UV	Eletro-Fenton
O ₃ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂	Catalisador/UV/H ₂ O ₂	Eletroquímico
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Catalisador / Fotoeletroquímico	Cavitação

Fonte: Autor (2012).

Inúmeros trabalhos envolvendo os POA têm sido desenvolvidos visando principalmente a mineralização completa de poluentes orgânicos. Dentre estes trabalhos os mais investigados são os que empregam o sistema dióxido de titânio e irradiação UV (TiO₂/UV). O TiO₂ é um semicondutor que sob irradiação, de energia mínima de 3,2 eV, promove os elétrons da banda de valência para a banda de condução, formando sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, oxidando os compostos orgânicos à CO₂ e H₂O e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies presentes. Elétrons na banda de condução e buracos na banda de valência representam cargas móveis que interagem umas

com as outras. O tempo de vida deste estado excitado é de nanosegundos, uma vez que os elétrons e os buracos irão se recombinar ao se reencontrarem, e a energia dissipada será na forma de calor ou outra forma de radiação (SANTOS, 2006). Segundo EPA (1999), o uso de ozônio, dióxido de cloro, permanganato de potássio, cloraminas e radiação ultravioleta, considerados oxidantes alternativos, podem reduzir, ou até mesmo eliminar a formação dos trihalometanos. Os mesmos, quando utilizados como oxidantes na etapa de pré-oxidação, podem reduzir a concentração de precursores.

Para Macêdo (2000), vários oxidantes têm sido estudados na redução da formação de subprodutos, dentre eles destacam-se: dióxido de cloro, cloraminas, ozônio, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta.

2.8.1.3 Sistemas Heterogêneos

Segundo Silva (2007), o princípio básico de funcionamento da fotocatalise heterogênea pode ser resumido na excitação eletrônica de um semicondutor, visando à geração de sítios oxidativos e redutivos em sua superfície. O semicondutor é caracterizado por apresentar uma estrutura em que a banda de menor energia (preenchida) é chamada de banda de valência (BV), e outra (mais energética) desocupada é chamada de banda de condução (BC). A diferença de energia que separa as bandas de valência e de condução é conhecida como energia de “band gap”. No momento em que um fóton de energia maior ou igual à energia de “band gap” é irradiado e absorvido pelas partículas do semicondutor, um elétron presente na banda de valência é promovido para a banda de condução, levando à geração simultânea de uma lacuna fotogerada na banda de valência e de um excesso de elétrons na banda de condução.

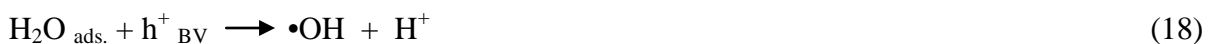
Entre essas duas regiões existem a zona de “band-gap”. A energia de “band-gap” é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de menor para outra de maior energia. Os métodos de fotocatalise baseiam-se na incidência de radiação com comprimento de onda adequado sobre um material semicondutor, promovendo os elétrons da banda de valência para a banda de condução; desse modo, um par *elétron-buraco* é formado e é responsável pelo início da catálise da degradação dos compostos orgânicos. Assim, quando soluções aquosas contendo impurezas orgânicas são expostas a radiações eletromagnéticas com energia adequada, na presença de partículas de TiO₂, as moléculas

orgânicas se decompõem – idealmente levando à formação de CO₂ e H₂O. Na presença do oxigênio molecular dissolvido, e da água, formam-se radicais hidroxila, superóxido e outras espécies altamente reativas, as quais participam da oxidação dos contaminantes orgânicos. Outra possibilidade em termos de mecanismos seria a oxidação ou redução direta das moléculas orgânicas adsorvidas sobre o semicondutor (MILLS *et al*, 1997; KAMAT *et al*, 2003).

As espécies podem se recombinar o que resulta na liberação de calor, conforme a equação (16), ou migrar para a superfície do catalisador, onde podem reagir com espécies pré-adsorvidas, dando sequência às reações redox, conforme apresentado na equação (17). A eficiência dos processos de oxi-redução está ligada ao processo de recombinação e⁻/h⁺ então, quanto menor a recombinação, maior a eficiência do semicondutor e tal situação pode ser favorecida pela existência de doadores ou repositores de elétrons pré-adsorvidos ao catalisador (DONAIRE, 2001).



As lacunas (h⁺), formadas na superfície das partículas do semicondutor possuem alto poder oxidante devido à potenciais bastante positivos (+2,0 a +3,5V), então reagem com a água ou com grupos de OH⁻ pré-adsorvidos na superfície do catalisador, formando os radicais hidroxila, conforme apresentado nas equações (18) e (19).



Elétrons deslocalizados, presentes na BC, são responsáveis pela distribuição das cargas negativas e podem migrar para a superfície da partícula onde apresentam potenciais entre 0 e -1,0 V, sendo então bons redutores. O oxigênio tem um importante papel nas reações mediadas por semicondutores, pois pode aprisionar esses elétrons, formando íons radical superóxido e evitando o processo de recombinação elétron-lacuna, conforme apresentado na equação (20).



Segundo Hidaka *et al.* (1997), em condições ácidas, o hidrogênio atômico também pode vir a ser formado na superfície do catalisador, levando então à ocorrência de muitas reações químicas nas bases pirimidina e purina, que podem ocorrer tanto com o OH, como com o hidrogênio atômico ($\text{H}_{\text{sup.}}$), formado conforme apresentado na equação (21).



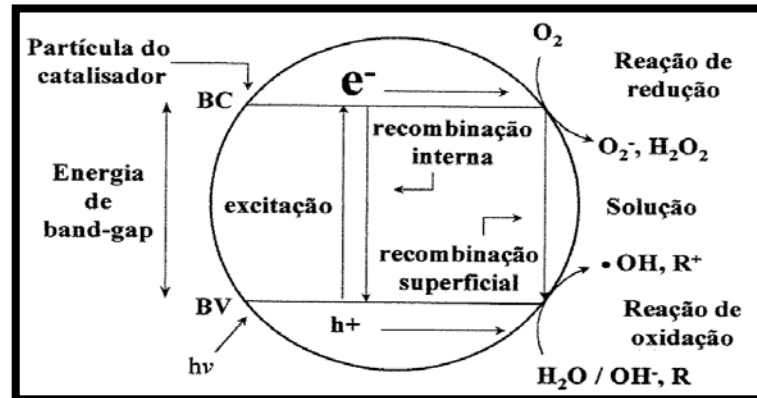
A formação do íon radical superóxido, conforme apresentado na equação (24), pode então desencadear uma série de reações, vindo a formar o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na solução, conforme apresentado nas equações (22 a 25).



O peróxido de hidrogênio formado pode induzir a uma série de reações que levam à formação do radical hidroxila, conforme é apresentado nas reações (26 a 28).



Na Figura 5 esta apresentada uma partícula de catalisador quando foto-ativada.

Figura 5 - Fotoativação de uma partícula de TiO₂

Fonte: DONAIRE (2001).

Alberici (1996) estudou a degradação de várias classes de compostos orgânicos, incluindo álcoois, cetonas, alcanos e alcenos clorados, acetal e éter, nas seguintes condições experimentais: vazão de 200 mL.min⁻¹, 23% de umidade relativa, 21% de O₂ e composto orgânico na faixa de concentração de 400-600 ppmv. Com exceção de isopropilbenzeno, metil clorofórmio e piridina, foram obtidas altas taxas de degradação para a maioria dos compostos orgânicos voláteis testados, que variaram de 66 a 99%. O tetracloreto de carbono não foi passível de fotodegradação, embora a adição de álcool tenha favorecido o processo. Nestas condições não foram detectados subprodutos da reação de fotodegradação, através das análises de GC-FID e GC/MS, para todos os compostos orgânicos voláteis experimentados, o que comprova a eficiência do processo.

Para Teixeira (2002), que estudou o uso do processo foto-fenton, com concentração de 1.000 mg.L⁻¹ de H₂O₂ e 0,3 mg.L⁻¹ de Fe²⁺, os resultados obtidos foram de redução aproximada de 90% no valor de Carbono Orgânico Dissolvido e redução de Btex e cor.

Moraes (2004) estudou a degradação de chorume bruto proveniente de aterro sanitário municipal operando um sistema em escala piloto de 18 L em modo contínuo com reciclo, composto por reator tubular com eletrodos comerciais ADE de Ti/70TiO₂-30RuO₂ e lâmpada ultravioleta. O eletrodo era do tipo não solúvel de longo tempo de vida útil e o semicondutor era depositado e não solúvel, dispensando a etapa de separação do semicondutor por após o tratamento. Foram realizados ensaios envolvendo processos fotocatalítico, eletrolítico e eletrolítico assistido por fotocatalise heterogênea com e sem

adição de fotocatalisador TiO_2 . A eficiência do sistema foi aferida por meio de análises de cor, DBO, DQO toxicidade aguda, Carbono Orgânico Total, pH, temperatura, amônia e cloreto. O sistema foi otimizado em termos de densidade de corrente de eletrólise, tempo de tratamento e vazão da solução. Foram testados os valores de 300, 1000, 2000 e 3000 L^{-1} nas densidades de corrente de 13, 25, 39, 48, 78, 90 e 116 mA cm^{-2} . No tratamento eletrolítico, em 180 min de processamento a 116 mA cm^{-2} e 2000 L.h^{-1} foi possível remover de 86% a 100% de cor, 33 a 73% de COT, 31 a 90% da DQO da amônia do chorume. As remoções de amônia e cloreto seguiram comportamento cinético de primeira ordem, sendo que a constante média de velocidade de remoção de amônia variou entre $6,87 \times 10^{-5}$ e $3,46 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$. Também foram observadas reduções da DBO, da toxicidade e remoção de metais.

A fotocatalise heterogênea foi mais eficiente como método de desinfecção quando comparada à fotólise, segundo estudos realizados por Ferreira (2005), a fotocatalise heterogênea com TiO_2 e aproveitamento da radiação solar mostrou-se como alternativa promissora no tratamento de esgoto sanitário secundário, principalmente como método de desinfecção. Em 73% dos ensaios realizados com o processo fotocatalítico, o efluente final atendeu aos padrões para reuso de efluentes em irrigação irrestrita da Organização Mundial da Saúde (WHO), com relação ao indicador *E. coli*. *Clostridium perfringens* foi o micro-organismo indicador mais resistente à desinfecção fotocatalítica, para os dois efluentes testados, com inativação de 0 a 99,167%. A concentração remanescente de *Clostridium perfringens* foi da ordem de 10^3 a 10^4 NMP/100 mL para os dois efluentes estudados.

Nogueira (1995) realizou experimentos estudando dois pontos fundamentais da fotocatalise aplicada à descontaminação: a) a influência da prata fotodepositada no sistema coloidal, visando um maior aproveitamento da radiação solar e, b) o desenvolvimento de um reator solar de leito fixo, utilizando TiO_2 P 25, utilizando radiação solar global. O sistema coloidal é geralmente adequado para estudos mecanísticos utilizando técnicas resolvidas no tempo que permitem a detecção de espécies transientes, com o objetivo de entender as reações de transferência de elétrons que ocorrem na superfície da partícula do semicondutor. No entanto, o sistema coloidal difere consideravelmente do sistema TiO_2 P 25 devido à diferença de tamanho da partícula entre estas duas formas de TiO_2 e à maior penetração de luz no sistema coloidal. O estudo realizado observou uma maior atividade fotocatalítica para o TiO_2 coloidal em relação a P 25 considerando-se a fotodegradação de fenol. A fotodeposição de prata ao TiO_2 coloidal não resultou em maior atividade devido à dissolução da prata metálica

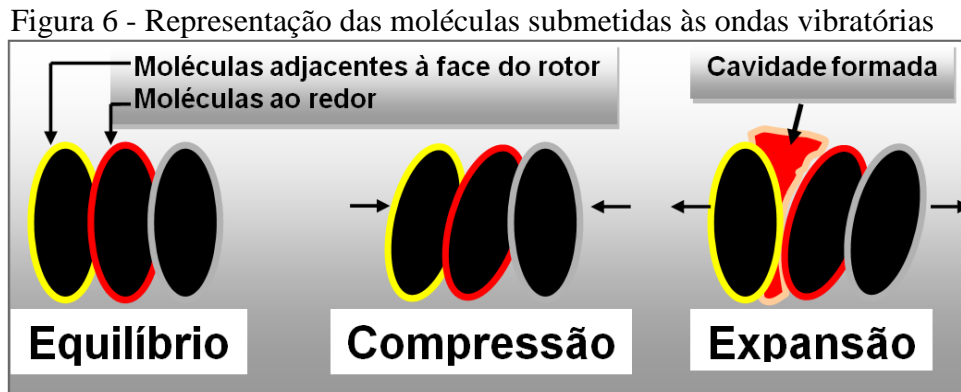
durante irradiação, enquanto que para o TiO₂ P 25 utilizado no reator solar, resultou em 45% de degradação quando 3% de prata fotodepositada eram utilizados, contra 22% para TiO₂ puro, ambos frente à fotodegradação de fenol 1 mmol.L⁻¹.

Mendes (2010) estudou operações e processos para associação de interozonização e sistemas de pós-filtros adsorvedores de carvão ativado granular para controle das substâncias precursoras e a formação dos THM em estações de tratamento de água provenientes de mananciais com características de eutrofização, baixa turbidez e elevada concentração de algas. Os resultados foram satisfatórios tanto para controle das substâncias precursoras (Carbono Orgânico Total) quanto para a minimização dos subprodutos da desinfecção (THM). Entre os processos, a seleção do material adsorvente foi mais relevante que as condições de interoxidação, pois os pós-filtros com carvão ativado constituídos de origem mineral apresentaram melhores resultados que os constituídos de origem vegetal.

A tecnologia da cavitação vem atraindo a atenção dos pesquisadores e também caracteriza-se como POA, segundo Gogate *et al.*, (2001), as transformações físicas e químicas que ocorrem na origem do fenômeno da cavitação em fluidos são de conceitos bem estabelecidos. A vantagem óbvia deste processo é baseada no fato de que ondas vibratórias são geradas e transmitidas à massa líquida; o mecanismo subjacente para estes efeitos espetaculares da cavitação está no colapso violento das minúsculas bolhas ou cavidades que se formam, tendo por resultado a geração de temperaturas e de pressões extremamente elevadas localmente, entretanto, isto ocorre em milhões de posições no ambiente interno do líquido. O colapso violento das cavidades resulta também na formação de átomos reativos de hidrogênio e os radicais de hidroxila, que combinam para dar forma ao peróxido de hidrogênio, que são responsáveis por promover reações da oxidação (ABDALA, 2006).

Durante o processo de formação das cavidades, existe a etapa de compressão, quando a pressão é positiva e a etapa de expansão, quando se tem uma pressão negativa. Conforme mostrado na Figura 6, em um reator de cavitação hidrodinâmica o movimento aplicado à parcela de água no reator, origina ondas vibratórias que são transmitidas, inicialmente, às moléculas de água que se encontram adjacentes a face do rotor onde foram usinados os orifícios do rotor. A transmissão desta energia vibratória continua para as outras moléculas que estão ao redor das moléculas adjacentes. As moléculas adjacentes após repassarem a vibração, tendem a retornar ao estado de equilíbrio, criando, então, uma

cavidade entre estas e as moléculas ao redor. Estas cavidades crescem entram em colapsos e implodem, liberando grande quantidade de energia térmica na água.



É possível enumerar três fatores que despertam o interesse na utilização da tecnologia da cavitação hidrodinâmica elevando-a a uma posição extremamente promissora como alternativa na desinfecção de água:

- a) Desintegração celular – stress mecânico: Conforme Jyoti; Pandit (2004), a ruptura das células dos micro-organismos depende do efeito da cavitação no líquido, ocorrendo devido o stress mecânico das ondas de choque do colapso das cavidades. Este ambiente gera a desintegração dos micro-organismos que habitam a periferia da cavidade;
- b) Temperaturas e pressões elevadas: Alta temperatura na periferia das implosões provoca a morte do micro-organismo. Segundo Gogate et *al.*, (2001), o colapso violento das cavidades resulta na geração de temperaturas e de pressões elevadas localmente, entretanto, isso ocorre em milhões de posições no ambiente interno do líquido;
- c) Formação de átomos reativos – reação de oxidação: o mesmo colapso provoca a formação de átomos reativos de hidrogênio, responsáveis por promover reações de oxidação de compostos orgânicos (GOGATE et *al.*,2001).

2.8.2 Processos Eletroquímicos

A utilização do processo eletrolítico vem emergindo como uma alternativa promissora, principalmente pela aplicação em uma ampla variedade de compostos, possibilitando oxidar ou reduzir íons metálicos, íons cianeto, compostos organoclorados,

hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos e seus derivados. Neste processo, elétrons são providos diretamente ao material tratado, eliminando a necessidade da adição de substâncias redutoras ou oxidantes potencialmente tóxicas. Sua utilização tem larga importância, pois reduz a toxicidade dos efluentes através da transformação de substâncias persistentes em substâncias facilmente biodegradáveis (BIDOIA, 2004; JIA *et al.*, 2007; TICIANELLI e GONZALEZ, 2005).

A passagem da corrente elétrica é responsável pelas diversas reações que ocorrem no meio: a oxidação de compostos (PULGARIN *et al.*, 1994; TICIANELLI e GONZALEZ, 2005); a substituição iônica entre os eletrólitos inorgânicos e os sais orgânicos (YEH *et al.*, 1995), com a consequente redução da concentração da matéria orgânica dissolvida na solução e a desestabilização das partículas coloidais por eletrocoagulação. Ocorre a geração de microbolhas e bolhas finas de hidrogênio no cátodo, além de ocorrer a eletroflotação de coágulos e flocos (GENTIL, 1996).

O processo eletrolítico promove a oxidação, no ânodo, ou redução no cátodo, sendo que o eletrólito participa fundamentalmente no transporte de cargas elétricas geradas, ao mesmo tempo em que é tratado. Durante a aplicação destes fenômenos na água, observa-se a geração simultânea de micro-bolhas de oxigênio e de hidrogênio resultantes da eletrólise da água. (SILVA *et al.*, 2005). De acordo com Jia *et al.* (2007), a transferência de elétrons entre a superfície do eletrodo e as espécies em solução pode ser utilizada como alternativa para o tratamento de efluentes contendo substâncias tóxicas e/ou não biodegradáveis, promovendo sua oxidação.

Caso o efluente contenha íons cloreto, poder-se-á formar Cl_2 no ânodo, que, na presença de água, pode formar íons hipoclorito (CHEN *et al.*, 2000; ISRAILIDES *et al.*, 1997; SZPYRKOWICZ *et al.*, 2001). Esse fato pode ser considerado como uma grande vantagem do processo, uma vez que os processos de geração de cloro podem ser otimizados para participar da desinfecção da água, como também eliminar odores indesejáveis. Em contraposição, deve-se ressaltar a importância do monitoramento da formação dos organoclorados, que são compostos altamente tóxicos aos seres vivos e podem ser formados nas condições citadas (Di BERNARDO, 1993; FREIRE *et al.*, 2000).

Quando a corrente elétrica é estabelecida entre os eletrodos submersos, inicia-se o processo eletrolítico. Na superfície anódica ocorre a oxidação dos íons cloreto a cloro gasoso, conforme apresenta a equação (29).



Na superfície catódica a água é, inicialmente, reduzida com produção de gás hidrogênio e íons hidroxilas, conforme apresenta a equação (30).



Simultaneamente, o ácido hipocloroso é gerado, no seio da solução, através da reação química do cloro com a fase aquosa, gerado no anodo, conforme apresenta a equação (31).



O ácido hipocloroso se dissocia com formação dos íons hipoclorito e hidrogênio; reação essa, diretamente dependente do pH do meio, conforme apresenta a equação (32).



Esses íons hidrogênio reagem com os íons hidroxilas, produto da reação catódica, para formar água, conforme apresenta a equação (33).



Como vantagens dos processos eletrolíticos na remediação de efluentes aquosos, De Angelis *et al.* (1998) destaca, a não formação de odores fortes, desobrigação de adição de produtos químicos durante o tratamento, tempos curtos de detenção do efluente e a fácil automatização. Outras vantagens são comentadas por Feng *et al.* (2003), como a simplicidade de operação e desempenho confiável para uma ampla variedade de compostos tóxicos. Por outro lado, a atividade catalítica, e conseqüentemente a eficiência da degradação, é

dependente do tipo de material que constitui o eletrodo, da sua estrutura morfológica e natureza de seus constituintes. Jüttner *et al.* (2000); De Angelis, *et al.* (1998), descrevem os processos eletrolíticos como “processos limpos”, ou seja, sem geração de lodos, de grande compatibilidade ambiental onde o principal reagente é o elétron.

Para Silva *et al.* (2005), a implantação do processo eletrolítico pode ser efetivada com pequena modificação em uma estação de tratamento físico-químico tradicional, aproveitando os equipamentos existentes, podendo realizar tratamento contínuo ou em bateladas, sem a necessidade de investimentos elevados.

Os sistemas de tratamento são controlados objetivando a eficiência de remoção dos contaminantes e os custos operacionais. Os custos operacionais estão relacionados com a manutenção e o consumo energético do reator, conforme equação (34), em kWh/m³ de água tratada (GIORDANO *et al.*, 2000).

$$W = (E \times I \times t) / 1000 \times V_t \quad (34)$$

Onde:

- W = consumo energético (kWh/m³);
- E = potencial aplicado (volts);
- I = intensidade de corrente de eletrolise (Ampere);
- V_t = volume de efluente tratado (m³);
- t = tempo total de eletrólise (horas).

De acordo com Ticianelli *et al.* (2005), é possível entender de maneira genérica o enunciado da Lei de Faraday que diz: “A passagem de uma corrente elétrica de um condutor metálico para um condutor eletrolítico, ou vice-versa, é sempre acompanhada por uma reação eletroquímica. Quantitativamente, Faraday também propôs: “A magnitude do efeito químico, em equivalentes químicos, é a mesma tanto na superfície metálica quanto na solução eletrolítica e está determinada somente pela quantidade de eletricidade que passa. Isto corresponde a dizer que, se um equivalente de elétrons flui através de uma interface, um equivalente-grama de espécie envolvida no processo eletroquímico deverá ser oxidado ou reduzido. A carga correspondente a um equivalente de elétrons é tradicionalmente conhecida como Lei de Faraday. As reações eletroquímicas de oxidação e redução podem ser

governadas por fenômenos associados a eletrolise, que, por sua vez, dependem da diferença de potencial aplicada. Por meio de leis estabelecidas por Faraday, o consumo de elétrons é associado a quantidade total de substâncias reagentes (GIORDANO *et al.*, 2000). A unidade correspondente à carga elétrica (q) é o Coulomb (C). O módulo da carga elétrica de um elétron é $1,602 \cdot 10^{-19} \text{C}$. Sendo assim, um mol de elétrons possui uma carga $(1,602 \cdot 10^{-19} \text{C}) \times (6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol})$, ou seja, $9,6487 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$, que é denominada constante de Faraday (F) (HALLIDAY *et al.*, 2004). Para Harris (2005), uma corrente elétrica aplicada de 1A corresponde a uma corrente de $1 \text{ C} \cdot \text{s}^{-1}$. A corrente vai determinar a quantidade de espécies químicas que serão oxidadas. Uma corrente elevada pode significar perda de potência, pois parte se dissipará como energia térmica pela solução. Para Sobrinho (1987), quando a densidade de corrente aplicada nos eletrodos é muito alta, ou seja, maior que $27 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, ocorre a formação de bolhas de hidrogênio em excesso, essas bolhas próximas à superfície do cátodo poderão impedir a aproximação das espécies junto à superfície do eletrodo e diminuem a velocidade da redução. Isto pode ser evitado pelo controle da corrente, pela agitação da solução ou pela inversão dos pólos dos eletrodos.

O reduzido custo de implantação devido ao menor volume de obras civis, a ausência de ruídos dos equipamentos de processo, ausência de aerossóis, e a concepção modular, estimulam a utilização do processo (WIENDL, 1998).

Nos processos eletrolíticos os seguintes parâmetros devem ser considerados para o dimensionamento do processo: seleção dos materiais dos eletrodos; distância entre os eletrodos; diferença de potencial aplicada; corrente elétrica específica; pH do meio; condutividade específica; temperatura e tempo de residência (ALEGRE *et al.*, 1993; SILVA *et al.*, 2005).

Silva *et al.* (2000) comentam a respeito da viabilidade técnica do uso do processo eletrolítico na remoção de DQO e de cor, em efluentes da indústria de laticínios, as quais são grandes fontes de poluição devido ao seu alto teor de matéria orgânica, e efluentes da indústria têxtil, pela elevada coloração devido à presença de corantes, sendo um dos principais problemas associados aos efluentes gerados. Em ambos os casos estudados, o procedimento experimental consistiu de ensaios do processo eletrolítico, realizados em reatores de batelada utilizando eletrodos reativos de aço carbono (Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT 1020) e de alumínio. Foram avaliados: tipo de material do eletrodo, distância entre as

placas, condutividade específica da solução, pH e variação do potencial aplicado. Os resultados obtidos indicaram que o processo eletrolítico, nas condições operacionais estudadas, é uma alternativa tecnicamente viável para a remoção de DQO em suspensão e de cor relacionada com corantes sulfurosos. O percentual de remoção de carga orgânica do efluente da indústria de laticínios variou de 60 a 80 %, em termos de DQO. Os dois tipos de material de eletrodo (alumínio e aço carbono) foram eficientes na remoção de carga orgânica suspensa. Os resultados de remoção de cor, com um tempo de eletrólise de 20 minutos e uma diferença de potencial aplicada de 5,0 V, foram de aproximadamente 97 % para a solução de corante castanho e de 99 % para a solução de corante azul, com eletrodos de aço, enquanto que, com eletrodos de alumínio, a remoção de cor foi menor que 96 %.

Delgadillo (1991) realizou pesquisas envolvendo reatores eletrolíticos em batelada e contínuo com objetivo de remoção de DQO, fenol, sulfetos e óleos e graxas emulsificadas de efluentes de refinaria de petróleo. O reator em batelada tinha capacidade de 1,2 litros, anodo de alumínio e catodo de ferro cujo espaçamento entre eles era de 1,0 cm. O reator contínuo tinha eletrodos de ferro com espaçamento de 1,0 cm entre eles e capacidade de 8,0 litros. Foi observado que o comportamento de remoção de sulfetos é maior a altas temperaturas e com tempo reduzido. Foi observado também que em 10 minutos de eletrólise, utilizando a densidade de corrente de 180 A/m² se consegue remover 1ppm de sulfetos. Em 15 minutos de eletrólise ocorreu 98 % de remoção de óleo emulsificado, de 98 ppm a 2 ppm. No estudo foi possível remover DQO, óleos e graxas emulsificadas e sulfetos, sem a adição de reagentes químicos e/ou ajuste de pH, mas não foi possível remover fenóis e outras substâncias solúveis. A remoção da DQO foi função da densidade de corrente, temperatura e tempo de eletrólise.

Pelegrini *et al.* (1999) investigaram a eficiência do processo foto-eletoquímico na degradação do corante reativo *Blue 19*, usaram o eletrodo de trabalho de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, uma tela de titânio como contra eletrodo e um eletrodo de Ag/AgCl como referência. A solução contendo o corante foi colocada em um reator de vidro, equipado com uma lâmpada de média pressão de mercúrio de 250 W, juntamente com um tubo de quartzo. Os autores observaram que o processo foi bastante eficiente, atingindo valores maiores que 95 % na remoção da cor e aproximadamente 52 % na redução de carbono orgânico total, após duas horas de tratamento.

A combinação dos processos: eletroquímico e fotocatalítico, possibilita a geração de mais radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), os quais ficam adsorvidos na superfície do eletrodo, como pode ser observado no mecanismo apresentado anteriormente. Essa combinação de processos tem mostrado um efeito sinérgico, onde as velocidades de degradação são até uma ordem de grandeza maior, quando comparadas com a soma daquelas resultantes da aplicação dos processos individuais (PELEGRINI, *et al.* 2001). E quando se combinam o processo eletroquímico e fotocatalítico, conjugado ao biológico, ocorre uma ampliação da biodegradabilidade dos compostos recalcitrantes presentes nos efluentes aquosos, além da remoção da cor em efluentes provenientes da indústria têxtil.

Outros estudos foram realizados com a utilização do processo foto-eletroquímico. Bertazzoli *et al.* (2002), mostraram a eficiência desta tecnologia ao tratar efluentes que apresentam colorações intensas, como a de uma indústria papelaria e têxtil, e a de chorume de lixo doméstico. Os efluentes foram tratados em um reator composto de dois compartimentos, com capacidade total para 20 litros. Em um dos compartimentos está presente o conjunto anodo/catodo e dentro deste, foi colocado um tubo de quartzo com a lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W. O material do catodo foi uma tela de titânio e do anodo foi o titânio revestido com óxidos de metais nobres, na proporção 70 TiO_2 / 30 RuO_2 , fornecido pela De Nora do Brasil. Todos experimentos foram realizados aplicando-se uma corrente constante de $26,5 \text{ mA cm}^{-2}$. No tratamento do efluente da indústria de papel e celulose, após quatro horas de ensaio, atingiu-se uma redução de 70 % da cor inicial, além da redução de carbono orgânico total e de fenóis totais de aproximadamente, 35 % e 80 %, respectivamente. Quanto ao efluente da indústria têxtil, após 50 minutos de tratamento, os pesquisadores observaram que a coloração do corante atingiu valores de absorbância abaixo dos padrões exigidos para descarte, e a redução do valor inicial do carbono orgânico total foi de 25 %. Já com o chorume de lixo doméstico, foi observada uma redução de 75 % da cor inicial e 20 % da matéria orgânica, após cinco horas de processamento. Foi detectado também o desaparecimento do odor característico do chorume, a partir da terceira hora de tratamento.

Gomes (2009) propôs o estudo do tratamento da água produzida, oriunda da indústria de petróleo, para remoção de óleo por meio de processo Fenton, eletroflotação e combinação destes. O processo de eletroflotação apresentou resultados expressivos com tempos de eletrólise de 60 minutos. Com diferença de potencial de 5,0 V aplicada aos eletrodos, houve uma melhor eficiência do processo, atingindo valores de remoção de 99,1%.

Embora prejudicial ao processo Fenton, a alta salinidade da água tornou mais eficiente a eletroflotação, ao aumentar a condutividade do meio.

Monego (2007) estudou a degradação eletrolítica dos corantes reativos, contendo o grupo azo, através da geração de cloro no meio reacional, onde foi encontrado o tempo e a corrente necessária para degradar esses compostos. A metodologia utilizada envolveu ensaios com soluções de corantes puros $0,031 \text{ g.L}^{-1}$ e efluentes de uma tinturaria. Os ensaios foram realizados em escala laboratorial (100 mL), tendo como ânodo uma lâmina de platina com área geométrica de $2,4 \text{ cm}^2$ e o eletrodo auxiliar uma calota de aço com superfície de $11,3 \text{ cm}^2$, sendo a distância entre os eletrodos de 2,3 cm. A concentração de cloreto de sódio presente no meio foi de 1,0 % e a densidade de corrente $62,5 \text{ mA.cm}^{-2}$. A caracterização e o acompanhamento da perda de cor foram feitos através de espectrofotometria na região do UV-Vis. Foram realizados ensaios analíticos para determinação da DBO, DQO, taxa de cloretos e cromatografia gasosa ECD para a determinação da presença de compostos organoclorados. Houve uma remoção completa da cor para todos os corantes reativos estudados em aproximadamente 30 min de eletrólise. O corante Vermelho Drimaren demonstrou uma redução da DBO superior a 58,3 % em 35 min de eletrólise, sendo que para o efluente essa redução foi de aproximadamente 92 % em 60 min de degradação. Foram testados alguns compostos organoclorados no efluente degradado e o resultado mostrou que os mesmos, quando presentes, encontram-se em concentrações reduzidas.

Tratamento de água contaminada com nitrato foi objeto de estudo de Miao *et al.* (2010), sendo inadequado para remoção biológica foi estudado um método eletroquímico com Fe como um cátodo, e Ti/IrO₂-Pt como um ânodo em uma célula indivisível. Na ausência e presença de $0,50 \text{ g.L}^{-1}$ NaCl, o nitrato diminuiu de 100 para 7,2 e $12,9 \text{ mg.L}^{-1}$ em 180 min, respectivamente, e não foram detectados amônia e nitrito na presença de NaCl. A taxa de redução de nitrato aumentou com o aumento da densidade de corrente, com a taxa de redução de nitrato constante k_1 passando de $0,008 \text{ min}^{-1}$ (10 mA/cm^2) a $0,016 \text{ min}^{-1}$ (60 mA/cm^2), mas diminuiu ligeiramente com o aumento da concentração de NaCl.

Feng *et al.* (2004) estudaram a desinfecção eletroquímica de água proveniente de uma torre de resfriamento contendo bactérias Legionella. Resultados mostraram que a contagem total de micro-organismos aeróbios mesófilos, na água tratada, diminuiu significativamente, e a turbidez foi largamente melhorada a uma tensão de pulso de 1,0 kV;

bactérias *Legionella* também foram desinfectadas efetivamente. A desinfeção foi atribuída aos efeitos sinérgicos do ânodo de óxido, o campo elétrico, e os radicais formado durante o tratamento eletroquímico. Isto sugere que aplicação do tratamento eletroquímico pode ser utilizada à desinfeção de água de outras fontes.

Segundo Legrini *et al.* (1993), a principal desvantagem de todos os processos de degradação oxidativa baseados na geração e reatividade dos radicais hidroxila é que, sequestradores desses radicais, tais como HCO_3^- e CO_3^{2-} quando presentes em solução, diminuem a eficiência do processo.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Descrição da área de estudo

A Região Metropolitana de Fortaleza tem fornecimento de água garantido através de um conjunto de mananciais, tendo como receptor final o açude Gavião, localizado no município de Pacatuba – CE, com as seguintes coordenadas de seus vértices: 1)03°54'16.85''S e 038°34'53.83''W; 2)03°54'35.94''S e 038°33'04.57''W e; 3)03°56'57.65''S e 038°34'44.22''W.

O fotoreator híbrido após, concepção, construção e montagem realizados pelo autor, foi instalado na estação de tratamento ETA – Gavião, localizada às margens do açude Gavião. A ETA foi projetada inicialmente para utilização de tecnologia de tratamento do tipo convencional, constituída de câmara de mistura rápida e flocladores mecanizados, decantadores de fluxo horizontal e filtros rápidos por gravidade. Com a modificação da tecnologia de tratamento de convencional para filtração direta descendente, realizada em 1995, e um aumento de 25% na área filtrante, a capacidade de tratamento foi elevada para 6,9 m³.s⁻¹. Em 2007, a capacidade de tratamento foi elevada a 10,0 m³.s⁻¹ com a construção de seis novos filtros, atingindo a capacidade máxima do sistema. Em prédio anexo à ETA - Gavião encontram-se as instalações da ETA – Piloto, local onde se desenvolveram todos os estudos e experimentações referentes a esta pesquisa.

A água utilizada nos experimentos é a mesma fonte de suprimento para a Estação de Tratamento de Água (ETA – Gavião), a qual apresenta características decorrentes de processos de eutrofização e pode ser considerada como representativa das águas de outros açudes do Estado utilizados para o suprimento de água potável. A água armazenada tem apresentado baixa turbidez, muito embora alcance elevado crescimento de algas em períodos sem chuvas, tendendo à eutrofização.

Nas Tabelas 5 e 6 estão apresentados os valores médios de parâmetros analisados no ano de 2010 e 2011, respectivamente, na Estação de Tratamento de Água (ETA – Gavião). Na Figura 7 está apresenta uma fotografia da área de captação de água do açude Gavião.

Tabela 5- Valores médios de parâmetros físicos e químicos da água bruta do açude Gavião em 2010.

Mês	Turbidez (uT)			Cor Aparente (uH)			pH			Matéria Orgânica (mg.L ⁻¹)			Alcalinidade (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)			Dureza (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)			Cloretos (mg.L ⁻¹)		
	Min	Méd	Máx	Min	Méd	Máx	Min	Méd	Máx	Min	Méd	Máx	Min	Méd	Máx	Min	Méd	Máx	Min	Méd	Máx
Janeiro/10	9,7	10,5	11,9	50,0	54,4	60,0	7,63	7,94	8,22	6,82	7,22	7,68	56,0	58,0	60,0	74,0	76,0	80,0	62,0	63,3	64,0
Fevereiro/10	6,4	9,40	12,3	57,5	60,1	65,8	7,48	7,91	8,53	6,4	6,9	7,9	58,0	62,0	58,0	68,0	70,0	72,0	63,1	65,3	68,9
Março/10	9,17	11,1	13,7	60,0	60,0	60,0	7,4	7,78	8,21	5,58	6,74	7,39	60,0	62,0	64,0	60,0	60,0	60,0	61,1	70,8	80,5
Abril/10	9,39	13,5	18,0	60,0	63,4	80,0	7,62	8,11	8,85	5,83	6,82	7,60	40,0	55,5	62,0	72,0	76,0	80,0	62,1	68,1	77,6
Mai/10	8,53	15,2	17,8	60,0	60,5	60,0	7,55	7,88	8,32	5,67	6,76	7,96	59,0	62,8	64,0	73,0	80,3	96,0	66,0	67,50	69,50
Junho/10	16,6	17,5	18,8	60,0	60,0	60,0	7,55	7,90	8,10	6,1	6,86	7,60	62,0	64,0	66,0	74,0	82,4	94,0	65,6	67,80	69,90
Julho/10	18,3	19,2	20,8	60,0	66,0	80,0	7,87	7,97	8,12	6,42	7,39	8,44	64,0	64,5	66,0	76,0	80,5	94,0	65,5	71,5	77,5
Agosto/10	18,9	19,9	21,0	60,0	72,9	80,0	7,90	8,04	8,12	8,1	9,0	10,1	64,0	65,5	68,0	76,0	83,0	94,0	74,5	78,1	81,9
Setembro/10	20,6	21,3	21,8	60,0	79,3	80,0	7,88	7,99	8,10	7,8	8,6	9,2	79,5	89,3	100	78,0	90,0	100	79,5	89,3	100,0
Outubro/10	21,4	24,3	27,1	60,0	79,4	80,0	7,37	7,81	8,15	7,78	8,64	9,13	69,0	69,8	70,0	98,0	102	110	103,5	106,0	111,0
Novembro/10	17,1	23,0	26,0	60,0	70,6	80,0	7,46	7,98	8,34	8,27	8,80	9,35	70,0	73,0	76,0	108	116	128	1114,0	122,0	132,0
Dezembro/10	22,5	26,2	28,7	60,0	78,3	80,0	7,50	7,94	8,33	6,80	7,69	9,05	75,0	76,5	77,0	124	127	134	130,5	140,3	151,0

Fonte: Cagece – Dados do Controle Operacional da ETA - Gavião.

Tabela 6- Valores médios de parâmetros físicos e químicos da água bruta do açude Gavião em 2011.

Mês	Turbidez (uT)			Cor Aparente (uH)			pH			Matéria Orgânica (mg.L ⁻¹)			Alcalinidade (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)			Dureza (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)			Cloretos (mg.L ⁻¹)		
	Min	Méd	Máx	Min	Méd	Máx	Min	Méd	Máx	Min	Méd	Máx	Min	Méd	Máx	Min	Méd	Máx	Min	Méd	Máx
Janeiro/11	20,3	26,3	30,0	70,0	77,5	80,0	7,32	8,04	8,57	6,57	7,77	9,02	75,0	75,3	76,0	138	138	138	150	152	154
Fevereiro/11	15,6	20,8	24,7	62,5	73,5	80,0	7,51	7,92	8,49	7,12	8,07	8,83	74,0	75,5	77,0	124	128	136	151	153	155
Março/11	10,4	12,1	14,9	56,7	64,3	75,0	7,31	7,60	8,10	6,91	7,97	8,58	48,0	58,8	73,0	130	131	132	148,5	153,1	158,6
Abril/11	8,57	11,4	14,0	53,3	61,3	70,0	7,18	7,59	8,19	6,81	7,40	8,11	50,0	51,5	54,0	122	125	130	144,7	155,9	179,7
Mai/11	6,10	8,0	10,6	50,0	58,7	63,3	6,74	7,36	6,99	7,15	7,51	8,20	40,0	42,7	45,0	100	104	110	115,8	122,3	128,7
Junho/11	8,45	10,0	11,0	56,7	60,3	67,5	7,15	7,62	7,90	7,53	7,83	8,07	45,0	46,5	48,0	100	106	116	116,9	122,2	129,7
Julho/11	10,1	10,5	11,1	60,0	65,8	70,0	7,46	7,82	8,15	7,37	7,91	8,36	46,0	48,3	50,0	114	116	118	115,6	118,1	121,0
Agosto/11	9,42	10,3	10,7	70,0	70,0	70,0	7,67	7,79	7,90	7,37	7,91	8,36	46,0	48,3	50,0	114	116	118	115,6	118,1	121,0
Setembro/11	9,30	10,0	10,9	60,0	62,8	70,0	7,75	7,85	7,97	-	-	-	64,6	64,6	64,6	103	103	103	111,0	111,0	111,0
Outubro/11	7,02	8,54	10,5	50,0	55,6	60,8	7,43	7,77	8,07	-	-	-	62,9	62,9	62,9	105	105	105	112,2	112,2	112,2
Novembro/11	7,21	7,77	8,55	50,0	50,0	50,0	7,75	7,94	8,08	-	-	-	65,1	65,1	65,1	105	105	105	112,8	112,8	112,8
Dezembro/11	6,83	7,35	8,29	50,0	50,0	50,0	7,65	7,80	7,93	-	-	-	62,9	64,3	65,7	102	102	102	113,8	113,8	113,8

Fonte: Cagece – Dados do Controle Operacional da ETA – Gavião.

Figura 7– Fotografia do açude Gavião, detalhe para a área de captação de água.3



Fonte: Autor (2012).

3.2 Descrições das instalações da ETA - Piloto

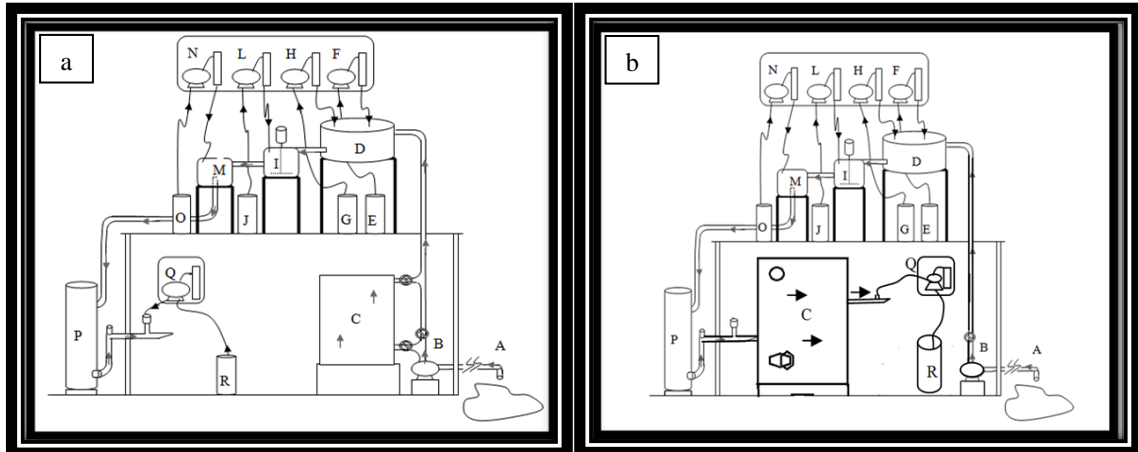
Na Figura 8 está apresentado um esboço das instalações presentes na ETA – Piloto, inclusive com o fotoreator instalado nas duas condições em que foi operado, sendo: a) fotoreator híbrido operando como opção de pré-oxidação e; b) fotoreator híbrido operando a jusante da coluna de filtração (pós-filtração).

A captação da água do açude Gavião foi realizada através de uma tubulação de PVC com diâmetro externo de 60 mm e extensão aproximada de 100 metros. Essa tubulação foi conectada a uma bomba centrífuga, instalada em área coberta em que estão localizados todos os equipamentos da instalação. O recalque desta bomba centrífuga pode ser dirigido, por meio de registros hidráulicos, para diferentes condições de experimentações, tanto para uso do fotoreator híbrido como opção de pré-oxidação (no andar térreo da instalação piloto) como para o uso de pré-oxidantes químicos (no 1º andar da estação piloto), dosados diretamente dos seus respectivos reservatórios.

Os ajustes e dosagens dos oxidantes químicos (cloro e dióxido de cloro) foram realizados por um conjunto de bomba dosadora e bureta instaladas próximos ao tanque de aplicação. O ajuste e a dosagem do coagulante foram feitos a jusante do ponto de aplicação do

pré-oxidante por um conjunto de bomba dosadora e bureta para ajuste de dosagens, seguido da dosagem do polímero também realizada por uma bomba dosadora e bureta para ajuste de dosagens. O fluxo dirigido entre os reservatórios de aplicação de pré-oxidantes químicos, o tanque de mistura rápida e aplicação de coagulante foi dirigido por tubulações de PVC de 1 polegada de diâmetro externo. O fluxo então era dirigido por meio de tubulação de PVC de ½'' (polegada) de diâmetro externo por gravidade ao térreo da estação piloto onde estava instalada a coluna de filtração. O efluente do filtro recebia então a desinfecção final com dosagem de cloro (pós-cloração), ajustada e controlada por um conjunto de bomba dosadora e bureta.

Figura 8 - Esboços da instalação da ETA – Piloto do Gavião, sendo: (a) quando operada com o fotoreator híbrido instalado na pré-oxidação; e (b) quando operada com o fotoreator instalado a jusante da coluna de filtração (pós-filtração).

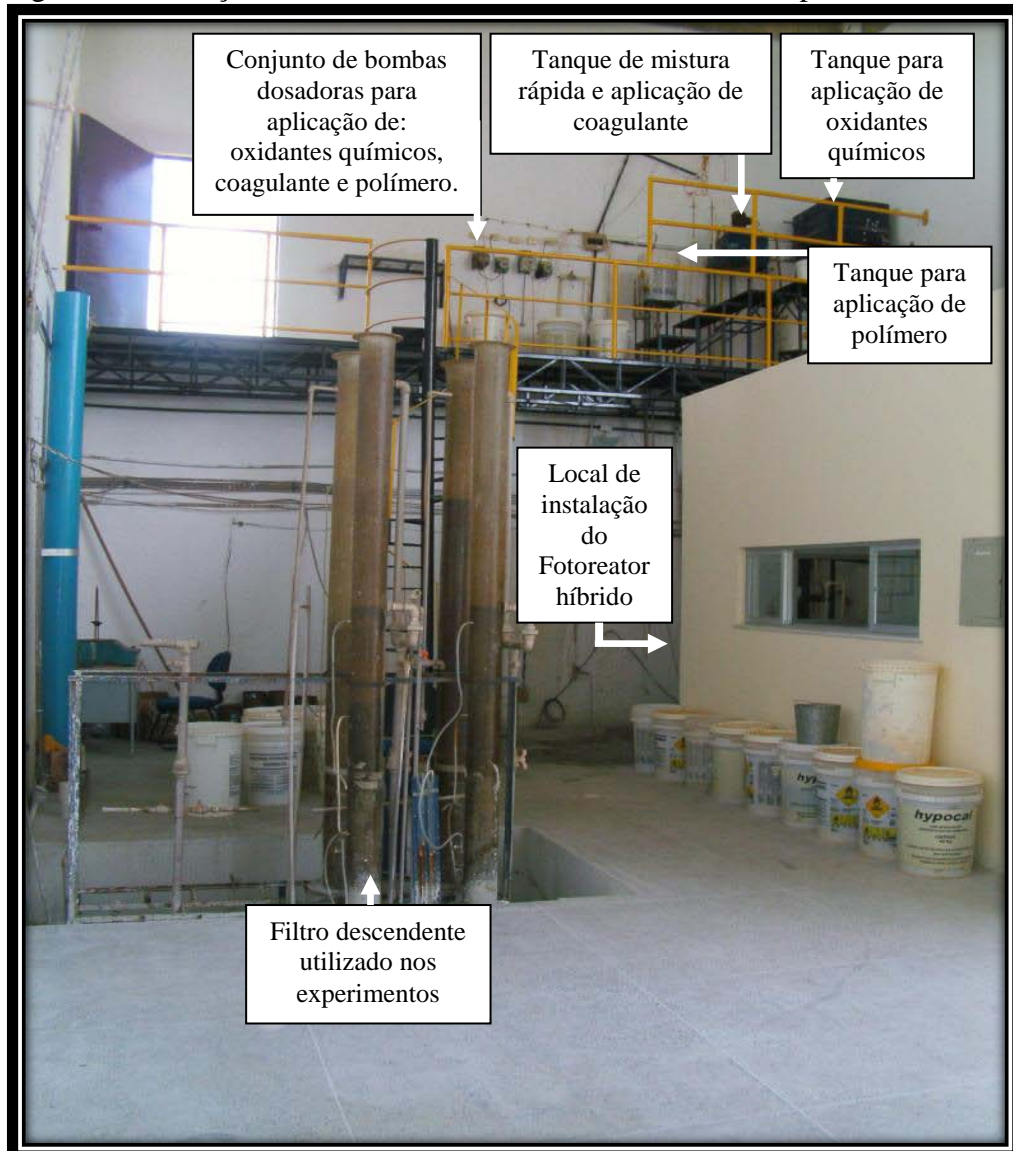


Fonte: Autor (2012).

- A – Captação no açude Gavião;
- B – Bomba centrífuga e registros para seleção de uso do fotoreator;
- C – Fotoreator como alternativa de pré-oxidação (Figura a) e pós-filtração (Figura b);
- D – Reservatório de 250 L, servindo nas oxidações químicas como ponto de aplicação ;
- E – Reservatório para solução de cloro quando utilizado como pré-oxidante;
- F – Bomba pulsante para aplicação de dosagem de cloro e bureta para controle de dosagem;
- G – Reservatório para solução de dióxido de cloro quando utilizado como pré-oxidante;
- H – Bomba dosadora para dióxido de cloro e bureta para controle de dosagem;
- I – Câmara de mistura rápida/coagulação, de seção retangular com motor,eixo e pás;
- J – Reservatório para solução de coagulante;
- L – Bomba dosadora para dosagem de coagulante e bureta p/controle de dosagem;
- M –Reservatório plástico de 40 L para aplicação de polímero;
- N – Bomba dosadora para solução de polímero e bureta para controle de dosagem;
- O – Reservatório para solução de polímero;
- P – Coluna filtrante do tipo descendente;
- Q – Bomba dosadora para cloro e bureta para controle de dosagem;
- R – Reservatório plástico de 40 L para aplicação cloro (pós-cloração);

Na Figura 9 está apresentada uma fotografia da estação piloto, local de realização dos experimentos, instalada em área anexa à ETA – Gavião.

Figura 9- Instalações da ETA – Piloto do Gavião, local dos experimentos.

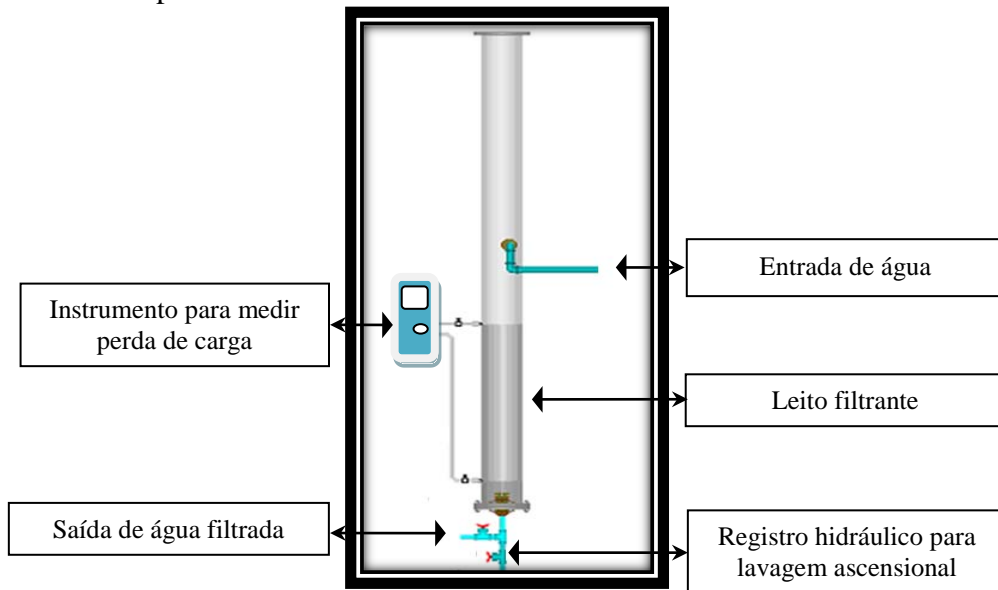


Fonte: Autor (2012).

O filtro descendente utilizado no experimento, apresentado na Figura 10, foi fabricado em fibra de vidro de formato tubular transparente com diâmetro interno de 150 mm e altura de 3 metros. Possui sistema de drenagem construído com capes perfurados lateralmente com orifício com diâmetro de 9,5 mm instalados no centro de flanges que fecham a extremidade inferior dos tubos de fibra de vidro. A extremidade superior foi mantida aberta. O filtro possui tubulação e válvula para lavagem ascensional. As perdas de carga no filtro foram medidas por meio de um micro-manômetro diferencial digital, modelo MPD-79 de fabricação da Instrutherm Instrumentos de medição Ltda. O equipamento possuía

entrada dupla independente com o máximo de medição em 2000 mBar, dispendo em cada entrada de um conector para acoplamento rápido com mangueiras de 1/8'' de polegadas de diâmetro externo. A outra extremidade de cada mangueira foi conectada, de forma a medir a perda de carga pela diferença de pressão, em duas ponteiras posicionadas entre a camada de areia do filtro descendente, conforme Figura 10. O material filtrante tem características conforme apresentadas na Tabela 7.

Figura 10 - Filtro descendente instalado na ETA – Piloto, usado nos experimentos.



Fonte: Adaptado de SALES (2005).

Tabela 7 - Características do leito filtrante.

Filtro	Material	Subcamada	Espessura total (cm)	Tamanho dos grãos (mm)
Descendente	Areia	Tamanho efetivo: 0,56mm	70	0,42 – 1,41

Fonte: Adaptado de SALES, 2005.

3.2.1 O Fotoreator Híbrido

O estudo apresenta uma nova concepção tecnológica aplicada a um processo eletrolítico, baseado na geração de campo elétrico uniformemente variado, promovendo a ruptura da ligação covalente da água. Tal intento é associado à fotocatalise heterogênea irradiada com fontes ultravioletas de elevada energia de fótons, utilizando irradiação na faixa da UV – C e UV-Vácuo. Esta associação de tecnologias se caracteriza como um POA, tendo como princípio a capacidade de transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos

em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação que envolve espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxila.

Em um processo eletrolítico que envolva o uso de eletrodos, estes são conectados geralmente a uma fonte externa de corrente contínua. E, no caso de eletro-coagulação, a quantidade de metal dissolvido ou depositado é dependente da quantidade da eletricidade que passa através da solução eletrolítica (Mollah, 2004). O processo eletrolítico aqui empregado foi baseado na geração de campo elétrico, uniformemente variado, proveniente de uma fonte de tensão elétrica externa. Esta corrente elétrica emite elétrons, alternadamente, em uma faixa de frequência de 0 a 200 Hz, aos eletrodos submersos na água. Por outro lado, as moléculas de água presentes possuem também sua faixa de frequência vibratória natural, pois qualquer objeto formado por um material elástico, quando perturbado, vibrará com seu próprio conjunto de frequências particulares, que juntas formam seu padrão de emissão. A isto se denomina de frequência natural da matéria, portanto desde planetas a átomos possuem elasticidade própria e vibram em uma ou mais frequência natural.

Desta forma buscou-se alcançar o princípio da superposição, quando duas ou mais ondas ocupam determinado espaço ao mesmo tempo, os deslocamentos causados por cada uma delas se adicionam em cada ponto. Assim, quando a crista de uma onda se superpõe à crista de outra, seus efeitos individuais se somam e produzem uma onda resultante com amplitude maior (HEWITT, 2002; SERWAY *et al.* 2011; TIPLER, 2009). Isto se caracteriza como um fenômeno de ressonância e ocorre quando a frequência de vibração forçada, de uma determinada matéria, se iguala à frequência natural desta. Este efeito só é alcançado quando é empregada uma força capaz de trazer a matéria a sua posição original e energia suficiente para mantê-lo vibrando. Segundo Feynman (2008), quando duas placas metálicas paralelas são submetidas a uma corrente alternada de baixa frequência, à medida que a tensão se alterna, a carga positiva atribuída a uma das placas é levada a zero, e a carga negativa surge. Enquanto isso ocorre, o campo elétrico desaparece e depois reaparece na direção oposta. À medida que a carga escorre lentamente de um lado para o outro, o campo elétrico segue o mesmo movimento. Em cada instante o campo elétrico é uniforme.

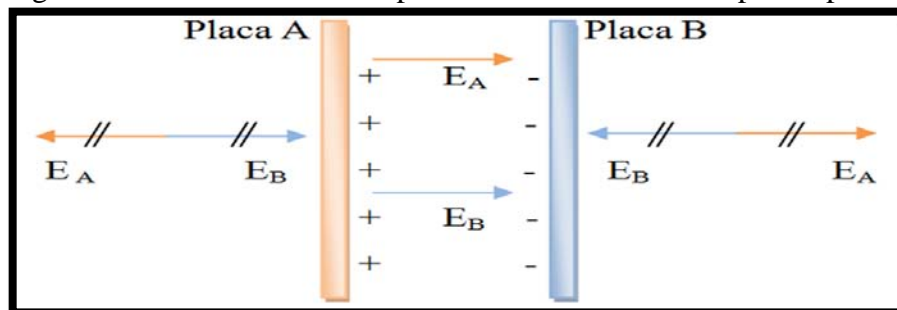
O processo eletrolítico baseado nestes princípios físicos apresenta uma série de vantagens em comparação com a eletrólise convencional. Dentre outras se destaca o baixo consumo de energia elétrica, pois é promovida seguindo os aspectos inerentes ao campo

elétrico uniforme, interferência construtiva e ressonância, avaliando a possibilidade de se romper ligações químicas e, com os fragmentos resultantes, não mais manter a neutralidade elétrica do meio. Portanto, as moléculas polares de água submetidas ao campo elétrico atrativo entre as placas polarizadas, interagindo construtivamente com padrão de onda natural da molécula são os grandes responsáveis pela formação de íons moleculares, denominados de radicais.

Neste processo, elétrons e fótons são providos diretamente ao material tratado, eliminando a necessidade da adição de substâncias redutoras ou oxidantes potencialmente tóxicas. Sua utilização tem larga importância, pois reduz a toxicidade dos efluentes através da transformação de substâncias persistentes em substâncias facilmente biodegradáveis. Okuno *et al.* (2010) afirmam que tanto íons atômicos como os moleculares são entidades muito mais reativas do que átomos ou moléculas neutros.

O campo elétrico é uma propriedade física estabelecida em todos os pontos do espaço que estão sob a influência de uma carga elétrica (TIPLER, 2009; BISCUOLA, 2007), no fotoreator, o campo elétrico foi provocado entre placas metálicas submersas em água, de modo a exercer um torque nas moléculas polares, especificamente às da água, que tendem a girar o dipolo para alinhá-lo com a direção do campo externo. Por meio da aproximação dos eletrodos planos e paralelos, eletricamente eletrizados, obtém-se, em todos os pontos de cada semi-espaço, um campo elétrico, tendo, em todos os pontos, a mesma intensidade, direção e o mesmo sentido. Na Figura 11, é apresentada a representação gráfica do campo elétrico uniforme contendo linhas de força retas e paralelas e, igualmente espaçadas. Três regiões são determinadas: uma entre placas, onde o campo elétrico é praticamente uniforme, e duas externas a elas, onde o campo elétrico é praticamente nulo.

Figura 11 – Linhas de um campo elétrico uniforme entre placas planas.



Fonte: Adaptado de BISCUOLA (2007).

O fotoreator foi equipado por cinco conjuntos de eletrodos. Cada conjunto foi montado com 10 placas de aço inoxidável, medindo: 150x50x2mm. Na Figura 12 estão apresentadas as placas metálicas antes de serem justapostas em grupo de 10, a uma distância de 5 mm entre si, formando um conjunto de eletrodos.

Figura 12– Placas de aço inox, utilizadas como eletrodos.



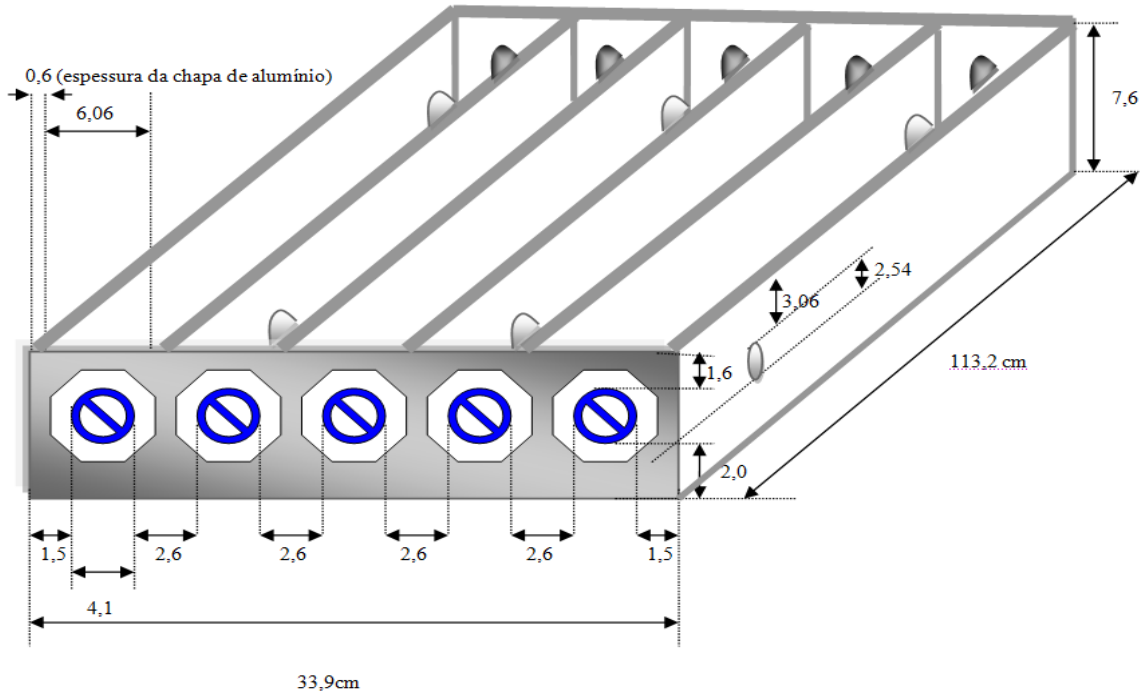
Fonte: Autor (2012).

Cada conjunto de eletrodo foi alimentado por uma fonte de tensão elétrica, estabilizada, de 220-12V (Volts) para corrente elétrica de até 6A (Ampéres), fabricadas pela empresa Hayama. As conexões da fonte aos eletrodos foram realizadas por cabos elétrico do tipo PP 2 x 1,5 mm e bocais elétricos.

Na concepção do fotoreator híbrido também foram importantes os aspectos construtivos, com destaque para o efeito da forma geométrica do tipo chicana e o material escolhido para a construção do fotoreator. A câmara de reação (fotoreator) foi concebida nas dimensões: 113,200 x 0,339 x 0,076 m, em alumínio formando chicanas conforme está apresentado nas Figuras 13 e 14. São poucos os materiais que apresentam grande refletividade para radiações eletromagnéticas na faixa da ultravioleta e, nem todos que são bons refletores de radiações visíveis são bons refletores de radiação ultravioleta. De acordo com Koller (1952 *apud* DANIEL, 1989), os metais de forma geral são bons refletores de radiação eletromagnética na faixa ultravioleta com alta absorção ou alta refletividade associadas à condutividade elétrica que está relacionada aos elétrons livres disponíveis. O alumínio possui uma série de características que o confere como material mais apropriado para construção de refletores. Entre as várias características, destacam-se: a fácil usinabilidade e de ser o material

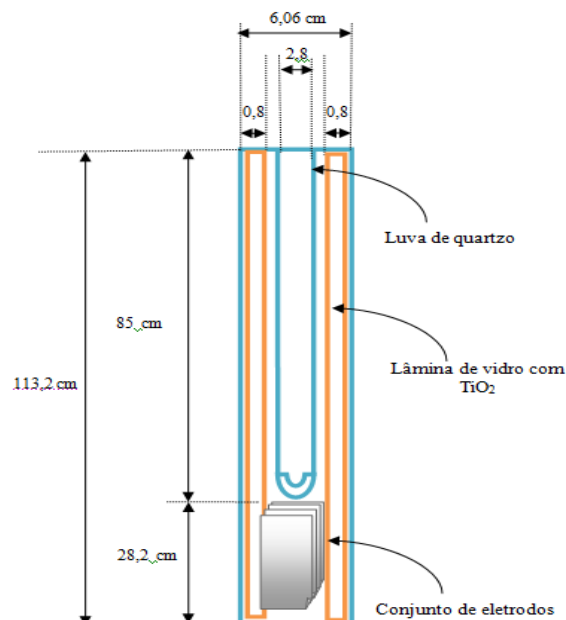
que apresenta maior poder de reflexão para o comprimento de onda de 253,7 nm, refletindo de 60 a 90% da radiação incidente em superfícies polidas e de 48 a 66% em superfícies à base de alumínio, além de resistente à corrosão (OLIVER e COSGROVE, 1975 *apud* DANIEL, 1989).

Figura 13– Dimensional aplicado a caixa do fotoreator em alumínio (medidas em cm).



Fonte: Autor (2012).

Figura 14 – Dimensional aplicado a cada chicana do fotoreator.



Fonte: Autor (2012).

Nas Figuras 15, 16, 17 e 18 estão apresentados alguns momentos da construção do fotoreator com destaque para as chapas de alumínio, a usinagem das peças e a formatação original aplicada à câmara, contemplando canais do tipo chicanas para promoção de turbulência.

Figura 15 – Placas de alumínio utilizadas na construção do Fotoreator.



Fonte: Autor (2012).

Figura 16– Usinagem das placas de alumínio.



Fonte: Autor (2012).

Figura 17 – Soldagem das placas de alumínio.



Fonte: Autor (2012).

Figura 18 – Construção do Fotoreator híbrido concluída.

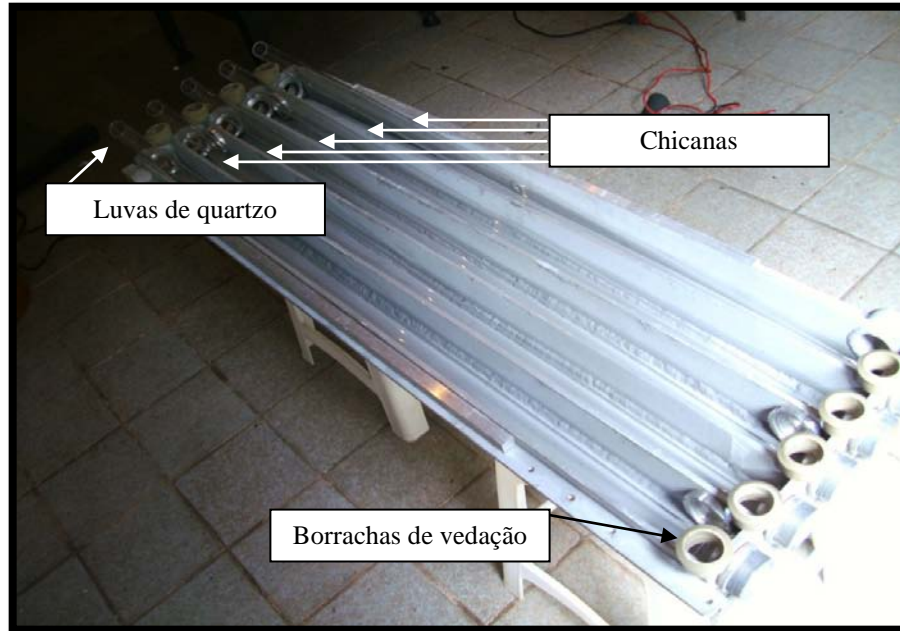


Fonte: Autor (2012).

3.2.1.1 Montagem do fotoreator híbrido

Em cada uma das chicanas contidas no ambiente interno do fotoreator, uma luva de cristal de quartzo foi montada para servir de abrigo para a fonte ultravioleta, conforme apresentado na Figura 19.

Figura 19 – Fotoreator híbrido, detalhe do ambiente interno com as chicanas.



Fonte: Autor (2012).

Foram utilizados dois tipos de fontes ultravioletas, os modelos: TUV TL-D 75W – HO emitindo pico máximo em 253,7 nm e o modelo UV-V OZONE 40W, emitindo pico máximo em 180 nm, ambas de baixa pressão de vapor de mercúrio e longa duração, fabricadas pela empresa Philips (PHILIPS, 2011). O fotocatalisador utilizado nos estudos foi o dióxido de titânio (TiO_2) adquirido da empresa Degussa. Este material é comercialmente conhecido como TiO_2 P25 e possui as seguintes características declaradas pelo fabricante: Área superficial de $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; Composição cristalina de 80% anatase e 20% rutilo e; Tamanho médio de partícula de 30 nm. Entre os diferentes fabricantes, o TiO_2 é o mais comumente utilizado devido a sua alta foto atividade quando comparado a de outras fontes. O dióxido de titânio foi utilizado na forma imobilizada, aplicada em lâminas de vidro e estas fixadas nas paredes internas do fotoreator.

Para a imobilização foi utilizada a metodologia proposta por Nogueira e Jardim (1996). A primeira etapa do processo foi a lavagem das placas de vidro com detergente e

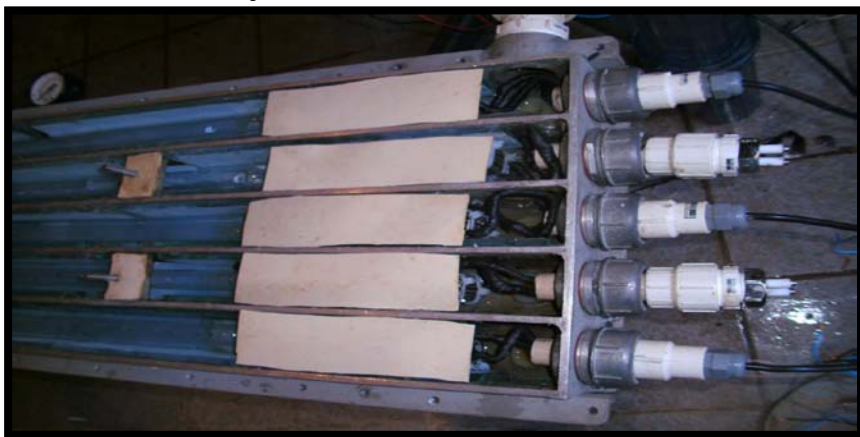
depois com ácido nítrico a 10%. Em seguida aplicou-se suspensão de TiO_2 a 10% (pH 3,68), deixando o excesso escoar por gravidade. Usando um soprador térmico com potência na faixa de 1.400W, vazão de ar de 240 a 400 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ e temperatura entre 300 e 500° C, foi realizada a secagem do catalisador aplicado. Este procedimento foi repetido quatro vezes, de modo a obter-se concentração em torno de $10\text{g TiO}_2\cdot\text{m}^{-2}$. O fotocatalisador foi aplicado em lâminas de vidro jateadas, medindo 10 x 40 x 8 mm e ao final da imobilização, as lâminas foram devidamente posicionadas e fixadas nas laterais internas do fotoreator, conforme apresentado na Figura 20. Na Figura 21 está apresentado o isolamento de borracha atóxica sobre o conjunto de eletrodos e suas respectivas conexões elétricas realizadas por bocais elétricos. O sistema de irradiação associado ao de eletrólise foi concebido de forma extremamente simples, demandando apenas o acionamento do conjunto de lâmpadas e eletrodos por meio de interruptores individuais com as opções ligar ou desligar.

Figura 20- Ambiente interno do fotoreator: lâminas de vidro com TiO_2 imobilizado e luvas de quartzo.



Fonte: Autor (2012).

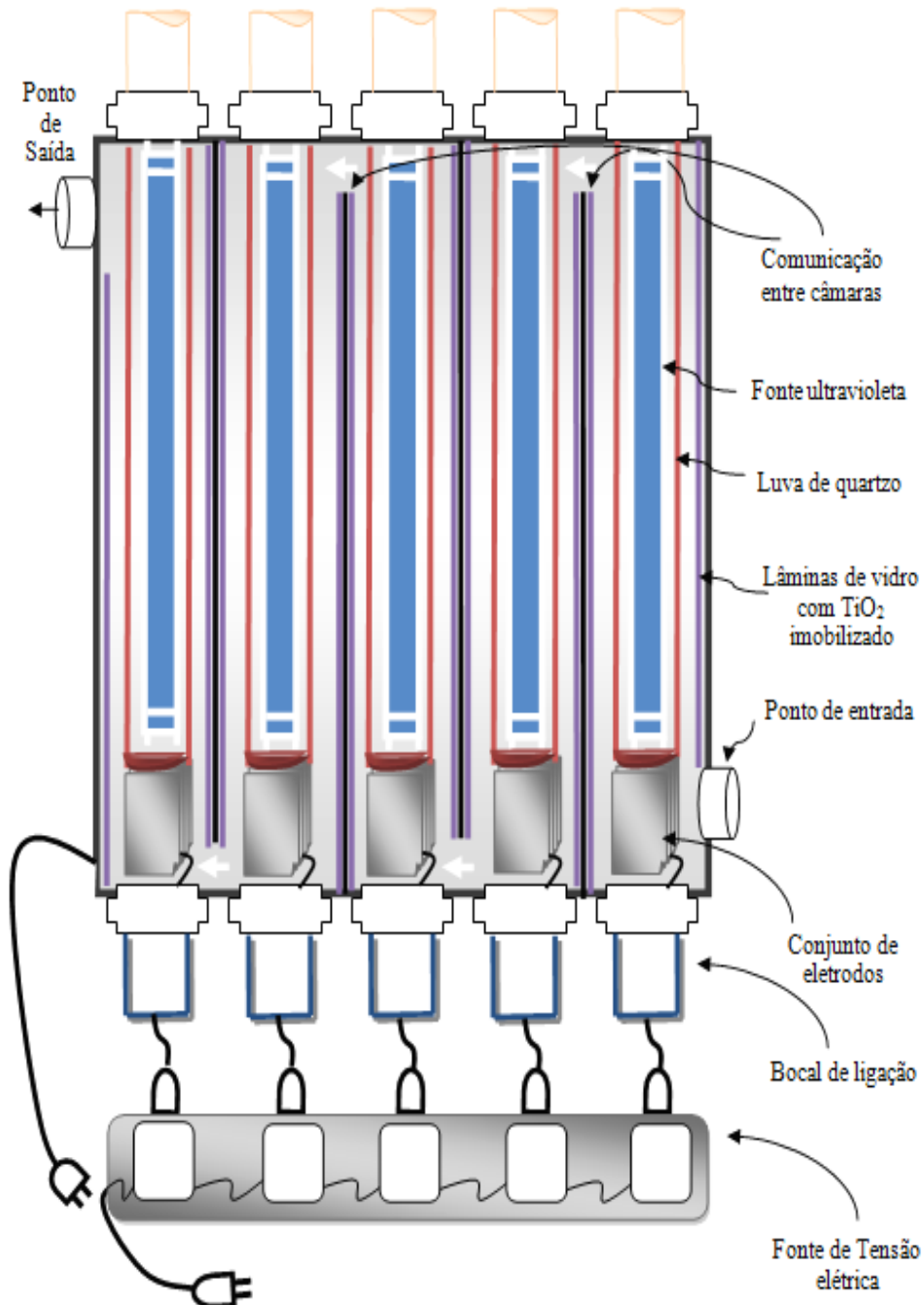
Figura 21- Ambiente interno do fotoreator: isolamento de borracha atóxica sobre o conjunto de eletrodos e conexões elétricas.



Fonte: Autor (2012).

Na Figura 22 está apresentado um esboço de todos os componentes internos do fotoreator.

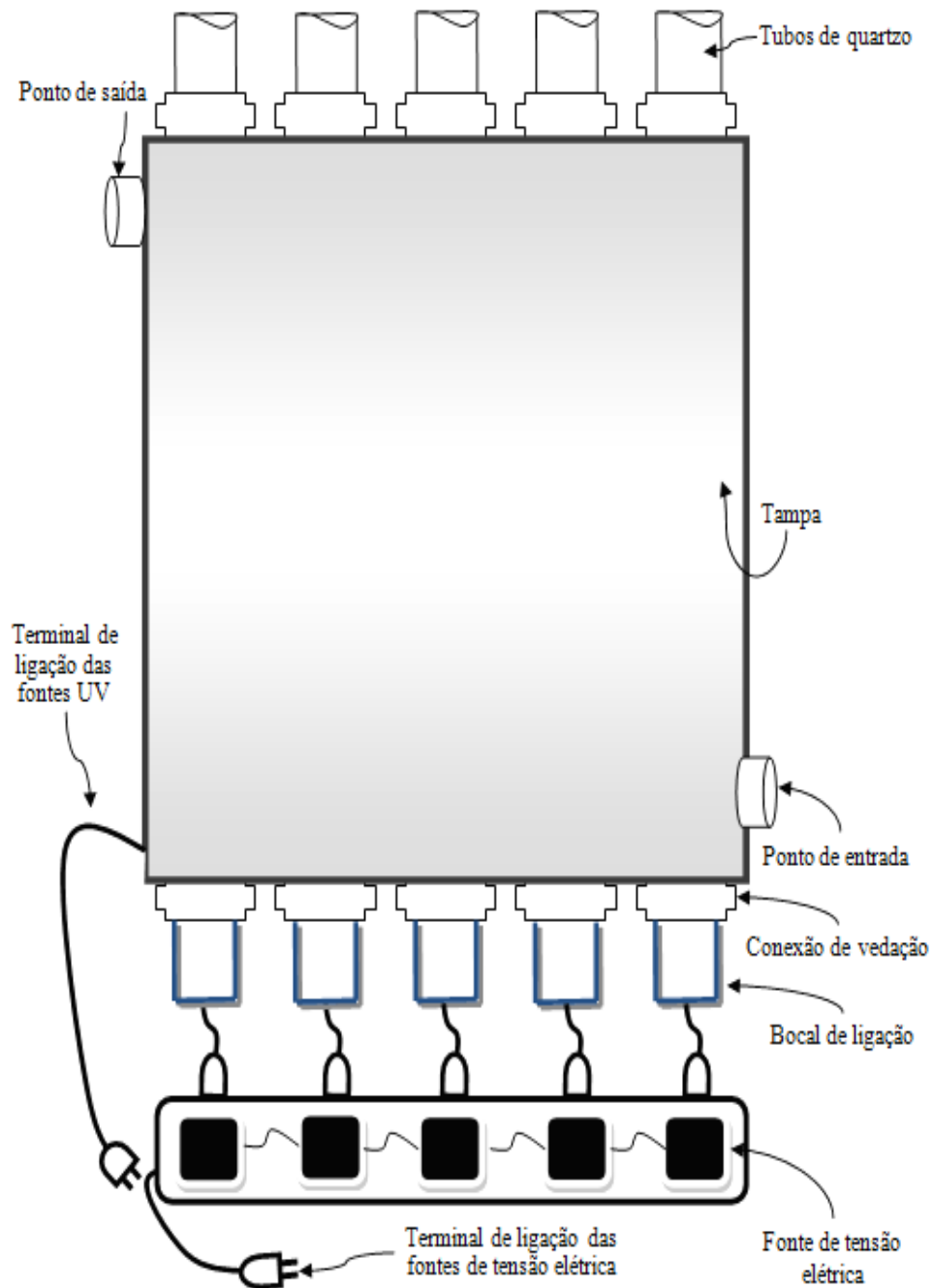
Figura 22– Esboço dos componentes internos do fotoreator híbrido, utilizado nos experimentos.



Fonte: Autor (2012).

Na Figura 23 está apresentado um esboço do fotoreator com tampa, mostrando detalhes dos componentes externos.

Figura 23– Esboço dos componentes externos do Fotoreator híbrido, utilizado nos experimentos.



Fonte: Autor (2012).

O fotoreator foi fixado com orientação na vertical proporcionando uma alimentação de água no sentido ascendente. Para isso, foi construída uma estrutura de aço

carbono confeccionada com perfil de cantoneiras de 2,0 x 2,0 polegadas e espessura de $\frac{1}{4}$ da polegada, conforme apresentado na Figura 24.

Figura 24– Montagem do fotoreator híbrido na estrutura suporte, utilizado nos experimentos



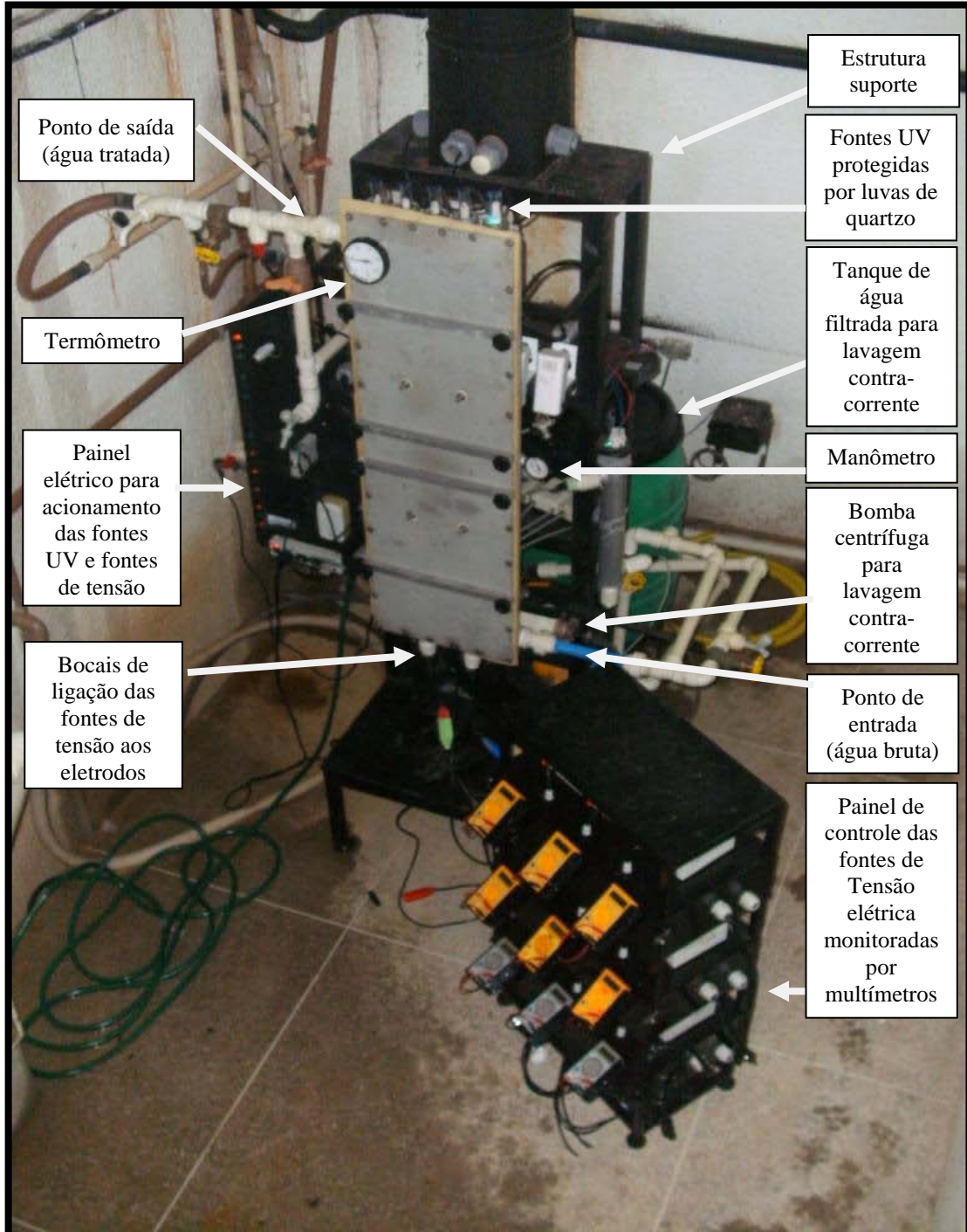
Fonte: Autor (2012).

O ponto de entrada de água bruta foi projetado como sendo ascensional para que houvesse maior turbilhonamento da massa líquida. Os instrumentos de controle (manômetro e termômetro) ficaram bem visíveis e de fácil leitura instalados no próprio corpo de alumínio do fotoreator. O fotoreator híbrido projetado para a pesquisa atendeu simultaneamente aos ensaios com radiação ultravioleta – C e ultravioleta – V, bem como à associação com o sistema eletrolítico, permitindo, com simples ajuste, o emprego isolado ou associado destes agentes na mesma unidade experimental.

As fontes UV podiam ser retiradas pela parte superior sem que houvesse a necessidade de desmontagem da câmara, o grupo de fontes elétricas e os multímetros (amperímetro e voltímetro) foram montados em outra estrutura para dar mobilidade ao conjunto, visto que, os experimentos envolviam o uso do fotoreator como pré-oxidante e como pós-filtração.

Em fevereiro de 2009 teve início o processo de instalação do Fotoreator Híbrido às instalações da ETA – Piloto, conforme apresentado na Figura 25.

Figura 25– Sistema completo instalado na ETA - Piloto, com detalhes para os principais componentes agregados ao fotoreator híbrido, utilizado nos experimentos



Fonte: Autor (2012).

3.2.1.2 Operação do Fotoreator

As carreiras de filtração com utilização do fotoreator como opção de pré-oxidação ou pós-filtração foram diferenciadas conforme o uso dos agentes oxidantes empregados: ultravioleta – C, ultravioleta-V e eletro-oxidação.

Após o acionamento da entrada de água bruta no fotoreator, por meio de registros hidráulicos e da bomba centrífuga que succionava água do açude Gavião, os agentes oxidantes presentes no fotoreator (fontes UV e/ou sistema eletrolítico), dependendo da experimentação, eram acionados e permaneciam funcionando durante os primeiros 10 minutos, deste modo buscava-se uma maior estabilidade da vazão e da temperatura das fontes UV. Em seguida iniciava-se a carreira de filtração.

A pressão e a temperatura interna no fotoreator híbrido foram monitoradas através de manômetro e termômetro instalados no corpo do fotoreator, com as leituras sendo realizadas a cada momento de coleta de amostras. Deste modo foi possível garantir a segurança na operação do sistema. O estabelecimento da pressão de trabalho foi realizada após a instalação do fotoreator à ETA – Piloto, onde testes de estanqueidade foram feitos para aferir a vedação do fotoreator híbrido e obter o valor da pressão máxima suportada, que foi de 1 Bar. Em funcionamento o fotoreator sempre apresentou pressão máxima de operação em torno de 0,49 Bar, valor que assegurava perfeito funcionamento do conjunto.

O fotoreator foi operado em duas formatações distintas. Inicialmente, foram realizados experimentos com o volume interno útil de 14 L, e em outros ensaios operou com volume útil de 11,04 L momento em que houve acréscimos de conjuntos de eletrodos e diminuição do volume ocupado pelos tubos de quartzo. Estas alterações serão melhor explicitadas em tópicos posteriores.

Diferentes tempos de contato foram aplicados ao fotoreator, sendo que na 1ª etapa de experimentos o volume útil do fotoreator foi de 14 L operando em um único tempo de contato de 4,66 minutos; nas demais etapas utilizou-se um volume útil de 11,04 L, operando com diferentes tempo de e contato, conforme apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Vazões e respectivos tempos de contato estudados com o uso do fotoreator híbrido na pesquisa.

Vazão (L.min⁻¹)	1ª Etapa tempos de contato (minutos)	Demais etapas tempos de contato (minutos)
4	-	2,75
3	4,66	3,66
2	-	5,50
1	-	11,0

Fonte: Autor (2012).

As vazões foram aferidas sempre antecedendo as coletas de amostras, tanto a montante quanto a jusante do fotoreator, objetivando maior controle nas experimentações. Variações menores ou iguais a 10% em relação à vazão pré-determinada foram toleradas.

3.2.2 O Filtro descendente

Em todos os experimentos a coluna filtrante foi operada com taxas de filtração constantes, proporcional a mesma taxa média de filtração aplicada na ETA – Gavião, com valor de 326 m³/m²/dia, o que corresponde a uma vazão de 4 L.min⁻¹. Nas experimentações feitas até a perda de carga máxima, o valor observado no medidor de perda de carga variava entre 1,39 a 1,49 mca (metro de coluna d'água).

As lavagens ascensionais foram realizadas sempre no início e término de cada carreira de filtração, com velocidade ascensional de 0,60 m.min⁻¹, capaz de provocar uma expansão em torno de 25% da altura da camada, com duração média de 10 minutos, tempo suficiente para que a água de lavagem apresentasse turbidez inferior a 5 uT.

As vazões foram aferidas sempre antecedendo as coletas de amostras, tanto no reservatório de 250 L instalado a jusante do fotoreator, como na saída do filtro descendente. Variações menores ou iguais a 10% em relação à vazão de filtração, estabelecida em 4L.min⁻¹, foram toleradas. Antes de iniciar uma etapa de experimentos, carreiras de filtração preliminares foram executadas para verificar o funcionamento da instalação piloto, a fim de corrigir pequenos problemas e ajustar as vazões das bombas dosadoras.

3.3 Preparações das soluções químicas

Todos os produtos químicos utilizados nas experimentações: coagulante, polímero, cloro e dióxido de cloro, foram os mesmos empregados pela ETA Gavião e, com exceção da 1ª etapa de experimentos, as mesmas concentrações foram utilizadas para coagulante e polímero. Estas quantidades utilizadas pela ETA – Gavião foram suficientes para manter a turbidez da água filtrada inferior a 0,5 uT, conforme é recomendado pela Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011). A equação (35), foi utilizada para calcular o valor de dosagem de coagulante, polímero, cloro e dióxido de cloro.

$$Q_{\text{Bomba dosadora}} = \frac{Q_{\text{ETA-Piloto}} \times D}{C_{\text{sol}} \times 10} \quad (35)$$

Onde:

- $Q_{\text{(Bomba dosadora)}}$, vazão da bomba dosadora (mL.h^{-1});
- $Q_{\text{(ETA-PILOTO)}}$, vazão de alimentação aplicada no sistema (L.h^{-1});
- Dosagem, (mg.L^{-1});
- C_{sol} , concentração da solução (%).

3.3.1 Cloro

Nos experimentos envolvendo o uso do cloro como pré-oxidante, a solução foi preparada com o uso de um cilindro de cloro, com sua válvula conectada a uma mangueira de ¼ de polegada de diâmetro e a sua outra extremidade mergulhada em uma quantidade de água tratada reservada em um recipiente fechado. Aguardavam-se alguns minutos de borbulhamento para então fechar a válvula do cilindro de cloro. Retirava-se então, uma amostra da solução de cloro formada para verificar sua concentração e promover o ajuste da bomba dosadora, responsável pela aplicação do pré-oxidante químico. A verificação da concentração desta solução também servia para avaliar se era viável sua utilização durante toda a carreira de filtração, tendo em vista as dosagens, a vazão das unidades de tratamento e a capacidade das bombas dosadoras.

Para o cloro que seria adicionado na pós-filtração, a solução foi preparada utilizando-se do mesmo método usado na preparação da água de cloro da pré-oxidação,

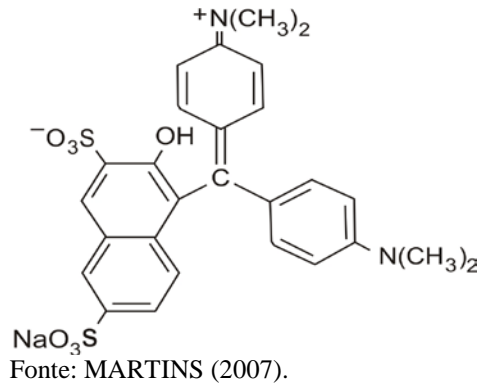
diferenciando-se apenas na utilização de água deionizada para ser borbulhada, ao invés de água tratada pela ETA- Gavião. Com isso, evitou-se a contribuição de interferentes organoclorados que por ventura poderiam estar presente na água filtrada. Após a borbulha retirava-se então, uma amostra da solução de cloro formada para verificar se a concentração encontrava-se dentro de valores que permitem sua utilização, tendo em vista as dosagens previamente determinadas, a vazão das unidades de tratamento e a capacidade das bombas dosadoras.

A determinação de residual de cloro livre foi realizada pelo método da Titulometria utilizando DPD, referenciada pelo método 4500 Cl F do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21^a edition* (APHA, 2005). Em um frasco coletor de reagente, adiciona-se 5 mL de Solução Tampão de Fosfato, 5 mL de Solução indicadora DPD e faz-se a homogeneização. Essa solução é então transferida para um erlenmeyer de 250 mL, e adiciona-se 100 mL de amostra com auxílio de uma proveta. Em seguida procede-se com a titulação rápida com a Solução de Sulfato Ferroso Amoniacal até desaparecer a cor rosada. Em seguida o volume gasto da solução de Sulfato Ferroso Amoniacal é anotado e é feito o cálculo do residual de Cloro Livre.

Ao longo das carreiras, sempre quando necessário, foram feitos ajustes nas bombas dosadora: de aplicação dos pré-oxidantes químicos, do coagulante e do polímero.

3.3.2 Dióxido de Cloro

Dada a instabilidade do dióxido de cloro, que apresenta riscos de explosão mesmo quando armazenado em soluções aquosas com concentração inferior a 1%, a sua utilização só é viável quando produzido junto ao local de consumo. A estação do Gavião possui produção local do dióxido utilizado na pré-oxidação da água do açude. Portanto, nos dias em que foram realizados experimentos envolvendo o dióxido de cloro, este foi coletado em um dos pontos de aplicação instalado ao longo do canal de passagens da água do açude às etapas iniciais da ETA - Gavião. O procedimento para determinação do teor de dióxido de cloro na solução concentrada, aplicada na pré-oxidação, foi realizada utilizando o método com corante Lissamina Green B (*Lissamine Green B*; C.I. 44090), também denominada de LGB ou Ácido Green 50, é um corante azul e apresenta a fórmula estrutural indicada na Figura 26.

Figura 26 - Fórmula estrutural da Lissamina *Green B*

A Lissamina *Green B* (LGB) é derivada do trifenilmetano, um ácido difenilnaftilmetano é solúvel em água e pouco solúvel em soluções alcoólicas. Sua toxicidade é baixa, não apresentando caráter carcinogênico ou mutagênico (GREEN *et al*, 1991 *apud* MARTINS, 2007).

A solução de LGB apresenta um espectro característico com comprimento de onda de máxima de absorção na região do visível em 636 nm, quando em pH natural (entre 6,2 e 6,5). Se a solução for preparada em pH diferente, o pico máximo se desloca, sendo, portanto, necessário o seu preparo em meio tamponado. Utilizou-se o método EPA 327.0.

3.3.3 Coagulantes e auxiliar de coagulação

Os experimentos foram realizados com PAC 23, nome popular do Hidroxicloreto de Alumínio (HCA) com 23% de alumina. Polímero mineral de peso molecular elevado com as seguintes características: líquido límpido e levemente opalescente, sem odor, Al₂O₃ = 28%; OH = 8,0% Ferro < 0,05%; Cobre < 25ppb; Cd < 0,02ppm; Cr < 20ppm; Hg = < 25ppb; isento de Pb; pH da solução a 50% entre 3,0 e 4,0; Peso específico a 25° C até 1,35 g/cm³. Sua fórmula é geralmente apresentada como Al_n(OH)_mCl_{3n-m}. A produção é realizada através da neutralização com uma base dos íons de hidrogênio que resultam das reações de hidrólise de sais de alumínio. O grau da neutralização dos íons H⁺ é chamado de basicidade (LETTERMAN, AMIRTHARAJAH e O'MELIA, 1999 *apud* SALES 2005).

A basicidade pode ser medida como o percentual de OH⁻ presente no produto ou como percentual de basicidade através da fórmula apresentada na equação (27).

$$\text{basicidade (\%)} = \frac{100}{3} \times \left(\frac{OH}{Al} \right) \quad (27)$$

Os experimentos foram realizados com o HCA, com basicidade mínima de 18% medida como percentual de OH⁻, que é o produto utilizado na ETA Gavião. Os métodos de análise desse coagulante estão descritos na norma ANSI/AWWA B408-98, publicada pela American Water Works Association (1998). A estação do Gavião utiliza em todas as carreiras de filtração um composto químico como medida auxiliar para potencializar a ação do coagulante, um polímero catiônico, comercialmente denominado polyDADMAC (Polímero Catiônico Líquido), com a seguinte composição básica: líquido, livre de impurezas e sedimentos; com cor variando de incolor a âmbar; exibindo baixa turbidez; Densidade a 25°C 1,03 a 1,06 g.cm⁻³; Concentração mínima de polyDADMAC: 39%; pH da solução variando de 4,0 a 8,0. Não devem conter substâncias capazes de produzir efeitos prejudiciais e/ou nocivos à saúde do consumidor.

Segundo Sales (2005), essa determinação foi baseada na experiência de vários anos de utilização pela Cagece, onde esse produto tem demonstrado grande eficiência quando usado associado a um coagulante inorgânico em processos de tratamento que utilizam filtração direta. Desta forma, os experimentos vinculados à esta pesquisa contemplaram a utilização deste polímero como auxiliar de coagulação. Na coagulação das amostras foram utilizadas dosagens de: 1,0; 2,5 e 5,4 mg.L⁻¹ de HCA e; 0,4; 1,0 e 2,0 mg/L de polímero, em experimentos referentes à 1ª etapa. As demais etapas de experimentos (2ª e 3ª etapas), passou-se a utilizar as mesmas dosagens aplicadas à ETA – Gavião na época da realização da pesquisa, sendo: 5,4 mg.L⁻¹ de HCA e 2,0 mg.L⁻¹ de Polímero.

3.4 Análises e determinações

Foram monitorados parâmetros diretamente nos instrumentos de medida, conforme listados abaixo, e os descritos no Quadro 5 seguiram seus respectivos métodos analíticos e referências.

- Turbidez - valores medidos com turbidímetro de bancada, fabricado pela Hach Company, modelo 2100P.

- pH – valores medidos através de potenciômetro fabricado pela Analion, modelo PM 608 e eletrodo combinado fabricado pela Analyser, modelo 2A13-FL.
- Matéria orgânica – determinado pelo método perganométrico de RODIER (1990), também chamado de oxigênio consumido.
- Temperatura – valores medidos por um termômetro bimetálico de haste rígida fabricado pela Record, com haste de latão, sensor bimetálico helicoidal e mostrador em alumínio com fundo branco. Escala de leitura de 0° a 150°C, conexão: 1/2" BSP.
- Pressão – valores medidos através de um manômetro do tipo industrial (Famabras - Série SG com enchimento de líquido anti vibração), para pressões de 0,6 a 70 bar instalado na parede lateral do corpo do fotoreator.
- Corrente elétrica – valores medidos por instrumento digital portátil, fabricado por Minipa modelo ET-1100 com a categoria II 600 V de segurança. Realizaram-se medidas de tensão DC e AC e corrente DC.

Quadro 5 - Parâmetros monitorados, métodos e referências específicas utilizadas.

PARÂMETROS	MÉTODOS ANALÍTICOS	REFERÊNCIA
Alcalinidade total (mg CaCO ₃ /L)	2320 B Titration Method	APHA, 2005
Dureza total (mg CaCO ₃ /L)	2340 C EDTA Tritimetric Method	APHA, 2005
Nitritos (mg N-NO ₂ ²⁻ /L)	4500 B Colorimetric Method	APHA, 2005
Nitratos (mg N-NO ₃ ⁻ /L)	Método do Silicato de Sódio	J. Rodier, 1990
Cálcio (mg Ca ²⁺ /L)	3500 Ca EDTA Titrimetric Method	APHA, 2005
Magnésio (mg Mg ²⁺ /L)	3500 Mg B Calculation Method	APHA, 2005
Sódio (mg Na ⁺ /L)	3500 Na B Flame emission photometric	APHA, 2005
Potássio (mg K ⁺ /L)	3500 K B Flame photometric Method	APHA, 2005
Ferro total (mg Fe/L)	3500 B Phenanthroline Method	APHA, 2005
Cloretos (mg Cl/L)	4500 Cl ⁻ B Argentometric Method	APHA, 2005
Bicarbonatos (mg HCO ₃ ⁻ /L)	2320 B Titration Method	APHA, 2005
Sulfatos (mg SO ₄ ²⁻ /L)	4500 SO ₄ ⁻ E Turbidimetric Method	APHA, 2005
Sólidos Totais (mg/L)	2540 Solids B Total solids dried at 103-105° C	APHA, 2005
Condutividade (µS/cm)	2510 B Laboratory Method	APHA, 2005
DQO (mg/L)	5220 C Closed reflux, titrimetric Method	APHA, 2005
Clorofila "a" (µg/L)	10200 H Chlorophyll	APHA, 2005
Cor aparente (uH)	2120 B Visual Comparison Method	APHA, 2005
Trihalometanos (mg/L)	POP PA 075 / SW 846 8260C, 5021 A	USEPA
Ácidos Haloacéticos (mg/L)	POP PA 086 / USEPA 552.3	USEPA
Coliformes totais (NMP/100mL)	9221 D Presence-Absence (P-A) Coliform test	APHA, 2005
<i>Escherichia coli</i> (NMP/100mL)	9221 F <i>Escherichia coli</i> Procedure (proposed)	APHA, 2005

Fonte: APHA (2005); RODIER (1990) e USEPA (1999).

3.5 Preparação das amostras

As análises de turbidez, cor aparente e pH, foram realizadas no próprio laboratório anexo à ETA - Gavião. Para a segunda etapa de experimentos, além das análises realizadas no laboratório da estação, foram analisadas também: Alcalinidade Total, Dureza Total, Nitrito, Nitrato, Cloretos, Cálcio, Magnésio, Sódio, Potássio, Ferro total, Bicarbonatos e Sulfatos. Para isso, as amostras foram coletadas em recipientes de 1,5 L (para cada ponto de amostragem) e acondicionadas sob refrigeração para posterior análise (na manhã do dia seguinte), no Laboratório do Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará - NUTEC, localizado no Campus da Universidade Federal do Ceará.

As amostras para os exames microbiológicos, identificando indicadores de contaminação coliformes totais e *Escherichia coli*, foram coletadas em frascos com 200 mL de volume, especialmente fornecidos para este fim, devidamente esterilizados e convenientemente tampados e identificados. Acondicionadas sob refrigeração para análise no dia seguinte, realizada no Laboratório do Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará - NUTEC, localizado no Campus da Universidade Federal do Ceará.

Foi realizada também a determinação da concentração de um dos pigmentos responsáveis pela fotossíntese, clorofila “a”, de grande utilidade para estimar a biomassa de fitoplâncton num corpo de água. Toda a planta verde contém clorofila “a”, que representa aproximadamente de 1 a 2% do peso seco de algas planctônicas e é, por isso, um indicador da produção de algas no recurso hídrico. Assim, a clorofila “a” é considerada a principal variável indicadora de estado trófico dos ambientes aquáticos. Para análise de clorofila “a”, amostras foram coletadas em frascos de vidro âmbar com capacidade de 1000 ml, preservadas sob refrigeração e em menos de 12 horas após, foram filtradas e os pigmentos contidos no microfiltro foram dissolvidos em 5 mL de acetona 90% (solvente orgânico), macerados, e adicionado de mais 5 mL do mesmo solvente orgânico. Acondicionado sob refrigeração estas amostras foram analisadas no dia posterior, determinando a absorvância dos mesmos em 663 e 770 nm, conforme disponibilidade do laboratório de Química Ambiental – LAQA, do Departamento de Química Analítica e Físico-Química do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará.

As amostras de águas para análise de organoclorados foram coletadas após 1,5 horas de duração da carreira de filtração, mantidas em frascos totalmente preenchidos, do tipo âmbar, hermeticamente fechados durante 24 horas. Após este período procedia-se com a decloração das amostras por meio da adição de ácido ascórbico e então os frascos especiais, enviados pelo laboratório, eram preenchidos em duplicata, fechados, identificados, acondicionados sob-refrigeração e enviados por correio utilizando o serviço Sedex-10 para o laboratório Bioagri, localizado em Piracicaba, São Paulo. Os experimentos e análises referentes a avaliação dos compostos halogenados foram realizados para identificar a concentração individual das espécies dos trihalometanos (THM), trihalometanos totais (TTHM - soma das concentrações individuais das espécies dos trihalometanos), ácidos haloacéticos (AHA) e os ácidos haloacéticos totais (AHAT - soma das concentrações individuais das espécies dos ácidos haloacéticos). A Portaria nº 2914, do Ministério da Saúde do Brasil, de 12 de dezembro de 2011 (BRASIL, 2011), estabeleceu o valor para a concentração máxima dos AHAT, em $0,08 \text{ mg.L}^{-1}$ e para a concentração máxima dos TTHM, $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$. No Quadro 6 estão apresentados todas as espécies estudadas dos compostos halogenados. Embora os resultados apresentem os ácidos: Tribromoacético e o Clorodibromoacético, ressalta-se que estas espécies não fazem parte da lista das espécies de ácidos haloacéticos contemplados pela Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde do Brasil (BRASIL, 2011). Pois, na época das análises vigorava a Portaria nº 518 que somente estabelecia parâmetros para as espécies dos trihalometanos. Entretanto, as concentrações dos dois ácidos citados não participaram dos cálculo para os AHAT e nem das médias para os estudos estatísticos. Seguiu-se as diretrizes da Portaria nº 2914, do Ministério da Saúde do Brasil (BRASIL, 2011).

Quadro 6 - Compostos halogenados estudados durante a pesquisa.

TRIHALOMETANOS	
Clorofórmio (CHCl_3)	Dibromoclorometano (CHClBr_2)
Bromodiclorometano (CHBrCl_2)	Bromofórmio (CHBr_3)
ÁCIDOS HALOACÉTICOS	
Ácido monocloroacético (MCAA)	Ácido Bromocloroacético (BCAA)
Ácido monobromoacético (MBAA)	Ácido Bromodicloroacético (BDCAA)
Ácido Dicloroacético (DCAA)	Ácido Dibromoacético (DBAA)
Ácido Tricloroacético (TCAA)	Ácido Clorodibromoacético (CDBAA)*
Ácido Tribromoacético (TBAA)*	

Fonte: Autor (2012).

*Espécies monitoradas, porém não inclusos na Portaria nº 2914, do Ministério da Saúde do Brasil, de 12 de dezembro de 2011, em substituição à Portaria nº 518.

3.6 Planejamento experimental

A investigação experimental foi conduzida dividindo-se em três etapas, conforme descrito no Quadro 7, com detalhamento das condições de ensaios para cada etapa.

Quadro 7 - Descrição das atividades referentes a cada etapa da pesquisa.

Etapa 1 – Ensaios para otimizar parâmetros operacionais no fotoreator.

- Condições de pré-oxidação experimentadas:
 - pré-oxidação com fotoreator operando apenas com fotocatalise heterogênea;
 - pré-oxidação com fotoreator operando com fotocatalise associado à eletro-oxidação;
- Coleta de amostras para as seguintes determinações: pH, turbidez, cor aparente e perda de carga.

Etapa 2 - Ensaios para avaliar diferentes condições de pré-oxidação na redução de concentração de precursores dos subprodutos da desinfecção e indicadores de contaminação microbiológica.

- Condições de pré-oxidação experimentadas:
 - pré-oxidação com fotoreator, sem pós-cloração;
 - pré-oxidação com cloro à 5,0 mg.L⁻¹, sem pós-cloração;
 - pré-oxidação com dióxido de cloro à 1,2 mg.L⁻¹, sem pós-cloração;
 - sem pré-oxidação, sem pós-cloração;
- Coleta de amostras para as seguintes determinações: parâmetros físico-químicos, exames microbiológicos, DQO e Biomassa fitoplanctônica.

Etapa 3 – Ensaios para avaliar diferentes condições de pré-oxidação e pós-filtração na formação de compostos organoclorados do grupo dos trihalometanos e ácidos haloacéticos.

- Condição de operação denominada de configuração 3.1:
 - pré-oxidação com fotoreator e pós-cloração de 5,0 e 10,0 mg.L⁻¹;
 - pré-oxidação com cloro à 5,0 mg.L⁻¹ e pós-cloração de 5,0 e 10,0 mg.L⁻¹;
 - pré-oxidação com dióxido de cloro à 1,2 mg.L⁻¹ e pós-cloração de 5,0 e 10,0 mg.L⁻¹;
 - sem pré-oxidação e pós-cloração de 5,0 e 10,0 mg.L⁻¹.
- Condição de operação denominada de configuração 3.2:
 - pré-oxidante cloro à 5,0 mg.L⁻¹ com fotoreator na pós-filtração, sem pós-cloração.
 - pré-oxidante cloro à 10,0 mg.L⁻¹, com fotoreator na pós-filtração, sem pós-cloração.
- Condição de operação denominada de configuração 3.3:
 - pré-oxidação com cloro à 5,0 mg.L⁻¹ e pós-cloração a 5,0 mg.L⁻¹;
 - pré-oxidação com dióxido de cloro à 1,2 mg.L⁻¹ e pós-cloração a 5,0 mg.L⁻¹;
 - pré-oxidação com o fotoreator operando com tempos de contato de: 2,75; 5,50 e 11,0 minutos, todos com pós-cloração de 5,0 mg.L⁻¹.
- Condição de operação denominada de configuração 3.4:
 - pré-oxidação com cloro à 5,0 mg.L⁻¹ e o fotoreator na pós-filtração, operando com tempos de contato de: 5,50 e 11,0 minutos;
 - pré-oxidação com dióxido de cloro à 1,2 mg.L⁻¹ e o fotoreator na pós-filtração, operando com tempos de contato de: 5,50 e 11,0 minutos.
- Coleta de amostras para as seguintes determinações: parâmetros físico-químicos, DQO, Biomassa fitoplanctônica, Trihalometanos e Ácidos Haloacéticos.

Fonte: Autor (2012).

A Tabela 9 apresenta um descritivo das carreiras de filtração realizadas com seus respectivos objetivos e parâmetros analisados, tendo como base as etapas do planejamento experimental apresentado anteriormente no Quadros 10.

Tabela 9 - Descritivo das carreiras de filtração realizadas.

Carreiras de filtração	Etapas	Objetivos	Parâmetros analisados
1 e 2	1 ^a	Ajustes de instalação e operação	Turbidez, cor aparente, pH e perda de carga.
3 e 4	1 ^a	Avaliar desempenho do fotoreator operando com as tecnologias isolada e associada, na pré-oxidação	Turbidez, cor aparente, pH e perda de carga.
5, 6, 7, 8 e 9	1 ^a	Influência da dosagem de polímero e HCA, no uso do fotoreator híbrido	Turbidez, cor aparente, pH e perda de carga.
10	1 ^a	Avaliar alterações construtivas implementadas no fotoreator híbrido	Turbidez, cor aparente, pH, matéria orgânica e perda de carga.
11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29 e 30	2 ^a	Avaliar e comparar desempenho do fotoreator e pré-oxidantes químicos removendo precursores dos subprodutos da desinfecção	Turbidez, cor aparente, pH, perda de carga, clorofila "a", condutividade, alcalinidade total; dureza Total, nitrito, nitrato, cloretos, cálcio, magnésio, sódio, potássio, ferro total, sólidos totais, bicarbonatos, sulfatos, oxigênio consumido e DQO.
31, 32, 33, 43, 35, 36, 37, 38 e 39	2 ^a	Avaliar desempenho entre as diferentes condições de pré-oxidação, na remoção de indicadores de contaminação microbiológica	Turbidez, cor aparente, pH, perda de carga e exame microbiológico.
40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62 e 63	3 ^a (3.1)	Avaliar desempenho entre as diferentes condições de pré-oxidação na redução de concentração de precursores e formação de THM e AHA	Turbidez; pH; condutividade; alcalinidade total; dureza total; nitrito, nitrato; cloretos; cálcio; magnésio; sódio; potássio; ferro total; sólidos totais; bicarbonatos; sulfatos; oxigênio consumido; DQO; cor aparente; THM e AHA.
64, 65, 66, 67, 68, 69, 70 e 71	3 ^a (3.2)	Avaliar desempenho do fotoreator operando na pós-filtração de água pré-oxidada por cloro (5 mg.L ⁻¹ e 10 mg.L ⁻¹) na redução de concentração dos trihalometanos e ácidos haloacéticos	Turbidez; pH; cor aparente; THM e AHA.
72, 73, 74, 75 e 76	3 ^a (3.3)	Avaliar formação de THM e AHA no uso do fotoreator como opção de pré-oxidação, operando com diferentes tempos de contato	Turbidez; pH; cor aparente; THM e AHA.
77, 78, 79, 80 e 81	3 ^a (3.4)	Avaliar formação de THM e AHA no uso do fotoreator na pós-filtração, em amostras de água pré-oxidadas com cloro (5 mg.L ⁻¹) e dióxido de cloro (1,2 mg.L ⁻¹)	Turbidez; pH; cor aparente; THM e AHA.

Fonte: Autor (2012).

3.6.1 Rotinas de preparação e operação da ETA – Piloto

O Quadro 8 apresenta rotinas executadas em experimentos envolvendo o uso do fotoreator como alternativa de pré-oxidação.

Quadro 8 - Rotinas executadas durante as experimentações com o fotoreator como opção de pré-oxidação.

Ordem de execução	Ação
1 ^a	Efetuar lavagem do filtro descendente com aproximadamente 20% de expansão do leito filtrante (10 minutos).
2 ^a	Esvaziar e limpar todos os recipientes envolvidos no experimento.
3 ^a	Efetuar a limpeza contra-corrente no fotoreator híbrido, injetando água tratada (5 minutos).
4 ^a	Preparar solução de coagulante e polímero, diluídas para 50 L separadamente, e ajustar bombas dosadoras com dosagens de acordo com o utilizado na ETA Gavião no dia do experimento.
5 ^a	Ligar o fotoreator híbrido compreendendo todas as fontes UV, sistema eletrolítico e alimentação com água bruta, funcionando durante 10 minutos para estabilizar temperatura das lâmpadas e amperagens do sistema eletrolítico, descartando a água que foi processada.
6 ^a	Ajustar vazão proveniente do açude Gavião para o valor predeterminado, restringindo ou permitindo o fluxo. Esse controle foi feito através de um inversor de frequência instalado junto à bomba hidráulica responsável pela captação de água do açude Gavião. As medições de vazão foram efetuadas com o uso de uma proveta com capacidade para 2 L e cronômetro digital.
7 ^a	Interromper lavagem do filtro e prepará-lo para receber água eletro-oxidada e coagulada.
8 ^a	Liberar a passagem da água, efluente do fotoreator, para seguir todas as etapas de tratamento da ETA – Piloto
9 ^a	Proceder com a aferição das vazões previamente ajustadas, a cada 30 minutos, nos seguintes pontos: efluente do fotoreator, dosagens das bombas dosadoras (coagulante e polímero) e efluente do filtro (água filtrada).
10 ^a	Proceder com as coletas das amostras previamente planejadas nos frascos específicos devidamente etiquetados.
11 ^a	Ao final de cada carreira de filtração foi executado o esvaziamento e limpeza de todos os recipientes envolvidos no experimento

Fonte: Autor (2012).

O Quadro 9 apresenta rotinas executadas em experimentos envolvendo o uso de cloro ou dióxido de cloro como alternativa de pré-oxidação.

Quadro 9 - Rotinas executadas durante as experimentações com oxidantes químicos como opção de pré-oxidação.

Ordem de execução	Ação
1 ^a	Efetuar lavagem do filtro descendente com aproximadamente 20% de expansão do leito filtrante (10 minutos) utilizando água filtrada anteriormente
2 ^a	Esvaziar e limpar todos os recipientes envolvidos no experimento
3 ^a	Preparar solução de coagulante e polímero, diluídas para 50 L separadamente, e ajustar bombas dosadoras com dosagens de acordo com o utilizado na ETA Gavião no dia do experimento
4 ^a	Ajustar vazão de água do açude (bruta) para 600 L/h, restringindo ou permitindo o fluxo. Esse controle foi feito através de um inversor de frequência instalado junto à bomba hidráulica responsável pela captação de água do açude Gavião. As medições de vazão foram efetuadas com o uso de um reservatório de 10 L e cronômetro digital;
5 ^a	Interromper lavagem do filtro e prepará-lo para receber água coagulada;
6 ^a	Liberar a passagem da água do açude para seguir todas as etapas de tratamento da ETA – Piloto;
7 ^a	Proceder com a aferição das vazões previamente ajustadas, a cada 30 minutos, nos seguintes pontos: a jusante da bomba hidráulica responsável pela captação de água do açude, dosagens das bombas dosadoras (coagulante e polímero) e efluente do filtro (água filtrada);
8 ^a	Proceder com as coletas das amostras previamente planejadas nos frascos específicos devidamente etiquetados.
9 ^a	Ajustar vazão de água do açude (bruta) para 600 L/h, restringindo ou permitindo o fluxo. Esse controle foi feito através de um inversor de frequência instalado junto à bomba hidráulica responsável pela captação de água do açude Gavião. As medições de vazão foram efetuadas com o uso de um reservatório de 10 L e cronômetro digital;
10 ^a	Interromper lavagem do filtro e prepará-lo para receber água coagulada;
11 ^a	Liberar a passagem da água do açude para seguir todas as etapas de tratamento da ETA – Piloto;

Fonte: Autor (2012).

Também fizeram parte da pesquisa, experimentos envolvendo o fotoreator híbrido instalado a jusante do filtro descendente. Neste caso, as carreiras de filtração foram realizadas com a pré-oxidação por cloro e dióxido de cloro, seguida de coagulação, adição de polímero e filtração. A água filtrada foi submetida ao fotoreator na pós-filtração, para isso, foi necessário adequar as instalações hidráulicas da ETA Piloto.

O Quadro 10 apresenta rotinas executadas em experimentos envolvendo o fotoreator híbrido como opção de pós-filtração.

Quadro 10 - Rotinas executadas durante as experimentações com o fotoreator como opção de pós-filtração.

Ordem de execução	Ação
1 ^a	Efetuar lavagem do filtro descendente com aproximadamente 20% de expansão do leito filtrante (10 minutos);
2 ^a	Esvaziar e limpar todos os recipientes envolvidos no experimento;
3 ^a	Efetuar a limpeza contra-corrente no fotoreator híbrido, injetando água tratada (5 minutos);
4 ^a	Preparar solução de coagulante e polímero, diluídas para 50 L separadamente, e ajustar bombas dosadoras com dosagens de acordo com o utilizado na ETA Gavião no dia do experimento;
5 ^a	Ligar o fotoreator híbrido compreendendo todas as fontes UV, sistema eletrolítico e alimentação com água filtrada, funcionando durante 10 minutos para estabilizar temperatura das lâmpadas e amperagens do sistema eletrolítico, descartando a água que foi processada;
6 ^a	Ajustar vazão de água do açude (bruta) para 600 L/h, restringindo ou permitindo o fluxo. Esse controle foi feito através de um inversor de frequência instalado junto à bomba hidráulica responsável pela captação de água do açude Gavião. As medições de vazão foram efetuadas com o uso de um reservatório de 10 L e cronômetro digital;
7 ^a	Interromper lavagem do filtro e prepará-lo para receber água coagulada;
8 ^a	Liberar a passagem da água do açude para seguir todas as etapas de tratamento da ETA – Piloto;
9 ^a	Ligar o fotoreator híbrido compreendendo todas as fontes UV e sistema eletrolítico com água a jusante do filtro descendente, proveniente da operação da ETA – Piloto;
10 ^a	Proceder com a aferição das vazões previamente ajustadas, a cada 30 minutos, nos seguintes pontos: a jusante da bomba hidráulica responsável pela captação de água do açude, dosagens das bombas dosadoras (coagulante e polímero), efluente do filtro (água filtrada) e efluente do fotoreator híbrido;
11 ^a	Proceder com as coletas das amostras previamente planejadas nos frascos específicos devidamente etiquetados.

Fonte: Autor (2012).

3.6.2 Descrição da 1^a etapa de experimentos

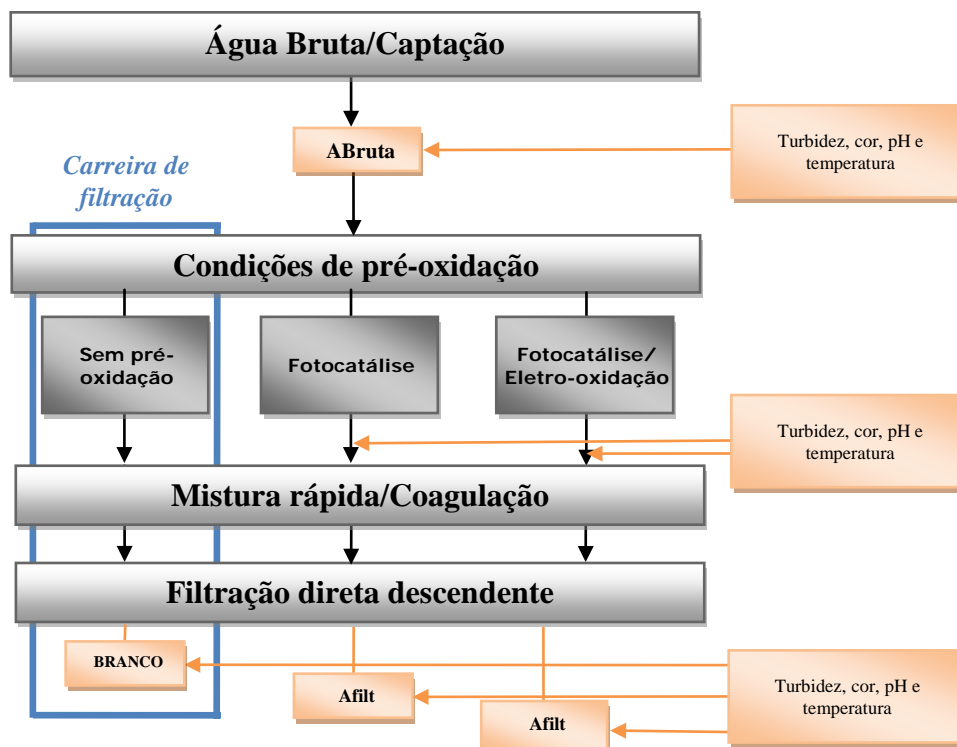
A 1^a etapa de experimentos teve como objetivo otimizar os parâmetros operacionais do fotoreator híbrido, operando em regime contínuo sob o efeito da aplicação isolada e associada de seus agentes oxidantes, como opção de pré-oxidação antecedendo o tratamento por filtração direta.

Também fez parte desta etapa, experimentos com diferentes dosagens de coagulante e polímero avaliando o desempenho dos agentes empregados no fotoreator híbrido como pré-oxidantes. Na coagulação das amostras foram utilizadas dosagens de: 1,0; 2,5 e 5,4 mg.L⁻¹ de HCA e; 0,4; 1,0 e 2,0 mg.L⁻¹ de polímero. Em cada dia de experimento foi realizada uma carreira de filtração, diferenciada pela condição de pré-oxidação aplicada. A duração da carreira foi governada pela própria saturação do leito filtrante, ou seja, encerrava-

se quando o filtro atingia a perda de carga máxima. As análises monitoradas nesta etapa foram: turbidez, pH, cor aparente remanescente, temperatura, pressão e perda de carga. Todas realizadas no próprio laboratório da estação do Gavião. Os pontos de amostragens estão apresentados no diagrama de blocos da Figura 27, sendo as amostras identificadas como sendo: **ABruta** – água do açude Gavião sem tratamento; **AFilt** – água bruta com ou sem pré-oxidação com o fotoreator (dependendo do experimento) adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; e **ETA** – água tratada na ETA – Gavião.

As amostras foram coletadas utilizando-se erlenmeyer de 250 mL em cada um dos pontos de amostragem, a intervalos de 30 em 30 minutos, após o início de cada carreira de filtração. Simultaneamente às coletas das amostras, ocorreu o monitoramento da temperatura e pressão no interior do fotoreator, tensão e corrente elétrica nos eletrodos e o valor da perda de carga verificada no filtro.

Figura 27– Organograma experimental envolvendo a 1ª etapa de experimentos



Fonte: Autor (2012).

3.6.3 Descrição da 2ª etapa de experimentos

A 2ª etapa de experimentos foi realizada entre os meses de agosto e novembro de 2010. Esta etapa experimental teve como objetivo avaliar o desempenho do fotoreator como opção de pré-oxidação, comparando com pré-oxidantes químicos: cloro, dióxido de cloro e sem o uso de pré-oxidante, na redução da concentração de precursores dos subprodutos da desinfecção, por meio do monitoramento da matéria orgânica em termos de DQO, estimativa da biomassa fitoplanctônica em termos de Clorofila “a” e influências nos parâmetros físico-químicos e microbiológicos em amostras de águas. A instalação piloto projetada para esta fase da pesquisa atendeu simultaneamente às diferentes condições de experimentos propostas. As determinações, exames e análises realizadas nesta 2ª etapa da pesquisa estão listados no Quadro 11.

Quadro 11 - Lista de determinações, exames e análises realizadas para a 2ª etapa.

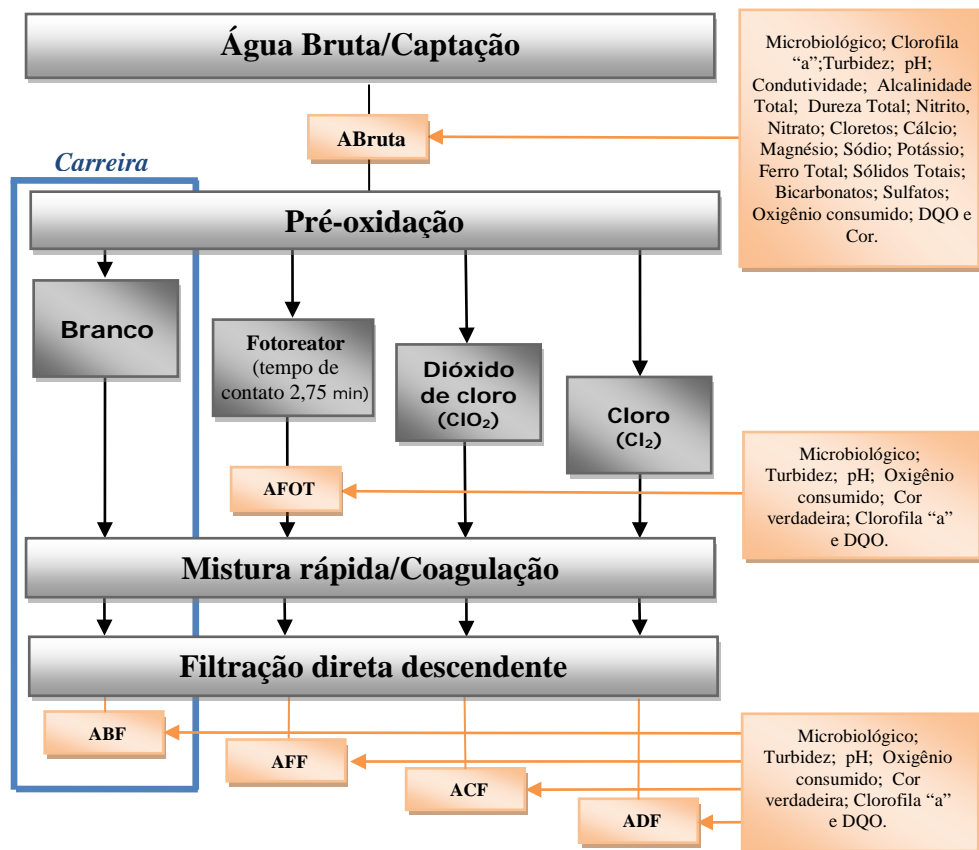
Microbiológico (Coliformes totais e <i>Escherichia coli</i>)	Clorofila “a”	DQO
Cor aparente	Turbidez	pH
Condutividade	Alcalinidade total	Dureza total
Cloretos	Nitrato	Nitrito
Cálcio	Magnésio	Sódio
Potássio	Ferro total	Bicarbonatos
Sulfatos	Oxigênio consumido	Perda de carga
Temperatura da água no fotoreator	Pressão interna no fotoreator	Corrente elétrica

Fonte: Autor (2012).

Para preservar a maior homogeneidade nas características da água bruta, quatro carreiras de filtração foram realizadas em sequência, de acordo com a condição de pré-oxidação a ser estudada. Sendo: 1ª) sem o uso de pré-oxidante; 2ª) Pré-oxidação com o fotoreator; 3ª) Pré-oxidação com o cloro; e 4ª) Pré-oxidação com o dióxido de cloro. As coletas de amostras foram realizadas a 0,5 h e 1,5 h, após o início da carreira de filtração. Todas as carreiras de filtração, não importando qual à condição de pré-oxidação considerada, para esta 2ª etapa, operaram com duração carreira de 1,5 horas. Este tempo de duração da carreira se justifica por resultados preliminares terem mostrado que, o tempo médio de uma carreira de filtração com oxidantes químicos e sem oxidante, nas condições da ETA – Piloto e qualidade da água bruta no período da pesquisa terem durado aproximadamente 3 horas. Portanto, o intervalo de tempo de carreira escolhido contempla a estabilização do processo e antecede a ocorrência da saturação do filtro utilizado nos experimentos.

As amostras de águas coletadas foram diferenciadas pela condição de pré-oxidação utilizada, que por sua vez denomina a carreira de filtração, sendo: **Branco** - Água tratada sem pré-oxidante, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; **Cloro** - Água tratada com cloro na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; **Dióxido de cloro** - Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; **Fotoreator** - Água tratada com fotoreator na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; e **AFOT** - Água imediatamente coletada após pré-oxidação pelo fotoreator. O diagrama de blocos da Figura 28 apresenta os pontos de amostragem, as análises e exames em cada uma das etapas de tratamento submetidas para esta 2ª etapa.

Figura 28– Organograma experimental envolvendo a 2ª etapa de experimentos



Fonte: Autor (2012).

3.6.4 Descrição da 3ª etapa de experimentos

A 3ª etapa de experimentos foi realizada com o objetivo de avaliar diferentes condições de pré-oxidação, dentre estas o uso do: fotoreator, cloro, dióxido de cloro e sem o uso de pré-oxidante, observando a formação de trihalometanos e ácidos haloacéticos, influências nos parâmetros físico-químicos. Também foi avaliado o uso do fotoreator como opção de pós-filtração, avaliando a formação de trihalometanos e ácidos haloacéticos para amostras pré-oxidadas com cloro e dióxido de cloro.

As amostras para as análises dos compostos halogenados foram coletadas após 1,5 h, do início da carreira de filtração, não importando qual à condição de pré-oxidação considerada. Os pontos de coletas foram no fotoreator, imediatamente após pré-oxidação com o mesmo e ao final das carreiras de filtração, recebendo dosagem de cloro específica ou não (dependendo da configuração operacional), como desinfecção final. Depois de 24 horas, as amostras preservadas em frascos âmbar foram submetidas a decloração pela adição de ácido ascórbico, em seguida foi preenchido os frascos especiais (enviados pelo laboratório BIOAGRI), vedados e enviados para o laboratório para análise. As determinações e análises realizadas nesta 3ª etapa da pesquisa estão listados no Quadro 12.

Quadro 12 - Lista de análises e determinações realizadas na 3ª etapa da pesquisa.

Cor aparente	Clorofila "a"	DQO
Condutividade	Turbidez	pH
Cloretos	Alcalinidade total	Dureza total
Cálcio	Nitrato	Nitrito
Potássio	Magnésio	Sódio
Sulfatos	Ferro total	Bicarbonatos
Temperatura	Oxigênio consumido	THM e AHA
Pressão	Corrente elétrica	Perda de carga

Fonte: Autor (2012).

A 3ª etapa de experimentos foi subdividida em quatro configurações operacionais, envolvendo o uso do fotoreator aplicado como pré-oxidante e na pós-filtração, atendendo a diferentes objetivos. As quatro configurações experimentadas estão explicitadas na Tabela 10.

Tabela 10 - Descrição das subdivisões referentes aos experimentos da 3ª etapa.

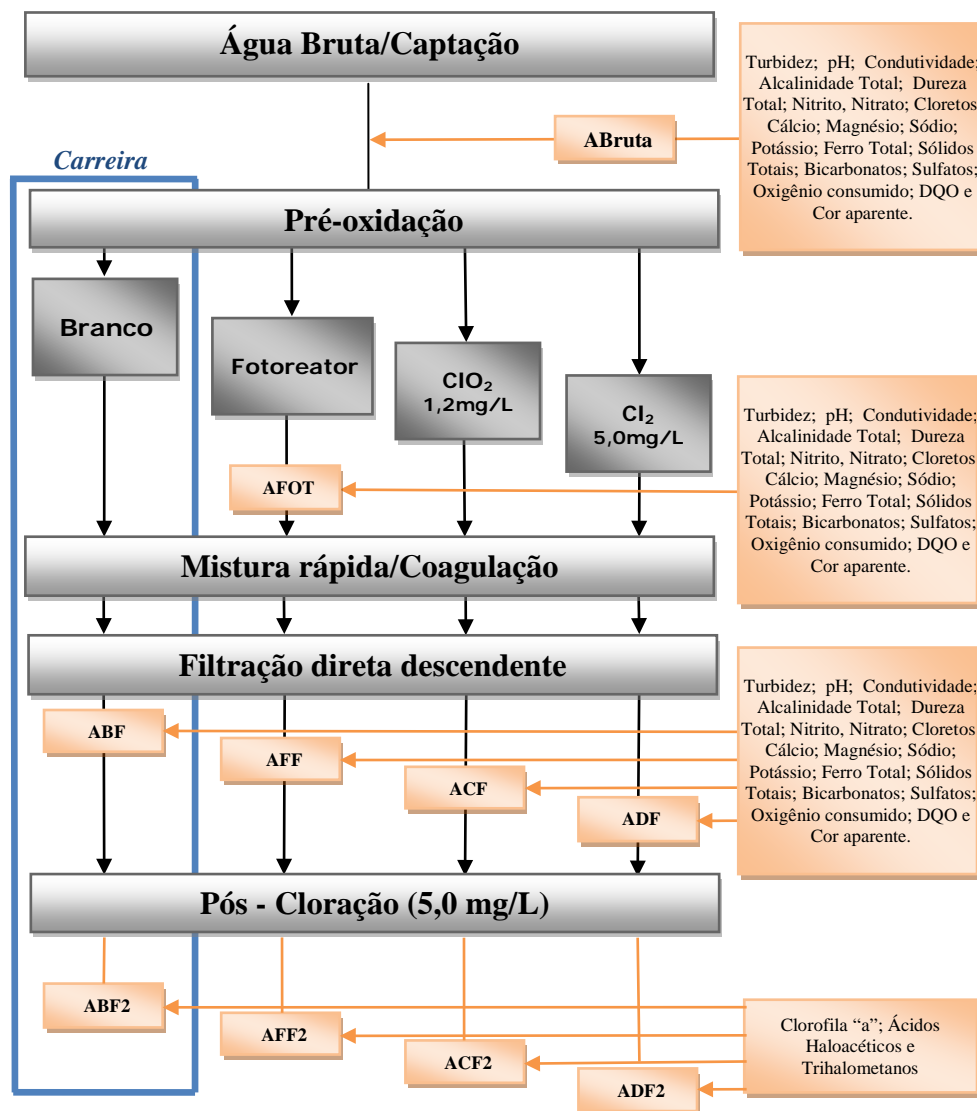
<i>Configuração</i>	<i>Condições de pré-oxidação</i>	<i>Fotoreator na pós-filtração</i>	<i>Condições de pós-cloração</i>	<i>nº da carreira de filtração</i>
3.1	<i>Sem pré-oxidante</i>	Não houve	5,0 mg/L	40 a 63
	<i>Fotoreator operando c/ tempo de contato de 2,75 min.</i>			
	<i>Cloro com 5,0 mg/L</i>			
	<i>Dióxido de Cloro 1,2 mg/L</i>			
3.2	<i>Cloro com 5,0 mg/L</i>	<i>Fotoreator c/ tempo de contato de 2,75 min.</i>	Não houve	64 a 71
	<i>Cloro com 10,0 mg/L</i>	<i>Sem o Fotoreator</i>		
		<i>Fotoreator c/ tempo de contato de 2,75 min.</i>		
		<i>Sem o Fotoreator</i>		
3.3	<i>Fotoreator operando c/ tempo de contato de 2,75 min.</i>	Não houve	5,0 mg/L	72 a 76
	<i>Fotoreator operando c/ tempo de contato de 5,50 min.</i>			
	<i>Fotoreator operando c/ tempo de contato de 11,0 min.</i>			
	<i>Cloro com 5,0 mg/L</i>			
	<i>Dióxido de Cloro 1,2 mg/L</i>			
3.4	<i>Cloro 5,0 mg/L</i>	<i>Fotoreator c/ tempo de contato de 2,75 min.</i>	5,0 mg/L	77 a 81
		<i>Fotoreator c/ tempo de contato de 5,50 min.</i>		
		<i>Fotoreator c/ tempo de contato de 2,75 min.</i>		
	<i>Dióxido de Cloro 1,2 mg/L</i>	<i>Fotoreator c/ tempo de contato de 5,50 min.</i>		
		<i>Fotoreator c/ tempo de contato de 5,50 min.</i>		

Fonte: Autor (2012).

3.6.4.1 Descrição da configuração 3.1

Para a configuração 3.1, referentes as carreiras de filtração de nº 40 a 63, a ETA – Piloto operou em regime contínuo, tratando água pré-oxidada em quatro condições distintas: cloro (5,0 mg.L⁻¹), dióxido de cloro (1,2 mg.L⁻¹), fotoreator (tempo de contato de 2,75 min.) e sem pré-oxidantes. Em seguida as amostras foram submetidas a coagulação/mistura rápida (HCA com 5,4 mg.L⁻¹), adição de polímero (2,0 mg.L⁻¹), e a filtração direta descendente. A desinfecção final das amostras foi realizada com cloro na concentração de 5 mg.L⁻¹, também foram coletadas amostras de águas sem pós-cloração. A Figura 29 apresenta em forma de diagramas de blocos o organograma experimental para a configuração 3.1, especificando os pontos de amostragem e as análises realizadas.

Figura 29 – Organograma experimental referente a 3ª etapa de experimentos, configuração operacional 3.1



Fonte: Autor (2012).

As amostras de águas coletadas foram diferenciadas pela condição de pré-oxidação utilizada, que por sua vez nomeia a carreira de filtração. A denominação foi assim definida, para amostras sem pós-cloração: **ABruta** – Água sem tratamento coletada direto do açude Gavião; **ABF** – Água tratada sem pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta; **ACF** - Água tratada com cloro na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta; **ADF** - Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; **AFF** - Água tratada com fotoreator na pré-oxidação, adicionada de coagulante,

polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; e e **AFOT** - Água bruta somente pré-oxidada pelo fotoreator.

Para amostras pós-cloradas, a denominação foi: **ABF2** - Água tratada sem pré-oxidante, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, com pós-cloração; **ACF2** - Água tratada com cloro na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, com pós-cloração; **ADF2** - Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, com pós-cloração; e **AFF2** - Água tratada com fotoreator na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, com pós-cloração.

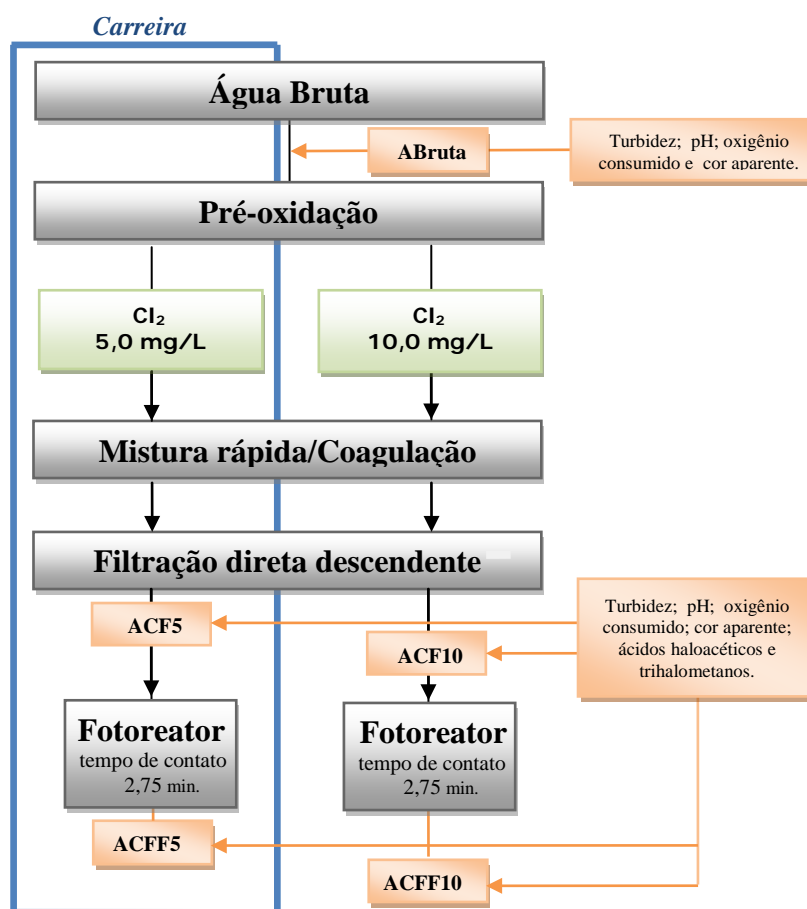
3.6.4.2 Descrição da configuração 3.2

Para a configuração 3.2 foram realizadas as carreiras de filtração de nº 64 a 71, com a ETA – Piloto operando em regime contínuo, tratando água pré-oxidada com cloro em duas concentrações distintas: 5,0 e 10,0 mg.L⁻¹, seguida de coagulação (HCA com 5,4 mg.L⁻¹) adição de polímero (com 2,0 mg.L⁻¹) e submetida a filtração direta descendente sem desinfecção final. O fotoreator operou na pós-filtração com tempo de contato de 2,75 minutos.

As amostras coletadas e analisadas foram denominadas como sendo: **ABruta** – Água sem tratamento; **ACF5** - Água pré-oxidada com cloro a 5,0 mg.L⁻¹, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; **ACF10** - Água pré-oxidada com cloro a 10,0 mg.L⁻¹, adicionada de coagulante e polímero, filtrada e sem pós-cloração; **ACFF5** - Água pré-oxidada com cloro a 5,0 mg.L⁻¹, adicionada de coagulante e polímero, filtrada, sem pós-cloração e submetida ao fotoreator a jusante do filtro; e **ACFF10** - Água pré-oxidada com cloro a 5,0 mg.L⁻¹, adicionada de coagulante e polímero, filtrada, sem pós-cloração e submetida ao fotoreator a jusante do filtro.

A Figura 30 apresenta em diagramas de blocos o organograma experimental executado na configuração 3.2, especificando pontos de amostragem e as análises realizadas.

Figura 30– Organograma experimental referente a 3ª etapa de experimentos, configuração 3.2



Fonte: Autor (2012).

3.6.4.3 Descrição da configuração 3.3

Na configuração 3.3 foram realizadas as carreiras de filtração de nº 61 a 65, tendo-se a ETA – Piloto operando em regime contínuo, tratando água pré-oxidada com o fotoreator em diferentes tempo de contato: 2,75; 5,50 e 11,0 minutos. Os experimentos contemplaram também o uso dos pré-oxidantes químicos: cloro na concentração de $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ e dióxido de cloro na concentração de $1,2 \text{ mg.L}^{-1}$. Todos os experimentos foram seguidos de coagulação com HCA ($5,4 \text{ mg.L}^{-1}$) adição de polímero ($2,0 \text{ mg.L}^{-1}$) e submetida a filtração direta descendente, com amostras coletadas com e sem desinfecção final.

As amostras coletadas e analisadas foram denominadas como sendo: **ABruta** – Água sem tratamento, coletada direto do açude Gavião. Para amostras de água submetidas à pré-oxidação pelo fotoreator, denominou-se: **AFOT** - Água bruta somente pré-oxidada pelo fotoreator; **AFF4L** - Água pré-oxidada pelo fotoreator operando com tempo de contato de

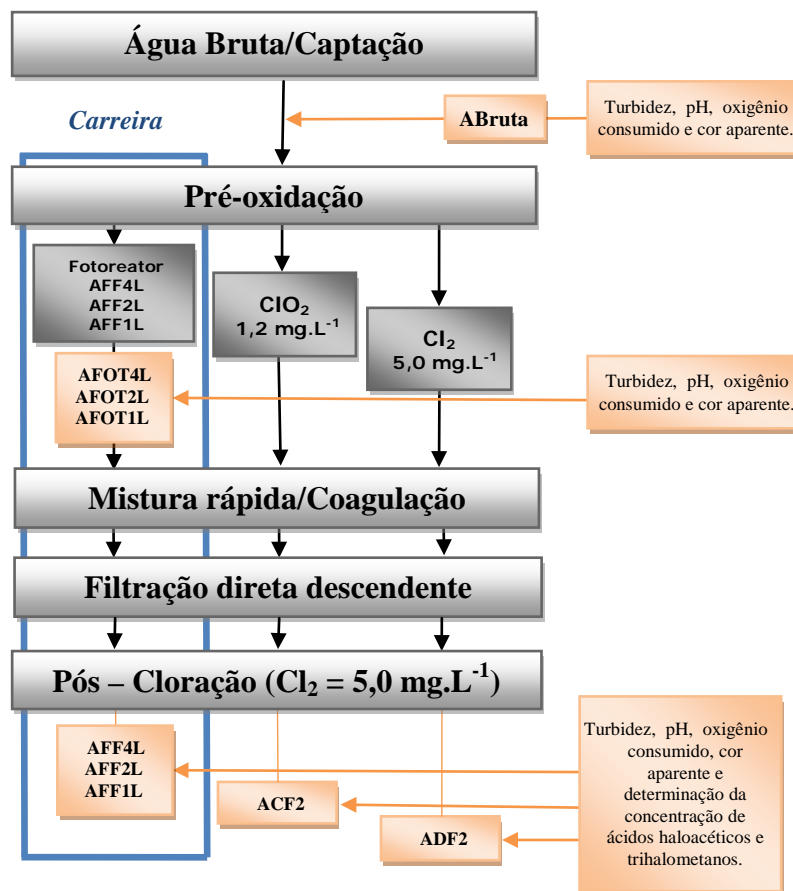
2,75 minutos, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; **AFF2L** - Água pré-oxidada pelo fotoreator operando com tempo de contato de 5,5 minutos, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; **AFF1L** - Água pré-oxidada pelo fotoreator operando com tempo de contato de 11,0 minutos, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração.

Para amostras de água submetidas à pré-oxidação química sem pós-cloração, denominou-se: **ACF** - Água tratada com cloro na pré-oxidação ($5,0 \text{ mg.L}^{-1}$), adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; **ADF** - Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação ($1,2 \text{ mg.L}^{-1}$), adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração.

Para amostras de água submetidas à pré-oxidação química com pós-cloração, denominou-se: **ACF2** - Água tratada com cloro na pré-oxidação ($5,0 \text{ mg.L}^{-1}$), adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, com pós-cloração ($5,0 \text{ mg.L}^{-1}$); **ADF2** - Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação ($1,2 \text{ mg.L}^{-1}$), adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, com pós-cloração ($5,0 \text{ mg.L}^{-1}$).

A Figura 31 apresenta em diagramas de blocos o organograma experimental executado na configuração 3.3, especificando pontos de amostragem e as análises realizadas.

Figura 31– Organograma experimental referente a 3ª etapa de experimentos, configuração 3.3.



Fonte: Autor (2012).

3.6.4.4 Descrição da configuração 3.4

Na configuração 3.4 foram realizadas as carreiras de filtração de nº 66 a 69, com a ETA – Piloto operando em regime contínuo, tratando água pré-oxidada com oxidantes químicos: cloro na concentração de 5,0 mg.L⁻¹ e dióxido de cloro na concentração de 1,2 mg.L⁻¹. Na sequência as amostras foram: coaguladas, adicionadas de polímero, filtradas, pós-cloradas (5,0 mg.L⁻¹) e submetidas ao fotoreator na pós-filtração com diferentes tempos de contato: 2,75 e 5,5 minutos.

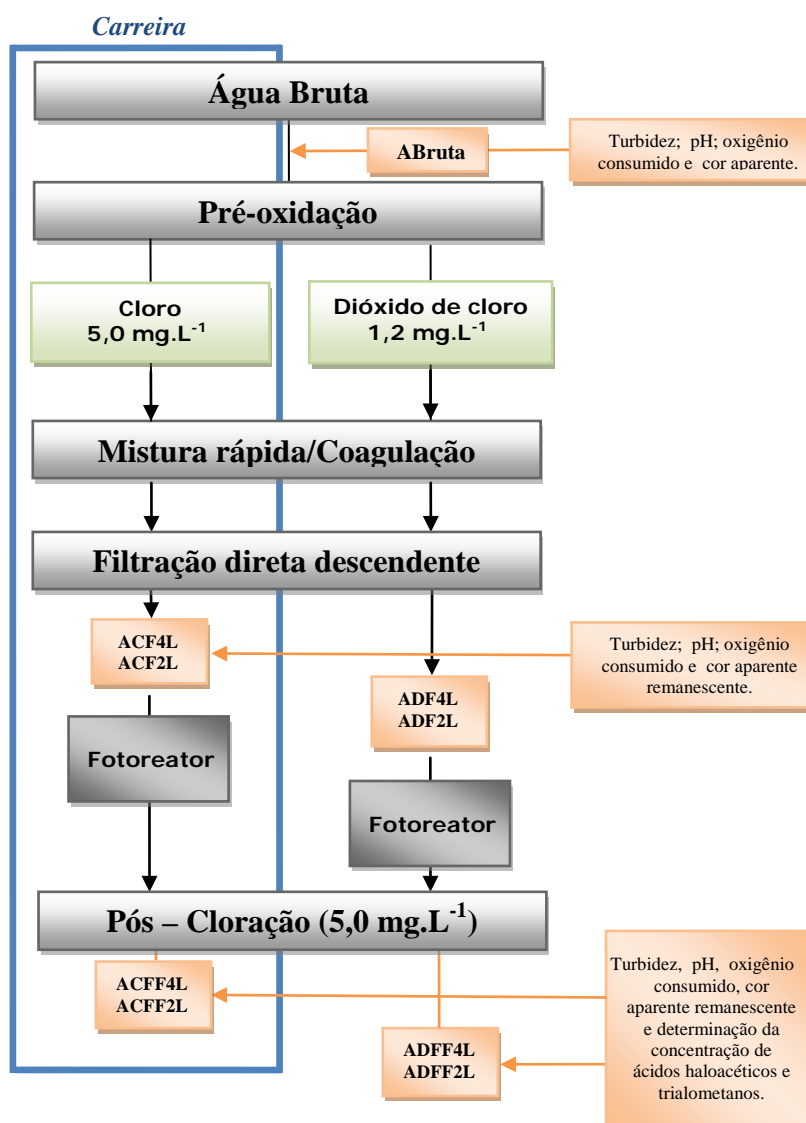
Para amostras de água submetidas à pré-oxidação química sem pós-cloração, denominou-se: **ABruta** – Água sem tratamento, coletada direto do açude Gavião; **ACF4L** – Água pré-oxidada com cloro (5,0 mg.L⁻¹), adicionada de coagulante, polímero, filtrada, submetida ao fotoreator com tempo de contato de 2,75 minutos sem pós-cloração; **ACF2L** – Água pré-oxidada com cloro (5,0 mg.L⁻¹), adicionada de coagulante, polímero, filtrada,

submetida ao fotoreator com tempos de contato de 5,0 minutos sem pós-cloração; **ADF4L** - Água pré-oxidada com dióxido de cloro ($1,2 \text{ mg.L}^{-1}$), adicionada de coagulante, polímero, filtrada, submetida ao fotoreator com tempos de contato de 2,75 minutos sem pós-cloração; **ADF2L** - Água pré-oxidada com dióxido de cloro ($1,2 \text{ mg.L}^{-1}$), adicionada de coagulante, polímero, filtrada, submetida ao fotoreator com tempos de contato de 5,0 minutos sem pós-cloração.

Para amostras de água submetidas à pré-oxidação química com pós-cloração, denominou-se: **ACFF4L** - Água pré-oxidada com cloro ($5,0 \text{ mg.L}^{-1}$), adicionada de coagulante, polímero, filtrada, submetida ao fotoreator com tempos de contato de 2,75 minutos com pós-cloração ($5,0 \text{ mg.L}^{-1}$); **ACFF2L** - Água pré-oxidada com cloro ($5,0 \text{ mg.L}^{-1}$), adicionada de coagulante, polímero, filtrada, submetida ao fotoreator com tempos de contato de 5,0 minutos com pós-cloração ($5,0 \text{ mg.L}^{-1}$); **ADFF4L** - Água pré-oxidada com dióxido de cloro ($1,2 \text{ mg.L}^{-1}$), adicionada de coagulante, polímero, filtrada, submetida ao fotoreator com tempos de contato de 2,75 minutos com pós-cloração ($5,0 \text{ mg.L}^{-1}$); **ADFF2L** - Água pré-oxidada com dióxido de cloro ($1,2 \text{ mg.L}^{-1}$), adicionada de coagulante, polímero, filtrada, submetida ao fotoreator com tempos de contato de 5,0 minutos com pós-cloração ($5,0 \text{ mg.L}^{-1}$);

A Figura 32 apresenta um organograma experimental referente a configuração operacional 3.4, envolvendo carreiras de filtração para a 3ª etapa de experimentos com discriminação dos pontos de amostragem e as análises realizadas em cada um destes pontos.

Figura 32– Organograma experimental referente a 3ª etapa de experimentos, configuração 3.4.



Fonte: Autor (2012).

3.7 Estudo Estatístico

Notadamente quando se faz a análise de variância de um experimento com apenas dois tratamentos, é possível visualizar apenas pela média qual o melhor tratamento. Porém, quando há mais de dois tratamentos, fazendo apenas o teste de “f” (teste que mostra se existe diferença entre as médias dos tratamentos) não se pode indicar qual o melhor tratamento. Neste caso, é necessário aplicar um teste de comparação de médias dos tratamentos, em seguida pode-se aferir qual o melhor dos tratamentos.

Os testes de comparação de média servem como um complemento para o estudo da análise de variância. Há vários testes de comparação de médias, entre os quais se pode

citar: teste de Tukey, teste de Duncan, teste de Scheffé, teste de Dunnet e teste de Bonferroni. O Teste de Tukey é um dos testes de comparação de média mais utilizados, por ser bastante rigoroso e de fácil aplicação. Não permite comparar grupos de tratamentos entre si, podendo ser utilizado para testar toda e qualquer diferença entre duas médias de tratamento. Pode ser aplicado quando o teste “F” para tratamentos da ANOVA (análise de variância) for significativo.

Portanto, nesta pesquisa a análise estatística foi realizada utilizando-se uma análise de variância através do programa “*The R Project for Statistical Computing*” e as médias comparadas pelo teste Tukey. Permitindo estabelecer a diferença mínima significativa, ou seja, a menor diferença de médias de amostras que deve ser tomada como estatisticamente significativa, em determinado nível.

Fazem parte do estudo estatístico gráficos de caixa tipo Boxplot, para auxiliar na avaliação da eficiência das condições de pré-tratamento e pós-tratamento estudadas, bem como a comparação visual entre os valores das concentrações obtidas. O boxplot é um gráfico que possibilita representar a distribuição de um conjunto de dados com base em alguns de seus parâmetros descritivos, quais sejam: a mediana (Q_2), o quartil inferior (Q_1), o quartil superior (Q_3) e do intervalo interquartil ($IQR = Q_3 - Q_1$). A linha central da caixa marca a mediana do conjunto de dados. A parte inferior da caixa é delimitada pelo quartil inferior (Q_1) e a parte superior pelo quartil superior (Q_3). As hastes inferiores e superiores se estendem, respectivamente, do quartil inferior até o menor valor não inferior a ($Q_1 - 1.5IQR$) e do quartil superior até o maior valor não superior a ($Q_3 + 1.5IQR$). Os valores inferiores a ($Q_1 - 1.5IQR$) e superiores a ($Q_3 + 1.5IQR$) são representados individualmente no gráfico sendo estes valores caracterizados como *outliers*.

As quantidades ($Q_1 - 1.5IQR$) e ($Q_3 + 1.5IQR$) delimitam, respectivamente, as cercas inferior e superior e constituem limites para além dos quais, como visto, os dados passam a ser considerados *outliers*.

O boxplot permite avaliar a simetria dos dados, sua dispersão e a existência ou não de *outliers* nos mesmos, sendo especialmente adequado para a comparação de dois ou mais conjuntos de dados correspondentes às categorias de uma variável qualitativa.

O estudo estatístico foi realizado para os resultados obtidos na 3ª etapa de experimentos, avaliando a concentração das espécies dos trihalometanos e ácidos haloacéticos formados, bem como as concentrações totais formadas para os trihalometanos e ácidos haloacéticos, em cada uma das configurações adotadas (3.1, 3.2, 3.3 e 3.4). O objetivo foi de identificar as diferenças entre as diferentes condições estudadas de pré e pós-tratamentos no uso do fotoreator comparando com oxidantes químicos (cloro e dióxido de cloro). Estes estudos estão apresentados ao final da discussão de cada uma das configurações adotadas para a 3ª etapa de experimentos

No caso das análises das espécies de ácidos haloacéticos, destaca-se que, embora os resultados referentes a estas análises, plotados nos gráficos estejam contemplando as espécies de ácidos Tribromoacético (TBAA) e o ácido Clorodibromoacético (CDBAA), estes não participaram dos cálculos relativos às médias para o teste Tukey e cálculos para a concentração total das espécies de ácidos haloacéticos. Pois, os ácidos citados não fazem parte do escopo estabelecido pela Portaria nº 2914, do Ministério da Saúde do Brasil (BRASIL, 2011), e sim da EPA (2009).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As discussões a seguir são baseadas na avaliação dos resultados considerados adequados, obtidos no decorrer das experimentações.

4.1 Discussões dos resultados da 1ª etapa

Nesta etapa foram avaliadas as influências do uso do fotoreator como alternativa de pré-oxidação da água tratada por filtração direta descendente, sem pós-cloração. Para melhor aferir a capacidade de pré-oxidação do fotoreator, foi estudado também a influência da redução na dosagem de polímero e coagulante, atentando sempre para a produção de água filtrada de acordo com o padrão de potabilidade exigido pela Portaria nº 2914, do Ministério da Saúde do Brasil (BRASIL, 2011).

As carreiras de filtração desta etapa somente foram interrompidas quando o filtro atingia a perda de carga máxima, aferido pelo medidor de perda de carga e visualmente quando o filtro extravasava.

Nas Figuras 33 a 43 estão apresentados os resultados gráficos de todos os experimentos válidos para esta 1ª etapa, fazendo referência as carreiras de filtração do nº 1 ao nº 10. Desta forma foi possível avaliar a influência das diferentes condições de pré-oxidação estudadas, apontando algumas conclusões as quais foram utilizadas como subsídios para os experimentos das etapas posteriores.

4.1.1 Primeiras carreiras de filtração

Os resultados, inicialmente, foram apresentados e discutidos usando-se os dados de turbidez, cor aparente, pH e do crescimento da perda de carga no filtro. Segundo Sales (2005), estes são parâmetros fundamentais para avaliação de uma tecnologia voltada para o tratamento de águas superficiais que não receberam contribuições indevidas de efluentes domésticos ou industriais.

As duas carreiras iniciais, apresentadas nas Figuras 33 e 34, foram executadas sem a utilização de pré-oxidantes. Utilizou-se hidroxiclreto de alumínio (HCA) como coagulante principal na concentração de $5,4 \text{ mg.L}^{-1}$ e o polímero catiônico como auxiliar, na

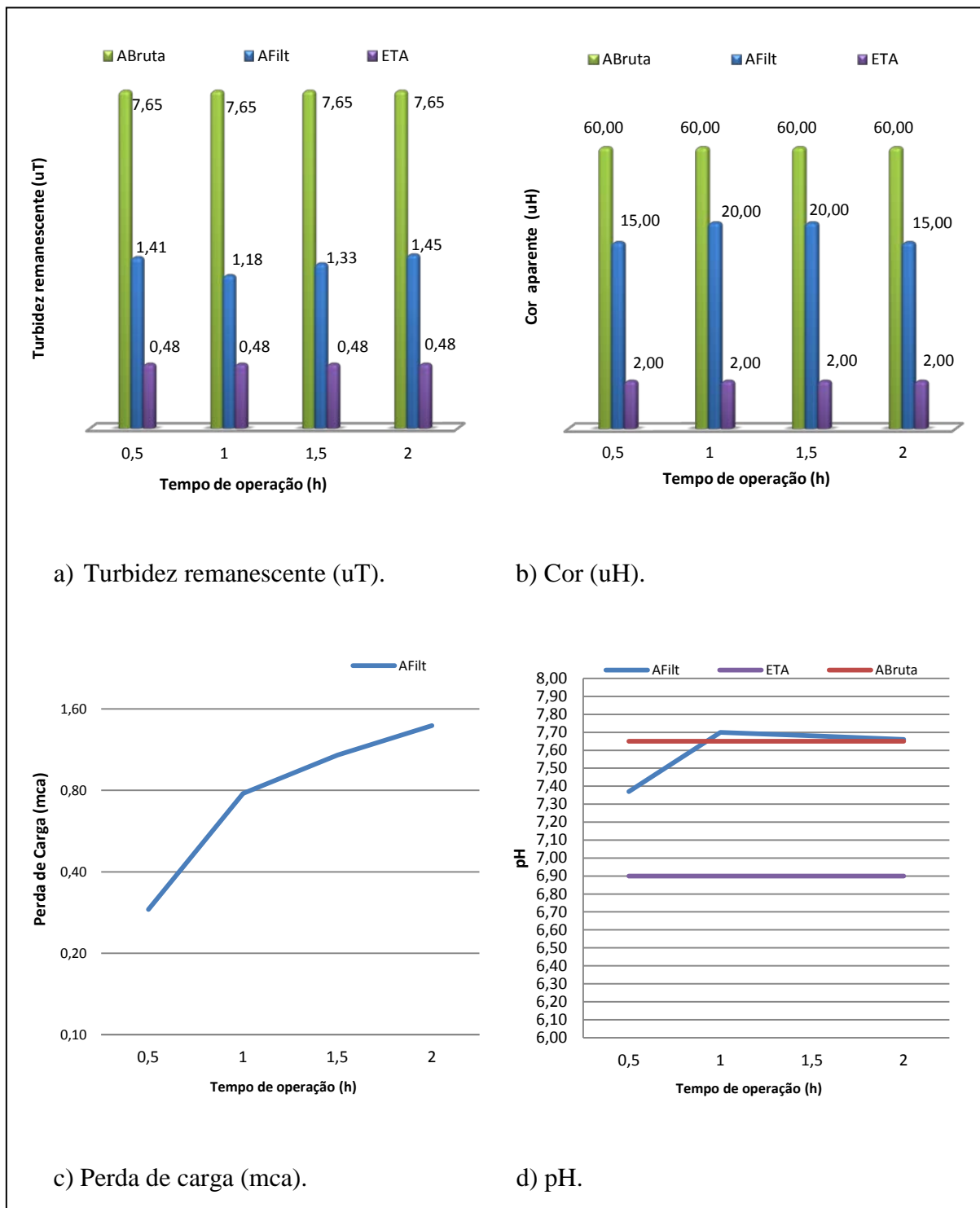
concentração de $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Para identificar as amostras coletadas denominou-se: **ABruta** – água do açude Gavião sem tratamento; **AFilt** – água tratada sem pré-oxidação adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta na ETA - Piloto, sem pós-cloração; e **ETA** – água tratada com pré-oxidação adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta na ETA - Gavião.

Observou-se que, a não aplicação de pré-oxidantes nestas carreiras iniciais, como se esperava, resultou em baixa remoção de turbidez para as amostras de água denominadas de AFilt (sem pré-oxidação), bem como o rápido crescimento da perda de carga e, conseqüentemente, menor duração da carreira de filtração. Quando se comparou estes valores, principalmente em termos de turbidez remanescente e cor aparente remanescente, com os valores obtidos em amostras de águas tratadas na ETA – Gavião, observou-se a baixa eficiência de remoção alcançada pela ETA Piloto sem o uso da pré-oxidação.

No tratamento de água, procede-se normalmente com a coagulação feita pela adição de sais de alumínio ou de ferro ou de polímeros sintéticos ou vegetais catiônicos, seguidos por agitação rápida com o intuito de homogeneizar a mistura. Considera-se a coagulação como resultado individual ou combinado da ação de quatro mecanismos distintos. Estes mecanismos incluem: compressão da dupla camada elétrica, adsorção e neutralização de cargas, varredura e adsorção e formação de pontes (DI BERNARDO et al., 2005). Desta forma, o objetivo principal da coagulação, e da floculação como via de consequência, consiste em elevar significativamente a velocidade de sedimentação do aglomerado de partículas a ser formado pela adição do coagulante. Para estações dotadas de unidades de flotação, persiste o objetivo da coagulação em fomentar a agregação das partículas; porém, sem conferir-lhes elevada velocidade de sedimentação que prejudique o arraste pelas bolhas de ar (LIBÂNIO, 2005).

Os valores relativos ao pH se mostraram estáveis, com discreta elevação de 6,8 a 7,6 para todas as amostras analisadas.

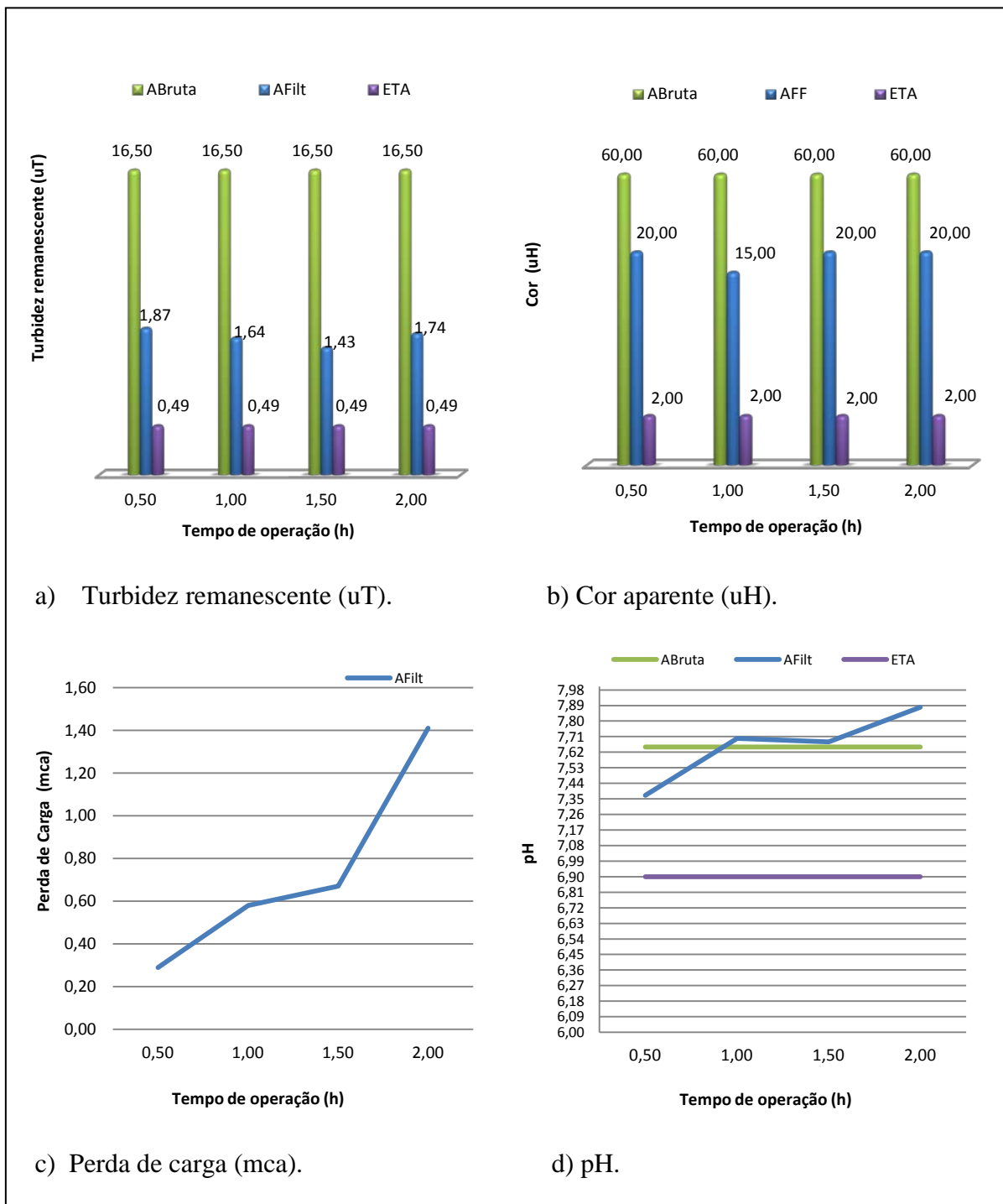
Figura 33 – Resultados para carreira de filtração nº 1 referente a experimentos sem pré-oxidação na ETA – Piloto. Coagulação com dosagens: HCA ($5,4 \text{ mg.L}^{-1}$) e polímero ($2,0 \text{ mg.L}^{-1}$). Sem pré-oxidação e submetida a filtração direta sem pós-cloração.



Fonte: Autor (2012).

Sendo: (a) Turbidez remanescente; (b) Cor; (c) Perda de carga (mca) e; (d) pH. Denominando-se: **ABruta** – água do açude Gavião sem tratamento; **AFilt** – água bruta sem pré-oxidação adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; **ETA** – água tratada pela ETA – Gavião.

Figura 34– Resultados para carreira de filtração nº 2 referente a experimentos sem pré-oxidação na ETA – Piloto. Coagulação com dosagens: HCA (5,4 mg.L⁻¹) e polímero (2,0 mg.L⁻¹). Sem pré-oxidação e submetida a filtração direta sem pós-cloração.



Fonte: Autor (2012).

Sendo: (a) Turbidez remanescente; (b) Cor; (c) Perda de carga (mca) e; (d) pH. Identificação das amostras: **ABruta** – água do açude Gavião sem tratamento; **AFilt** – água bruta sem pré-oxidação adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; **ETA** – água tratada pela ETA – Gavião.

4.1.2 Influência do fotoreator como pré-oxidante

Na Tabela 11 estão apresentados os atributos operacionais aplicados à ETA – Piloto, para as. carreiras de filtração de nº 3 e 4.

Tabela 11 - Dados operacionais utilizados na ETA – Piloto para a 1ª etapa de experimentos.

Pré-oxidantes Químicos	Concentração de Dióxido de Cloro (pré-oxidação): 0 mg.L ⁻¹ Concentração de Cloro (pré-oxidação): 0 mg.L ⁻¹
Coagulação	HCA - Concentrações estudadas: 0; 1,0; 2,5 e 5,4 mg.L ⁻¹ ; Polímero - Concentrações estudadas: 0; 0,4; 1,0, e 2,0 mg.L ⁻¹ ;
Fotoreator	Tempo de contato: 4,66 min. / Volume útil fotoreator: 14 L Vazão: 180 L.h ⁻¹
Fotocatálise heterogênea	<u>Modelo de fonte UV-C: PHILIPS® TUV-T8 75 W HO™</u> Quantidade de fontes: 03 (baixa pressão e alta intensidade) Potência instalada total: 225 W Intensidade de radiação para cada fonte UV: 220 μW/cm ² UV-C em Watts: 26 W Comprimento de onda no pico de emissão: 253,7 nm Frequência: 1,1 x 10 ¹⁴ Hz Energia de cada fóton emitido: 4,89 eV Número de fótons emitidos por segundo: 3,32 x 10 ¹⁹ fótons Fotocatalisador aplicado: TiO ₂ – P25 Degussa (10g TiO ₂ .m ⁻²) <u>Modelo de fonte UV-V: PHILIPS® Ozone™ 40 W</u> Quantidade de fontes UV: 02 Potência total: 80 W UV-V em Watts por Fonte: 12 W (30% da potência nominal) Comprimento de onda no pico de emissão: 180 nm Frequência: 1,67 x 10 ¹⁵ Hz Energia de cada fóton emitido: 6,9 eV Número de fótons emitidos por segundo: 8,70 x 10 ¹⁸ fótons
<u>Eletro-oxidação</u>	Cinco fontes de tensão: Hayama® HY-125™, 220-12V Potência total: 330 W Material do eletrodo: aço inox (não consumível) Medidas de cada eletrodo: 15x5cm (área de 75 cm ²) Quantidade de eletrodo por chicana: 10 unidades Quantidade total de eletrodos: 50 unidades Conjunto de eletrodos: 10 eletrodos justapostos Espaçamento entre os eletrodos: 5 mm Área total para um conjunto de eletrodos: 750 cm ² Corrente média aplicada por conjunto de eletrodo: 5,5 A Densidade de corrente: 7,33 mA/cm ²
Filtração	Vazão de filtração: 4 L.min ⁻¹ . Taxa de filtração: 326 m ³ /m ² /dia

Fonte: Autor (2012).

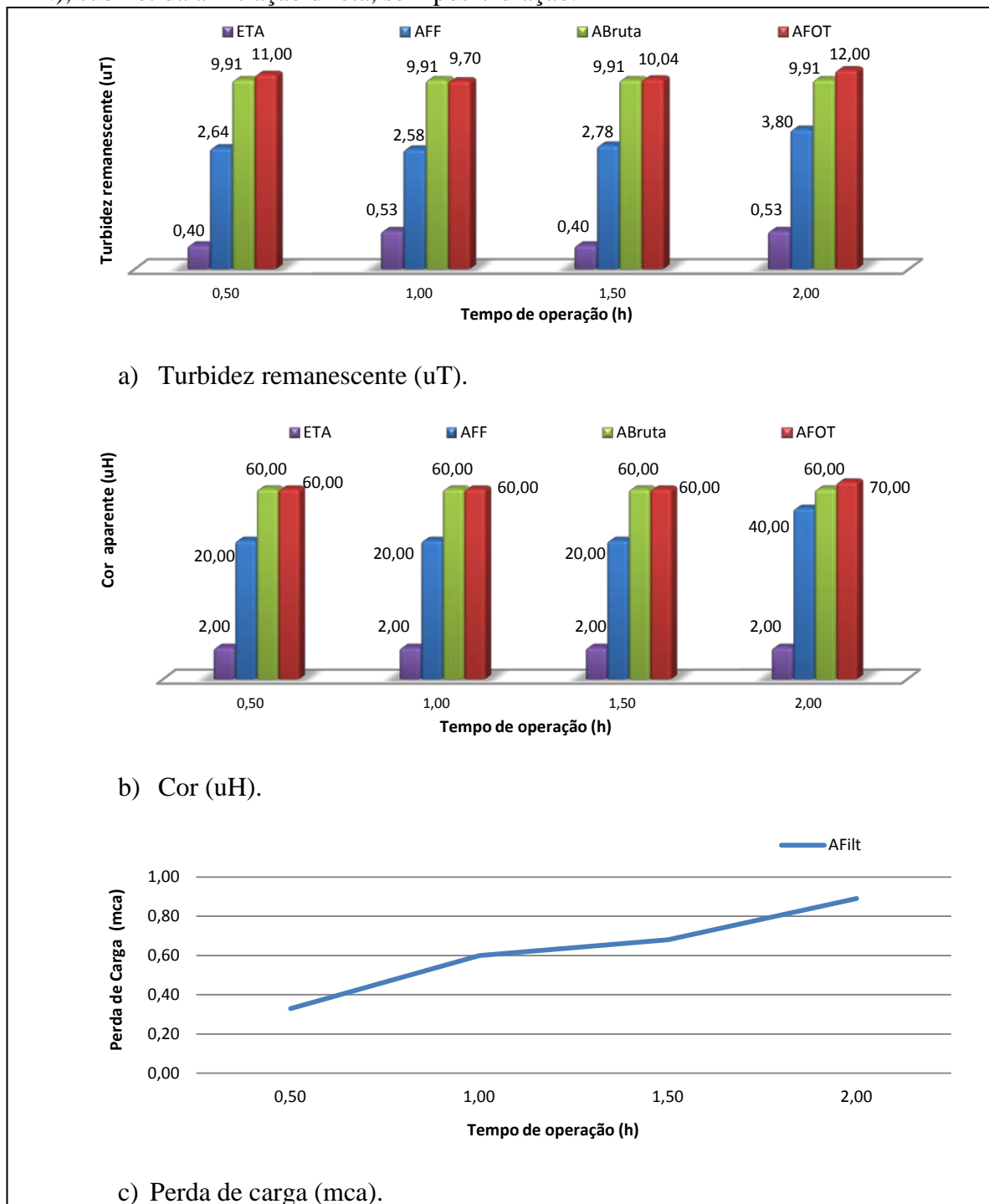
Para identificação das amostras referentes as carreiras nº 3 e 4, denominou-se: **ETA** – água tratada pela ETA – Gavião; **AFF** – água bruta pré-oxidada com o fotoreator (operando somente com fotocatalise heterogênea), sem uso de coagulante e polímero, submetida a filtração direta; **ABruta** – água do açude Gavião sem tratamento; **AFOT** - água bruta somente pré-oxidada pelo fotoreator (sem coagulação e filtração).

Os resultados da carreira de filtração nº 3 estão apresentados na Figura 35. Observou-se que a água bruta apresentou turbidez remanescente 9,91 uT, os resultados obtidos com o fotoreator variaram de 2,58 a 3,80 uT, ainda são extremamente altos quando comparados com os valores obtidos para as amostras tratadas na ETA – Gavião (0,40 a 0,53 uT). Possivelmente ocasionado pela falta da etapa de coagulação nas amostras AFF, concordando com Richter (2009), quando afirma que isso acaba impedindo a eficiência de remoção dos sólidos por filtração, resultando em baixa remoção de turbidez e cor.

Para os resultados do pH notadamente observou-se um discreto aumento, apresentando valores entre 7,5 a 8. Quanto à cor aparente, a remoção seguiu o mesmo padrão observado nas carreiras nº 1 e 2, apresentando em todas as amostras coletadas o mesmo valor, 20 uH. Vale ressaltar que os valores de cor aparente remanescente para a maioria das amostras (AFOT) coletadas, imediatamente, após a pré-oxidação com o fotoreator, apresentaram valores acima dos valores da água bruta, indicando uma certa atividade de oxidação de compostos por parte da fotocatalise heterogênea aplicada.

Quanto à perda de carga os resultados mostram elevação acentuada no início da carreira de filtração, comportamento semelhante ao verificado nas carreiras de filtração nº 1 e 2, conseqüentemente com duração da carreira de filtração reduzida.

Figura 35 – Resultados dos experimentos com amostras de água referentes a carreira de filtração nº 3. Sem coagulação. Pré-oxidante: fotoreator (operando com as tecnologias associadas: processo eletrolítico e fotocatalise heterogênea, com tempo de contato de 4,66 min.), submetida a filtração direta, sem pós-cloração.



Fonte: Autor (2012).

Sendo: (a) Turbidez remanescente; (b) Cor aparente e; (c) Perda de carga (mca). Identificação das amostras: **ETA** – água tratada pela ETA – Gavião; **AFF** – água bruta pré-oxidada com o fotoreator, sem coagulação e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; **ABruta** – água do açude Gavião sem tratamento; **AFOT**: Água bruta somente pré-oxidada pelo fotoreator.

Para a carreira de filtração nº 4 o fotoreator híbrido operou com fotocátalise heterogênea associada ao processo eletrolítico, com tempo de contato de 4,66 min. Para estas carreiras de filtração não houve coagulação e adição de polímero, somente foram submetidas ao pré-tratamento com fotoreator seguido da filtração direta descendente. Os resultados estão apresentados na Figura 36.

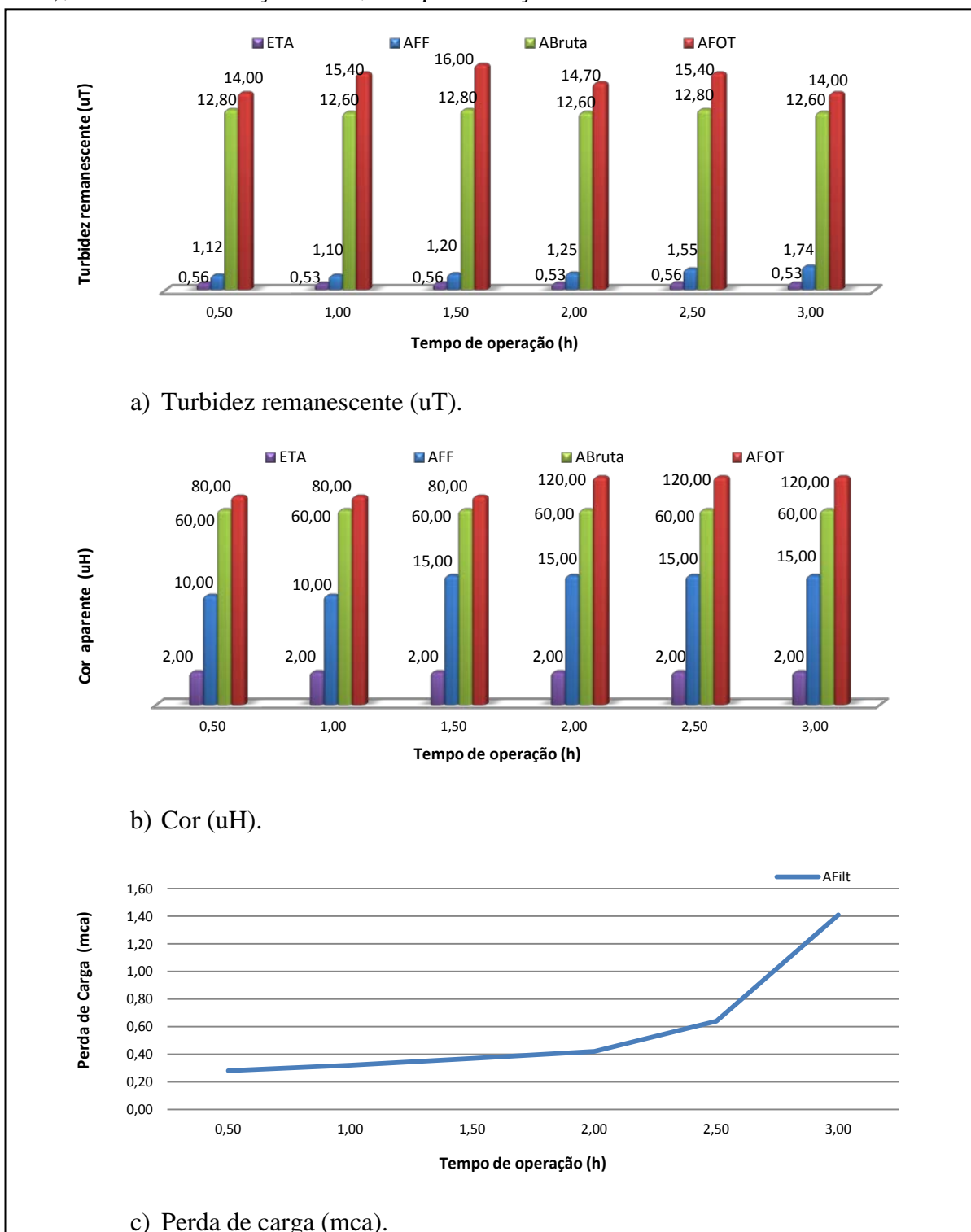
Observou-se maior duração da carreira de filtração em relação as carreiras de filtração nº 1, 2 e 3, melhores resultados de cor aparente e turbidez remanescentes, embora ainda estejam acima de 20 uH e 1 uT, respectivamente, apresentaram maior efetividade dos agentes oxidantes realizada pelo uso do fotoreator, operando com fotocátalise heterogênea associada com o processo eletrolítico, sem uso de coagulante e polímero. Muito embora ainda não fosse possível a produção de água filtrada de acordo com o padrão de potabilidade brasileiro, estabelecido pela Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde do Brasil, que recomenda para a turbidez ($\leq 0,5$ uT).

Quanto aos valores obtidos do pH para a carreira de filtração nº 4, foram observados valores entre 7,5 a 8,0.

Quanto à cor aparente remanescente, os valores obtidos para as amostras AFF seguem os mesmos observados nas carreiras nº1 e 2, acima de 10 uH. Para as amostras AFOT, novamente se verificaram valores de cor aparente remanescente acima dos valores da água bruta, indicando efetiva ação oxidante dos agentes contidos no fotoreator.

Quanto à perda de carga observou-se uma acentuação leve, e com duração de carreira 50% maior que as carreiras anteriores. Os resultados concordam com a EPA (1999); e Jyoti e Pandit (2004), que apontaram existir uma potencialidade promissora do uso combinado de dois ou mais agentes químicos ou físicos, demonstrando a obtenção de níveis superiores de degradação, principalmente, quando a combinação de técnicas de tratamento, proporcionando a obtenção de maiores eficiências do que se usadas isoladamente. Quando comparados os resultados de cor e turbidez remanescente, entre amostras **ETA** e **AFF**, percebeu-se que os patamares estão distantes. A produção de água tratada na ETA – Gavião manteve-se abaixo de 0,5 uT. Enquanto que, nas amostras de águas pré-oxidadas pelo fotoreator os valores se encontram acima do máximo estabelecido pela Portaria nº 2914 (BRASIL, 2011).

Figura 36 – Resultados dos experimentos com amostras de água referentes a carreira de filtração nº 4. Sem coagulação. Pré-oxidante: fotoreator (operando com as tecnologias associadas: processo eletrolítico e fotocatalise heterogênea, com tempo de contato de 4,66 min.), submetida a filtração direta, sem pós-cloração.



Fonte: Autor (2012).

Sendo: (a) Turbidez remanescente; (b) Cor e; (c) Perda de carga (mca). Identificação das amostras: **ETA** – água tratada pela ETA – Gavião; **AFF** – água pré-oxidada com fotoreator (operando com fotocatalise heterogênea associada com o processo eletrolítico, sem uso de coagulante e polímero) e submetida a filtração, sem pós-cloração; **ABruta** – água sem tratamento e; **AFOT**: Água bruta somente submetida à pré-oxidação pelo fotoreator.

4.1.3 Influência da dosagem de HCA e polímero

As carreiras de filtração de nº 5, 6, 7, 8 e 9 foram realizadas com o objetivo de avaliar o efeito de diferentes dosagens de coagulante e polímero na água pré-oxidada com o fotoreator híbrido. Monitorando-se a turbidez remanescente, cor aparente e perda de carga. Durante os experimentos na ETA – Piloto, as amostras de águas foram coaguladas utilizando diferentes dosagens de HCA e de polímero, segundo Libânio (2005), para o tratamento de águas naturais de cor elevada, é possível se obter redução na dosagem de coagulante por meio de melhores rendimentos alcançados na pré-oxidação.

Foram realizadas carreiras de filtração com dosagens de 1,0; 2,5 e 5,4 mg.L⁻¹ de HCA e 0,4; 1,0 e 2,0 mg.L⁻¹ de polímero. Na ETA – Gavião, as dosagens aplicadas estavam em: 5,4 mg.L⁻¹ de HCA e 2,0 mg.L⁻¹ de Polímero. Nas Figuras 37, 38, 39, 40 e 41 estão apresentados os resultados para as carreiras de filtração de nº 5, 6, 7, 8 e 9, respectivamente. Quanto à evolução do crescimento da perda de carga, observou-se que:

- a) o crescimento da perda de carga no filtro mostrou o aumento da capacidade de retenção de impurezas ocasionado pela utilização do HCA e polímero, comportamento observado também em dosagens abaixo do praticado pela ETA – Gavião, resultado que sinalizou uma maior eficiência do fotoreator como opção de pré-oxidação.
- b) o crescimento da perda de carga nesta fase de experimentos mostrou-se inicialmente atenuado, indicando menor retenção de impurezas. Situação semelhante para todas as dosagens experimentadas de coagulante e polímero para as carreiras de filtração de nº 5, 6, 7, 8 e 9;

Corroborando com Sens *et al.* (2005), que realizaram pesquisas empregando o ozônio no pré e pós-tratamento à filtração rápida de escoamento descendente (filtração direta), tratando água com elevada densidade de cianobactérias. Os resultados mostraram que no sistema piloto, a pré-ozonização foi responsável por um acréscimo médio de 38% nas carreiras de filtração, comparativamente aos ensaios realizados sem o pré -tratamento. Nos estudos com o emprego do fotoreator híbrido observa-se que, os resultados obtidos para água submetida à coagulação com dosagens a partir de 50% do que são empregadas na ETA – Gavião, foi possível ampliar a duração de carreira de filtração de 3h (sem coagulação) até 5,5h (aplicando coagulação com 1,0; 2,5 e 5,4 mg.L⁻¹ de HCA e 0,4; 1,0 e 2,0 mg.L⁻¹ de

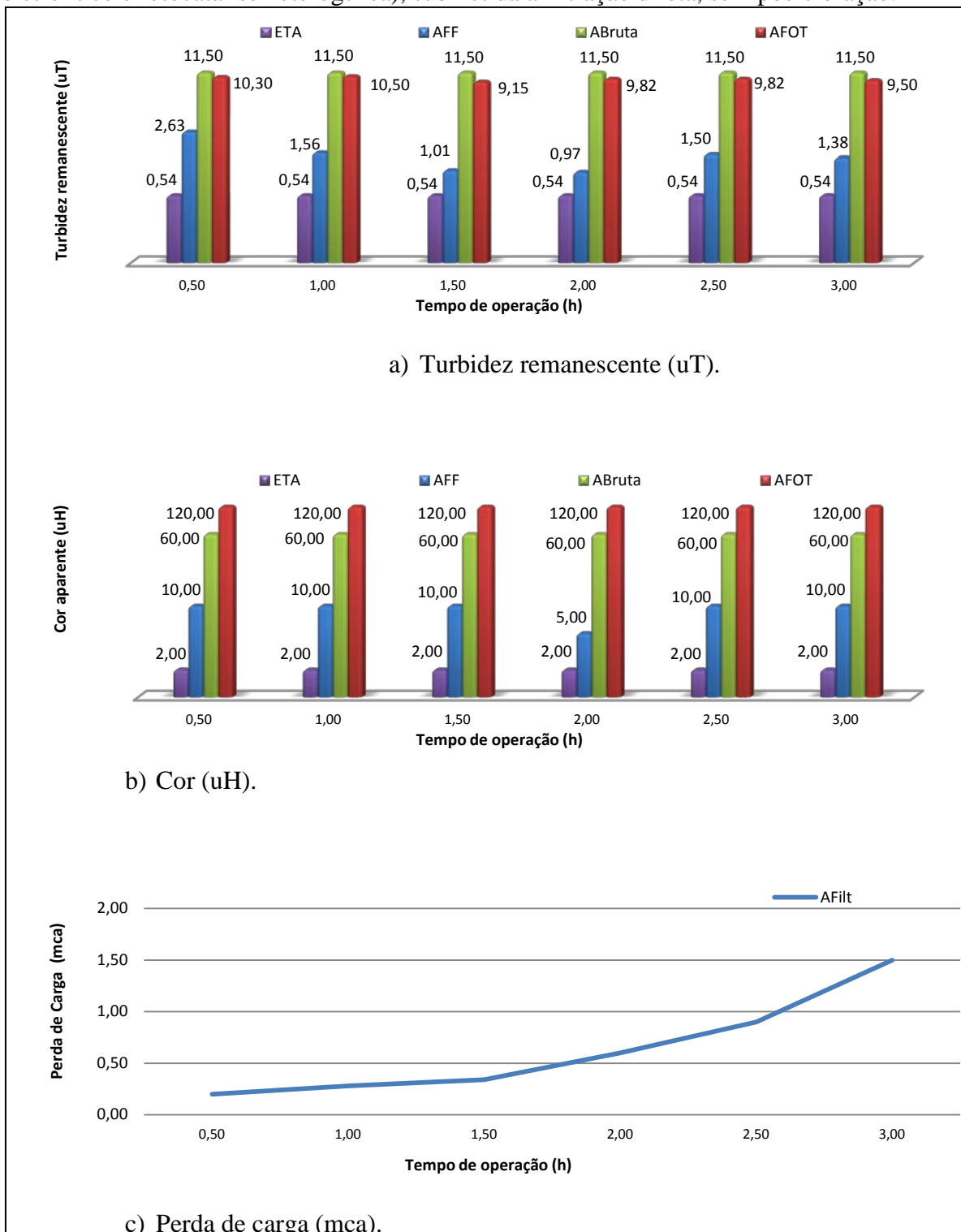
polímero). Ainda segundo Sens *et al.* (2005), conseqüentemente, numa estação de tratamento de água, esses resultados representariam a possibilidade de menores interrupções por lavagem de filtros e, conseqüentemente, economia no uso de água de lavagem e geração de lodo da ETA.

Para os resultados de turbidez remanescente obtidos nas carreiras de filtração de nº: 5, 6, 7, 8 e 9, observou-se que:

- a) os valores obtidos comprovam a eficiência proporcionada pelo uso do HCA e do polímero, acompanhados com a pré-oxidação pelo fotoreator, compondo a ETA - Piloto por filtração direta;
- b) para dosagem de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de HCA e $0,4 \text{ mg.L}^{-1}$ de polímero em amostras de águas pré-oxidadas com o fotoreator híbrido, os resultados obtidos apresentaram turbidez acima de $1,0 \text{ uT}$, mostrando-se inadequada para produzir continuamente água com turbidez inferior a $1,0 \text{ uT}$;
- c) para dosagem de $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de HCA e $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de polímero em amostras de águas pré-oxidadas com o fotoreator híbrido, os resultados obtidos ficaram abaixo de $1,0 \text{ uT}$, mostrando-se em conformidade para produzir continuamente água com turbidez inferior a $1,0 \text{ uT}$;
- d) para dosagens de $5,4 \text{ mg.L}^{-1}$ de HCA e $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de polímero (dosagens praticadas na ETA – Gavião) em amostras de águas pré-oxidadas com o fotoreator híbrido, os resultados para a maior parte das amostras coletadas ficaram abaixo de $1,0 \text{ uT}$, mostrando-se em conformidade para produzir continuamente água com turbidez inferior a $1,0 \text{ uT}$.

Quanto aos resultados referentes à cor aparente remanescente observou-se que, para amostras de águas pré-oxidadas pelo fotoreator, coaguladas com dosagens de HCA de $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ e $5,4 \text{ mg.L}^{-1}$ e polímero com $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ e $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$, apresentaram os melhores resultados com valores variando de 5 a 10 uH. Enquanto que, para águas tratadas na ETA – Gavião os resultados foram sempre de 2 uH. Para as amostras coletadas imediatamente após a pré-oxidação pelo fotoreator (AFOT), os valores novamente se apresentaram acima dos valores da água bruta, entre 80 e 120 uH. Enquanto, os valores da água bruta foram sempre de 60 uH, indicando uma elevação na cor imediatamente após a ação dos agentes oxidante contidos no fotoreator, tal fato pode ser atribuído à maior efetividade dos agentes na precipitação de compostos em solução.

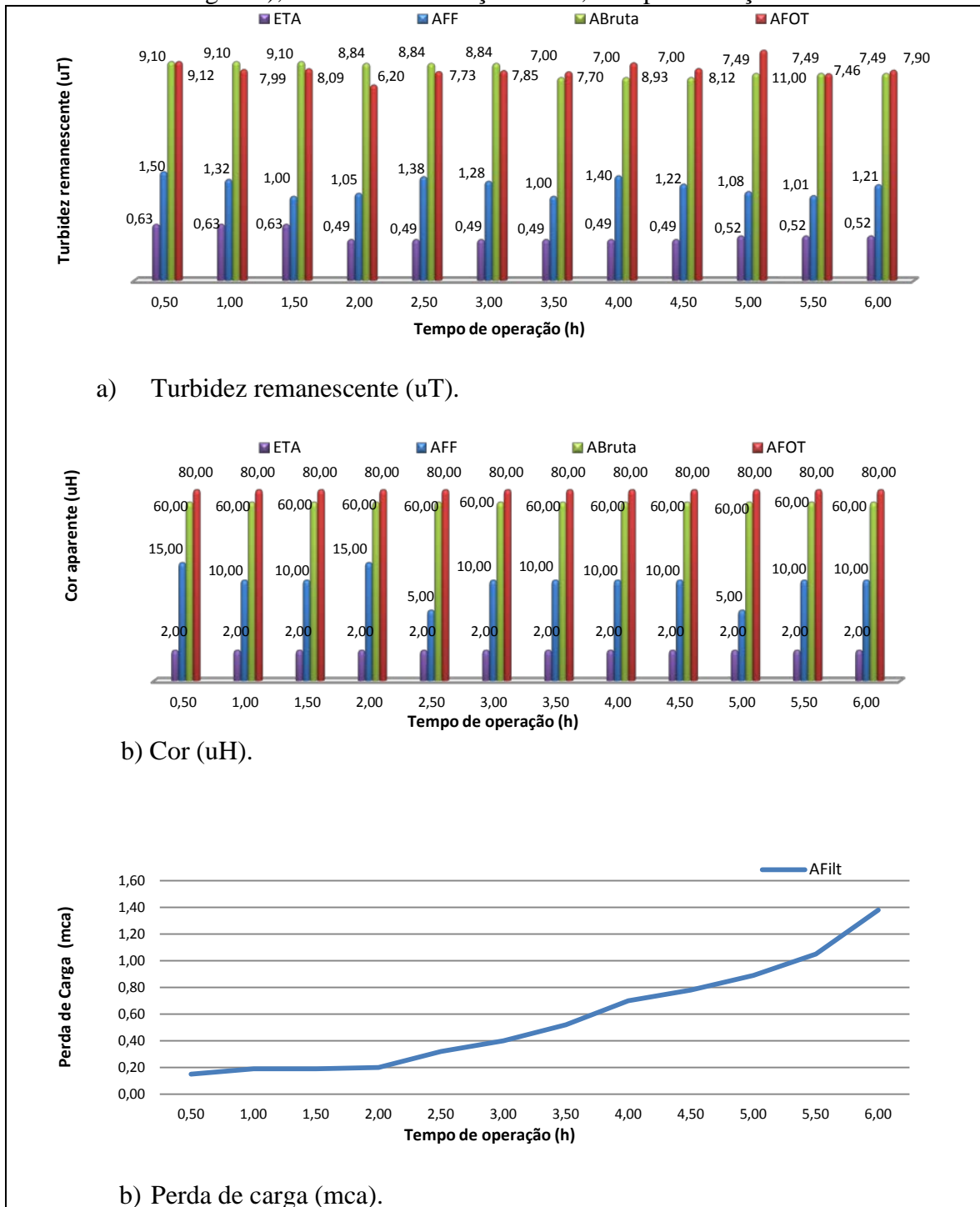
Figura 37 – Resultados para carreira de filtração nº 5. Amostras de água coaguladas com dosagens reduzidas: HCA ($1,0 \text{ mg.L}^{-1}$) e Polímero ($0,4 \text{ mg.L}^{-1}$). Pré-oxidante: fotoreator com tempo de contato 4,66 min. (operando com as tecnologias associadas: processo eletrolítico e fotocatalise heterogênea), submetida a filtração direta, sem pós-cloração.



Fonte: Autor (2012).

Sendo: (a) Turbidez remanescente; (b) Cor e; (c) Perda de carga. Identificação das amostras: **ETA** – água tratada pela ETA – Gavião; **AFF** (ou **AFilt**) – água pré-oxidada com fotoreator (fotocatalise heterogênea associada com o processo eletrolítico) adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração, sem pós-cloração; **ABruta** – água sem tratamento e; **AFOT**: Água bruta somente submetida à pré-oxidação pelo fotoreator.

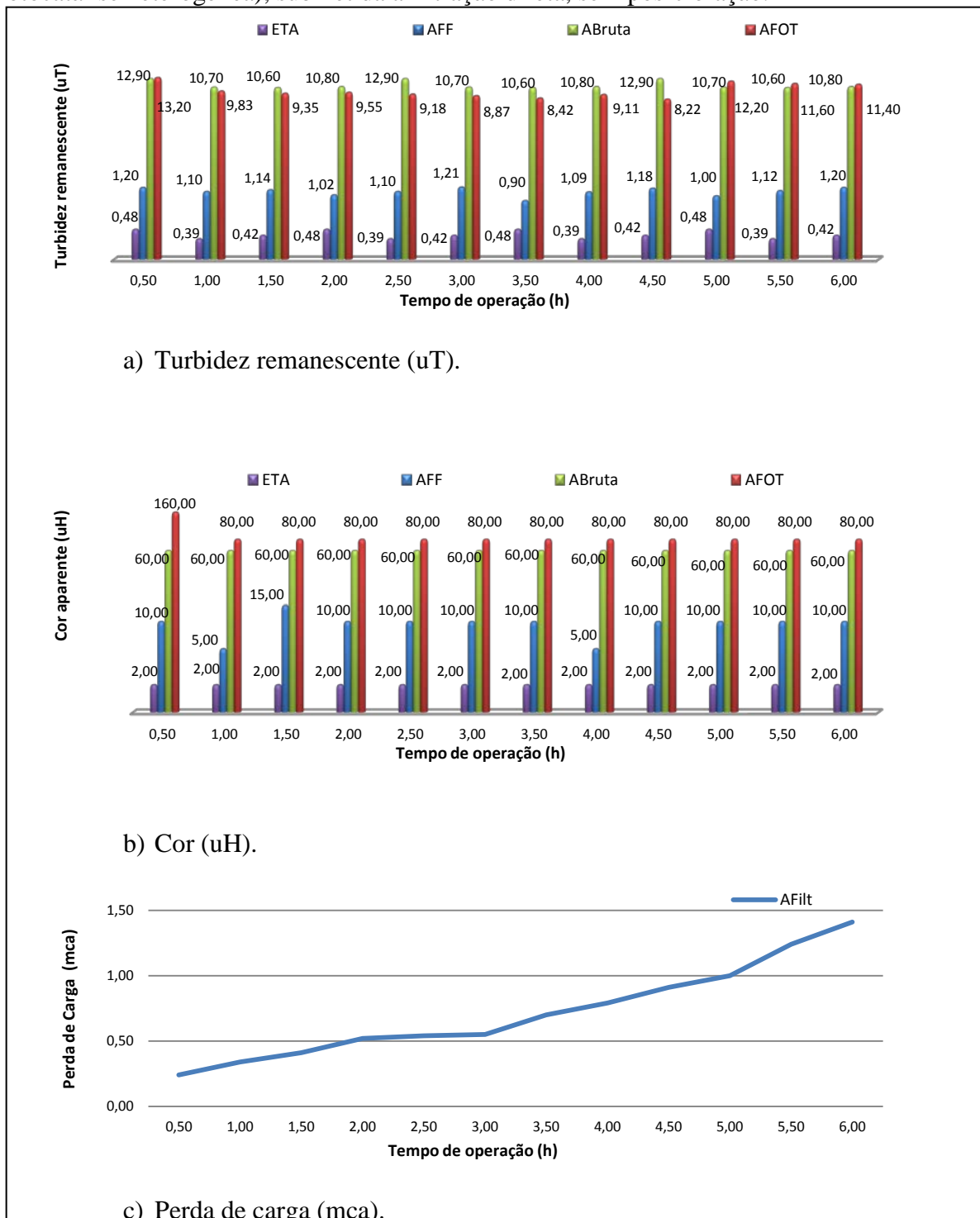
Figura 38 – Resultados para carreira de filtração nº 6. Coagulação com dosagens reduzidas: HCA com $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ e Polímero com $0,4 \text{ mg.L}^{-1}$. Pré-oxidante: fotoreator com tempo de contato de 4,66 min. (operando com as tecnologias associadas: processo eletrolítico e fotocatalise heterogênea), submetida a filtração direta, sem pós-cloração.



Fonte: Autor (2012).

Sendo: (a) Turbidez remanescente; (b) Cor e; (c) Perda de carga. Identificação das amostras: **ETA** – água tratada pela ETA – Gavião; **AFF** (ou AFilit) – água pré-oxidada com fotoreator (fotocatalise heterogênea associada ao processo eletrolítico) adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração, sem pós-cloração; **ABruta** – água sem tratamento e; **AFOT**: Água bruta somente submetida à pré-oxidação pelo fotoreator.

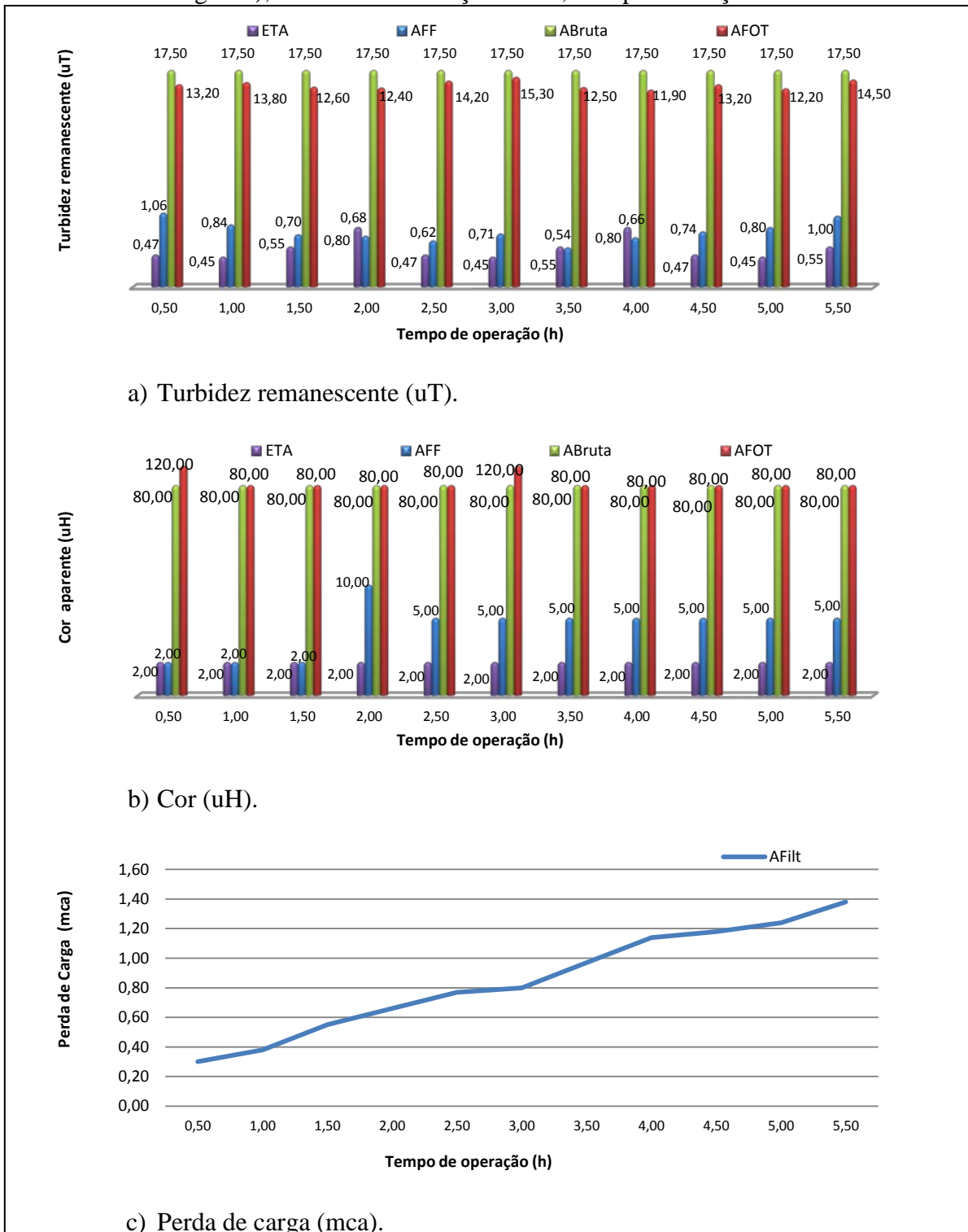
Figura 39 – Resultados para carreira de filtração nº 7. Coagulação com dosagens reduzidas: HCA com $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ e Polímero com $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Pré-oxidante: fotoreator com tempo de contato de 4,66 min. (operando com as tecnologias associadas: processo eletrolítico e fotocatalise heterogênea), submetida a filtração direta, sem pós-cloração.



Fonte: Autor (2012).

Sendo: (a) Turbidez remanescente; (b) Cor e; (c) Perda de carga. Identificação das amostras: **ETA** – água tratada pela ETA – Gavião; **AFF** (ou AFilt) – água pré-oxidada com fotoreator (fotocatalise heterogênea associada com o processo eletrolítico) adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração, sem pós-cloração; **ABruta** – água sem tratamento e; **AFOT**: Água bruta somente submetida à pré-oxidação pelo fotoreator.

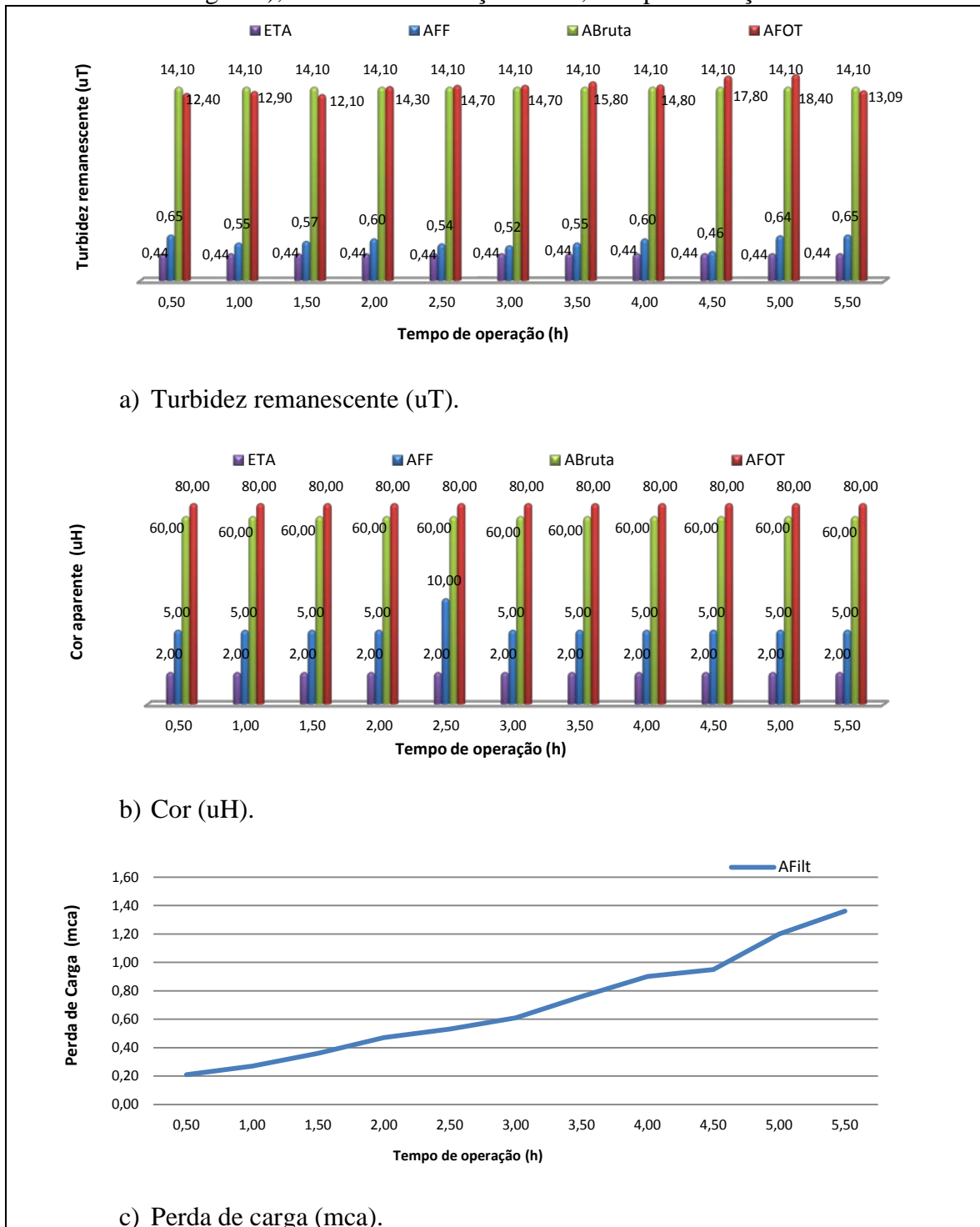
Figura 40 – Resultados para carreira de filtração nº 8. Coagulação com dosagens reduzidas: HCA com 2,5 mg.L⁻¹ e Polímero com 1,0 mg.L⁻¹. Pré-oxidante: fotoreator com tempo de contato de 4,66 min. (operando com as tecnologias associadas: processo eletrolítico e fotocatalise heterogênea), submetida a filtração direta, sem pós-cloração.



Fonte: Autor (2012).

Sendo: (a) Turbidez remanescente; (b) Cor e; (c) Perda de carga. Identificação das amostras: **ETA** – água tratada pela ETA – Gavião; **AFF** (ou AFilt) – água pré-oxidada com fotoreator (fotocatalise heterogênea associada com o processo eletrolítico) adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração, sem pós-cloração; **ABruta** – água sem tratamento e; **AFOT**: Água bruta somente submetida à pré-oxidação pelo fotoreator.

Figura 41 – Resultados para carreira de filtração nº 9. Coagulação com dosagens reduzidas: HCA com $5,4 \text{ mg.L}^{-1}$ e Polímero com $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Pré-oxidante: fotoreator com tempo de contato de 4,66 min. (operando com as tecnologias associadas: processo eletrolítico e fotocatalise heterogênea), submetida a filtração direta, sem pós-cloração.



Fonte: Autor (2012).

Sendo: (a) Turbidez remanescente; (b) Cor e; (c) Perda de carga. Identificação das amostras: **ETA** – água tratada pela ETA – Gavião; **AFF** (AFilt) – água pré-oxidada com fotoreator (fotocatalise heterogênea associada com o processo eletrolítico) adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração, sem pós-cloração; **ABruta** – água sem tratamento e; **AFOT**: Água bruta somente submetida à pré-oxidação pelo fotoreator.

4.1.4 Otimização do fotoreator

As avaliações observadas até então, com a ETA – Piloto operando com pré-oxidação pelo uso do fotoreator híbrido, serviram de marco teórico na formulação e implantação de alterações com foco na elevação do poder de oxidação no interior do fotoreator, de modo a torná-lo mais eficiente. Os experimentos aventados mostraram de maneira bastante clara a importância da sinergia conseguida pelo conjunto: pré-oxidantes (fotocatálise heterogênea associada à eletro-oxidação), o uso de coagulante e polímero, e a filtração aplicado ao tratamento da água de estudo. Corroborando-se com os estudos realizados por Sales (2005), que considerou o mecanismo de coagulação por neutralização de cargas, predominante nesse tipo de tecnologia, e que este tipo de polímero forma partículas carregadas positivamente quando adicionado à água, o aumento da dosagem tende a aumentar a neutralização de cargas, com o consequente aumento da eficiência na remoção de impurezas. Entretanto, deve-se buscar limitar a dosagem de polímero por razões econômicas, pela duração das carreiras de filtração ou até o ponto de reversão de cargas. Dosagens elevadas, embora promovam o aumento da eficiência da remoção de turbidez, provocam o crescimento rápido da perda de carga. Diante disso, foi decidido manter as concentrações usuais aplicadas na ETA – Gavião, tanto para o coagulante como para o polímero, e buscar alterações que se mostrassem significativas para elevar o poder de oxidação dos agentes empregados no ambiente interno do fotoreator.

Observou-se que ao longo de todas as experimentações realizadas até então, o processo eletrolítico não alterava o pH do ambiente interno do fotoreator. Contrastando com diversos autores que apresentaram resultados com processos eletrolíticos, como Angelis *et al.* (1998); Giordano *et al.* (2000); Sinoti e Souza (2005), que relataram a tendência de elevação dos valores de pH no uso de processos eletrolíticos para tratamento. Ocorrendo decréscimo da concentração de H^+ com o prolongamento do tempo de eletrólise para os diferentes resíduos degradados, culminando em alterações significativas dos valores de pH. Estas ocorrências tornam necessárias a adição de químicos para manter uma estabilidade no pH da água de estudo, o que em nestes experimentos se mostrou diferente, não havendo necessidade de correção do pH.

Outro fato que contrastou com o que é relatado na literatura no uso de processos eletrolíticos, foi a baixa alteração da temperatura da água no ambiente interno do fotoreator,

no início do processo a temperatura da água bruta, em média, apresentou 27° C e, ao longo dos experimentos até o final da carreira de filtração média alcançou 28,5 °C. Vale destacar que este aumento deveu-se as contribuições de calor na água dispensadas tanto pelas fontes ultravioletas como dos eletrodos usados no processo eletrolítico. Para Claro (2010), o aumento da temperatura observado durante o processo eletrolítico, ocorre, provavelmente, devido à resistência do eletrodo à passagem de corrente elétrica. Afirma ainda que quanto maior a elevação temperatura da água maior será o consumo de energia elétrica, com influência direta na eficiência do processo eletrolítico.

Nesse contexto foi possível observar que a eletrólise convencionalmente utilizada no tratamento de efluentes e a que estava sendo utilizada nesta pesquisa, guardavam algumas diferenças significativas, em grande parte atribuída pelo princípio utilizado na ruptura da molécula, no uso do campo elétrico uniformemente variado. Partindo-se destas observações optou-se por incluir maior potencial de oxidação na câmara de reação do fotoreator, aumentando o número de conjuntos de eletrodos responsáveis pelo processo eletrolítico, bem como substituir todas as fontes UV-C para UV-Vácuo, emitindo fótons mais energéticos e utilizando menor potência, já que cada fonte UV-C tem potência de 75 W e as fontes UV-Vácuo possuem 40 W cada. Portanto, a potência instalada de fontes UV passou de 375 W para 200 W, utilizando as fontes UV-Vácuo.

O conjunto de eletrodos foi aumentado para cinco, antes, eram dois conjuntos. Com isso, o fotoreator passou a operar com 05 fontes UV-Vácuo e com 05 conjuntos de eletrodos, funcionando simultaneamente. Outro ponto modificado foi o aumento da espessura das lâminas de vidro com fotocatalisador sólido imobilizado, TiO₂. Passando de 6 mm para 8 mm, com isso houve uma diminuição da distância entre a fonte UV e o catalisador, desta forma eleva-se a eficiência da catálise pois assegura-se que um maior número de fótons possa irradiar a face da lâmina de vidro que contém o catalisador sólido. A última alteração promovida no fotoreator diz respeito à vazão, a partir deste momento passou-se a operar com a mesma vazão de filtração, 4 L.min⁻¹ embora em alguns experimentos tenha-se trabalhado com valores menores. A seguir estão apresentados no Quadro 13, o resumo destas ações propostas e implementadas com seus respectivos efeitos esperados.

Quadro 13 - Lista de alterações propostas e seus possíveis efeitos na ação oxidativa dos agentes presentes no ambiente interno do Fotoreator.

Alterações propostas	Efeitos esperados
Aproximar em 5 mm as placas de vidro impregnadas com TiO ₂ e as fontes ultravioletas.	Garantir maior ação catalítica do semicondutor com a aproximação da fonte UV do catalisador TiO ₂ . Promovendo maior geração de radicais hidroxila.
Ampliar o uso dos conjuntos de eletrodos, passando de 02 para 05 conjuntos.	Elevar a oxidação pelo processo eletrolítico.
Substituir fontes ultravioletas de comprimento de onda no pico de 253,7 nm para fontes ultravioletas com pico de emissão na faixa do ultravioleta UV-Vácuo.	Elevar o poder de fotólise. As fontes UV-Vácuo emitem fótons com maior energia ($9,94 \times 10^{-19}$ J), capazes de clivar diretamente a molécula da água e outras ligações, com energia de ligação próxima a este valor. Deste modo espera-se obter maior efetividade na transformação dos poluentes.

Fonte: Autor (2012).

4.1.5 Avaliando fotoreator com condições otimizadas

Os resultados da 10ª carreira de filtração estão apresentados na Figura 42, que teve como objetivo aferir os níveis de turbidez remanescente, cor aparente fotoreator híbrido operando na pré-oxidação de amostras de águas, após as alterações implementadas. Na Tabela 12 estão apresentados os novos atributos operacionais aplicados ao fotoreator.

Tabela 12 - Novos parâmetros operacionais atribuídos ao fotoreator.

Fotoreator:	Tempo de contato: 2,75 min. Vazão: 240 L.h ⁻¹ Volume útil do fotoreator: 11,04 L
Pré-oxidante: Fotocatálise	Modelo de fonte UV-V/Potência: PHILIPS® (Ozone)/40 W Quantidade de fontes UV-V: 05 unidades Potência instalada total (fontes UV-V): 200 W Potência emitida de UV-V, por fonte: 12 W Comprimento de onda no pico de emissão: 180 nm Frequência: 1,5 x 10 ¹⁵ Hz Energia de cada fóton emitido: 6,89 eV Número de fótons emitidos por segundo: 8,70 x 10 ¹⁸ fótons Fotocatalisador aplicado: TiO ₂ – P 25 DEGUSSA (10g TiO ₂ .m ⁻²)
Pré-oxidante: Eletro-oxidação	Cinco fontes de tensão: Hayama® HY-125™, 220-12 V Potência total: 330 W Material do eletrodo: aço inox (não consumível) Medidas de cada eletrodo: 15x5cm (área de 75 cm ²) Quantidade de eletrodo por chicana: 10 unidades Quantidade total de eletrodos: 50 unidades Conjunto de eletrodos: 10 eletrodos justapostos Espaçamento entre os eletrodos: 5 mm Área total para um conjunto de eletrodos: 750 cm ² Corrente média aplicada por conjunto de eletrodo: 5,5 A Densidade de corrente: 7,33 mA/cm ²

Fonte: Autor (2012).

A coagulação foi procedida com dosagens: HCA com 5,4 mg.L⁻¹ e polímero com 2,0 mg.L⁻¹. As amostras de águas foram identificadas como: **ETA** – água tratada pela ETA – Gavião; **AFF** – água pré-oxidada com fotoreator, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta na ETA - Piloto, sem pós-cloração; **ABruta** – água sem tratamento e; **AFOT**: água bruta somente submetida à pré-oxidação pelo fotoreator.

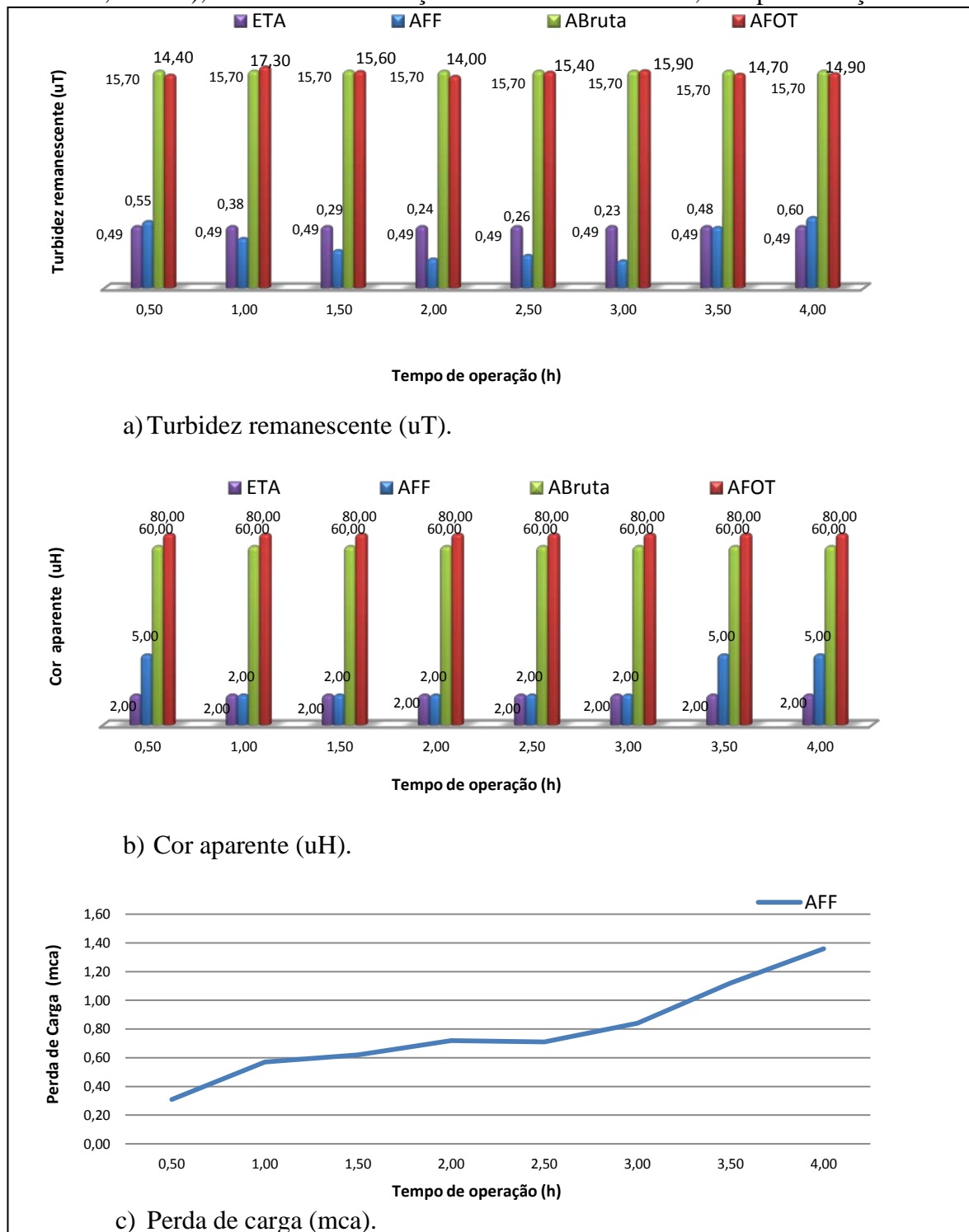
De acordo com a Figura 42, observou-se em termos de turbidez remanescente, valores abaixo de 0,5 uT para a maioria das amostras analisadas, incluindo alguns valores de 0,25 uT. Em comparação com os índices de turbidez remanescentes alcançados anteriormente, estes novos valores indicam aumento na eficiência de oxidação proporcionada pelo conjunto de agentes que compõem o ambiente interno do fotoreator híbrido, bem como nos mecanismos de coagulação e filtração.

Para cor aparente remanescente, observou-se um maior número de amostras com valores iguais a 2,0 uH, o mesmo valor apresentado para as amostras de água tratada na ETA – Gavião, este valor representa o mínimo detectado pelo método utilizado para cor aparente.

Em termos de perda de carga não foi observado crescimento rápido, ao contrário, observou-se certa semelhança com resultados obtidos em experimentações anteriores. Embora a duração da carreira de filtração tenha diminuído de 5 para 4 horas de duração. Observou-se ainda que:

- a) o crescimento da perda de carga no filtro sinalizou como aumento da capacidade de retenção de impurezas, ocasionado, provavelmente pela implementação das mudanças no ambiente interno do fotoreator, obtendo-se maior eficiência na oxidação e nas etapas posteriores de tratamento por filtração direta;
- e) o crescimento da perda de carga nesta fase de experimentos mostrou-se inicialmente acentuada, o que indica uma menor retenção de impurezas. Evidenciando que a coagulação apresentou-se com boa eficiência se comparado aos valores dos experimentos anteriores.

Figura 42 – Resultados para carreira de filtração nº 10. Coagulação com dosagens: HCA ($5,4 \text{ mg.L}^{-1}$) e polímero ($2,0 \text{ mg.L}^{-1}$). Amostras pré-oxidadas com fotoreator (tempo de contato 2,75 min.), e submetida a filtração direta na ETA - Piloto, sem pós-cloração.



Fonte: Autor (2012).

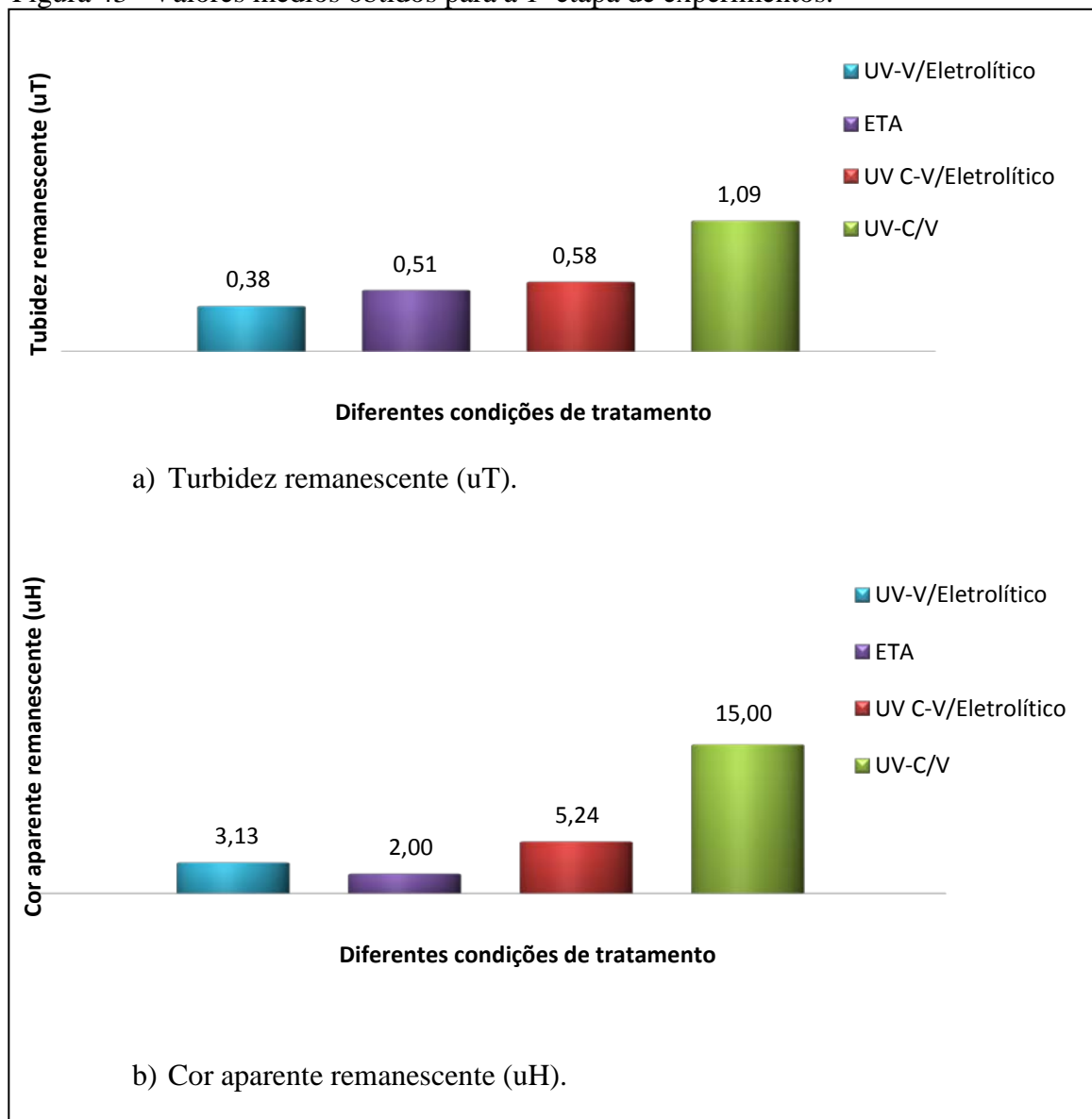
Sendo: (a) Turbidez remanescente; (b) Cor e; (c) Perda de carga. Identificação das amostras: **ETA** – água tratada pela ETA – Gavião; **AFF** – água tratada na ETA – Piloto, pré-oxidada com fotoreator adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração, sem pós-cloração; **ABruta** – água sem tratamento e; **AFOT**: Água bruta somente submetida à pré-oxidação pelo fotoreator.

Na Figura 43 estão apresentados os valores médios obtidos nesta 1ª etapa de experimentos, para amostras de águas tratadas na ETA – Gavião e ETA - Piloto, sendo estas últimas pré-oxidadas pelo fotoreator, adicionadas de coagulante HCA ($5,4 \text{ mg.L}^{-1}$) e polímero ($2,0 \text{ mg.L}^{-1}$) submetida a filtração direta sem pós-cloração. Na Figura 43(a) apresentam-se os resultados obtidos para turbidez remanescente e, na Figura 43(b) apresentam-se os resultados obtidos para cor aparente remanescente, com o fotoreator operando antes e depois das alterações construtiva, bem como os valores obtidos em amostras de águas tratadas na ETA - Gavião.

As amostras estão identificadas como sendo: **UV C/V + Eletrolítico** – resultados para amostras de águas pré-oxidadas pelo fotoreator antes da implementação das alterações, operando com fontes UV-C e UV-Vácuo associadas com 03 conjuntos de eletrodos e; **UV-V + Eletrolítico** – resultados para amostras de águas pré-oxidadas pelo fotoreator após implementação das alterações, operando com fontes UV-Vácuo associadas com 05 conjuntos de eletrodos.

Observou-se uma diferença significativa de resultados alcançados pelo fotoreator após as intervenções construtivas e operacionais implementadas. Os resultados obtidos com o uso do fotoreator otimizado alcançaram média de valores que atendem a legislação de potabilidade brasileira, principalmente, na produção de água filtrada com turbidez $\leq 0,5 \text{ uT}$, como recomendado para água filtrada, pela Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde do Brasil (BRASIL, 2011).

Figura 43 –Valores médios obtidos para a 1ª etapa de experimentos.



Fonte: Autor (2012).

Sendo: (a) Resultados médios para turbidez remanescente e; (b) Resultados médios para cor aparente remanescente. As amostras estão identificadas como: **UV C/V + Eletrolítico** – amostras de águas pré-oxidadas pelo fotoreator (antes da implementação das alterações), submetida a coagulação, polímero e filtração; **UV-V + Eletrolítico** – amostras de águas pré-oxidadas pelo fotoreator (após a implementação das alterações), submetida a coagulação, polímero e filtração e; **ETA** – água tratada pela ETA – Gavião.

4.2 Discussões dos resultados para a 2ª etapa de experimentos

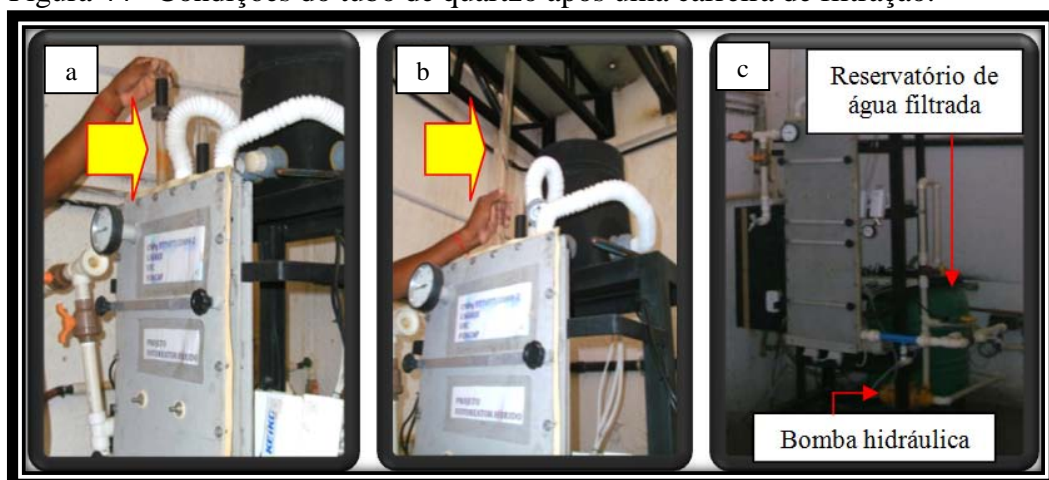
Antes do início da 2ª etapa de experimentos, observou-se a necessidade de introduzir a operação de limpeza no ambiente interno do fotoreator, para execução tanto antes como após cada carreira de filtração. A constatação veio após a verificação dos tubos de quartzo que abrigam as fontes ultravioletas dentro do fotoreator, conforme está apresentado na

Figura 44, onde se observou o estado do tubo imediatamente após uma carreira de filtração, com sinais evidentes de acúmulo de sólidos. Situação similar foi constatada em todos os tubos de quartzo que compõem o fotoreator, bem como nas lâminas de vidro que estão impregnadas com o fotocatalisador, situação que, provavelmente pode acarretar redução na irradiação dos fótons sob a lâmina líquida e baixa ação de foto-ativação do catalisador sólido, reduzindo sobre maneira a eficiência de oxidação.

Diante disso, foi providenciada uma bomba hidráulica da marca Ferraro, 220V com vazão máxima de 4.000 L.h^{-1} , instalada na estrutura suporte do fotoreator e acoplado a tubulação de PVC de 1" de diâmetro, para operar com fluxo em contra-corrente, injetando água filtrada no ambiente interno do fotoreator conforme apresentada na Figura 44c. O objetivo desta medida foi de expulsar qualquer resquício de sólidos advindos da água bruta utilizada nos experimentos (água do açude Gavião), impedindo à ocorrência de depósitos no ambiente interno do fotoreator.

Na Figura 44b está apresentado o mesmo tubo de quartzo, imediatamente após uma carreira de filtração, embora seguido de lavagem contra-corrente. Observou-se que, após a limpeza o tubo mantém transparência satisfatória assegurando a refração da radiação ultravioleta.

Figura 44– Condições do tubo de quartzo após uma carreira de filtração.



Fonte: Autor (2012).

Sendo: a) após uma carreira de filtração, sem limpeza; b) após uma carreira de filtração, com limpeza (contra-corrente) executada antes e depois da carreira e; c) Posicionamento da bomba hidráulica e reservatório de água filtrada para limpeza contra-corrente.

Após as intervenções aventadas, foram realizadas as carreiras de filtração de nº 11 a 30, referentes à 2ª etapa de experimentos executadas entre os meses de agosto de 2010 a janeiro de 2011. Esta etapa teve como objetivo comparar a pré-oxidação de água com o uso de oxidantes químicos (cloro e dióxido de cloro) e o fotoreator híbrido, avaliando as amostras coletadas no que se refere à redução de concentração dos precursores dos compostos halogenados, principalmente, através do monitoramento da matéria orgânica em termos de DQO, estimativa da biomassa fitoplanctônica em termos de Clorofila “a” e, determinações físico-químicas e exames microbiológicos.

Os parâmetros operacionais aplicados na ETA – Piloto e no fotoreator, foram mantidos conforme apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Parâmetros operacionais atribuídos aos componentes da ETA Piloto na 2ª etapa.

<u>Pré-oxidantes Químicos</u>	Dióxido de Cloro (pré-oxidação): 1,2 mg.L ⁻¹ Cloro (pré-oxidação): 5,0 mg.L ⁻¹
<u>Coagulação</u>	HCA - Concentração estudada: 5,4 mg.L ⁻¹ ; Polímero - Concentração estudada: 2,0 mg.L ⁻¹ ;
<u>Fotoreator</u>	Tempo de contato: 2,75 min. Vazão: 240, L.h ⁻¹ Volume útil do fotoreator: 11,04 L
Pré-oxidante no fotoreator: Fotocatálise	<u>Modelo de fonte UV-V: PHILIPS® Ozone™ 40 W</u> Quantidade de fontes UV: 05 (baixa pressão de vapor de mercúrio) Potência instalada para o total de fontes: 200 W UV-V em Watts por fonte: 12 W Comprimento de onda no pico de emissão: 180 nm Frequência: 1,67 x 10 ¹⁵ Hz Energia de cada fóton emitido: 6,89 eV Número de fótons emitidos por segundo: 8,70 x 10 ¹⁸ fótons Fotocatalisador aplicado: TiO ₂ – P 25 DEGUSSA (10g TiO ₂ .m ⁻²)
Pré-oxidante no fotoreator: Eletro-oxidação	<u>Modelo da fonte de tensão: Hayama® HY-125™, 220-12V</u> Potência total: 330 W Material do eletrodo: aço inox (não consumível) Medidas de cada eletrodo: 15x5cm (área de 75 cm ²) Quantidade de eletrodo por chicana: 10 unidades Quantidade total de eletrodos: 50 unidades Conjunto de eletrodos: 10 eletrodos justapostos Espaçamento entre os eletrodos: 5 mm Área total para um conjunto de eletrodos: 750 cm ² Corrente média aplicada por conjunto de eletrodo: 5,5 A Densidade de corrente: 7,33 mA/cm ²
<u>Filtração</u>	Vazão de filtração: 4 L.min ⁻¹ . Taxa de filtração: 326 m ³ /m ² /dia

Fonte: Autor (2012).

Na 1ª etapa de experimentos, a duração das carreiras de filtração foi em média de 3 a 4h. Para esta segunda etapa adotou-se o tempo de duração de 1,5 horas, não importando qual à condição de pré-oxidação experimentada. Este tempo de carreira escolhido contempla a estabilização do processo e antecede a ocorrência da saturação do filtro utilizado nos experimentos. As coletas de amostras ficaram em 0,5 e 1,5 horas após o início da carreira de filtração.

No total, foram 14 carreiras de filtração, cada identificada de acordo como apresentado no Quadro 14. Nas Figuras 45, 46, 47, 48 e 49 estão apresentados os resultados de cada dia de experimentos, contemplando as quatro condições de pré-oxidação experimentadas: Branco; Cloro; Dióxido de cloro; e Fotoreator.

Quadro 14 - Identificação das carreiras realizadas nesta 2ª etapa de experimentos.

Identificação da carreira	Descrição da condição do experimento
Branco	Água tratada sem pré-oxidante, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração
Cloro	Água tratada com cloro na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração
Dióxido de cloro	Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração
Fotoreator	Água tratada com fotoreator na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração

Fonte: Autor (2012).

Os resultados estão assim distribuídos: turbidez remanescente (Figuras 45a, 46a, 47a, 48a e 49a), percentual de remoção de DQO (Figuras 45b, 46b, 47b, 48b e 49b), percentual de remoção de Clorofila “a” (Figuras 45c, 46c, 47c, 48c e 49c) e percentual de remoção de cor aparente (Figuras 45d, 46d, 47d, 48d e 49d). Estas determinações estão dispostas graficamente de forma a promover simples comparação dos efeitos produzidos na água com diferentes situações de pré-oxidação, estudadas.

Para os valores de turbidez remanescente, conforme mostrado nas Figuras: 45a, 46a, 47a, 48a e 49a, os seguintes aspectos são enfatizados:

- a) observou-se, já nos primeiros 30 minutos da carreira de filtração, resultados obtidos com o fotoreator significativamente melhores em relação aos pré-oxidantes químicos. Amostras de águas pré-oxidadas com cloro apresentaram 1,02 uT e com dióxido de cloro 0,68 uT. Os valores obtidos com o uso do fotoreator variaram, nos primeiros 30 minutos: 0,10 e 0,20 uT, estabilizando-

se entre 0,10 e 0,15 uT ao longo da carreira de filtração. Segundo White (1999) e Savoye *et al.* (2001), a presença de sólidos em suspensão interfere na desinfecção, visto que os agregados da matéria orgânica e inorgânica em suspensão protegem os micro-organismos da ação do desinfetante, fenômeno conhecido como oclusão, portanto quanto menor for o valor referente à turbidez remanescente menor será a possibilidade de ocorrer oclusão.

- b) é evidente a elevação de eficiência demonstrada pelo fotoreator, após as intervenções construtivas implementadas, quando se comparou resultados obtidos pelo fotoreator na 1ª etapa de experimentos;
- c) mesmo considerando picos maiores de turbidez da água bruta para esta 2ª etapa, em média 16 uT, enquanto que na 1ª etapa de experimentos a média foi de 9 uT, a pré-oxidação com o uso do fotoreator demonstrou elevada eficiência de remoção quando comparada com os oxidantes químicos;
- d) a água tratada com pré-oxidação pelo fotoreator adicionada de coagulante, polímero e submetida à filtração direta sem pós-cloração, foi produzida constantemente com turbidez inferior a 0,50 uT, mantendo-se abaixo de 0,25 uT ao longo de toda as carreiras de filtração;
- e) a utilização de cloro e dióxido de cloro como pré-oxidantes, mantendo-se as mesmas condições de coagulação, não obtiveram produção de água com turbidez inferior a 0,50 uT, embora o limite de 1,0 uT não tenha sido ultrapassado nas condições experimentadas.

Quanto à DQO, a média obtida para água bruta considerando todas as carreiras de filtração nesta etapa de experimentos foi de 76,3 mg.L⁻¹. Quanto à remoção de DQO, conforme mostrado nas Figuras: 45b, 46b, 47b, 48b e 49b, os seguintes aspectos são enfatizados:

- a) os resultados atestaram que a pré-oxidação empregada por meio dos agentes no fotoreator, apresentou eficiência significativa na redução da matéria carbonácea presente inicialmente na água bruta;
- b) nos primeiros 30 minutos a remoção obtida, para todos os experimentos realizados, ficou acima de 50% e em alguns dias chegou a 70%;
- c) como se observou, aumentando o poder de oxidação presente no fotoreator, aumentou a remoção matéria orgânica em termos de DQO, atestando a elevada eficiência de oxidação do sistema após as intervenções construtivas.

Considerando que a clorofila “a” é um parâmetro útil para estimar a biomassa de fitoplâncton. Em termos de clorofila “a”, o valor médio para a água bruta foi de 45,8 $\mu\text{g.L}^{-1}$. De acordo com as Figuras: 45c, 46c, 47c, 48c e 49c, observou-se as maiores remoções nas amostras de água pré-oxidada pelo fotoreator, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta sem pós-cloração. Apresentando valores acima de 80% de remoção nos primeiros 30 minutos de duração da carreira de filtração, e acima de 90% após 1,5 horas de carreira. Os efeitos da pré-oxidação com o fotoreator, seguida da filtração direta descendente sem desinfecção, sobre a tratabilidade de águas eutrofizadas, tendo como parâmetro indicativo a clorofila “a”, mostraram-se positivos. Tal desempenho possivelmente reduz a possibilidade de formação dos compostos organoclorados influenciados pelas concentrações da biomassa fitoplanctônica presente no manancial.

Quanto à remoção de cor aparente, conforme mostrado nas Figuras: 45d, 46d, 47d, 48d e 49d, os seguintes aspectos são enfatizados:

- a) as amostras de águas submetidas ao pré-tratamento com o fotoreator tornaram-se de melhor qualidade após submetidas a filtração direta, quando comparadas às águas dos ensaios que utilizaram a pré-oxidação química (uso do cloro e dióxido de cloro);
- b) para todas as condições de pré-oxidação experimentadas no estudo, houve redução da cor aparente nas águas tratadas;

O uso do fotoreator híbrido como pré-oxidante esteve, em quase todos os resultados obtidos, apresentando-se como a melhor opção no que se refere à redução de concentração da: turbidez remanescente, cor aparente remanescente, matéria orgânica em termos de DQO e biomassa fitoplanctônica em termos de Clorofila “a”, quando comparados aos resultados obtidos com os oxidantes: cloro e dióxido de cloro.

É importante destacar a ação dos agentes oxidantes presentes no fotoreator, que acabam potencializando ações de coagulação. Segundo Sales (2005), mesmo que não sejam completamente entendidos os mecanismos de ação dos oxidantes na coagulação, há algumas hipóteses que explicam esses efeitos:

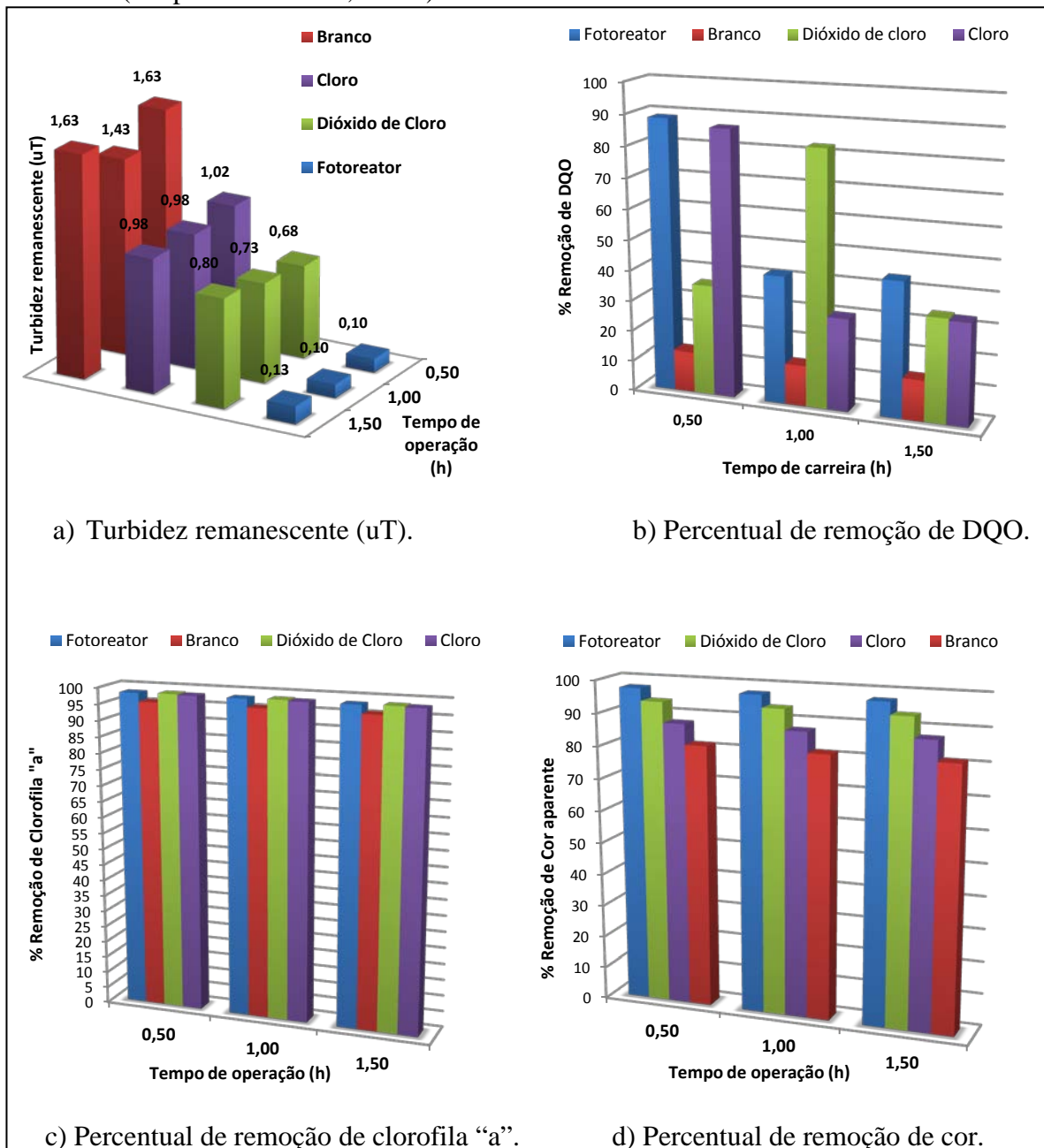
- a) as partículas dissolvidas na água são em sua maioria carregadas negativamente devido à adsorção de material orgânico natural à superfície das partículas, provocando um aumento da demanda do coagulante. Após a

oxidação o material orgânico adsorvido torna-se mais polarizado, desagregando-se das partículas que se tornam menos estáveis e mais suscetíveis à agregação;

- b) e a oxidação altera a configuração do material orgânico fazendo com que ocorra uma ligação mais efetiva com os núcleos metálicos dos sais coagulantes.

Considerando que o fotoreator promove uma oxidação mais intensa é de se esperar elevados níveis de alteração da configuração do material orgânico, fazendo com que ocorra uma ligação mais efetiva com os núcleos metálicos dos sais coagulantes, concordando com Trussell (1978), quando afirmou que a oxidação de substâncias orgânicas causa a liberação de íons metálicos que ajudam na coagulação de partículas, contribuindo com a ação do sal coagulante adicionado à água.

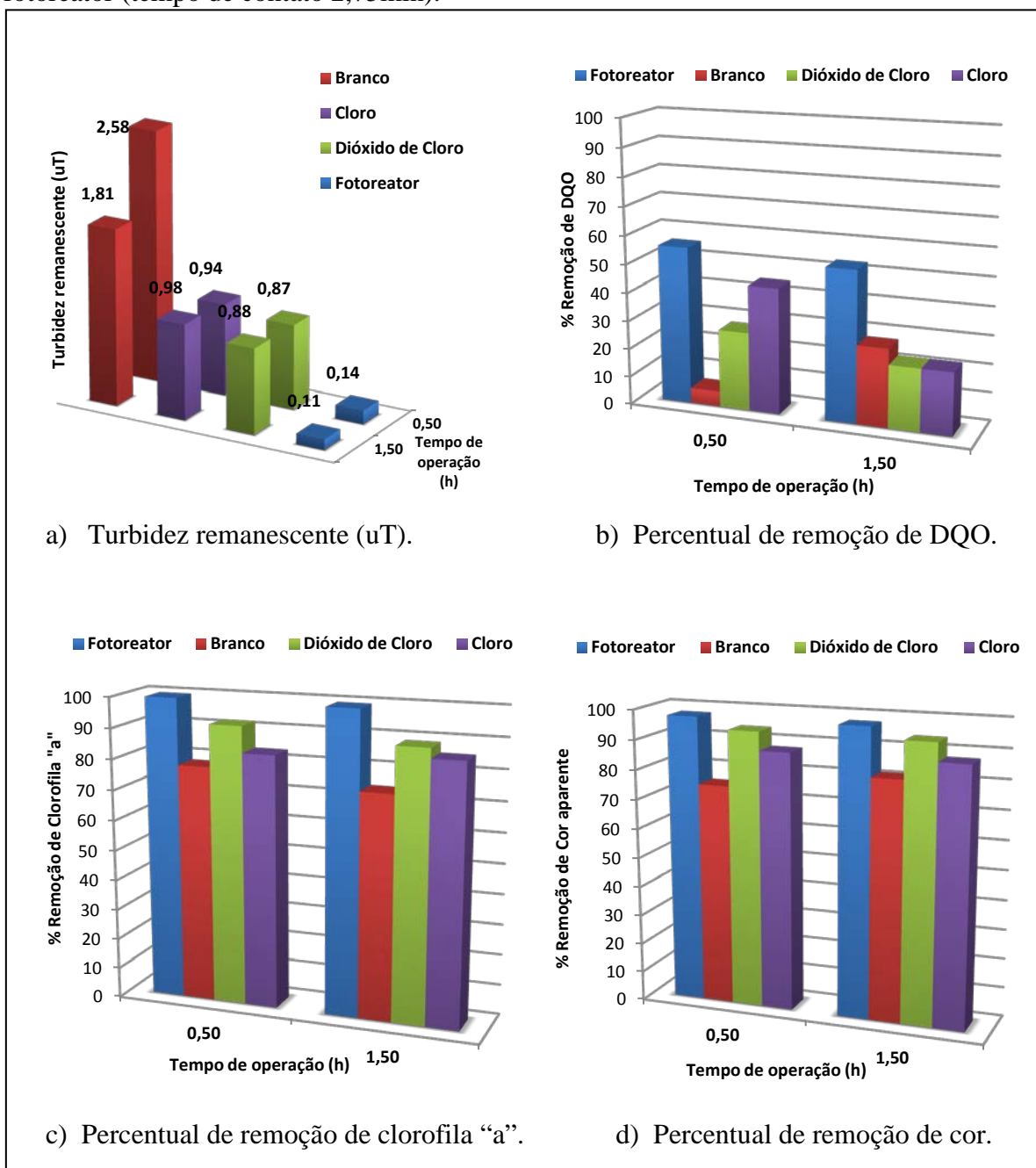
Figura 45 – Resultados de experimentos referentes as carreiras de filtração nº 11, 12, 13 e 14 com diferentes condições de pré-oxidação. Coagulação com dosagens: HCA (5,4 mg.L⁻¹) e polímero (2,0 mg.L⁻¹); Pré-oxidação: Cloro (5,0 mg.L⁻¹), Dióxido de cloro (1,2 mg.L⁻¹) e fotoreator (tempo de contato 2,75min).



Fonte: Autor (2012).

Sendo: a) Turbidez remanescente; b) Percentual de remoção de DQO; c) Percentual de remoção de clorofila "a" e; d) Percentual de remoção de cor aparente. Identificação das amostras: **Branco** – Água tratada sem pré-oxidante, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; **Cloro** – Água tratada com cloro na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; **Dióxido de cloro** – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; e **Fotoreator** - Água tratada com fotoreator na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração.

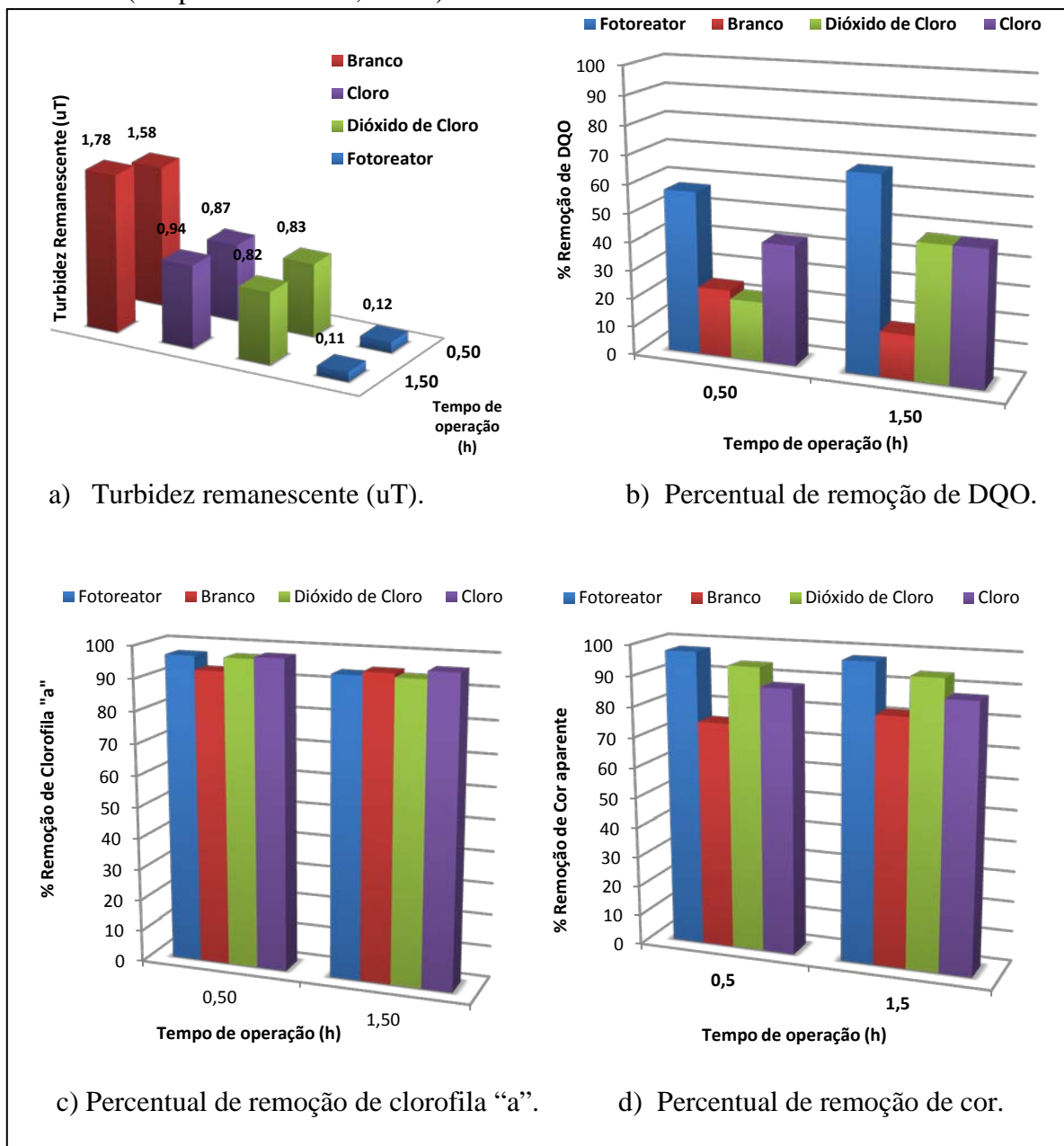
Figura 46 – Resultados de experimentos referentes as carreiras de filtração nº 15, 16, 17 e 18 com diferentes condições de pré-oxidação. Coagulação com dosagens: HCA (5,4 mg.L⁻¹) e polímero (2,0 mg.L⁻¹); Pré-oxidação: Cloro (5,0 mg.L⁻¹), Dióxido de cloro (1,2 mg.L⁻¹) e fotoreator (tempo de contato 2,75min).



Fonte: Autor (2012).

Sendo: a) Turbidez remanescente; b) Percentual de remoção de DQO; c) Percentual de remoção de clorofila "a" e; d) Percentual de remoção de cor. Denominando-se: **Branco** – Água tratada sem pré-oxidante, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; **Cloro** – Água tratada com cloro na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; **Dióxido de cloro** – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; e **Fotoreator** - Água tratada com fotoreator na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração.

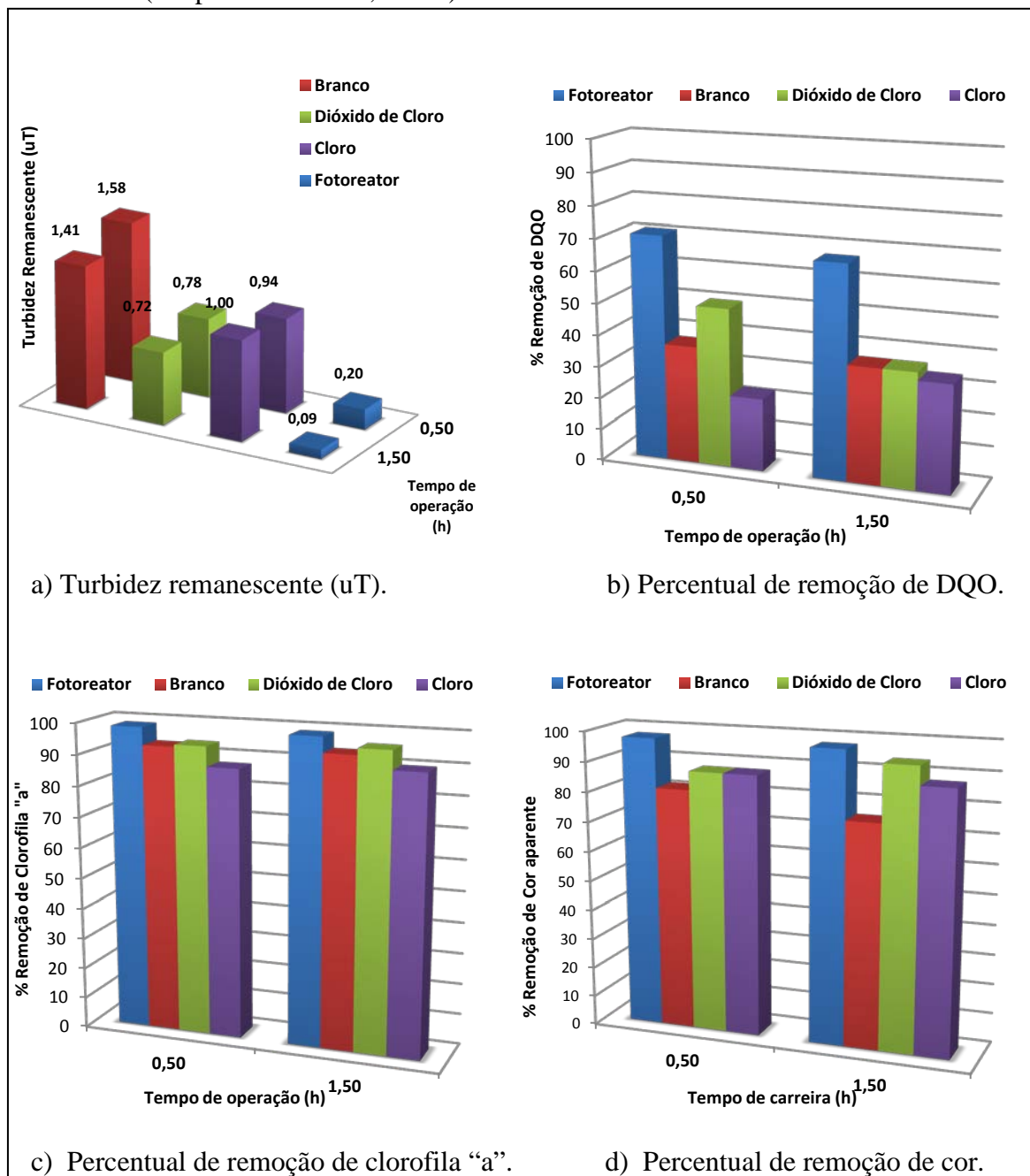
Figura 47 – Resultados de experimentos referentes as carreiras de filtração nº 19, 20, 21 e 22 com diferentes condições de pré-oxidação. Coagulação com dosagens: HCA (5,4 mg.L⁻¹) e polímero (2,0 mg.L⁻¹); Pré-oxidação: Cloro (5,0 mg.L⁻¹), Dióxido de cloro (1,2 mg.L⁻¹) e fotoreator (tempo de contato 2,75min).



Fonte: Autor (2012).

Sendo: a) Turbidez remanescente; b) Percentual de remoção de DQO; c) Percentual de remoção de clorofila "a" e; d) Percentual de remoção de cor. Identificação das amostras: **Branco** – Água tratada sem pré-oxidante, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; **Cloro** – Água tratada com cloro na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; **Dióxido de cloro** – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; e **Fotoreator** - Água tratada com fotoreator na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração.

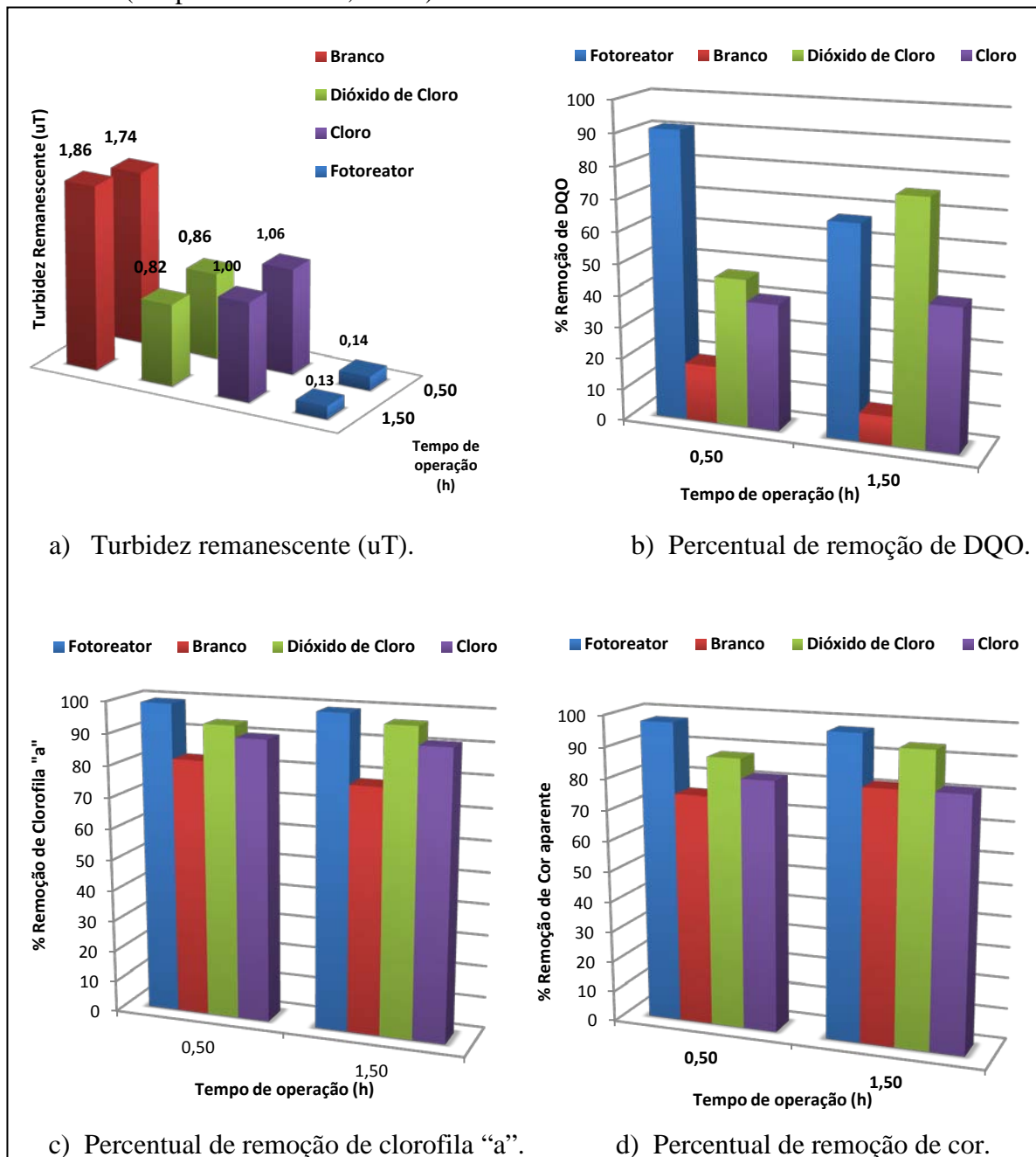
Figura 48 – Resultados de experimentos referentes as carreiras de filtração nº 23, 24, 25 e 26 com diferentes condições de pré-oxidação. Coagulação com dosagens: HCA ($5,4 \text{ mg.L}^{-1}$) e polímero ($2,0 \text{ mg.L}^{-1}$); Pré-oxidação: Cloro ($5,0 \text{ mg.L}^{-1}$) Dióxido de cloro ($1,2 \text{ mg.L}^{-1}$), e fotoreator (tempo de contato 2,75min).



Fonte: Autor (2012).

Sendo: a) Turbidez remanescente; b) Percentual de remoção de DQO; c) Percentual de remoção de clorofila "a" e; d) Percentual de remoção de cor. Identificação das amostras: **Branco** – Água tratada sem pré-oxidante, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; **Cloro** – Água tratada com cloro na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; **Dióxido de cloro** – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; e **Fotoreator** - Água tratada com fotoreator na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração.

Figura 49 – Resultados de experimentos referentes as carreiras de filtração n^o 27, 28, 29 e 30 com diferentes condições de pré-oxidação. Coagulação com dosagens: HCA (5,4 mg.L⁻¹) e polímero (2,0 mg.L⁻¹); Pré-oxidação: Cloro (5,0 mg.L⁻¹), Dióxido de cloro (1,2 mg.L⁻¹) e fotoreator (tempo de contato 2,75min).



Fonte: Autor (2012).

Sendo: a) Turbidez remanescente; b) Percentual de remoção de DQO; c) Percentual de remoção de clorofila "a" e; d) Percentual de remoção de cor. Identificação das amostras: **Branco** – Água tratada sem pré-oxidante, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; **Cloro** – Água tratada com cloro na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; **Dióxido de cloro** – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; e **Fotoreator** - Água tratada com fotoreator na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração.

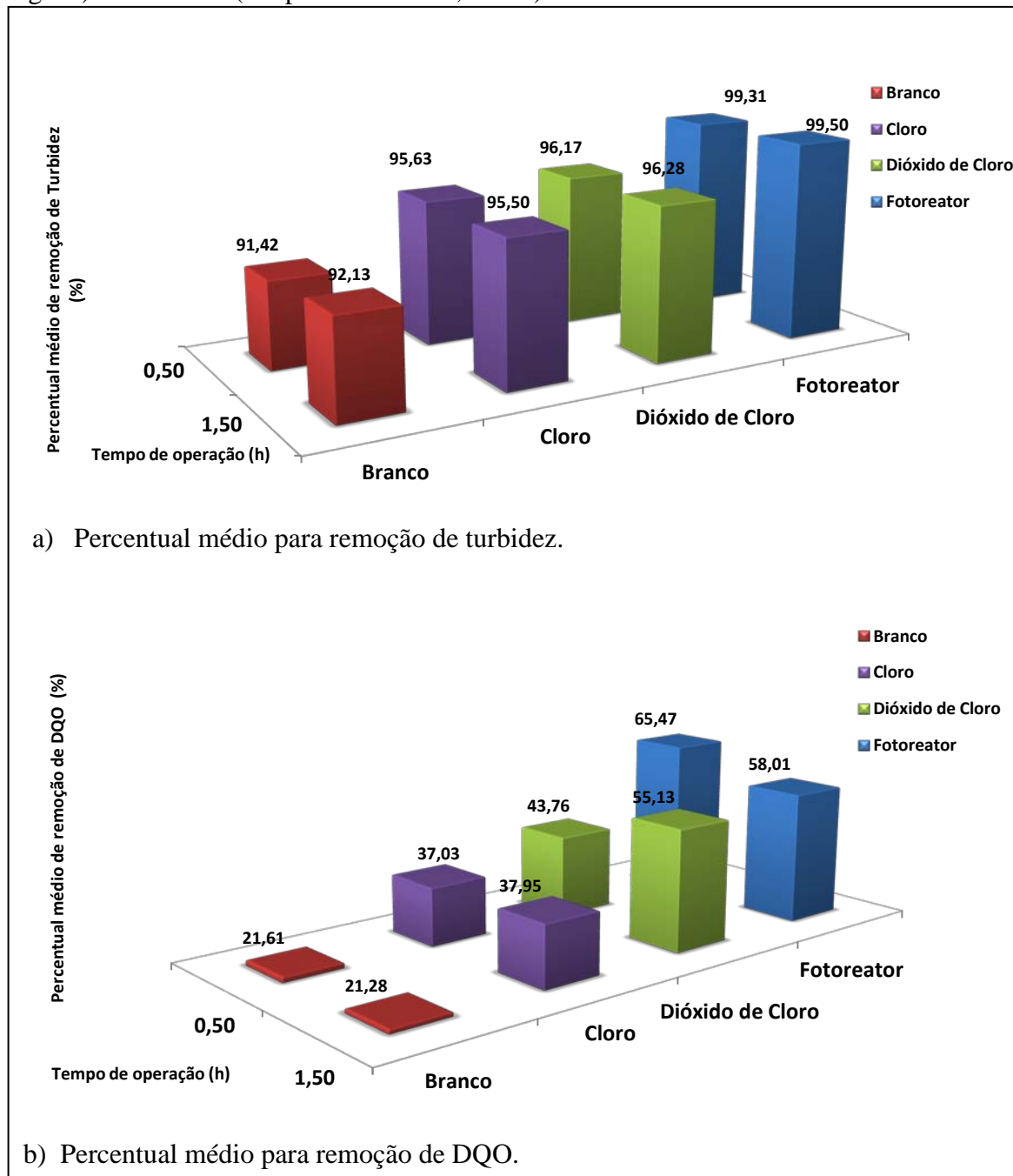
As Figura 50(a) e 50(b) apresentam os resultados médios referentes as carreiras de filtração de nº 11 a 30, com diferentes condições de pré-oxidação. Sendo apresentado na Figura 50(a) o valor do percentual médio para remoção de turbidez; e Figura 50(b) o valor do percentual médio para remoção de DQO.

As carreiras de filtração estão identificadas como: **Branco** – Água tratada sem pré-oxidante, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; **Cloro** – Água tratada com cloro na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; **Dióxido de cloro** – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; e **Fotoreator** - Água tratada com fotoreator na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração.

Para remoção turbidez remanescente observou-se, para as águas pré-oxidadas com o dióxido de cloro, que os valores obtidos atingiram média 96,17% com 30 minutos e 96,28% após 1,5 horas de duração da carreira de filtração. Para amostras de águas pré-oxidadas com o cloro aos 30 minutos iniciais obteve-se 95,63% e após 1,5 horas 95,50%. Observou-se que a média percentual de remoção obtida para turbidez, nas amostras de água pré-oxidada com o uso do fotoreator, ficaram em 99,31% nos primeiros 30 minutos de carreira e, 99,50% após 1,5 horas de duração de carreira de filtração, resultados que asseguram a elevada eficiência de remoção de sólidos em suspensão nas amostras de água pré-tratada pelo fotoreator.

Quanto ao percentual médio de remoção de DQO, observou-se que os resultados para água pré-oxidada com o uso do fotoreator ficou em 99,31% para amostras coletadas nos 30 minutos de carreira e 99,50%, após 1,5 horas de duração de carreira de filtração.

Figura 50 – Resultados médios de experimentos referentes as carreiras de filtração de nº 11 a 30, com diferentes condições de pré-oxidação. Coagulação com dosagens: HCA ($5,4 \text{ mg.L}^{-1}$) e polímero ($2,0 \text{ mg.L}^{-1}$); Pré-oxidação: Cloro ($5,0 \text{ mg.L}^{-1}$), Dióxido de cloro ($1,2 \text{ mg.L}^{-1}$) e fotoreator (tempo de contato 2,75min).



Fonte: Autor (2012).

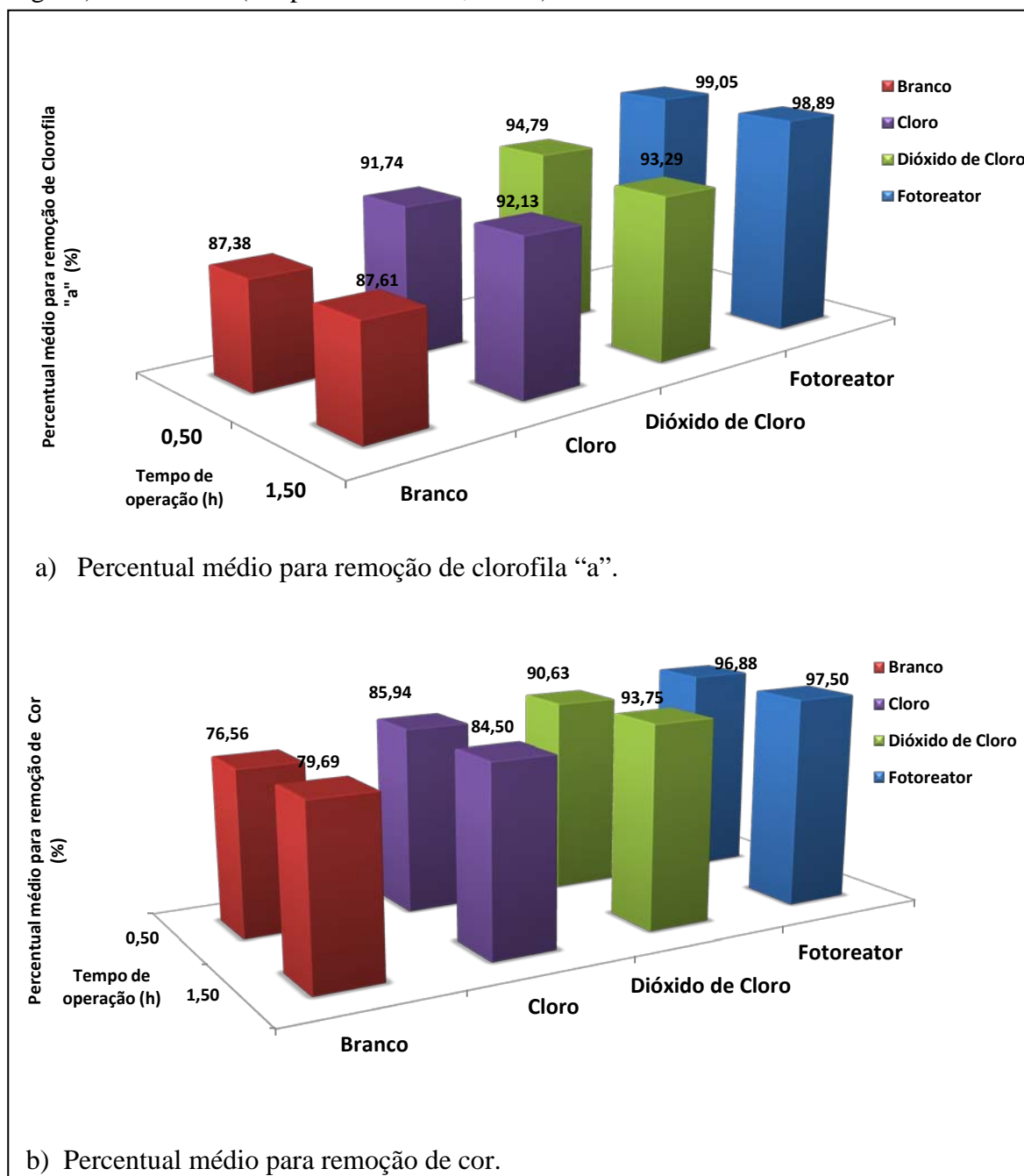
Sendo: a) Percentual médio para remoção de turbidez; e b) Percentual médio para remoção de DQO. Identificação das amostras: **Branco** – Água tratada sem pré-oxidante, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; **Cloro** – Água tratada com cloro na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; **Dióxido de cloro** – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; e **Fotoreator** - Água tratada com fotoreator na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração.

Nas Figuras 51(a) e 51(b) estão apresentados os resultados médios dos experimentos referentes as carreiras de filtração de nº 11 a 30, com diferentes condições de pré-oxidação. Sendo mostrado na Figura 51(a) valor do percentual médio para remoção de clorofila “a”; e 51(b) valor do percentual médio para remoção de cor aparente. As carreiras de filtração estão identificadas como: **Branco** – Água tratada sem pré-oxidante, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; **Cloro** – Água tratada com cloro na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; **Dióxido de cloro** – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; e **Fotoreator** - Água tratada com fotoreator na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração.

Observou-se que a média percentual de remoção obtida para clorofila “a”, nas amostras de águas pré-oxidadas com o uso do fotoreator, ficou em 99,05% nos primeiros 30 minutos de carreira e, 99,89% após 1,5 horas de duração de carreira de filtração. Superando os resultados obtidos com o uso do cloro, onde foi de 91,74% com 30 minutos e 92,13% após 1,5 horas de duração da carreira de filtração, e o dióxido de cloro obteve nos 30 minutos iniciais 94,79% e após 1,5 horas 93,29%. Ficou evidente que mesmo sem a utilização de pré-oxidação ocorreu remoção de clorofila “a”, como mostraram os resultados para a carreira de filtração denominada de “branco”, que obteve com 30 minutos de carreira 87,38% de remoção e após 1,5 horas 87,51%.

Quanto ao percentual médio de remoção de cor aparente, observou-se para amostras de águas pré-oxidadas com o uso do fotoreator remoção de 96,88%, para 30 minutos de carreira como e 97,50% após 1,5 horas de duração de carreira de filtração. Resultados que superaram as águas pré-oxidadas com cloro que obteve 85,94% de remoção para 30 minutos e, 84,50% após 1,5 horas de duração de carreira, e com o uso do dióxido de cloro, nos primeiros 30 minutos, a remoção média ficou em 90,63% e após 1,5 horas de duração da carreira de filtração alcançou 93,75% de remoção de cor aparente.

Figura 51 – Resultados médios de experimentos referentes as carreiras de filtração de nº 11 a 30, com diferentes condições de pré-oxidação. Coagulação com dosagens: HCA (5,4 mg.L⁻¹) e polímero (2,0 mg.L⁻¹); Pré-oxidação: Cloro (5,0 mg.L⁻¹), Dióxido de cloro (1,2 mg.L⁻¹) e fotoreator (tempo de contato 2,75min).



Fonte: Autor (2012).

Sendo: a) Percentual médio para remoção de clorofila "a"; e b) Percentual médio para remoção de cor. Identificação das amostras: **Branco** – Água tratada sem pré-oxidante, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; **Cloro** – Água tratada com cloro na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; **Dióxido de cloro** – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; e **Fotoreator** - Água tratada com fotoreator na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração.

Para todos os outros parâmetros estudados nesta 2ª etapa, apresentados na Tabela 14 como valores médios obtidos para as carreiras de filtração do nº 11 ao 30, observou-se que o uso do fotoreator não influenciou no aumento de concentração de nenhum deles, especialmente com ferro que poderia estar sendo adicionado ao sistema caso os eletrodos estivessem participando do processo.

Tabela 14 - Valores médios para diversos parâmetros analisadas referentes as carreiras de filtração dos nº 11 ao 30.

Valores médios carreiras de nº 11 ao 30		Tempo de operação: 30min				Tempo de operação:90min			
Determinação	Água Bruta	ABF	ACF	ADF	AFF	ABF	ACF	ADF	AFF
Alcalinidade total (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	94,30	65,83	64,83	63,83	64,58	66,33	66,57	65,58	64,58
Dureza total (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	94,40	84,17	84,67	85,17	80,90	83,66	84,36	84,92	80,66
Nitritos (mgN-NO ₂ ²⁻ .L ⁻¹)	0,017	≤0,009	≤0,009	≤0,009	≤0,009	≤0,009	≤0,009	≤0,009	≤0,009
Nitratos (mgN-NO ₃ ⁻ .L ⁻¹)	≤0,114	≤0,114	≤0,114	≤0,114	≤0,114	≤0,114	≤0,114	≤0,114	≤0,114
Cálcio (mgCa ²⁺ .L ⁻¹)	12,70	11,77	11,47	12,97	11,37	12,27	11,70	14,48	11,67
Magnésio (mgMg ²⁺ .L ⁻¹)	14,30	13,32	13,60	13,25	14,77	12,87	13,16	11,83	12,53
Sódio (mgNa ⁺ .L ⁻¹)	63,50	51,46	52,91	53,21	53,18	52,34	53,91	54,05	53,19
Potássio (mgK ⁺ .L ⁻¹)	2,40	1,95	2,01	2,01	2,02	1,98	2,00	2,04	2,02
Ferro total (mgFe.L ⁻¹)	0,126	≤0,05	≤0,05	≤0,05	≤0,05	≤0,05	≤0,05	≤0,05	≤0,05
Cloretos (mgCl.L ⁻¹)	86,80	87,88	90,75	92,50	85,35	88,13	90,50	92,50	88,50
Bicarbonatos (mgHCO ₃ ⁻ .L ⁻¹)	115,00	80,33	79,10	77,88	78,80	80,93	81,14	79,26	78,79
Sulfatos (mg(SO ₄) ²⁻ .L ⁻¹)	14,90	8,65	9,28	8,73	9,06	9,26	9,38	8,83	9,19
Sólidos Totais	418,20	345,54	350,81	352,26	349,63	349,91	356,07	357,02	346,45
Condutividade (µS/cm)	508,00	460,89	467,75	469,52	462,17	465,13	473,85	475,86	462,02

Fonte: Autor (2012).

ABF – Água tratada sem pré-oxidante, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração;

ACF – Água tratada com cloro na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração;

ADF – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração;

AFF - Água tratada com fotoreator na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração.

Nas Figuras 52(a), 52(b) e 52(c) estão apresentados os resultados médios de alcalinidade total, cloretos e dureza total referente as carreiras de filtração de nº 11 a 30. Os

dados, lançados na Tabela 14, estão dispostos graficamente de forma a promover simples comparação dos efeitos produzidos na água com diferentes condições de pré-oxidação estudadas.

Quanto à Alcalinidade total para a água bruta o valor médio foi de 94,30 mg $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$. Observou-se que dentre os diferentes pré-oxidantes utilizados nos experimentos, os resultados permaneceram praticamente nos mesmos patamares. Quanto à dureza total observou-se uma redução um pouco maior para os valores obtidos com amostras de águas tratadas com o fotoreator na pré-oxidação. A concentração média para a água bruta ficou em 90,04 mg $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$, enquanto que para amostras de águas tratadas com dióxido de cloro alcançaram 85,2 mg $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ com 30 minutos de carreira, e 84,9 mg $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ para 1,5 horas após o início da carreira de filtração. Com o cloro ficou em 84,7 mg $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ para 30 minutos de carreira e 84,4 mg $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ com 1,5 horas de carreira de filtração. Para o fotoreator obteve-se para os 30 minutos de carreira 80,9 mg $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ e com 1,5 horas 80,7 mg $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ de concentração remanescente média para dureza.

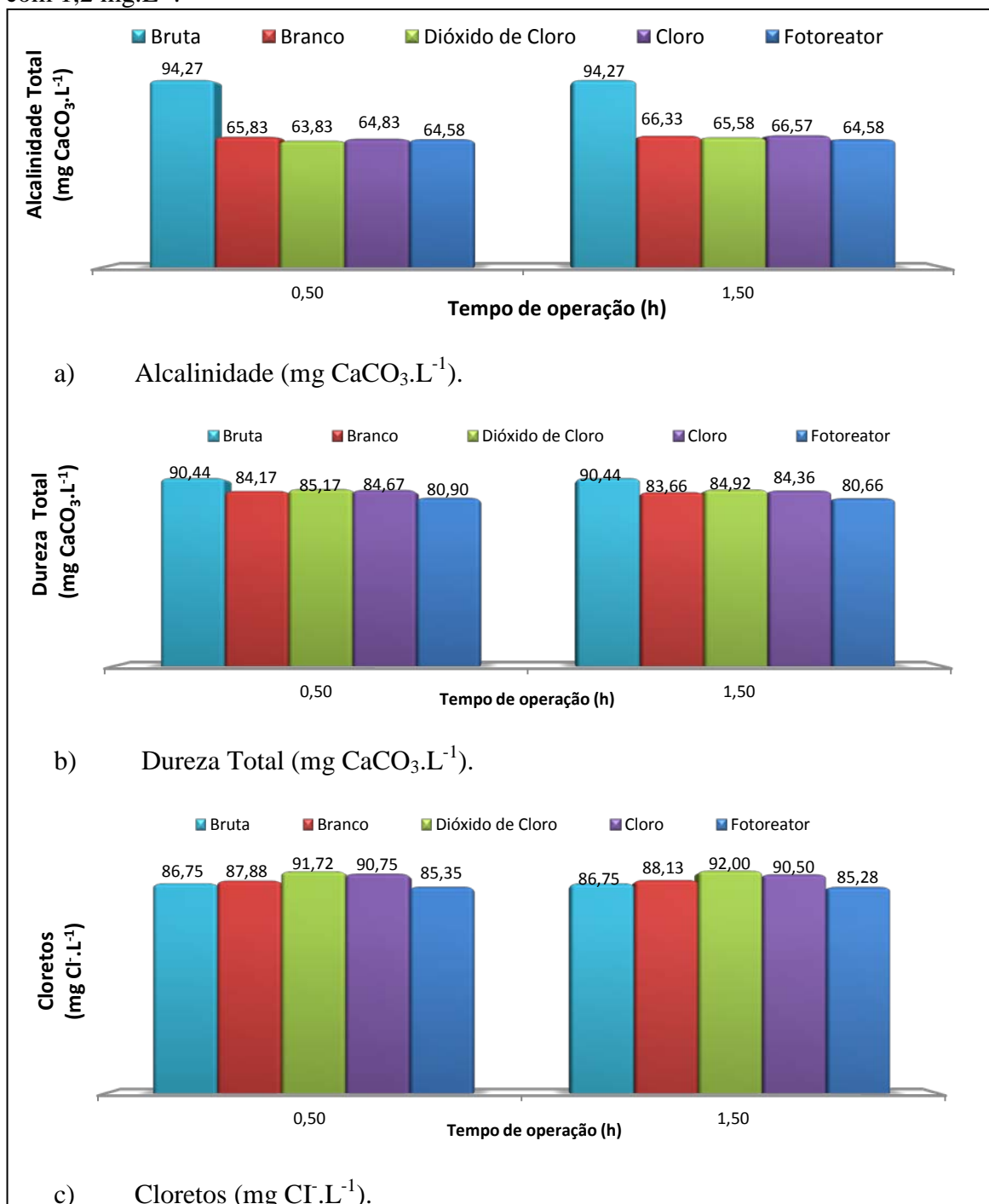
Com relação aos cloretos, vale ressaltar que a utilização do processo eletrolítico como um dos agentes de oxidação presente no fotoreator, não contribui para elevar a concentração dos cloretos, e sim reduz, pois a eletrólise promove a formação de Cl_2 consumindo cloretos. No processo de oxidação indireto promovido pelos processos de eletrólise, oxidantes fortes tais como: hipoclorito/cloro, ozônio, peróxido de hidrogênio são gerados eletroquimicamente. Os poluentes são então transformados na solução pela reação de oxidação do oxidante gerado. Todos os oxidantes são gerados *in situ* e utilizados imediatamente. A geração eletroquímica de hipoclorito/cloro em uma solução que contém íons cloreto será tão intensa, dentre outros fatores, quanto o tempo que se aplica ao processo e a concentração de cloretos existentes na solução (RAJKUMAR e PALANIVELU, 2004).

O valor médio para cloretos com o uso do fotoreator foi de 85,0 mg $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$, para a água bruta foi de 86,8 mg $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ tanto para 30 minutos de carreira como para 1,5 horas de duração da carreira de filtração. Os resultados para amostras de água pré-oxidada com dióxido de cloro foi o mais elevado, ficando em média de 91,7 mg $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ para os primeiros 30 minutos da carreira e, 92,0 mg $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ após 1,5 horas de duração da carreira de filtração. Para as amostras de água pré-oxidadas com cloro o valor médio obtido foi de

90,8 mg $\text{CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ nos primeiros 30 minutos da carreira e 90,5 mg $\text{CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ após 1,5 horas de duração da carreira de filtração.

Nas Figuras 53(a), 53(b) e 53(c) estão apresentados os resultados médios para cálcio, magnésio e sódio, respectivamente. Os valores se referem as carreiras de filtração de nº 11 a 30. Observou-se que dentre os diferentes pré-oxidantes utilizados nos experimentos, os resultados se mantêm praticamente nos mesmos patamares, não havendo qualquer influência que possa denotar impedimentos no uso do fotoreator como opção de pré-oxidação em função destes parâmetros estudados.

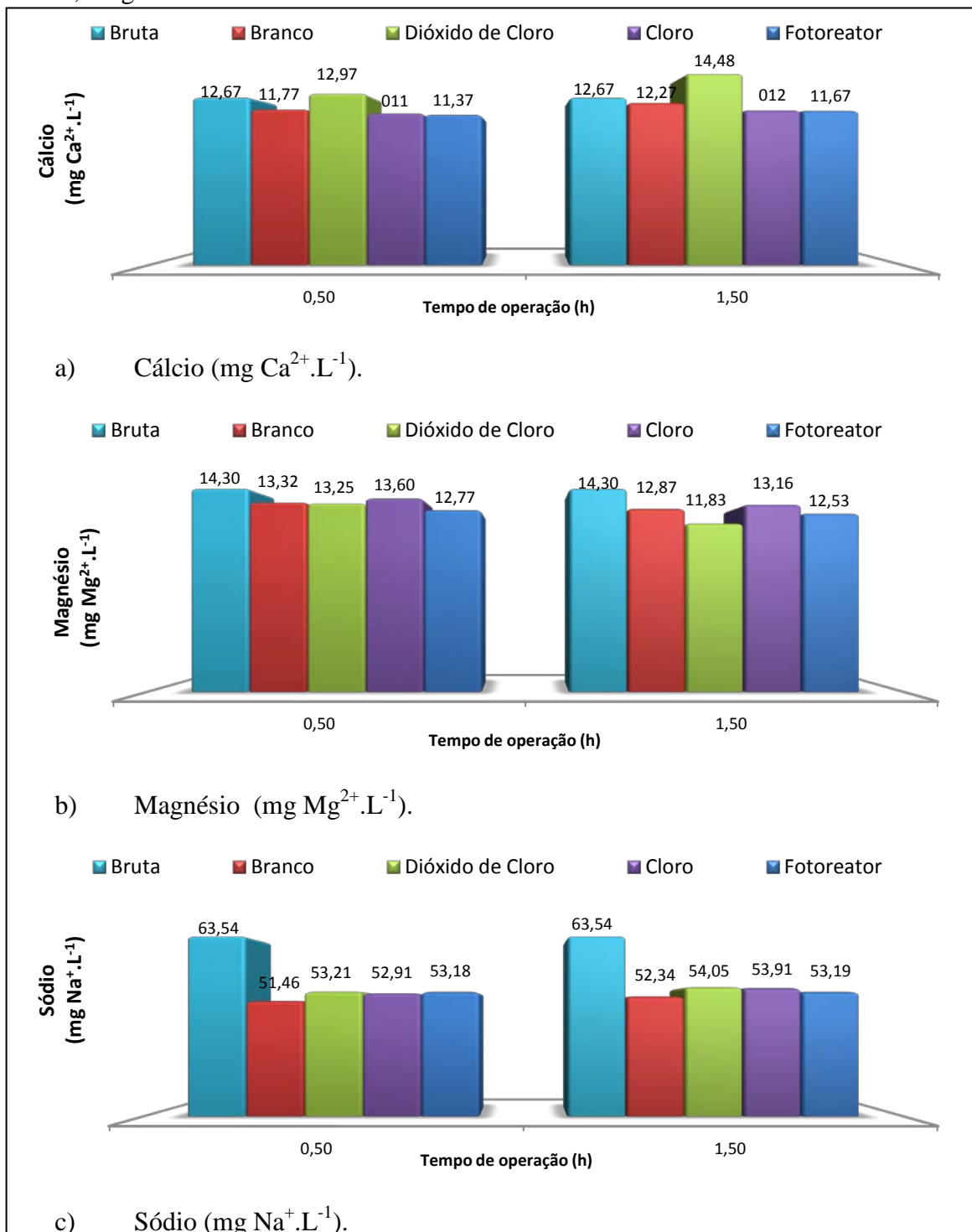
Figura 52 – Resultados médios de experimentos referentes as carreiras de filtração de nº 11 a 30, com diferentes condições de pré-oxidação. Coagulação com dosagens: HCA com $5,4 \text{ mg.L}^{-1}$ e polímero com $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Pré-oxidação: Cloro com $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ e Dióxido de cloro com $1,2 \text{ mg.L}^{-1}$.



Fonte: Autor (2012).

Sendo: a) Alcalinidade; b) Dureza total; e c) Cloretos. Identificação das amostras: **Bruta** – água do açude Gavião, sem tratamento; **Branco** – Água tratada sem pré-oxidante, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; **Cloro** – Água tratada com cloro na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; **Dióxido de cloro** – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; e **Fotoreator** - Água tratada com fotoreator na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração.

Figura 53 – Resultados médios de experimentos referentes as carreiras de filtração de nº 11 a 30, com diferentes condições de pré-oxidação. Coagulação com dosagens: HCA com 5,4 mg.L⁻¹ e polímero com 2,0 mg.L⁻¹. Pré-oxidação: Cloro com 5,0 mg.L⁻¹ e Dióxido de cloro com 1,2 mg.L⁻¹.



Fonte: Autor (2012).

Sendo: (a) Cálcio; (b) Magnésio; e c) Sódio. Identificação das amostras: **Bruta** – água do açude Gavião, sem tratamento; **Branco** – Água tratada sem pré-oxidante, coagulada, adicionada de polímero e filtrada; **Cloro** – Água tratada pré-oxidada com cloro, coagulada, adicionada de polímero e filtrada; **Dióxido de cloro** – Água tratada pré-oxidada com dióxido de cloro, coagulada, adicionada de polímero e filtrada; e **Fotoreator** - Água tratada pré-oxidada com fotoreator, coagulada, adicionada de polímero e filtrada.

Na Figura 54 estão apresentados os resultados médios dos exames microbiológicos referentes as amostras coletadas durante as carreiras de filtração de nº 31 a 39. Foram 09 carreiras de filtração realizadas em 03 dias com diferentes condições de pré-oxidação. A Figura 54(a) refere-se aos valores médios obtidos para coliformes totais; e a Figura 54(b) refere-se aos valores médio obtidos para *Escherichia coli*. Von Sperling (2001), estudou a viabilidade das formas de representação das médias de parâmetros de qualidade das águas, em particular coliformes totais e pH, avaliando dados estatísticos de tendência central de resultados, do tipo: médias aritméticas, médias geométricas e medianas. Concluiu ser aceitável trabalhar com a média geométrica e aritimética dos coliformes.

A Coagulação foi realizada com dosagens: HCA com 5,4 mg.L⁻¹ e polímero com 2,0 mg.L⁻¹, portanto os mesmos utilizados em experimentos anteriores desta 2ª etapa.. As carreiras de filtração foram identificadas conforme a condição de pré-oxidação realizada na amostra de água, denominando-se: **ABruta** – água do açude Gavião, sem tratamento; **ADF** - Água tratada por pré-oxidação com dióxido de cloro, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; **ACF** - Água tratada por pré-oxidação com cloro, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; e **AFF** – água tratada por pré-oxidação com o fotoreator, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração. A coleta denominada de **AFOT** se refere a amostras de águas, imediatamente coletadas após pré-oxidadas pelo fotoreator sem coagulante, polímero ou filtração e pós-cloração.

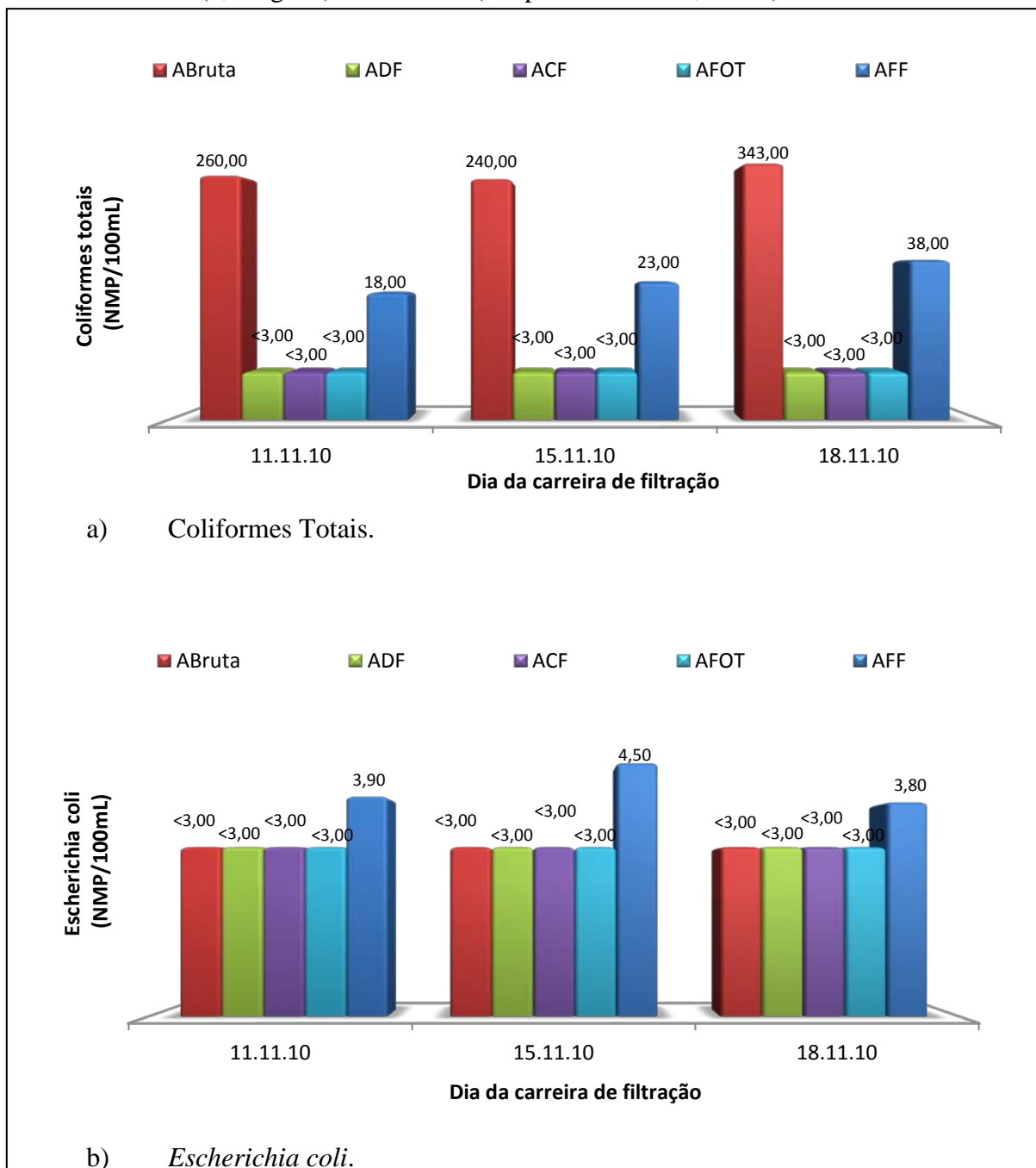
Na Figura 54(a) estão apresentados os resultados da concentração média de coliformes totais, para os 03 dias de coletas. Observou-se para água bruta valores variando de 240 a 343 NMP/100mL, com o uso dos pré-oxidantes químicos: cloro e dióxido de cloro, as amostras apresentaram reduções dos níveis de concentração dos coliformes totais de $\leq 3,0$ NMP/100mL, ou seja, abaixo do limite detectável pelo método aplicado para este exame. Com o uso do fotoreator considerando as amostras denominadas AFOT o mesmo resultado foi obtido, $\leq 3,0$ NMP/100mL. Porém vale ressaltar que, para amostras denominadas de AFF (coletadas após a filtração), observou-se presença de coliformes totais variando de 18 a 38 NMP/100mL, possivelmente estas amostras que antes estavam com ausência (conforme apresentou resultados para AFOT), sofreram nova contaminação nas instalações que dão continuidade às etapas subsequentes de tratamento por filtração direta (coagulação/mistura rápida e filtração).

Os resultados referentes aos exames de detecção para *Escherichia coli*, observou-se que na água bruta os valores obtidos ficaram abaixo do limite de detecção do método. Nas amostras de águas pré-oxidadas por cloro (ACF) e dióxido de cloro (ADF), adicionadas de coagulante, polímero e submetidas a filtração direta sem pós-cloração, os resultados ficaram abaixo do limite de detecção do método. Para amostras de águas imediatamente coletadas após o fotoreator (AFOT), os resultados também se apresentaram abaixo do limite de detecção. Segundo WEF (1996), os ácidos desoxirribonucleico (DNA) e ribonucleico (RNA), assim como as proteínas, são os principais responsáveis pela absorção de radiação UV na faixa entre 240 a 260nm, particularmente em 254nm. O mecanismo de inativação se baseia no aumento do estado energético, principalmente em ácidos nucleicos e proteínas essenciais, de modo a induzir o rompimento de ligações químicas ou ainda alterações no código genético, ambos responsáveis pelo comprometimento da célula atingida.

Resultados similares foram obtidos por Otenio *et al.*, (2008) e Matsunaga *et al.* (1984); que avaliaram em escala laboratorial a desinfecção de águas utilizando o processo eletrolítico, os resultados obtidos mostraram eliminação efetiva de coliformes totais e *Escherichia coli*. Grahl e Markl (1996), relataram em seus estudos que reações ocorreram com a passagem da corrente elétrica nos eletrodos, onde foram gerados vários componentes tóxicos à viabilidade celular.

Vale ressaltar que, para as amostras de águas pré-oxidadas pelo fotoreator, coletadas após a filtração (AFF), foram detectadas à presença de bactérias *Escherichia coli* variando de 3,5 a 4,8 NMP/100mL. Havendo recontaminação após a água pré-oxidada pelo fotoreator ter concluído todas as etapas do tratamento. Este fato pode ser atribuído a presença destes micro-organismos ao longo das instalações da ETA – Piloto (tubulações, conexões, registros...), ou o próprio leito filtrante estar contaminado, agravando-se pelo fato da água não conter residual de oxidantes.

Figura 54 – Resultados de exames microbiológicos de amostras coletadas durante as carreiras de filtração de nº 31 a 39, realizadas com diferentes condições de pré-oxidação. Coagulação com dosagens: HCA ($5,4 \text{ mg.L}^{-1}$) e polímero ($2,0 \text{ mg.L}^{-1}$); Pré-oxidação: Cloro ($5,0 \text{ mg.L}^{-1}$), Dióxido de cloro ($1,2 \text{ mg.L}^{-1}$) e fotoreator (tempo de contato $2,75 \text{ min}$).



Fonte: Autor (2012).

Sendo: (a) Coliformes Totais; e (b) *Escherichia coli*. Identificação das amostras: **ABruta** – água do açude Gavião, sem tratamento; **ADF** - Água bruta pré-oxidada com dióxido de cloro, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; **ACF** - Água bruta pré-oxidada com cloro, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração.; **AFOT** - Água bruta somente pré-oxidada pelo fotoreator; e **AFF** – água bruta pré-oxidada com o fotoreator, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração.

4.3 Discussões dos resultados para a 3ª etapa de experimentos

A Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde do Brasil, de 12 de dezembro de 2011 (BRASIL, 2011), apresenta limites para dois grupos de espécies organocloradas, desta forma, espera-se que as tecnologias de tratamento de água, além de atender os tradicionais parâmetros físicos, químicos e microbiológicos, sejam capazes de produzir água de acordo com as novas restrições impostas pelos padrões de potabilidade, particularmente, substâncias organocloradas oriundas da utilização de pesticidas nos cultivos agrícolas ou formadas pela oxidação de substâncias orgânicas presentes na água bruta.

De março a setembro de 2011 foi desenvolvida a 3ª etapa de experimentos, a discussão dos resultados referentes a esta etapa foram divididos de acordo com a configuração dada a ETA – Piloto durante as experimentações. Desta forma foi possível facilitar a organização dos resultados e o entendimento da etapa como um todo. As configurações foram denominadas como: 3.1, 3.2, 3.3 e 3.4, cada uma destas apresentando experimentos em diferentes condições, submetendo o fotoreator híbrido à pré-oxidação ou pós-filtração.

Pela forma de preservação das amostras para as análises de subprodutos, os resultados representaram o potencial de formação de trihalometanos (THM) e ácidos haloacéticos (AHA) em 24 horas, avaliados sob o que preconiza a Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde do Brasil, publicada em 12 de dezembro de 2011 (BRASIL, 2011). A citada Portaria estabeleceu os limites para concentração total das espécies de trihalometanos (TTHM) em 0,1 mg/L e, para as espécies do grupo dos ácidos haloacéticos totais (AHAT), 0,08 mg/L.

Os ensaios para esta 3ª etapa tiveram duração 1,5 horas, em que se buscou retirar as amostras após a estabilização do processo, e antes da ocorrência da saturação do filtro descendente. Na Tabela 15 estão apresentados os principais atributos operacionais aplicados aos componentes da ETA – Piloto. Alguns variaram conforme o objetivo pretendido e, conseqüentemente, a configuração da ETA – Piloto adotada.

Tabela 15 - Parâmetros atribuídos aos componentes da ETA Piloto na 3ª etapa.

<u>Coagulação:</u>	HCA - Concentração estudada: 5,4 mg.L ⁻¹ ; Polímero - Concentração estudada: 2,0 mg.L ⁻¹ ;
<u>Pré-oxidantes Químicos:</u> (quando aplicados)	Dióxido de Cloro: 1,2 mg.L ⁻¹ (em todos os experimentos) Cloro: 5,0 mg.L ⁻¹ ou 10 mg.L ⁻¹ (conforme o experimento)
<u>Fotoreator utilizado na pré-oxidação e pós-filtração:</u>	Tempo de contato: 2,75 min.; Volume útil do fotoreator: 11,04 L
Fotocatálise	Modelo de fonte UV-V/Potência: PHILIPS® Ozone™ 40 W Quantidade de fontes UV: 05 (baixa pressão de vapor de mercúrio) Potência instalada para o total de fontes: 200 W UV-V em Watts por fonte: 12 W Comprimento de onda no pico de emissão: 180 nm Frequência: 1,67 x 10 ¹⁵ Hz Energia de cada fóton emitido: 6,89 eV Número de fótons emitidos por segundo: 8,70 x 10 ¹⁸ fótons Fotocatalisador aplicado: TiO ₂ - P 25™ DEGUSSA® (10g TiO ₂ .m ⁻²)
Eletro-oxidação	Fonte de tensão: Hayama® 220-12V, 6 A Quantidade de fontes de tensão: 05 Intensidade média de corrente aplicada: 5,5 A Potência média total: 330 W Material do eletrodo: aço inox (não consumível) Medidas de cada eletrodo: 15x5cm (área de 75 cm ²) Quantidade de eletrodo por chicana: 10 unidades Quantidade total de eletrodos: 50 unidades Conjunto de eletrodos: 10 eletrodos justapostos Espaçamento entre os eletrodos: 5 mm Área total para um conjunto de eletrodos: 750 cm ² Corrente média aplicada por conjunto de eletrodo: 5,5 A Densidade de corrente: 7,33 mA/cm ² Consumo (vazão de 0,24 m ³ /h; tempo de contato = 2,75 min.): 1,37 KWh/m ³
<u>Filtração:</u>	Vazão de filtração: 4 L.min ⁻¹ . Taxa de filtração: 326 m ³ /m ² /dia
<u>Desinfecção final:</u> (quando aplicada)	Cloro: 5 mg.L ⁻¹

Fonte: Autor (2012).

4.3.1 Resultados para a configuração de nº 3.1

A configuração da ETA – Piloto nº 3.1, apresentada na Tabela 16, teve como objetivo estudar o desempenho do fotoreator comparando com o uso do cloro e dióxido de cloro, na pré-oxidação de água, avaliando a formação de organoclorados do grupo dos trihalometanos e ácidos haloacéticos. Nas Figuras 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61 e 62 estão apresentados os resultados para experimentos na configuração da ETA – Piloto nº 3.1, que compreende resultados das carreiras de filtração de nº 40 a 63.

Tabela 16 - Condições dos experimentos realizados na configuração 3.1.

<i>Configuração n^o</i>	<i>Condições de pré-oxidação experimentadas</i>	<i>Fotoreator pós-filtração</i>	<i>Pós-cloração (concentração)</i>	<i>Carreiras de filtração n^o</i>
	<i>Sem pré-oxidante</i>			
3.1	Fotoreator operando c/ tempo de contato de 2,75 min. Cloro a 5,0 mg.L ⁻¹ Dióxido de Cloro a 1,2 mg.L ⁻¹	Não houve	5,0 mg.L ⁻¹	40 a 63

Fonte: Autor (2012).

Para as carreiras de filtração que fizeram parte desta configuração 3.1 as amostras coletadas foram identificadas de acordo com o Quadros 15.

Quadros 15 - Identificação das amostras de águas coletadas para a configuração 3.1.

Identificação da carreira	Descrição da condição do experimento
ABruta	Água captada do açude sem tratamento
ABF	Água tratada sem pré-oxidante, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração
ACF	Água tratada com cloro na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração
ADF	Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração
AFETA	Água tratada pela ETA – Gavião, com pré-oxidação por dióxido de cloro, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, com pós-cloração
AFF	Água tratada com fotoreator na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração

Fonte: Autor (2012).

Na Figura 55 estão apresentados os resultados de perda de carga, cor aparente e turbidez, sendo assim distribuídos: Figura 55(a) refere-se aos valores obtidos para perda de carga; Figura 55(b) refere-se a cor aparente remanescente e; Figura 55(c) apresenta os valores para turbidez remanescente.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 55(a), em termos de perda de carga observou-se que:

- a) o crescimento da perda de carga no filtro mostrou-se mais lenta para águas pré-oxidadas com o fotoreator em comparação com as pré-oxidadas quimicamente e sem o uso de pré-oxidantes;
- b) dentre os pré-oxidantes químicos, o crescimento da perda de carga obtido com o uso do dióxido de cloro mostrou-se menos acentuado do que com o

uso do cloro, e este último menos acentuado do que sem o uso de pré-oxidantes.

- c) este crescimento menos acentuado indicam uma menor retenção de impurezas, mostrando que a coagulação não apresentou a mesma eficiência entre as diferentes condições de pré-oxidação.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 55(b), em termos de cor aparente remanescente, observou-se que:

- a) para todas as carreiras de filtração com água pré-oxidada com o fotoreator os valores obtidos foram todos de 2,0 uH, o menor valor dentre as condições experimentadas. Em seguida obteve-se os valores para águas pré-oxidadas com o dióxido de cloro apresentando 5,0 uH e, com o cloro apresentando 10 uH.
- b) água pré-oxidada com o fotoreator apresentaram os menores valores de cor aparente quando comparado com o uso dos pré-oxidantes químicos, possivelmente se deve ao fato de que as substâncias húmicas são mais eficientemente oxidadas pelos agentes presentes no fotoreator utilizados como pré-oxidantes (radiação ultravioleta associada com a eletro-oxidação).

De acordo com os resultados apresentados na Figura 55(c), observou-se que a turbidez da água bruta, durante as experimentações realizadas, alcançou em média 19,63 uT, enquanto que as médias obtidas na 2ª etapa de experimentos foi de 16 uT e na 1ª etapa de 9 uT. Para os valores de turbidez remanescente obtidos, os seguintes aspectos são enfatizados:

- a) para amostras de águas tratadas pela ETA – Gavião, a turbidez remanescente variou de 0,70 a 0,79 uT, portanto não obteve produção de água com turbidez inferior ao máximo recomendado (0,50 uT) pela Portaria nº 2914, do Ministério da Saúde do Brasil (BRASIL, 2011), embora o limite máximo de 1,0 uT não tenha sido ultrapassado;
- b) para amostras de águas tratadas sem o uso de pré-oxidantes (ABF) adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta sem pós-cloração, os valores obtidos variaram entre 1,89 uT a 2,67, se apresentando

como uma condição incapaz de produzir águas dentro dos valores preconizados pela legislação;

- c) para amostras de águas pré-oxidadas com cloro e dióxido de cloro (adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta sem pós-cloração), os valores obtidos em todas as amostras analisadas apresentam turbidez acima de 1,0 uT. Portanto, não obtiveram produção de água com turbidez inferior ao limite máximo recomendado (0,50 uT) e o máximo de 1,0 uT, de acordo com a Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde do Brasil (Brasil, 2011);
- d) para amostras de águas pré-oxidadas pelo fotoreator, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta sem pós-cloração, os resultados para os 30 minutos iniciais apresentam valores entre 0,56 uT e 0,49 uT, e após 1 h de início de operação os valores se mantiveram abaixo de 0,20 uT.

A Figura 56 refere-se aos valores obtidos para análises físico-químicas, sendo a Figura 56(a) para: potássio, cálcio, sulfatos, magnésio, sódio e cloretos; a Figura 56(b) apresenta resultados de alcalinidade total, bicarbonato, dureza total, sólidos totais e condutividade; e a Figura 56(c) os resultados para pH.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 56(a), observou-se que:

- a) entre as diferentes condições de pré-oxidações experimentadas e a água bruta, os resultados para potássio, cálcio, sulfatos, magnésio, sódio e cloretos se apresentaram em uma estreita faixa de valores, mantendo-se muito próximos nas diferentes condições de pré-oxidação estudadas, porém ressaltam-se que os valores obtidos se apresentaram menores que os encontrados para a água bruta.

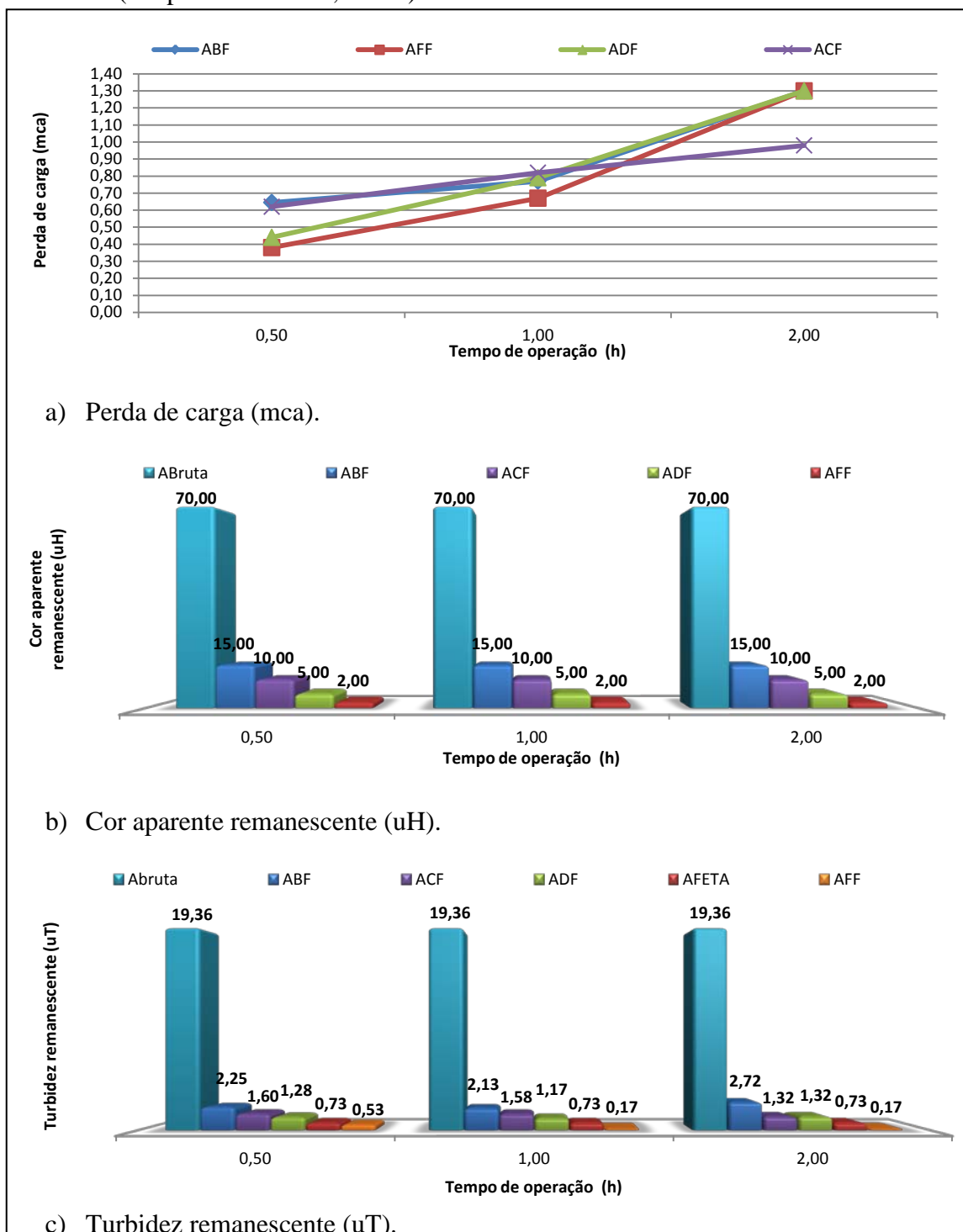
Quanto aos resultados para alcalinidade total, bicarbonato, dureza total, sólidos totais e condutividade, apresentados na Figura 56(b), observou-se que:

- a) dentre os diferentes pré-oxidantes utilizados nos experimentos, os resultados permaneceram praticamente nos mesmos patamares, com ligeira diferença nos resultados obtidos com o uso do dióxido de cloro em termos de dureza total.

Quanto aos valores obtidos para o pH, apresentados na Figura 56(c), observou-se que o valor do pH para água bruta foi de 7,65. Para águas pré-oxidadas com o fotoreator o valor médio foi de 7,57; para águas pré-oxidadas com cloro foi de 7,66 e com o dióxido de cloro foi de 7,64. E para águas sem o uso de pré-oxidantes obteve-se 7,72. A Portaria nº 2914, do Ministério da Saúde do Brasil (BRASIL, 2011), recomenda que, no sistema de distribuição, o pH da água seja mantido na faixa de 6,0 a 9,5, portanto, todos os valores obtidos se encontram dentro desta faixa, não importando a condição de pré-tratamento empregada.

A Portaria nº 2914, do Ministério da Saúde do Brasil (BRASIL, 2011), estabelece máximos valores para a grande parte dos parâmetros estudados, tais como: pH (6,0 a 9,5), nitrito (10 mg.L^{-1}), nitrato ($1,0 \text{ mg.L}^{-1}$), cloretos (250 mg.L^{-1}), cor aparente (15 uH), dureza total (500 mg.L^{-1}), ferro ($0,3 \text{ mg.L}^{-1}$), sódio (200 mg.L^{-1}), sólidos totais dissolvidos (100 mg.L^{-1}) e sulfato (250 mg.L^{-1}). Observou-se que, todos os valores obtidos para estes parâmetros se encontram dentro das suas faixas específicas, não importando a condição de pré-tratamento empregada. Contudo é importante enfatizar que a água pré-oxidada pelo fotoreator sempre se apresentou dentro destes padrões de potabilidade avaliados.

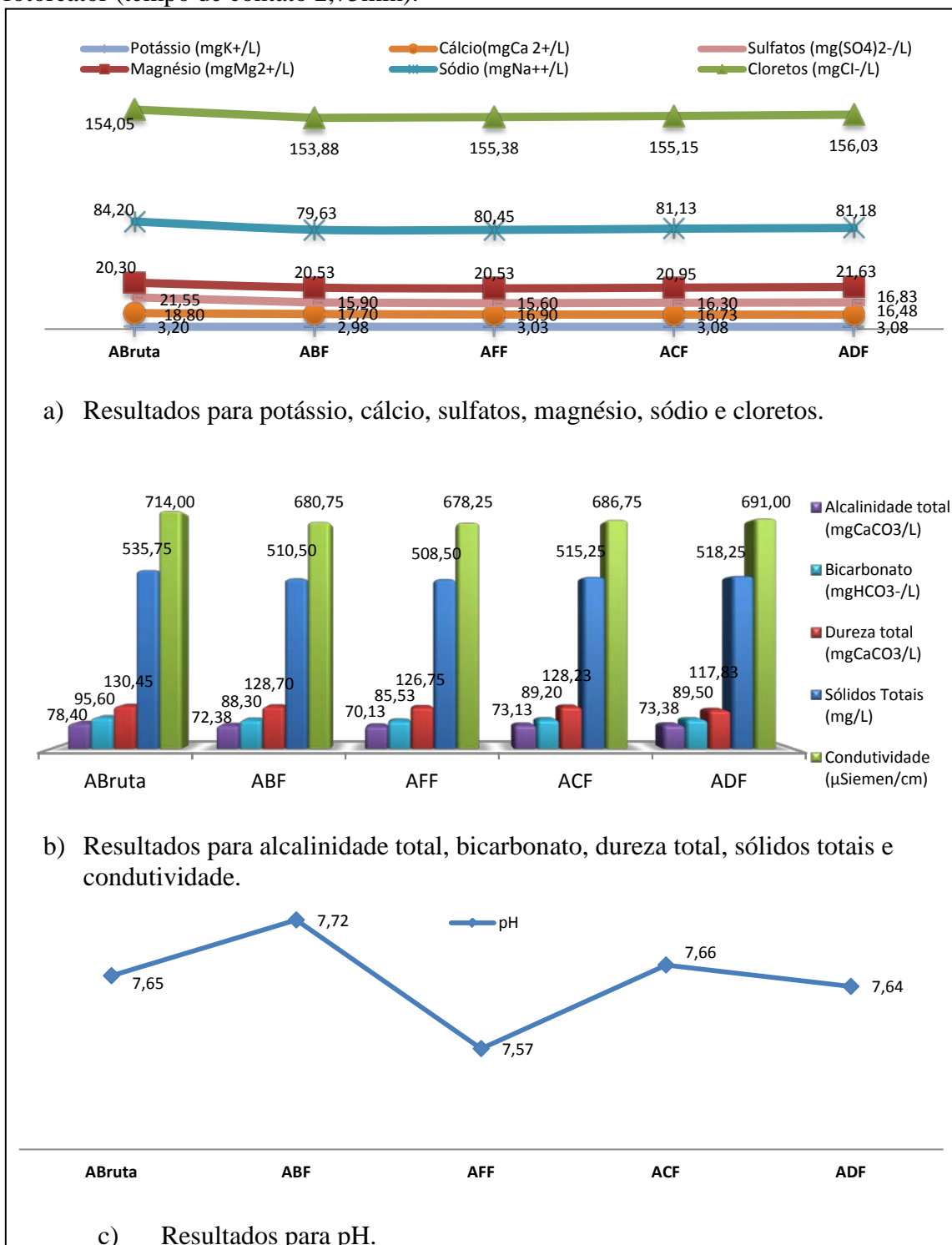
Figura 55 – Resultados médios dos experimentos na configuração 3.1, referentes as carreiras de filtração de nº 40 a 47. Coagulação com dosagens: HCA ($5,4 \text{ mg.L}^{-1}$) e polímero ($2,0 \text{ mg.L}^{-1}$); Pré-oxidação: Cloro ($5,0 \text{ mg.L}^{-1}$), Dióxido de cloro ($1,2 \text{ mg.L}^{-1}$) e fotoreator (tempo de contato $2,75 \text{ min}$).



Fonte: Autor (2012).

Sendo: (a) Perda de carga (mca); (b) Cor aparente remanescente (uH) e; (c) Turbidez remanescente (uT). Identificação das amostras: **ABruta** – Água sem tratamento; **ABF** – Água tratada sem pré-oxidante; **ACF** – Água tratada com cloro na pré-oxidação; **ADF** – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação; **AFETA** - Água tratada pela ETA – Gavião (apenas nos resultados de turbidez); e **AFF** - Água tratada com fotoreator na pré-oxidação.

Figura 56 – Resultados médios dos experimentos na configuração 3.1, referentes as carreiras de filtração de nº 40 a 47. Coagulação com dosagens: HCA (5,4 mg.L⁻¹) e polímero (2,0 mg.L⁻¹); Pré-oxidação: Cloro (5,0 mg.L⁻¹), Dióxido de cloro (1,2 mg.L⁻¹) e fotoreator (tempo de contato 2,75min).



Fonte: Autor (2012).

Sendo: (a) Perda de carga (mca); (b) Cor aparente remanescente (uH) e; (c) Turbidez remanescente (uT). Identificação das amostras: **ABruta** – Água sem tratamento; **ABF** – Água tratada sem pré-oxidante; **ACF** – Água tratada com cloro na pré-oxidação; **ADF** – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação; e **AFF** - Água tratada com fotoreator na pré-oxidação.

A formação dos subprodutos da desinfecção pode ocorrer quando o cloro ou derivados clorados são utilizados como oxidantes, e estes reagem com a matéria orgânica natural e ou na presença de brometo e ou iodeto, em água (BICHSEL e VON GUNTEN, 2000). De todas as classes de subprodutos da desinfecção os Trihalometanos e ácidos haloacéticos são as de maior prevalência na água potável que recebeu cloro (KRASNER *et al.*, 2006).

Nas Figuras 57, 58, 59, 60, 61, 62 e 63 estão apresentados os resultados para a concentração dos trihalometanos e ácidos haloacéticos obtidos para as carreiras de filtração de nº 48 a 63. Estas determinações estão dispostas graficamente de forma a promover simples comparação dos efeitos produzidos na água com diferentes situações de pré-oxidação estudadas. As Figuras onde são apresentadas as concentrações dos subprodutos formados, por espécie e a concentração total. Em algumas espécies analisadas foram consideradas a concentração no mínimo igual ao limite de quantificação dos métodos utilizados.

As amostras foram preparadas para as análises de AHA e THM, de acordo com o procedimento já descrito no capítulo sobre material e métodos. Pela forma de preservação das amostras para as análises de subprodutos, os resultados representam o potencial de formação de THM e AHA em 24 horas. As espécies estudadas do grupo dos trihalometanos foram: Clorofórmio (CHCl_3); Bromodiclorometano (CHBrCl_2); Dibromoclorometano (CHClBr_2); e Bromofórmio (CHBr_3). Os ensaios tiveram duração de 90 minutos, em que se buscou retirar as amostras após a estabilização do processo, e antes da ocorrência da saturação do filtro descendente. Em todas as carreiras, referentes a esta configuração 3.1, foram aplicadas dosagens de $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de cloro livre, coagulação com $5,4 \text{ mg.L}^{-1}$ de HCA e $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de polímero e pré-oxidadas em diferentes condições, sendo: **ABF2** – Água tratada sem pré-oxidante; **ACF2** – Água tratada com cloro na pré-oxidação; **ADF2** – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação; e **AFF2** - Água tratada com fotoreator na pré-oxidação.

Os resultados apresentados para os trihalometanos estão assim distribuídos: Figura 57(a) concentração de trihalometanos para as carreiras de filtração de nº 48 a 51; Figura 57 (b) concentração de trihalometanos para as carreiras de filtração de nº 52 a 55;

Figura 58(a) concentração de trihalometanos para as carreiras de filtração de nº 56 a 59; Figura 58(b) concentração de trihalometanos para as carreiras de filtração de nº 59 a 63.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 57(a) observou-se que amostras de água pré-oxidadas pelo fotoreator alcançaram para trihalometanos totais, $0,124 \text{ mg.L}^{-1}$, com pré-oxidação realizada com cloro obteve-se $0,131 \text{ mg.L}^{-1}$, com dióxido de cloro foi de $0,149 \text{ mg.L}^{-1}$ e para amostras de água tratadas sem pré-oxidante obteve-se $0,113 \text{ mg.L}^{-1}$. Para os resultados obtidos nas carreiras de filtração de nº 52 a 55, apresentados na Figura 57(b), observou-se formação de trihalometanos totais para amostras de água pré-oxidadas com o fotoreator alcançando $0,161 \text{ mg.L}^{-1}$, amostras pré-oxidadas por cloro de $0,131 \text{ mg.L}^{-1}$ e para as amostras tratadas sem o uso de pré-oxidante a formação de trihalometanos totais alcançou $0,147 \text{ mg.L}^{-1}$.

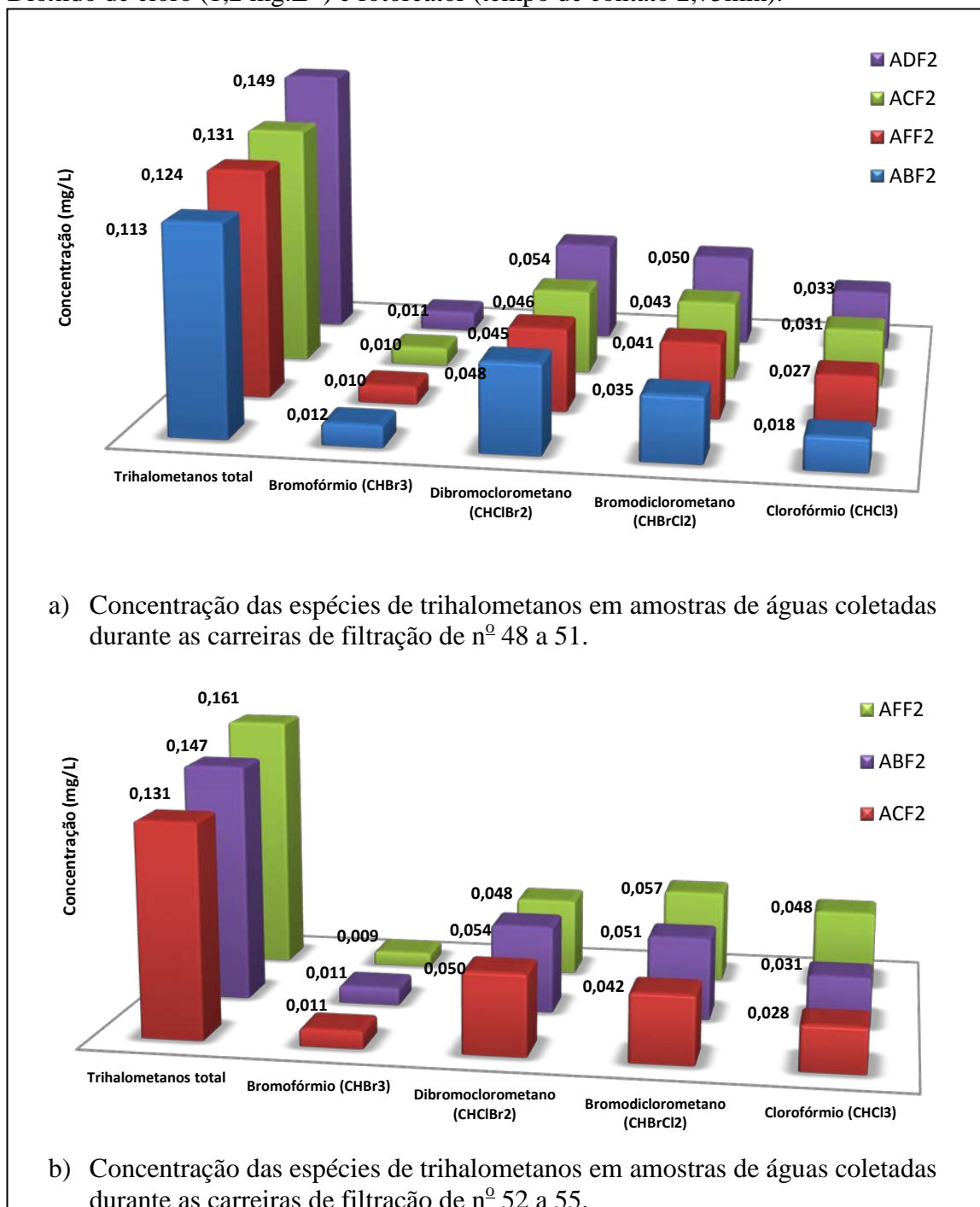
De acordo com os resultados das carreiras de filtração nº 56 a 59, apresentados na Figura 58(a), observou-se formação de trihalometanos totais para amostras pré-oxidadas pelo fotoreator de $0,153 \text{ mg.L}^{-1}$, em amostras pré-oxidadas com dióxido de cloro e cloro observou-se menores formações de trihalometanos total, $0,136$ e $0,147 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. Para os resultados obtidos nas carreiras de filtração de nº 60 a 63, apresentados na Figura 58(b), observou-se formação de trihalometanos totais para amostras de água pré-oxidadas com o fotoreator alcançando $0,147 \text{ mg.L}^{-1}$, em amostras pré-oxidadas por cloro e dióxido de cloro, obteve-se $0,144$ e $0,130 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente.

Na Figura 59 estão apresentados os resultados médios para todas as carreiras realizadas na configuração 3.1 (carreiras de filtração do nº 48 a 63), sendo assim distribuídas: Figura 59(a) resultados médios para concentração das espécies de trihalometanos e; a Figura 59(b) percentual médio de concentração para os compostos do grupo dos trihalometanos. Observou-se, na Figura 59(a), que os resultados médios para concentração de trihalometanos totais, em amostras de água pré-tratada com fotoreator, alcançaram $0,146 \text{ mg.L}^{-1}$. Para as demais condições de pré-oxidação estudadas observa-se, com cloro concentração média de trihalometanos totais de $0,138 \text{ mg.L}^{-1}$, e para amostras de águas pré-oxidadas com dióxido de cloro $0,138 \text{ mg.L}^{-1}$. Para as amostras de água que não foram submetidas à pré-oxidação o valor médio para trihalometanos totais formados foi de $0,142 \text{ mg.L}^{-1}$.

Na Figura 59(b) estão apresentados os percentuais de predominância das espécies de trihalometanos estudados. Observou-se que o dibromoclorometano liderou com 37% de participação nas amostras analisadas, seguido pelo bromodiclorometano com 34%. Este fato, possivelmente, pode ser atribuído à presença de bromo nas águas estudadas (provavelmente de origem litorânea), indicando comportamento semelhante observado nas pesquisas de Sales (2005). Comportamento também semelhante foi observado nos ensaios realizados por Marmo (2005), oxidando substâncias húmicas com o cloro livre, sem a presença de brometos, a espécie predominante foi o clorofórmio. Com o aumento das dosagens do íon brometo, as espécies cloradas, clorofórmio e bromodiclorometano têm diminuídas suas proporções, e assim como sob o efeito inverso, as espécies com bromo, clorodibromometano e bromofórmio, configuraram como os maiores representantes dos halogênios formados. Para Yano (2007), o bromo tem maior facilidade de se combinar com compostos de carbono e hidrogênio dos ácidos húmicos, conseqüentemente, favorecendo a formação de halogênios bromados. Os brometos e iodetos, na presença de cloro aquoso, são oxidados a espécies capazes de participar da reação de substituição orgânica, resultando na formação de trihalometanos puro ou misturado (um ou mais de um dos compostos). A presença de íons brometo na água pode influenciar no tipo de trihalometanos formado. O cloro adicionado à água oxida rapidamente essas espécies e os tornam capazes de participar da reação de substituição halofórmica para formar os trihalometanos mistos (TOMINAGA e MIDIO, 1998). Minear et al. (1980) estudaram a influência da concentração de brometos presente na água na formação dos principais trihalometanos, os resultados desse estudo mostraram que quanto maior a concentração de íons brometo, maior é a formação do bromofórmio.

O bromo tem vantagens sobre o cloro nas reações de substituição com os compostos orgânicos, mesmo que o cloro esteja presente em excesso quando comparado com o bromo inicial. De acordo com Singer (1994 *apud* Di BERNARDO, 2005), a incorporação de bromo em subprodutos da desinfecção halogenados cresce com o aumento da concentração de brometos.

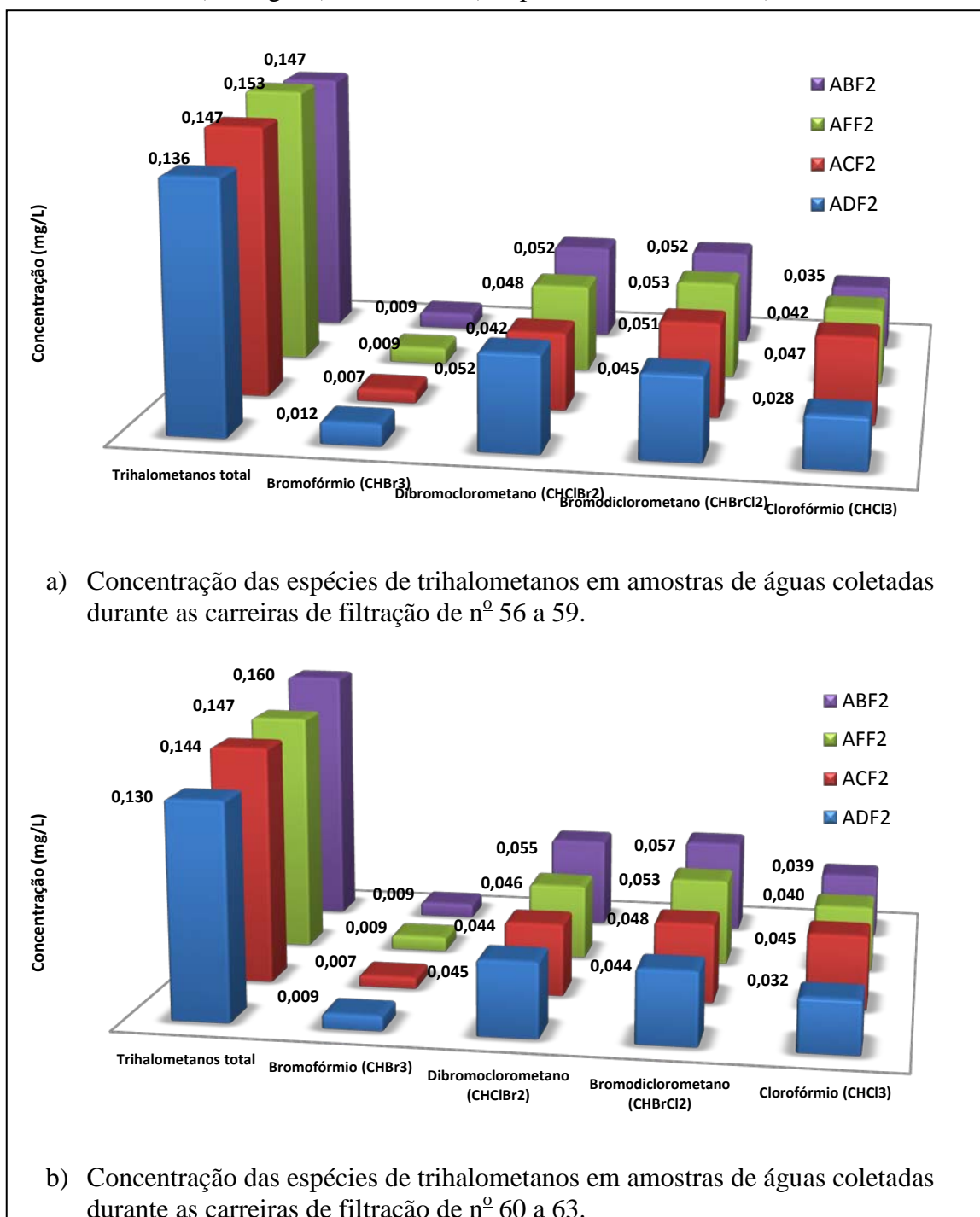
Figura 57 – Formação de trihalometanos após desinfecção das amostras com $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de cloro livre e tempo de contato de 24 horas, na configuração 3.1. Coagulação com dosagens: HCA ($5,4 \text{ mg.L}^{-1}$) e polímero ($2,0 \text{ mg.L}^{-1}$); Pré-oxidação: Cloro ($5,0 \text{ mg.L}^{-1}$), Dióxido de cloro ($1,2 \text{ mg.L}^{-1}$) e fotoreator (tempo de contato 2,75min).



Fonte: Autor (2012).

Sendo: (a) Concentração das espécies de trihalometanos em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de nº 48 a 51; (b) Concentração das espécies de trihalometanos em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de nº 52 a 55. Identificação das amostras: **ABF2** – Água tratada sem pré-oxidante; **ACF2** – Água tratada com cloro na pré-oxidação; **ADF2** – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação; e **AFF2** - Água tratada com fotoreator na pré-oxidação. Resultados de concentração de trihalometanos.

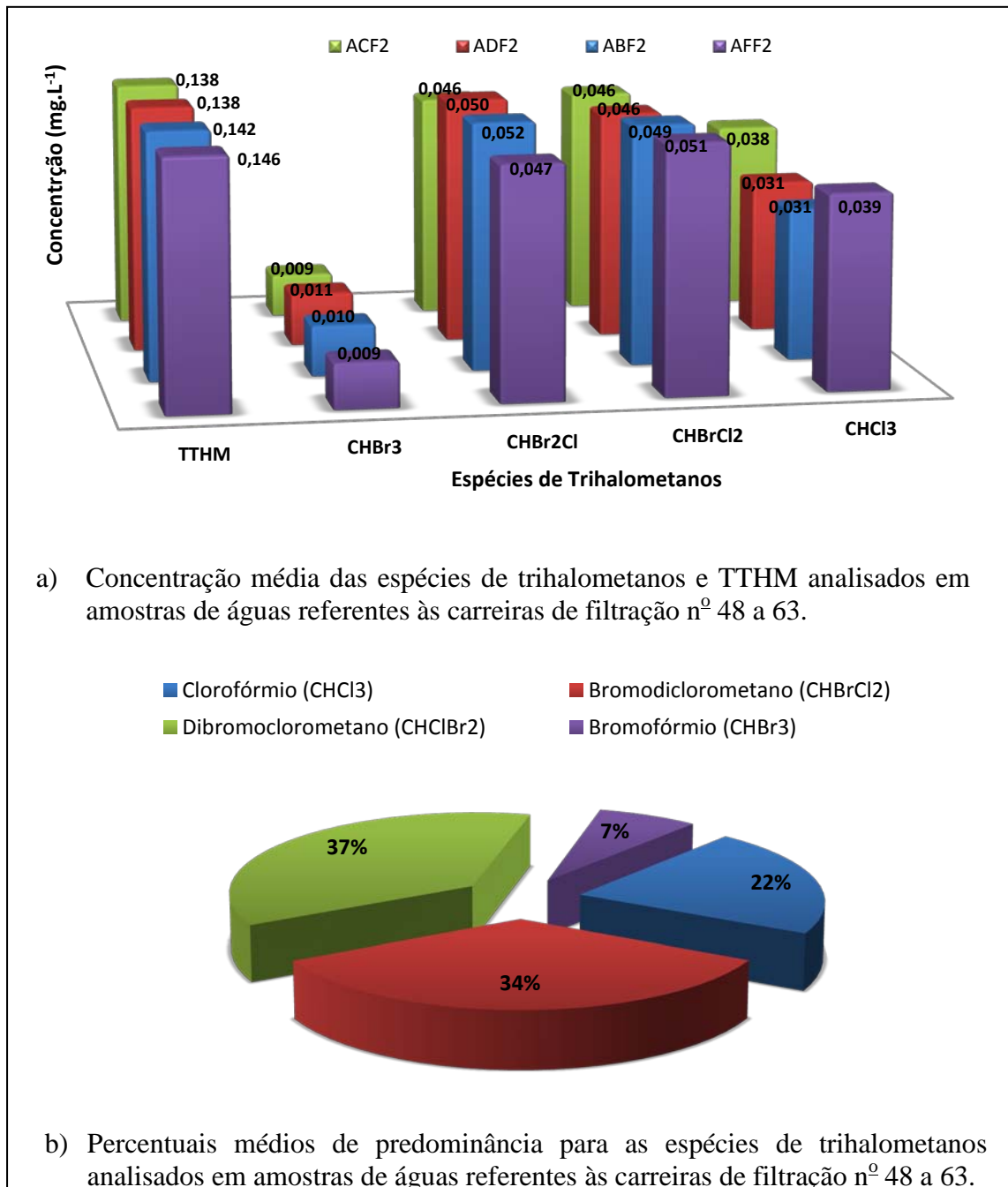
Figura 58 – Formação de trihalometanos após desinfecção das amostras com $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de cloro livre e tempo de contato de 24 horas, na configuração 3.1. Coagulação com dosagens: HCA ($5,4 \text{ mg.L}^{-1}$) e polímero ($2,0 \text{ mg.L}^{-1}$); Pré-oxidação: Cloro ($5,0 \text{ mg.L}^{-1}$), Dióxido de cloro ($1,2 \text{ mg.L}^{-1}$) e fotoreator (tempo de contato 2,75min).



Fonte: Autor (2012).

Sendo: (a) Concentração das espécies de trihalometanos em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de nº 56 a 59; (b) Concentração das espécies de trihalometanos em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de nº 60 a 63. Identificação das amostras: **ABF2** – Água tratada sem pré-oxidante; **ACF2** – Água tratada com cloro na pré-oxidação; **ADF2** – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação; e **AFF2** - Água tratada com fotoreator na pré-oxidação. Resultados de concentração de trihalometanos.

Figura 59 – Formação média para as espécies dos trihalometanos de amostras coletadas nas carreiras de filtração de Nº 4 a 63, configuração 3.1, após desinfecção das amostras com $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de cloro livre e tempo de contato de 24 horas. Coagulação com dosagens: HCA ($5,4 \text{ mg.L}^{-1}$) e polímero ($2,0 \text{ mg.L}^{-1}$); pré-oxidação: Cloro ($5,0 \text{ mg.L}^{-1}$), Dióxido de cloro ($1,2 \text{ mg.L}^{-1}$) e fotoreator (tempo de contato 2,75min).



Fonte: Autor (2012).

Sendo: (a) Concentração média das espécies de trihalometanos e TTHM analisados; e (b) Percentuais médios de predominância para as espécies de trihalometanos analisados. Identificação das amostras: **ABF2** – Água tratada sem pré-oxidante; **ACF2** – Água tratada com cloro na pré-oxidação; **ADF2** – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação; e **AFF2** – Água tratada com fotoreator na pré-oxidação. Resultados de concentração de trihalometanos. As espécies estudadas do grupo dos trihalometanos foram: Clorofórmio (CHCl_3); Bromodiclorometano (CHBrCl_2); Dibromoclorometano (CHClBr_2); e Bromofórmio (CHBr_3).

Os resultados referentes a concentração dos AHA se referem aos ácidos monocloroacético (MCAA); monobromoacético (MBAA); dicloroacético (DCAA); tricloroacético (TCAA); bromocloroacético (BCAA); bromodicloroacético (BDCAA); e dibromoacético (DBAA).

Os resultados apresentados estão assim distribuídos: Figura 60(a) concentração de ácidos haloacéticos para as carreiras de filtração de nº 48 a 51; Figura 60(b) concentração de ácidos haloacéticos para as carreiras de filtração de nº 52 a 55; Figura 61(a) concentração de ácidos haloacéticos para as carreiras de filtração de nº 56 a 59; Figura 61(b) concentração de ácidos haloacéticos para as carreiras de filtração de nº 60 a 63. Na Figura 62 estão apresentados os resultados médios para todas as carreiras realizadas na configuração 3.1 (carreiras de filtração do nº 48 a 63), sendo assim distribuídas: Figura 62(a) resultados médios para concentração das espécies de ácidos haloacéticos e; a Figura 62(b) percentual médio de participação para as espécies de ácidos haloacéticos.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 60(a), observou-se para amostras pré-oxidadas pelo fotoreator AHAT de $0,164 \text{ mg.L}^{-1}$, as amostras pré-tratadas com cloro alcançaram $0,120 \text{ mg.L}^{-1}$ e para amostras pré-oxidadas pelo dióxido de cloro observa-se ácidos haloacéticos total de $0,109 \text{ mg.L}^{-1}$ e, para amostras tratadas sem pré-oxidação foi de $0,079$. Para os resultados obtidos nas carreiras de filtração de nº 52 a 55, apresentados na Figura 60(b), observou-se que a concentração de ácidos haloacéticos totais para amostras de água pré-oxidadas com o fotoreator alcançou $0,150 \text{ mg.L}^{-1}$, as amostras pré-oxidadas por cloro e dióxido de cloro alcançaram $0,115 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,120 \text{ mg.L}^{-1}$. Amostras tratadas sem pré-oxidação alcançaram $0,127 \text{ mg.L}^{-1}$.

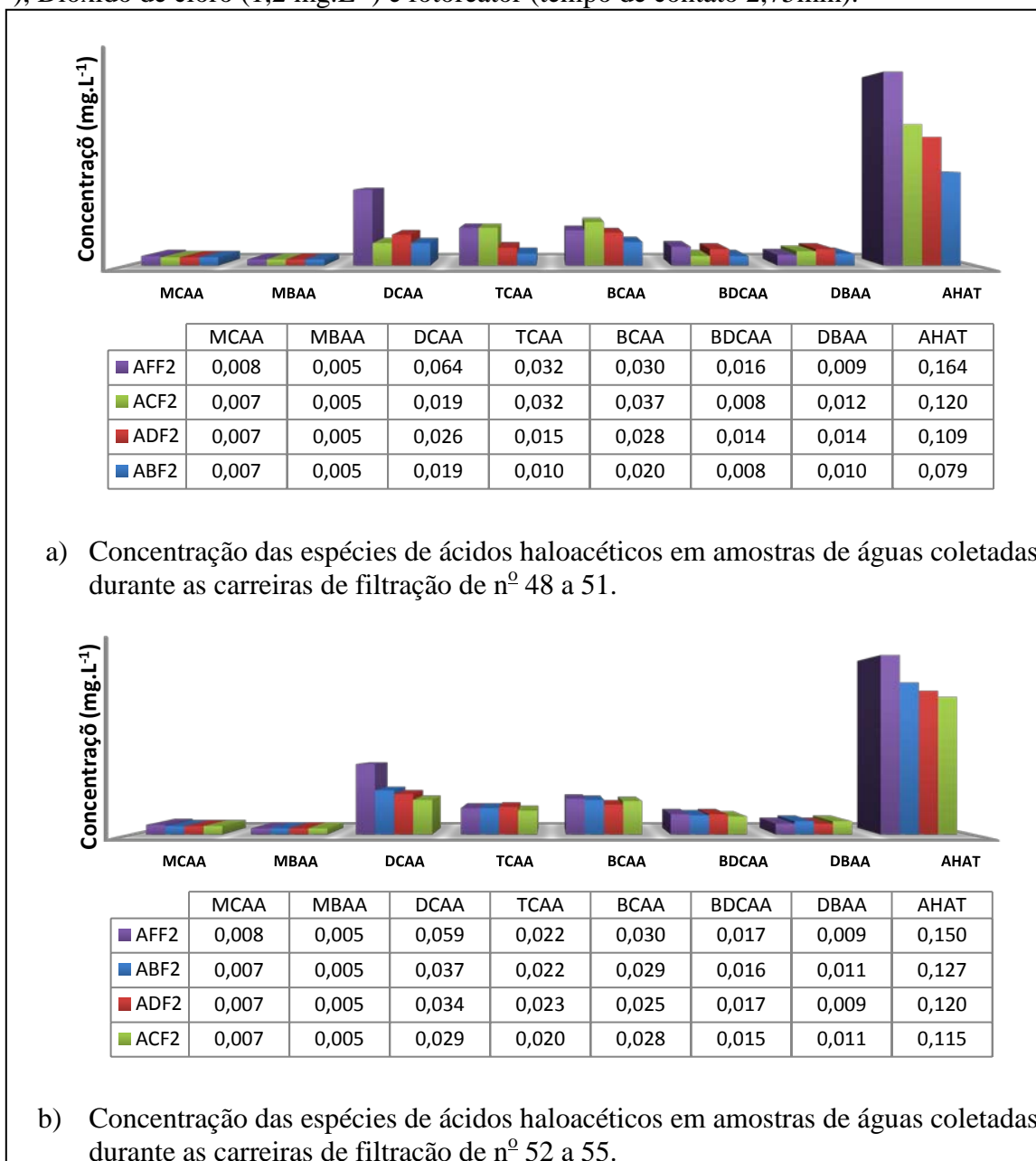
De acordo com os resultados das carreiras de filtração nº 56 a 59, apresentados na Figura 61(a), observa-se a formação de ácidos haloacéticos totais para amostras pré-oxidadas pelo fotoreator alcançando $0,148 \text{ mg.L}^{-1}$. Para amostras pré-oxidadas com cloro dióxido de cloro observa-se concentração para ácidos haloacéticos totais de $0,180$ e $0,128 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. Para amostras tratadas sem pré-oxidação o resultado médio para ácidos haloacéticos totais foi de $0,154 \text{ mg.L}^{-1}$. Para os resultados obtidos nas carreiras de filtração de nº 60 a 63, apresentados na Figura 61(b), observa-se concentração de ácidos haloacéticos totais de $0,188 \text{ mg.L}^{-1}$ em amostras de água pré-

oxidadas com o cloro. Em amostras pré-oxidadas pelo fotoreator e o dióxido de cloro obteve-se 0,181 e 0,200 mg.L⁻¹, respectivamente. Para amostras tratadas sem pré-oxidação obteve-se 0,155 mg.L⁻¹.

Os resultados médios para as carreiras de filtração de 48 a 63 , estão apresentados na Figura 68. Observou-se na Figura 62(a) que os resultados médios para concentração de ácidos haloacéticos foi de 0,164 mg.L⁻¹, alcançados para as amostras de água tratada com fotoreator na pré-oxidação. Para as demais condições de pré-oxidação estudadas observou-se para amostras de águas pré-oxidadas com cloro concentração média de 0,151 mg.L⁻¹ e para amostras de águas pré-oxidadas com dióxido de cloro 0,139 mg.L⁻¹. Para as amostras de água que não foram submetidas à pré-oxidação o valor médio para ácidos haloacéticos totais foi de 0,129 mg.L⁻¹. A concentração total das espécies dos ácidos haloacéticos (AHAT) é limitada em 0,08 mg.L⁻¹ pela Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde do Brasil, publicada em 12 de dezembro de 2011 (BRASIL, 2011). Portanto, se observou que para todas as médias de ácidos haloacéticos totais obtidos, os valores apresentam-se acima do limite máximo estabelecido.

Na Figura 62(b) estão apresentados os percentuais das espécies dos ácidos haloacéticos estudados. Observou-se que os ácidos: bromocloroacético (BCAA) e o dicloroacético (DCAA) prevaleceram, atingindo cada um 24% de participação nas amostras analisadas, seguido pelo tricloroacético (TCAA) com 20%. A predominância do BCAA, provavelmente tenha relação com a presença de bromo nas águas estudadas (provavelmente de origem litorânea), fato que se repetiu nas espécies de trihalometanos que predominaram, também contendo bromo.

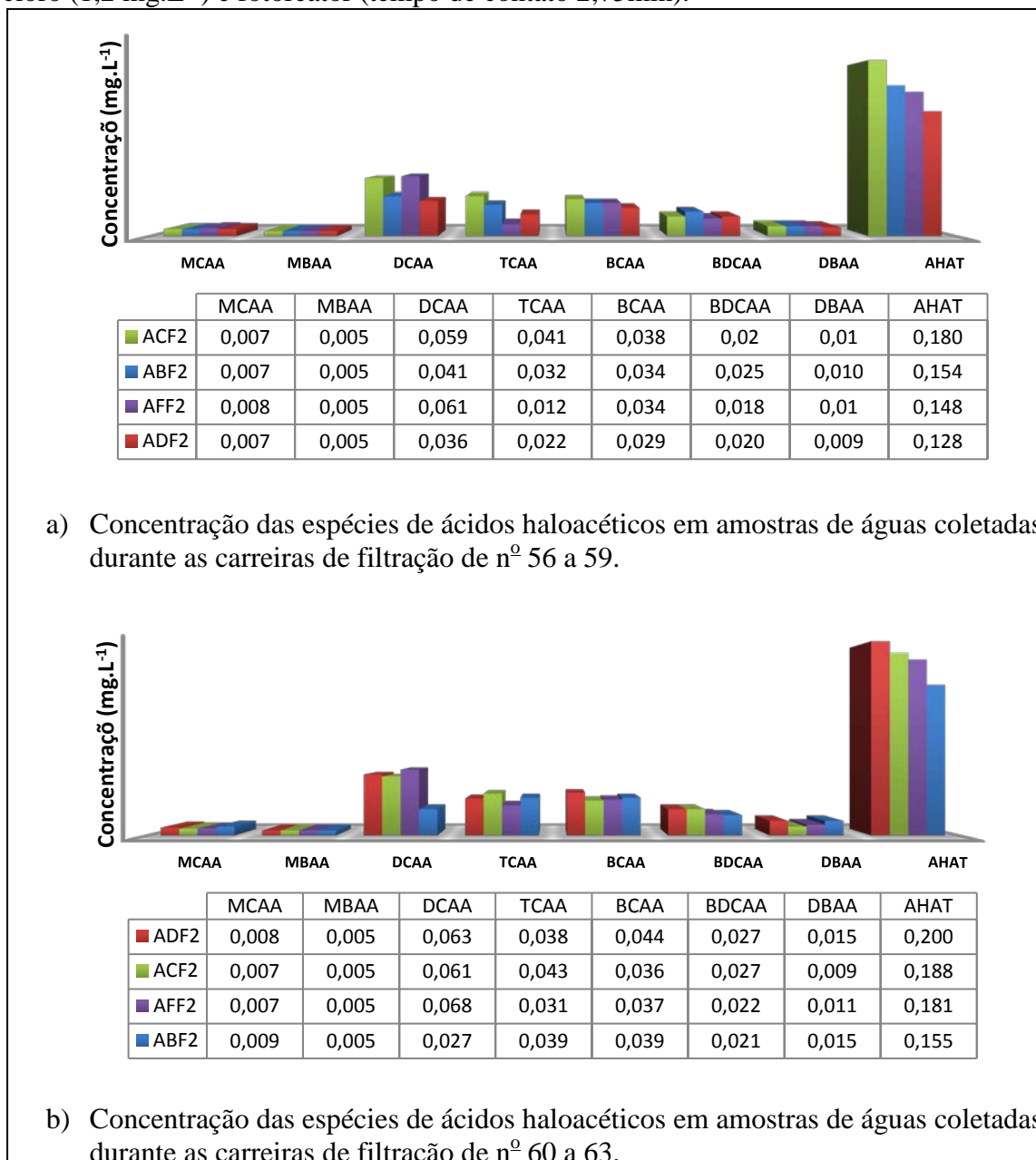
Figura 60 - Formação de ácidos haloacéticos após desinfecção das amostras com 5,0 mg.L⁻¹ de cloro livre e tempo de contato de 24 horas, na configuração 3.1. após desinfecção das amostras com 5,0 mg.L⁻¹ de cloro livre e tempo de contato de 24 horas. Coagulação: HCA (5,4 mg.L⁻¹) e polímero (2,0 mg.L⁻¹). Pré-oxidação: Cloro (5,0 mg.L⁻¹), Dióxido de cloro (1,2 mg.L⁻¹) e fotoreator (tempo de contato 2,75min).



Fonte: Autor (2012).

Sendo: (a) Concentração das espécies de ácidos haloacéticos em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de Nº 48 a 51; (b) Concentração das espécies de ácidos haloacéticos em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de nº 52 a 55. Identificação das amostras: **ABF2** – Água tratada sem pré-oxidante; **ACF2** – Água tratada com cloro na pré-oxidação; **ADF2** – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação; e **AFF2** - Água tratada com fotoreator na pré-oxidação. Resultados de concentração de ácidos haloacéticos. Espécies de ácidos haloacéticos: MCAA – Monocloroacético; MBAA – Monobromoacético; DCAA – Dicloroacético; TCAA – Tricloroacético; BCAA – Bromocloroacético; BDCAA – Bromodicloroacético; DBAA – Dibromoacético e; AHAT - Ácidos Haloacéticos totais.

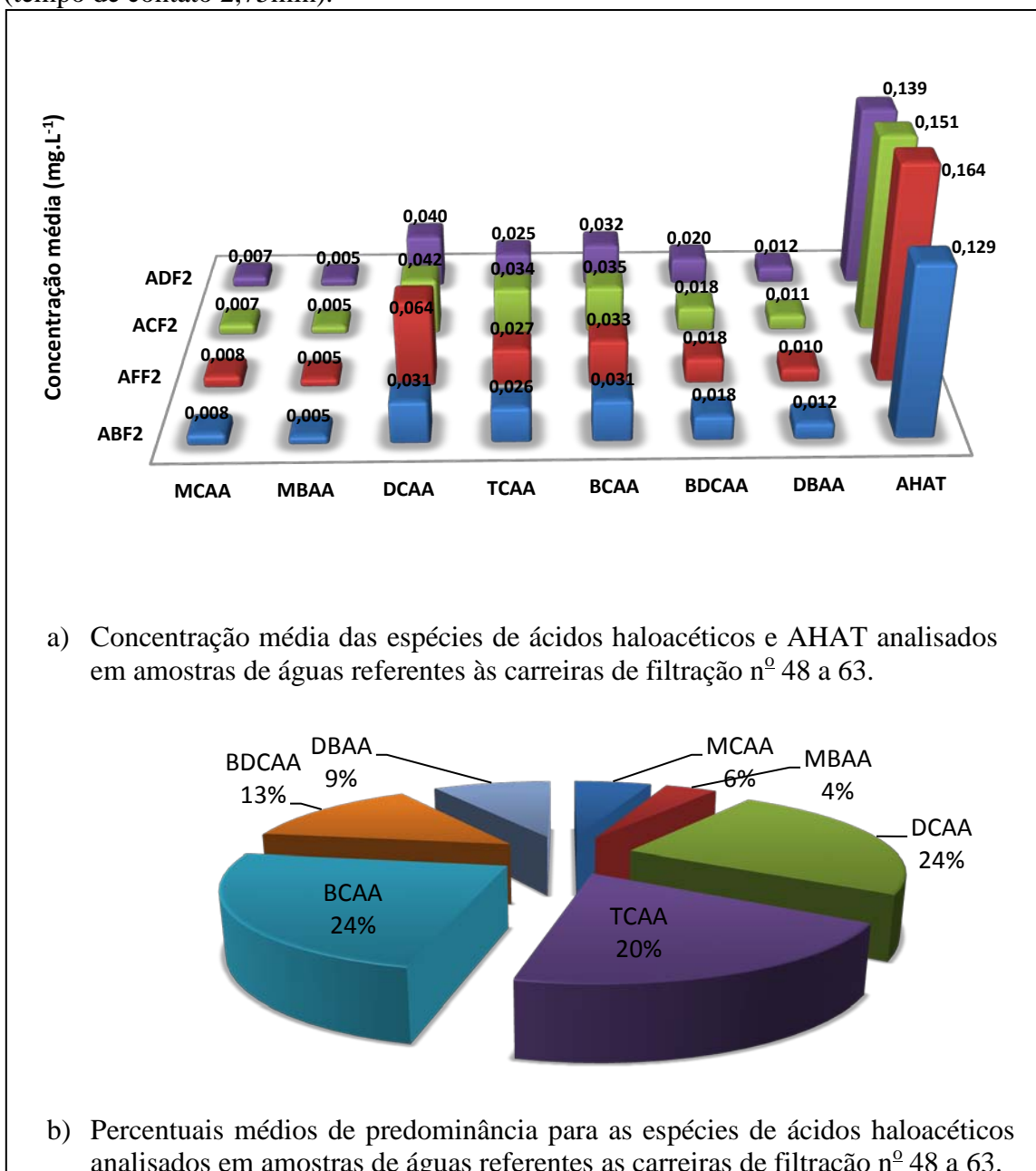
Figura 61 - Formação de ácidos haloacéticos após desinfecção das amostras com 5,0 mg.L⁻¹ de cloro livre e tempo de contato de 24 horas, na configuração 3.1. Coagulação: HCA (5,4 mg.L⁻¹) e polímero (2,0 mg.L⁻¹). Pré-oxidação: Cloro (5,0 mg.L⁻¹), Dióxido de cloro (1,2 mg.L⁻¹) e fotoreator (tempo de contato 2,75min).



Fonte: Autor (2012).

Sendo: (a) Concentração das espécies de ácidos haloacéticos em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de Nº 56 a 59; (b) Concentração das espécies de ácidos haloacéticos em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de nº 60 a 63. Identificação das amostras: **ABF2** – Água tratada sem pré-oxidante; **ACF2** – Água tratada com cloro na pré-oxidação; **ADF2** – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação; e **AFF2** - Água tratada com fotoreator na pré-oxidação. Resultados de concentração de trihalometanos. Espécies de ácidos haloacéticos: MCAA – Monocloroacético; MBAA – Monobromoacético; DCAA – Dicloroacético; TCAA – Tricloroacético; BCAA – Bromocloroacético; BDCAA – Bromodicloroacético; DBAA – Dibromoacético e; AHAT - Ácidos Haloacéticos totais.

Figura 62 - Resultados médios para formação de ácidos haloacéticos nas carreiras de filtração de nº 48 a 63 na configuração 3.1, após desinfecção das amostras com 5,0mg.L⁻¹ de cloro livre e tempo de contato de 24 horas. Coagulação: HCA (5,4 mg.L⁻¹) e polímero (2,0 mg.L⁻¹). Pré-oxidação: Cloro (5,0 mg.L⁻¹), Dióxido de cloro (1,2 mg.L⁻¹) e fotoreator (tempo de contato 2,75min).



Fonte: Autor (2012).

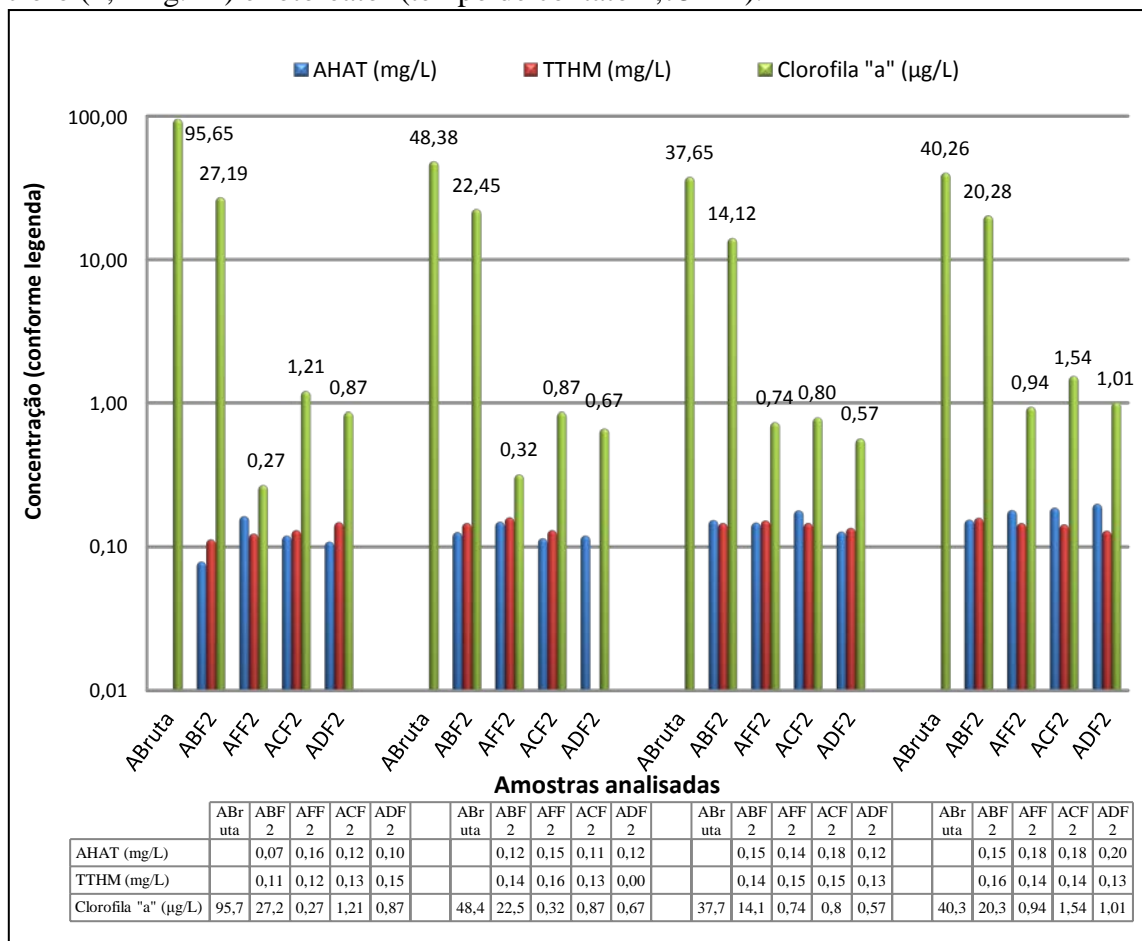
Sendo: (a) Concentração média das espécies de ácidos haloacéticos e AHAT; e (b) Percentual médio de participação para concentração de ácidos haloacéticos. Identificação das amostras: **ABF2** – Água tratada sem pré-oxidante; **ACF2** – Água tratada com cloro na pré-oxidação; **ADF2** – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação; e **AFF2** – Água tratada com fotoreator na pré-oxidação. Resultados de concentração de trihalometanos. Espécies de ácidos haloacéticos estudados: MCAA – Monocloroacético; MBAA – Monobromoacético; DCAA – Dicloroacético; TCAA – Tricloroacético; BCAA – Bromocloroacético; BDCAA – Bromodicloroacético; DBAA - Dibromoacético e; AHAT - Ácidos Haloacéticos totais.

Na Figura 63 estão apresentados todos os resultados para formação de ácidos haloacéticos total (AHAT), trihalometanos total (TTHM) e clorofila “a” obtidos em amostras coletadas durante as carreiras de filtração de nº 48 a 63. A remoção de algas é um fator fundamental para minimizar a formação de AHA e THM, porém os seguintes aspectos são enfatizados:

- a) nas diversas condições de experimentos realizados a elevada concentração de algas presente na água bruta não necessariamente se configurou em uma maior formação de compostos halogenados. O que se observou foi a manutenção dos valores obtidos para THM e AHA, praticamente numa mesma faixa de concentração, independente da concentração inicial e final da biomassa. É importante destacar os resultados obtidos na 2ª etapa desta pesquisa, onde amostras de águas sem pré-oxidação e submetidas a filtração direta apresentaram remoção de biomassa algal em média de 88%, ou seja o leito filtrante retém boa parte da biomassa.
- b) as concentrações obtidas para compostos halogenados em amostras que não foram submetidas à pré-oxidação (ABF2), apresentaram na maioria dos casos resultados muito próximos das amostras que foram pré-oxidadas (ACF2, ADF2 e AFF2). Até mesmo para as amostras AFF2, que apresentaram elevada remoção de biomassa fitoplanctônica, frente aos outros pré-tratamentos. Provavelmente são outros os fatores que prevalecem na formação dos compostos halogenados estudados, nas condições em que foram adotadas para esta pesquisa.

Para Singer (1994 *apud* Di BERNARDO, 2005), os principais fatores que condicionam a formação de subprodutos da desinfecção são o: pH, tempo de contato, temperatura, natureza e concentração de matéria orgânica natural, dosagem de cloro aplicado, residual de cloro livre e concentrações de brometos. Para Daniel (2001), A geração de subprodutos da desinfecção, e em diferentes concentrações, depende, principalmente, do tipo de desinfetante, da qualidade da água, do tempo de contato e de fatores ambientais tais como alcalinidade, pH, temperatura, força iônica e catalisadores naturais. Ivancev-tumbas *et al.* (1999), citaram como fatores da formação de subprodutos o: carbono orgânico total (COT), a estrutura da matéria orgânica, a concentração do oxidante, o tempo de contato com o oxidante, o pH, a temperatura e a concentração de brometos.

Figura 63 - Resultados médios para formação de ácidos haloacéticos total (AHAT), trihalometanos total (TTHM) e clorofila "a" ($\mu\text{g/L}$), obtidos em amostras coletadas durante as carreiras de filtração de nº 48 a 63 na configuração 3.1, após desinfecção das amostras com $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de cloro livre e tempo de contato de 24 horas. Coagulação: HCA ($5,4 \text{ mg.L}^{-1}$) e polímero ($2,0 \text{ mg.L}^{-1}$). Pré-oxidação: Cloro ($5,0 \text{ mg.L}^{-1}$), Dióxido de cloro ($1,2 \text{ mg.L}^{-1}$) e fotoreator (tempo de contato 2,75min).



Fonte: Autor (2012).

Identificação das amostras: **ABF2** – Água tratada sem pré-oxidante; **ACF2** – Água tratada com cloro na pré-oxidação; **ADF2** – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação; **AFF2** - Água tratada com fotoreator na pré-oxidação e; **ABruta** – Água sem tratamento.

4.3.1.1 Estudo Estatístico para resultados da configuração 3.1

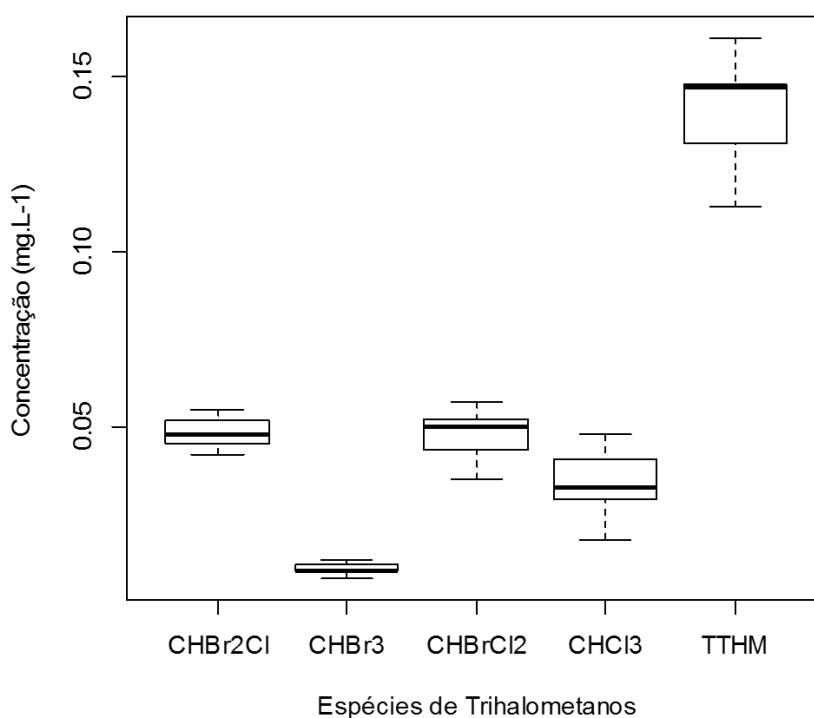
Os resultados para as concentrações dos trihalometanos e ácidos haloacéticos, obtidos para as carreiras de filtração nº 48 a 63, compreendendo a 3ª etapa de experimentos adotando-se a configuração da ETA – Piloto 3.1, foram obtidas das análises das amostras: **ABF2** – Água tratada sem pré-oxidante; **ACF2** – Água tratada com cloro na pré-oxidação; **ADF2** – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação; e **AFF2** - Água tratada com fotoreator na pré-oxidação. Utilizou-se uma análise de variância através do programa “The R Project for Statistical Computing”, onde as médias das

espécies dos trihalometanos e dos ácidos haloacéticos foram comparadas pelo teste Tukey. Desta forma, foi possível identificar as diferenças entre as condições de pré-tratamentos adotadas nesta configuração 3.1.

4.3.1.1.1 Estudo estatístico para concentração remanescente dos THM

Na Figura 64 estão apresentados os resultados médios obtidos nas diferentes condições estudadas para concentração das espécies dos trihalometanos, sendo: **CHBr₂Cl** (Dibromoclorometano), **CHBr₃** (Tribromometano ou Bromofórmio), **CHBrCl₂** (Bromodiclorometano), **CHCl₃** (Clorofórmio) e **TTHM** (Trihalometanos totais). Observa-se que os compostos a base de bromo: **CHBr₂Cl** (Dibromoclorometano) e **CHBrCl₂** (Bromodiclorometano), prevaleceram com as maiores concentrações obtidas e o **CHBr₃** (Tribromometano ou Bromofórmio) com os menores valores. Observou-se também baixa variabilidade dos dados obtidos.

Figura 64 - Gráfico tipo boxplot apresentando os resultados médios obtidos para concentração das espécies dos Trihalometanos estudados, referentes a 3ª etapa de experimentos realizados na ETA – Piloto na configuração 3.1. Sendo: **CHBr₂Cl** (Dibromoclorometano), **CHBr₃** (Tribromometano ou Bromofórmio), **CHBrCl₂** (Bromodiclorometano), **CHCl₃** (Clorofórmio) e **TTHM** (Trihalometanos totais).



A partir do cálculo das médias de todas as espécies de trihalometanos, para cada condição experimentada (AFF2, ACF2, ADF2 e ABF2), utilizada no teste Tukey, pode-se aferir qual tratamento proporcionou as menores concentrações finais, e se há alguma diferença significativa entre estes resultados. Na Tabela 16 estão apresentados, em ordem decrescente, as médias obtidas e sua classificação em grupo designado por letras. Observa-se que as letras dos grupos são iguais, logo não diferem significativamente ao nível de significância de 5%, ou seja, os valores obtidos em amostras tratadas com pré-oxidação por dióxido de cloro (ADF2), alcançaram as menores concentrações das espécies de trihalometanos, porém as médias de todos os tratamentos estudados (AFF2, ABF2, ACF2 e ADF2), não diferem significativamente.

Tabela 17- Comparação de médias pelo teste Tukey referentes às médias dos valores obtidos para concentração das espécies de trihalometanos estudados. Para diferentes condições experimentadas de pré-tratamento, na configuração da ETA – Piloto 3.1.

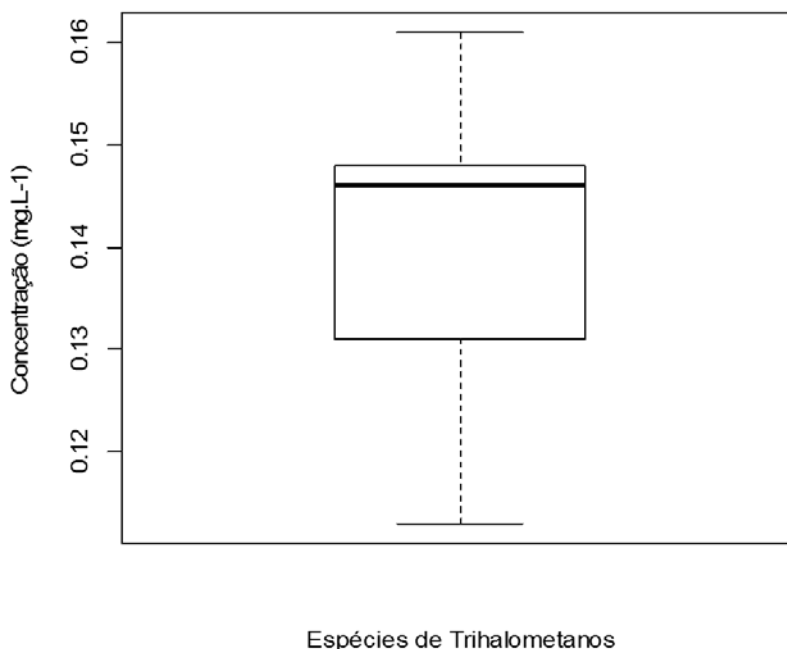
Grupo	Tratamento	Médias
a	AFF2 - Água tratada com fotoreator na pré-oxidação	0.0585
a	ABF2 - Água tratada sem pré-oxidante	0.0567
a	ACF2 - Água tratada com cloro na pré-oxidação	0.0553
a	ADF2 - Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação	0.0552

Fonte: Autor (2012).

4.3.1.1.2 Estudo estatístico da média para os trihalometanos totais

Na Figura 65 está apresentada a média de todos os valores de trihalometanos totais (TTHM) referente às condições estudadas na configuração 3.1 (AFF2, ACF2, ADF2 e ABF2). Observa-se uma distribuição dos resultados assimétrica á direita, indicando que os valores apresentaram-se tendendo ao limite superior do boxplot (maiores valores).

Figura 65 - Gráfico tipo Boxplot apresentando os resultados médios obtidos para concentração de TTHM, referentes a 3ª etapa de experimentos realizados na ETA – Piloto na configuração 3.1.



Fonte: Autor, (2012).

A partir do cálculo das médias dos TTHM para cada condição experimentada (AFF2, ACF2, ADF2 e ABF2), utilizada no teste Tukey, pode-se aferir qual tratamento proporcionou as menores concentrações finais, e se há alguma diferença significativa entre estes resultados.

Na Tabela 18 estão apresentados em ordem decrescente as médias obtidas e sua classificação em grupo designado por letras. Observou-se que as letras dos grupos são iguais, logo não diferem significativamente ao nível de significância de 5%, ou seja, os valores obtidos em amostras tratadas com pré-oxidação pelo fotoreator (AFF2), alcançaram as menores concentrações os trihalometanos totais, porém as médias de todos os tratamentos estudados (AFF2, ABF2, ACF2 e ADF2), não diferem significativamente. É importante destacar que, quando são considerados os algarismos significativos, tal como consta no padrão de potabilidade vigente no Brasil, pela Portaria nº 2914 (BRASIL, 2011), em que o valor máximo permissível de TTHM é fixado em $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$, conclui-se que as médias obtidas não extrapolaram este limite, para todas as condições estudadas.

Tabela 18 - Comparação de médias pelo teste Tukey referente às médias dos valores obtidos para trihalometanos totais. Para diferentes condições experimentadas de pré-tratamento, na configuração da ETA – Piloto 3.1.

Grupo	Tratamento	Médias
a	AFF2 - Água tratada com fotoreator na pré-oxidação	0.1462
a	ABF2 - Água tratada sem pré-oxidante	0.1417
a	ADF2 - Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação	0.1400
a	ACF2 - Água tratada com cloro na pré-oxidação	0.1382

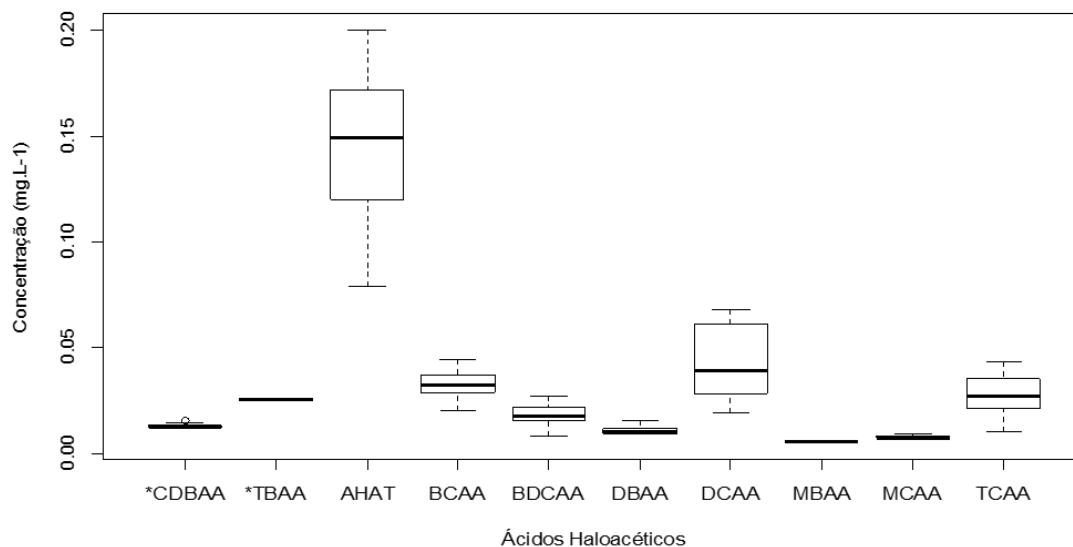
Fonte: Autor, (2012).

4.3.1.1.3 Estudo estatístico para concentração remanescente dos AHA

Na Figura 66 estão apresentados os resultados médios obtidos para concentração das espécies dos ácidos haloacéticos, referentes a 3ª etapa de experimentos realizados na ETA – Piloto na configuração 3.1. Os ácidos: ***TBAA** - Ácido Tribromoacético; e ***CDBAA** - Ácido Clorodibromoacético, não foram contemplados para o cálculo do AHAT e das médias no teste Tukey, pois não são considerados pela Portaria nº 2914, do Ministério da Saúde do Brasil, publicada em 12 de dezembro de 2011 (BRASIL, 2011).

Observou-se que o ácido DCAA (dicloroacético) apresentou maior variabilidade de dados e com a maior concentração obtida, seguido pelo ácido BCAA (bromocloroacético) e o TCAA (tricloroacético). Os valores dos ácidos haloacéticos MBAA (monobromoacético) e TBAA (Tribromoacético), não apresentaram variação. As outras espécies pouco variaram e apresentaram baixa concentração.

Figura 66 - Gráfico tipo Boxplot apresentando os resultados médios obtidos para concentração das espécies dos ácidos haloacéticos estudados, referentes à 3ª etapa de experimentos realizados na ETA – Piloto, na configuração 3.1. Sendo: **MCAA** - ácidos monocloraacético; **MBAA** - monobromoacético; **DCAA** - dicloroacético; **TCAA** - tricloroacético; **BCAA** - bromocloroacético; **BDCAA** - bromodicloroacético; **DBAA** - dibromoacético e **AHAT** – Ácidos haloacéticos totais. Os ácidos: ***TBAA** - Ácido Tribromoacético; e ***CDBAA** - Ácido Clorodibromoacético, não foram incluídos nos cálculos.



Fonte: Autor, (2012).

Pelo teste Tukey pode-se aferir qual tratamento proporcionou as menores concentrações, e se há alguma diferença significativa entre eles. Na Tabela 19 estão apresentadas, em ordem decrescente, as médias dos valores obtidos para as espécies de ácidos haloacéticos totais estudados. As médias estão referenciadas no grupo com letras iguais, portanto, não diferem significativamente ao nível de significância de 5%, ou seja, os valores obtidos em amostras tratadas sem pré-oxidação (ABF2), apresentaram as menores concentrações, porém as médias de todos os tratamentos estudados (ABF2, AFF2, ACF2 e ADF2), não diferem significativamente.

Tabela 19 - Comparação de médias pelo teste Tukey, das concentrações das espécies dos ácidos haloacéticos nas diferentes condições experimentadas de pré-tratamento, referentes à configuração da ETA – Piloto 3.1.

Grupo	Tratamento	Médias
a	AFF2 - Água tratada com fotoreator na pré-oxidação	0.0359
a	ACF2 - Água tratada com cloro na pré-oxidação	0.0339
a	ADF2 - Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação	0.0316
a	ABF2 - Água tratada sem pré-oxidante	0.0295

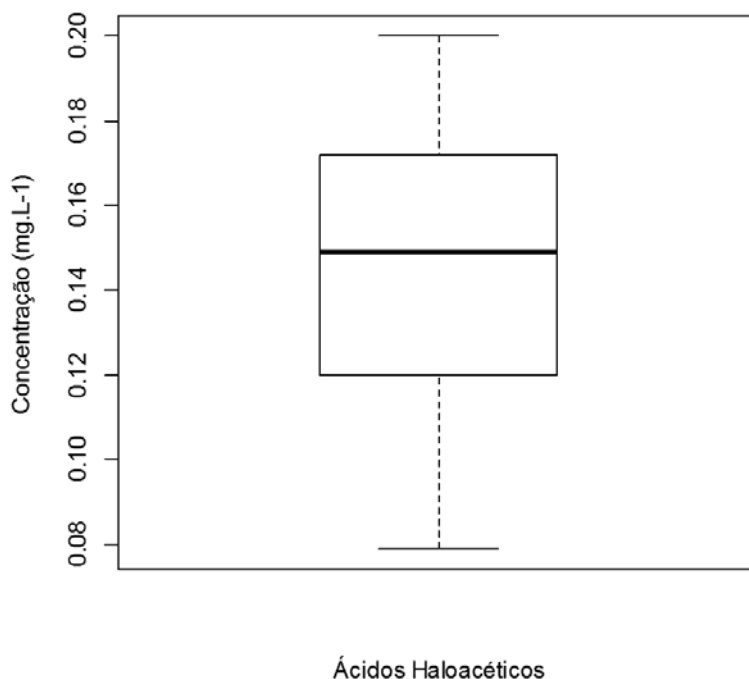
Fonte: Autor, (2012).

4.3.1.1.4 Estudo estatístico da média para os ácidos haloacéticos totais

Observou-se para a concentração dos ácidos haloacéticos totais (AHAT), que todos os resultados obtidos apresentam-se acima do limite da Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde do Brasil, publicada em 12 de dezembro de 2011 (BRASIL, 2011), que estabelece valor máximo de AHAT de $0,08 \text{ mg.L}^{-1}$.

Na Figura 67 estão apresentados os valores dos AHAT para todas as condições estudadas na configuração 3.1. Observou-se que, embora exista uma simetria dos resultados, indicando uma boa variabilidade dos dados obtidos com valores bem distribuídos em torno da mediana, em todas as condições estudadas houve um elevado distanciamento do limite de 0.08 mg.L^{-1} , tendo os valores das amostras ABF2 se aproximado mais deste valor.

Figura 67 - Gráfico tipo Boxplot apresentando os resultados médios obtidos para concentração de AHAT, referentes a 3ª etapa de experimentos realizados na ETA – Piloto na configuração 3.1.



Fonte: Autor, (2012).

Na Tabela 20 está apresentado o estudo das médias pelo teste de Tukey. Em ordem decrescente, as médias dos valores obtidos para concentração das espécies de ácidos haloacéticos totais, representadas no grupo com letras iguais, não diferem significativamente ao nível de significância de 5%, ou seja, os valores obtidos em amostras tratadas sem pré-oxidação (ABF2), possuem os menores resultados de concentração, porém as médias de todos os tratamentos estudados (ABF2, AFF2, ACF2 e ADF2), não diferem significativamente.

Tabela 20 - Comparação de médias pelo teste Tukey, para resultados obtidos de TTHM nas diferentes condições experimentadas de pré-tratamento, referentes à configuração da ETA – Piloto 3.1.

Grupo	Tratamento	Médias
a	AFF2 - Água tratada com fotoreator na pré-oxidação	0.1607
a	ACF2 - Água tratada com cloro na pré-oxidação	0.1507
a	ADF2 - Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação	0.1392
a	ABF2 - Água tratada sem pré-oxidante	0.1287

Fonte: Autor, (2012).

4.3.2 Resultados para a configuração de nº 3.2

A configuração da ETA – Piloto nº 3.2 teve como objetivo avaliar o desempenho do fotoreator operando na pós-filtração, na redução de concentração dos trihalometanos e ácidos haloacéticos em amostras de águas pré-oxidadas com diferentes dosagens de cloro. As Figuras 68, 69, 70 e 71 apresentam os resultados para a 3ª etapa de experimentos referentes a configuração da ETA – Piloto de nº 3.2, que compreende resultados das carreiras de filtração de nº 64 a 71 executadas entre os meses de fevereiro a março de 2011. Os experimentos foram realizados de acordo com a Tabela 21.

Tabela 21 - Condições de experimentos para a configuração 3.2.

Configuração nº	Condições de pré-oxidação	Condições de pós-filtração	Concentração pós-cloração	Carreiras de filtração nº
3.2	Cloro com 5,0 mg.L ⁻¹	Fotoreator operando com tempo de contato 2,75 min	Não houve	64 a 71
	Cloro com 10,0 mg.L ⁻¹		Não houve	

Fonte: Autor (2012).

Para as carreiras de filtração que fizeram parte desta configuração nº 3.2 as amostras coletadas foram identificadas de acordo com o Quadro 16.

Quadro 16 - Identificação das carreiras de filtração realizadas parte a configuração 3.2

Identificação da carreira	Descrição da condição do experimento
ABruta	Água captada do açude sem tratamento
ACF5	Água pré-oxidada com cloro (5,0 mg.L ⁻¹), adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração;
ACF10	Água pré-oxidada com cloro (10,0 mg.L ⁻¹), adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração;
ACFF5	Água pré-oxidada com cloro (5,0 mg.L ⁻¹), adicionada de coagulante, polímero e filtrada, sem pós-cloração submetida ao fotoreator a jusante do filtro;
ACFF10	Água pré-oxidada com cloro (10,0 mg.L ⁻¹), adicionada de coagulante, polímero e filtrada, sem pós-cloração submetida ao fotoreator a jusante do filtro.

Fonte: Autor (2012).

Na Figura 68 e 69 estão apresentados os resultados para formação de trihalometanos em amostras de água coletadas durante as carreiras de filtração de nº 64 a 71, pré-oxidadas a diferentes dosagens de cloro, coaguladas com 5,4 mg.L⁻¹ de HCA e 2,0 mg.L⁻¹ de polímero, submetidas a filtração direta sem desinfecção final e tempo de contato de 24 horas. Estas determinações estão dispostas graficamente de forma a promover simples comparação dos efeitos produzidos na água com diferentes situações

de pré-oxidação estudadas. Em algumas espécies analisadas foram consideradas a concentração no mínimo igual ao limite de quantificação dos métodos utilizados.

Os compostos estudados pertencentes ao grupo dos trihalometanos foram o Clorofórmio (CHCl_3); Bromodiclorometano (CHBrCl_2); Dibromoclorometano (CHClBr_2); e Bromofórmio (CHBr_3). Os resultados apresentados estão assim distribuídos: Figura 68(a) Concentração das espécies de trihalometanos em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de nº 64 a 67; Figura 68(b) Concentração das espécies de trihalometanos em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de nº 68 a 71; Figura 69(a) concentração média das espécies de trihalometanos e TTHM em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de nº 68 a 71; Figura 69(b) Percentuais médios de predominância para as espécies de trihalometanos obtidos em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de nº 68 a 71.

De acordo com os resultados apresentados nas Figuras 68(a) e 68(b), observou-se que nas amostras pré-oxidadas com $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de cloro e submetidas ao fotoreator à jusante da filtração (ACFF5), apresentaram as menores concentrações para os trihalometanos. O Bromodiclorometano (CHBrCl_2) variou de $0,034$ a $0,057 \text{ mg.L}^{-1}$; o clorofórmio (CHCl_3) variou de $0,030$ a $0,057 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,025$ a $0,040 \text{ mg.L}^{-1}$ para o Dibromoclorometano (CHClBr_2). O Bromofórmio (CHBr_3) apresentou-se com as menores concentrações, ficando entre $0,004$ a $0,007 \text{ mg.L}^{-1}$. Os TTHM variaram de $0,076$ a $0,161 \text{ mg.L}^{-1}$. Dentre as espécies de trihalometanos o que mais predominou foi o Bromodiclorometano (CHBrCl_2) com 36%, seguido do clorofórmio (CHCl_3) com 32% e o dibromoclorometano (CHClBr_2) com 27%, resultado semelhante ao encontrado nos experimentos anteriores.

De acordo com os resultados apresentado na Figura 69(a), observou-se que as concentrações médias para amostras pré-oxidadas com $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de cloro (ACF5), submetidas a filtração direta sem o uso do fotoreator como pós-tratamento, alcançaram concentração média para os trihalometanos totais de $0,124 \text{ mg.L}^{-1}$, nas amostras pré-oxidadas com $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de cloro (ACFF5), submetidas a filtração direta e o uso do fotoreator como pós-tratamento, alcançaram concentração média para os trihalometanos totais de $0,119 \text{ mg.L}^{-1}$ e, nas amostras pré-oxidadas com $10,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de cloro (ACFF10), submetidas a filtração direta e o uso do fotoreator como pós-tratamento, alcançaram

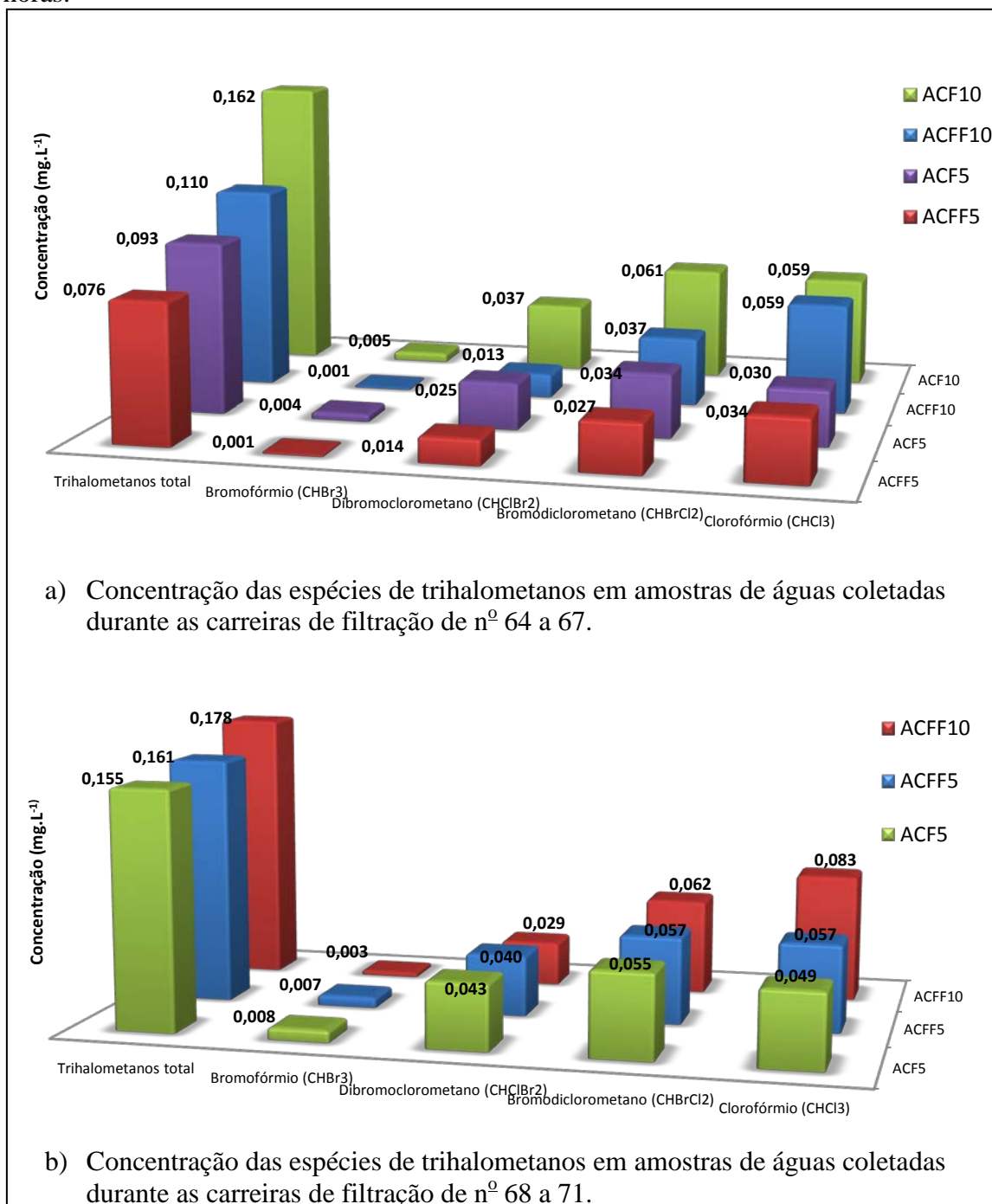
concentração média para os trihalometanos totais de $0,144 \text{ mg.L}^{-1}$. Para estes resultados quando são considerados os algarismos significativos, tal como consta no padrão de potabilidade vigente no Brasil, Portaria nº 2914 (BRASIL, 2011), em que o valor máximo permissível de trihalometanos totais é fixado em $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$, observou-se que estas condições estudadas de pré-tratamento atenderam a este limite. Ultrapassaram este limite as amostras pré-oxidadas com $10,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de cloro (ACF10), submetidas a filtração direta, sem o uso do fotoreator como pós-tratamento, alcançando concentração média de $0,162 \text{ mg.L}^{-1}$.

Para amostras de águas pré-oxidadas com $10,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de cloro e submetidas ao fotoreator à jusante da filtração (ACFF10), observou-se de acordo com os resultados apresentados nas Figuras 68(a) e 68(b), que a formação de trihalometanos variou entre $0,059$ a $0,083 \text{ mg.L}^{-1}$ para o Clorofórmio (CHCl_3), desta vez este sendo o mais expressivo dentre as espécies; seguido de $0,061$ a $0,062 \text{ mg.L}^{-1}$ para o Bromodiclorometano (CHBrCl_2); $0,029$ a $0,037 \text{ mg.L}^{-1}$ para o Dibromoclorometano (CHClBr_2); e o Bromofórmio (CHBr_3) apresentando as menores concentrações com $0,003$ a $0,005 \text{ mg.L}^{-1}$.

Para este conjunto de resultados envolvendo dosagens diferenciadas de cloro na pré-oxidação e a utilização ou não do fotoreator à jusante da filtração, compreendendo as carreiras de filtração de nº 68 a 71, observou-se, conforme mostra a Figura 70(a), que as maiores concentrações não foram necessariamente alcançadas quando se procedeu com a super dosagem de $10,0 \text{ mg.L}^{-1}$ na pré-oxidação, não importando a utilização do fotoreator a jusante do filtro.

Na Figura 70(b) estão apresentados os percentuais das espécies de trihalometanos obtidos durante a realização das carreiras de filtração de nº 68 a 71. Observou-se que o bromodiclorometano liderou com 36% de participação nas amostras analisadas seguido pelo clorofórmio com 32%, dibromoclorometano com 27% e o bromofórmio com 5%.

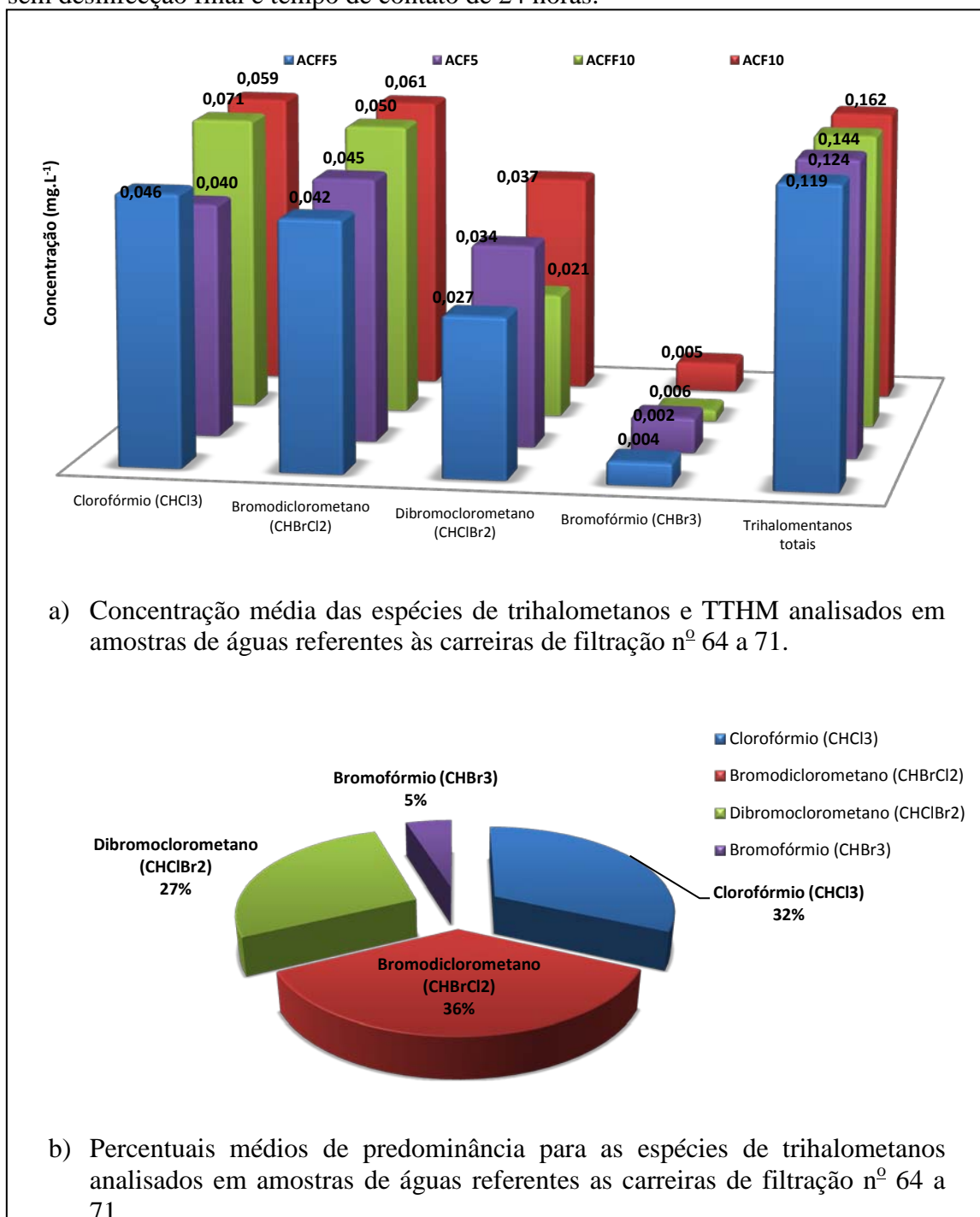
Figura 68 - Formação de trihalometanos em amostras coletadas durante as carreiras de filtração de nº 64 a 71 na configuração 3.2. Coagulação: HCA ($5,4 \text{ mg.L}^{-1}$) e polímero ($2,0 \text{ mg.L}^{-1}$). Pré-oxidação: Cloro ($5,0$ e 10 mg.L^{-1}) e fotoreator (tempo de contato $2,75\text{min}$). Submetidas à filtração direta sem desinfecção final e tempo de contato de 24 horas.



Fonte: Autor (2012).

Identificação das amostras: **ACF5** – Água pré-oxidada com cloro a $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$; **ACF10** – Água pré-oxidada com cloro a $10,0 \text{ mg.L}^{-1}$; **ACFF5** – Água pré-oxidada com cloro a $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$, submetida ao fotoreator a jusante do filtro; e **ACFF10** – Água pré-oxidada com cloro a $10,0 \text{ mg.L}^{-1}$, submetida ao fotoreator a jusante do filtro. (a) Concentração das espécies de trihalometanos em amostras coletadas durante as carreiras de filtração de nº 64 a 67; (b) Concentração das espécies de trihalometanos em amostras coletadas durante as carreiras de filtração de nº 68 a 71.

Figura 69 - Resultados médios de concentração de trihalometanos em amostras coletadas durante as carreiras de filtração de nº 64 a 71 na configuração 3.2. Pré-oxidação: Cloro (5,0 e 10 mg.L⁻¹) e fotoreator (tempo de contato 2,75min). Submetidas à filtração direta sem desinfecção final e tempo de contato de 24 horas.



Fonte: Autor (2012).

Identificação das amostras: **ACF5** – Água pré-oxidada com cloro a 5,0 mg.L⁻¹; **ACF10** – Água pré-oxidada com cloro a 10,0 mg.L⁻¹; **ACFF5** – Água pré-oxidada com cloro a 5,0 mg/L, submetida ao fotoreator a jusante do filtro; e **ACFF10** - Água pré-oxidada com cloro a 10,0 mg.L⁻¹, submetida ao fotoreator a jusante do filtro. (a) Concentração média das espécies de trihalometanos e TTHM; (b) Percentuais médios de predominância para as espécies de trihalometanos.

Os resultados referentes a concentração dos ácidos haloacéticos mostrada nas Figuras 70 e 71, se refere aos ácidos Monocloroacético; MBAA – Monobromoacético; DCAA – Dicloroacético; TCAA – Tricloroacético; BCAA – Bromocloroacético; BDCAA – Bromodicloroacético; DBAA - Dibromoacético e; AHAT - Ácidos Haloacéticos totais. A concentração total (AHAT) é limitada em $0,08 \text{ mg.L}^{-1}$ pela Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde do Brasil, publicada em 12 de dezembro de 2011 (BRASIL, 2011).

Os resultados apresentados estão assim distribuídos: Figura 70(a) Concentração das espécies de ácidos haloacéticos em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de nº 64 a 67; Figura 70(b) Concentração das espécies de ácidos haloacéticos em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de nº 68 a 71; Figura 71(a) concentração média das espécies de ácidos haloacéticos e ácidos haloacéticos totais (AHAT), obtidos em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de nº 68 a 71; Figura 71(b) percentuais médios de predominância para as espécies de ácidos haloacéticos obtidos em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de nº 68 a 71.

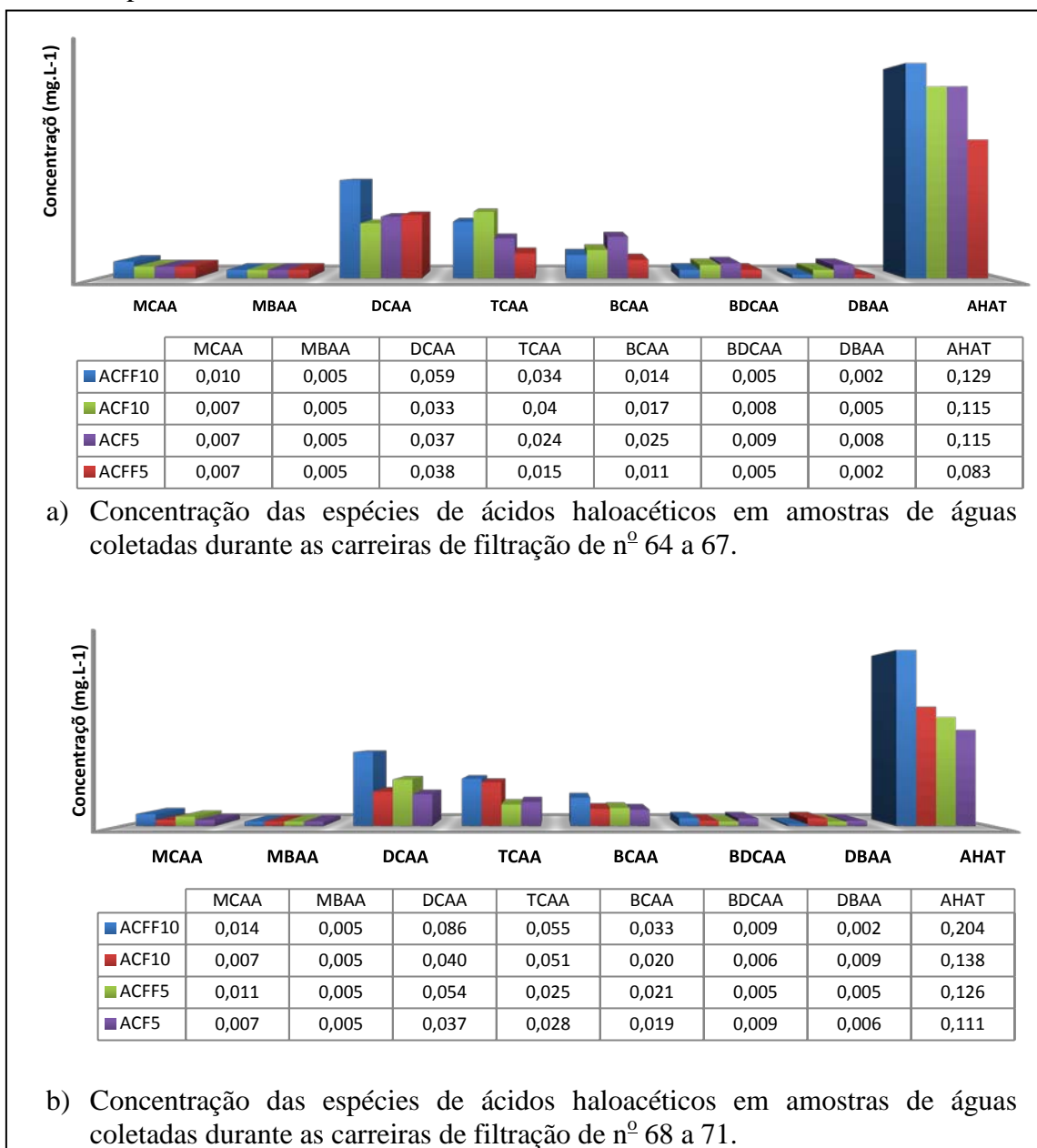
Os resultados para amostras de águas pré-oxidadas com $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de cloro, denominadas de “ACF5”, sem o uso do fotoreator, estão mostrados na Figura 70(a). Observou-se que, os ácidos haloacéticos totais alcançaram valores entre $0,111$ a $0,115 \text{ mg.L}^{-1}$ enquanto que nas amostras ACFF5 as concentrações variaram de $0,083$ a $0,126 \text{ mg.L}^{-1}$, atestando a baixa relevância no uso do fotoreator na pós-filtração. Na Figura 70(b) estão os resultados para amostras de águas pré-oxidadas com $10,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de cloro. Amostras denominadas de “ACF10”, sem o uso do fotoreator, observa-se que os ácidos haloacéticos totais alcançaram valores entre $0,115$ a $0,138 \text{ mg.L}^{-1}$, enquanto que nas amostras ACFF10 as concentrações variaram de $0,129$ a $0,204 \text{ mg.L}^{-1}$, atestando a baixa relevância no uso do fotoreator na pós-filtração. De acordo com os resultados apresentados na Figura 70(a) e 70(b), observaram-se maiores formações de ácidos haloacéticos para amostras pré-oxidadas com super dosagens de cloro.

Dentre os ácidos haloacéticos analisados observou-se que nas amostras “ACF10” e “ACFF10” o ácido dicloroacético (DCAA) se destacou como o mais prevalente atingindo valores entre $0,59$ a $0,86 \text{ mg.L}^{-1}$, este valor máximo obtido já é

maior do que o limite estabelecido para todas as espécies de ácidos somadas, os AHAT que é de $0,08 \text{ mg.L}^{-1}$. Fato que demonstra a alta formação proporcionada pelo tratamento com super dosagem de cloro na pré-oxidação. Mesmo com o uso do fotoreator operando após o filtro descendente as formações relativas aos ácidos não sofreram reduções, e sim elevações.

De acordo com os resultados apresentados pela Figura 71(b), observou-se que dentre os ácidos haloacéticos analisados o mais expressivo foi o dicloroacético (DCAA) com 33% de participação nas amostras analisadas, seguido pelo tricloroacético (TCAA) com 23% e o bromocloroacético (BCAA) com 20%. Os demais ficaram abaixo de 10% de participação.

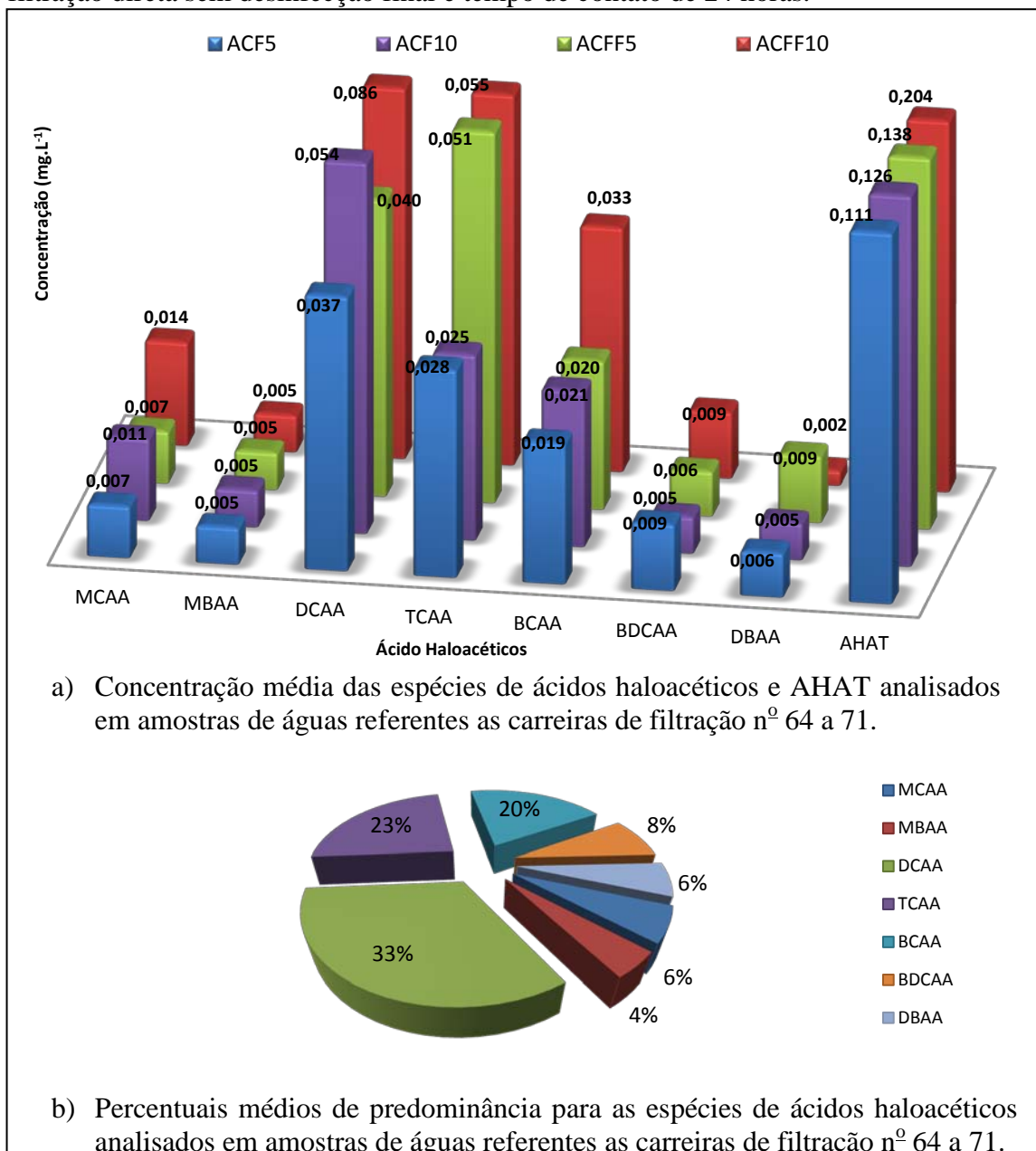
Figura 70 - Formação de ácidos haloacéticos em amostras coletadas durante as carreiras de filtração de nº 64 a 71 na configuração 3.2. Pré-oxidação: Cloro (5,0 e 10 mg.L⁻¹) e fotoreator (tempo de contato 2,75min). Submetidas à filtração direta sem desinfecção final e tempo de contato de 24 horas.



Fonte: Autor (2012).

Sendo: (a) Concentração das espécies de ácidos haloacéticos em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de nº 64 a 67. (b) Concentração das espécies de ácidos haloacéticos em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de nº 68 a 71. Identificação das amostras: **ACF5** – Água pré-oxidada com cloro a 5,0 mg.L⁻¹; **ACF10** – Água pré-oxidada com cloro a 10,0 mg.L⁻¹; **ACFF5** – Água pré-oxidada com cloro a 5,0 mg.L⁻¹, submetida ao fotoreator a jusante do filtro; e **ACFF10** – Água pré-oxidada com cloro a 10,0 mg.L⁻¹, submetida ao fotoreator a jusante do filtro. Espécies de ácidos haloacéticos estudados: MCAA – Monocloroacético; MBAA – Monobromoacético; DCAA – Dicloroacético; TCAA – Tricloroacético; BCAA – Bromocloroacético; BDCAA – Bromodichloroacético; DBAA – Dibromoacético e; AHAT – Ácidos Haloacéticos totais.

Figura 71 - Resultados médios para concentração de ácidos haloacéticos em amostras coletadas durante as carreiras de filtração de nº 64 a 71 na configuração 3.2. Pré-oxidação: Cloro (5,0 e 10 mg.L⁻¹) e fotoreator (tempo de contato 2,75min). Submetidas à filtração direta sem desinfecção final e tempo de contato de 24 horas.



Fonte: Autor (2012).

Identificação das amostras: **ACF5** – Água pré-oxidada com cloro a 5,0 mg.L⁻¹; **ACF10** – Água pré-oxidada com cloro a 10,0 mg.L⁻¹; **ACF5** – Água pré-oxidada com cloro a 5,0 mg.L⁻¹, submetida ao fotoreator a jusante do filtro; e **ACF10** – Água pré-oxidada com cloro a 10,0 mg.L⁻¹, submetida ao fotoreator a jusante do filtro. (a) Concentração média dos ácidos haloacéticos e AHAT, referentes às carreiras de filtração nº 64 a 71; (b) Concentração média dos ácidos haloacéticos e AHAT, referentes as carreiras de filtração nº 64 a 71. Espécies de ácidos haloacéticos estudados: MCAA – Monocloroacético; MBAA – Monobromoacético; DCAA – Dicloroacético; TCAA – Tricloroacético; BCAA – Bromocloroacético; BDCAA – Bromodicloroacético; DBAA - Dibromoacético e; AHAT - Ácidos Haloacéticos totais.

4.3.2.1 Estudo estatístico para resultados da configuração 3.2

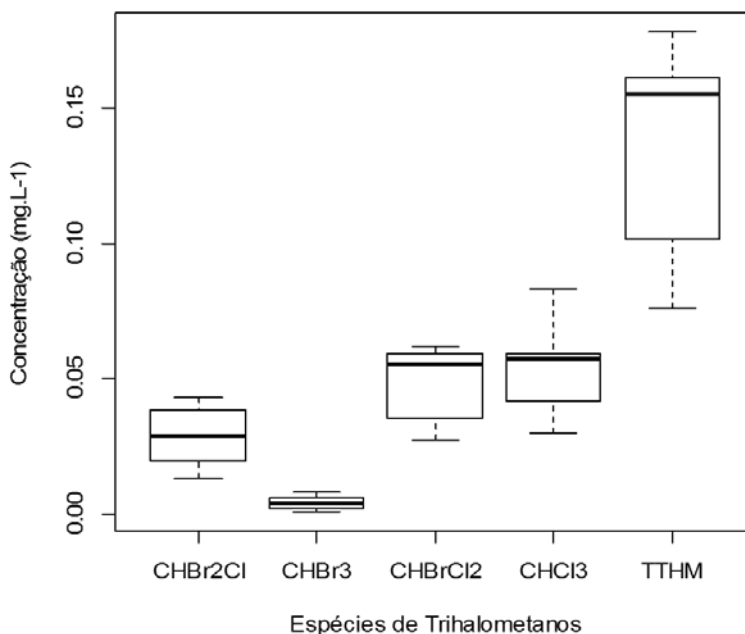
Os resultados para as concentrações dos trihalometanos e ácidos haloacéticos, obtidos para as carreiras de filtração nº 64 a 71, compreendendo a 3ª etapa de experimentos na configuração da ETA – Piloto 3.2, foram obtidos das análises das amostras: **ACF5** – Água pré-oxidada com cloro a 5,0 mg.L⁻¹; **ACF10** – Água pré-oxidada com cloro a 10,0 mg.L⁻¹; **ACFF5** – Água pré-oxidada com cloro a 5,0 mg.L⁻¹, submetida ao fotoreator a jusante do filtro; e **ACFF10** - Água pré-oxidada com cloro a 10,0 mg.L⁻¹, submetida ao fotoreator a jusante do filtro. Utilizou-se uma análise de variância através do programa “*The R Project for Statistical Computing*”, onde as médias das espécies dos trihalometanos e dos ácidos haloacéticos foram comparadas pelo teste Tukey. Desta forma, foi possível identificar as diferenças entre as condições de pré-tratamentos adotadas nesta configuração 3.2.

4.3.2.1.1 Estudo estatístico para concentração remanescente dos THM

Na Figura 72 estão apresentados os resultados médios obtidos para concentração das espécies dos Trihalometanos estudados, sendo: **CHBr₂Cl** (Dibromoclorometano), **CHBr₃** (Tribromometano ou Bromofórmio), **CHBrCl₂** (Bromodichlorometano), **CHCl₃** (Clorofórmio) e **TTHM** (Trihalometanos totais).

Observou-se que o composto a base de bromo **CHBr₂Cl** (Dibromoclorometano), prevaleceu sobre os demais apresentando concentrações tendendo ao máximo valor obtido, seguido do **CHBr₃** (Tribromometano ou Bromofórmio) e o **CHBrCl₂** (Bromodichlorometano).

Figura 72 - Gráfico tipo Boxplot apresentando os resultados médios obtidos para concentração das espécies dos Trihalometanos estudados, referentes a 3ª etapa de experimentos realizados na ETA – Piloto na configuração 3.2. Sendo: **CHBr₂Cl** (Dibromoclorometano), **CHBr₃** (Tribromometano ou Bromofórmio), **CHBrCl₂** (Bromodiclorometano), **CHCl₃** (Clorofórmio) e **TTHM** (Trihalometanos totais).



Fonte: Autor, (2012).

Na Tabela 22 está apresentada a comparação de médias pelo teste Tukey, dispostas em ordem decrescente. Observou-se que as médias dos valores obtidos para a concentração das espécies dos trihalometanos são associadas no grupo com letras iguais, desta forma, não diferem significativamente ao nível de significância de 5%, ou seja, os valores do tratamento ACF5 possuem os menores resultados de concentração obtida, porém as médias de todos os tratamentos estudados (ACF5, ACF5, ACF10 e ACF10), não diferem significativamente.

Tabela 22 - Comparação de médias pelo teste Tukey referentes às médias dos valores obtidos para concentração das espécies de trihalometanos estudados. Para diferentes condições experimentadas de pré-tratamento, na configuração da ETA – Piloto 3.2.

Grupo	Tratamento	Médias
a	ACF10 - Água pré-oxidada com cloro (5,0 mg.L ⁻¹)	0.0648
a	ACFF10 - Água pré-oxidada com cloro (10,0 mg.L ⁻¹), submetida ao fotoreator a jusante do filtro	0.0575
a	ACF5 - Água pré-oxidada com cloro (5,0 mg.L ⁻¹)	0.0496
a	ACFF5 - Água pré-oxidada com cloro (5,0 mg.L ⁻¹), submetida ao fotoreator a jusante do filtro	0.0474

Fonte: Autor, (2012).

4.3.2.1.2 Estudo estatístico da média para os trihalometanos totais

Para a concentração dos TTHM observa-se que, embora menos que 25% das amostras (quartil inferior) tenham ficado abaixo do limite estabelecido pela Portaria nº 2914 (BRASIL, 2011), para a maioria dos resultados tem-se uma distribuição com uma grande assimetria á direita, indicando que os valores apresentaram-se tendendo ao limite superior do boxplot (maiores valores). A Figura 73 apresenta os valores dos TTHM para todas as condições estudadas na configuração 3.2.

Figura 73 - resultados médios obtidos para concentração TTHM, referentes a 3ª etapa de experimentos realizados na ETA – Piloto, na configuração 3.2.



Fonte: Autor, (2012).

Na Tabela 23 está apresentada uma comparação de médias realizada pelo teste Tukey para os valores de TTHM, a fim de verificar sua aproximação do limite preconizado pela Portaria nº 2914 (BRASIL, 2011). Observou-se que, quando são considerados os algarismos significativos, tal como consta no padrão de potabilidade vigente no Brasil, Portaria nº 2914 (BRASIL, 2011), em que o valor máximo permissível de trihalometanos totais é fixado em 0,1 mg.L⁻¹, observou-se que apenas as amostras que superaram este valor foram as que receberam pré-tratamento com 5,0 mg.L⁻¹ de cloro, submetidas a filtração direta, sem o uso do fotoreator como pós-tratamento.

Tabela 23 - Comparação de médias pelo teste Tukey referente às médias dos valores obtidos para trihalometanos totais. Para diferentes condições experimentadas de pré-tratamento, na configuração da ETA – Piloto 3.2.

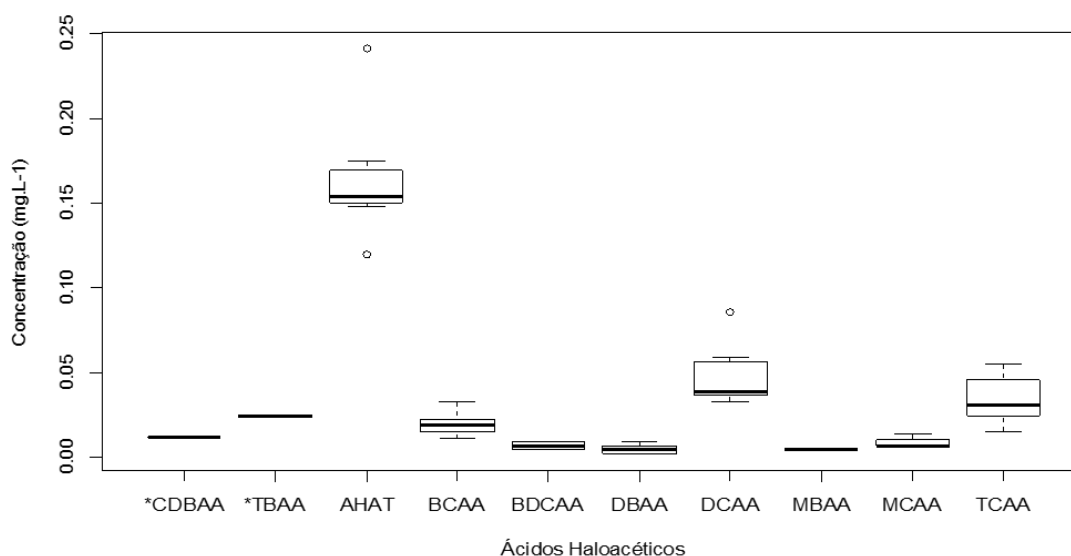
Grupo	Tratamento	Médias
a	ACF10 - Água pré-oxidada com cloro (5,0 mg.L ⁻¹)	0.1615
a	ACFF10 - Água pré-oxidada com cloro (10,0 mg.L ⁻¹), submetida ao fotoreator a jusante do filtro	0.1440
a	ACF5 - Água pré-oxidada com cloro (5,0 mg.L ⁻¹)	0.1240
a	ACFF5 - Água pré-oxidada com cloro (5,0 mg.L ⁻¹), submetida ao fotoreator a jusante do filtro	0.1195

Fonte: Autor, (2012).

4.3.2.1.3 Estudo estatístico para concentração remanescente AHA

Na Figura 74 estão apresentadas as médias de concentrações obtidas para as espécies dos ácidos haloacéticos. Observa-se que o ácido DCAA (dicloroacético) apresentou maior concentração e inclusive um outlier (dados dispersos em relação aos outros obtidos), seguido pelo ácido TCAA (tricloroacético). Os ácidos MBAA (monobromoacético) e TBAA (Tribromoacético), mais uma vez não variaram.

Figura 74 - Resultados médios obtidos para concentração das espécies dos ácidos haloacéticos estudados, referentes à 3ª etapa de experimentos realizados na ETA – Piloto, na configuração 3.2. Sendo: **MCAA** - ácidos monocloroacético; **MBAA** - monobromoacético; **DCAA** - dicloroacético; **TCAA** - tricloroacético; **BCAA** - bromocloroacético; **BDCAA** - bromodicloroacético; **DBAA** – dibromoacético e **AHAT** – Ácidos haloacéticos totais. Os ácidos: ***TBAA** - Ácido Tribromoacético; e ***CDBAA** - Ácido Clorodibromoacético, não foram incluídos nos cálculos.



Fonte: Autor, (2012).

Na Tabela 24 está apresentado o comparativo das médias das concentrações das espécies dos ácidos haloacéticos, pelo teste Tukey. Os resultados estão dispostos em ordem decrescente, onde, as médias com grupos em letras iguais não diferem significativamente ao nível de significância de 5%, ou seja, as médias de resultados dos tratamentos: ACFF10, ACF10 e ACF5 não diferem significativamente, o mesmo ocorre com as médias dos tratamentos: ACF10, ACF5 e ACFF5, entretanto as médias dos tratamentos: ACFF10 e ACFF5, já apresentam uma diferença significativa em seus valores. O tratamento ACFF5 apresenta os menores valores para as concentrações das espécies dos ácidos haloacéticos obtidos.

Tabela 24 - Comparação de médias pelo teste Tukey, referente às médias dos valores obtidos para as concentrações das espécies dos ácidos haloacéticos. Nas diferentes condições experimentadas de pré-tratamento, na configuração da ETA – Piloto 3.2.

Grupo	Tratamento	Médias
a	ACFF10 - Água pré-oxidada com cloro (10,0 mg.L ⁻¹), submetida ao fotoreator a jusante do filtro	0.0402
ab	ACF10 - Água pré-oxidada com cloro (5,0 mg.L ⁻¹)	0.0321
ab	ACF5 - Água pré-oxidada com cloro (5,0 mg.L ⁻¹)	0.0300
b	ACFF5 - Água pré-oxidada com cloro (5,0 mg.L ⁻¹), submetida ao fotoreator a jusante do filtro	0.0289

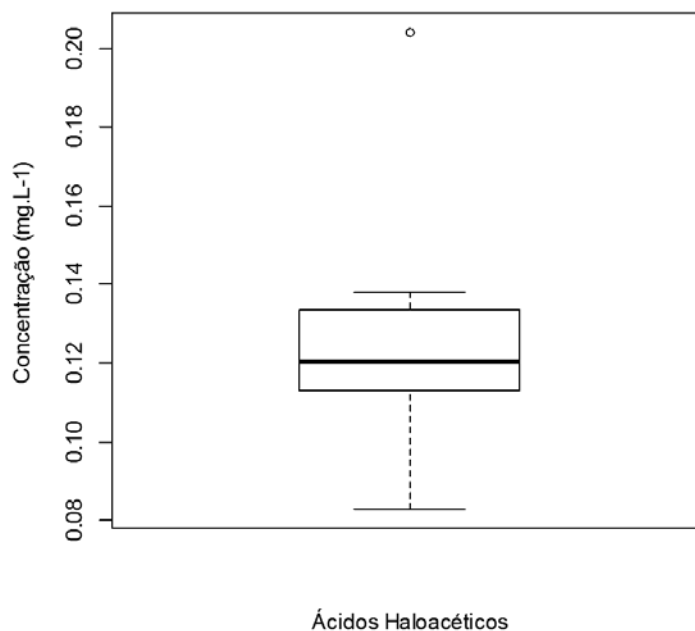
Fonte: Autor, (2012).

4.3.2.1.4 Estudo estatístico da média para os ácidos haloacéticos totais

Para a concentração dos ácidos haloacéticos totais (AHAT), todos os resultados obtidos apresentam-se acima do limite da Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde do Brasil, publicada em 12 de dezembro de 2011 (BRASIL, 2011), que estabelece valor máximo de AHAT de 0,08 mg.L⁻¹.

Na Figura 75 estão apresentados os valores dos AHAT para todas as condições estudadas na configuração 3.2. Observou-se que os resultados dos ácidos haloacéticos totais apresentaram uma distribuição assimétrica á direita, indicando que os valores tendem ao limite superior do boxplot (maiores valores), com a presença de um outlier com o valor acima de 0,20 mg.L⁻¹.

Figura 75 - Resultados médios obtidos para AHAT, referentes à 3ª etapa de experimentos realizados na ETA – Piloto, na configuração 3.2.



Fonte: Autor, (2012).

Na Tabela 25 está apresentado o comparativo das médias pelo teste Tukey, dos valores obtidos para a concentração dos ácidos haloacéticos totais (AHAT). Os resultados estão dispostos em ordem decrescente e apresentam-se acima do limite de $0,08 \text{ mg.L}^{-1}$. Observa-se que as amostras ACFF5 alcançaram os menores valores de concentração para AHAT, as amostras ACF10 e ACF5 apresentam-se estatisticamente iguais. Entretanto, as amostras ACFF10 e ACFF5 diferem estatisticamente entre si, com os valores médios de AHAT mais que o dobro do limite preconizado pela Portaria nº 2914, do Ministério da Saúde do Brasil, publicada em 12 de dezembro de 2011 (BRASIL, 2011).

Tabela 25- Comparação de médias pelo teste Tukey, para resultados obtidos dos AHAT nas diferentes condições experimentadas de pré-tratamento, referentes à configuração da ETA – Piloto 3.2.

Grupo	Tratamento	Médias
a	ACFF10 - Água pré-oxidada com cloro ($10,0 \text{ mg.L}^{-1}$), submetida ao fotoreator a jusante do filtro	0.1665
ab	ACF10 - Água pré-oxidada com cloro ($10,0 \text{ mg.L}^{-1}$)	0.1205
ab	ACF5 - Água pré-oxidada com cloro ($5,0 \text{ mg.L}^{-1}$)	0.1130
b	ACFF5 - Água pré-oxidada com cloro ($5,0 \text{ mg.L}^{-1}$), submetida ao fotoreator a jusante do filtro	0.1105

Fonte: Autor, (2012).

4.3.3 Resultados para a configuração de n^o 3.3

O objetivo desta configuração foi de avaliar desempenho do fotoreator como opção na pré-oxidação, operando com diferentes tempos de contato. A Tabela 26 apresenta as condições de experimento utilizadas.

Tabela 26 - Condições de experimentos para a configuração 3.3.

Configuração n ^o	Condições de pré-oxidação	Fotoreator na pós-filtração	Condições da pós-cloração	Carreiras de filtração n ^o
3.3	Fotoreator operando c/tempo de contato = 2,75 min	Não houve	5,0 mg.L ⁻¹	72 a 76
	Fotoreator operando c/ tempo de contato = 5,50 min			
	Fotoreator operando c/ tempo de contato = 11,0 min			
	Cloro com 5,0 mg.L ⁻¹			
	Dióxido de Cloro 1,2 mg.L ⁻¹			

Fonte: Autor (2012).

As carreiras de filtração e a identificação das amostras referentes a configuração n^o 3.3 estão apresentadas no Quadro 17.

Quadro 17 - Identificação das amostras realizadas para a configuração n^o 3.3.

Identificação das amostras	Descrição da condição do experimento
ABruta	Água captada do açude sem tratamento;
ACF	Água pré-oxidada com cloro, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração;
ADF	Água pré-oxidada com cloro, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração;
AFETA	Água tratada pela ETA – Gavião, com pré-oxidação por dióxido de cloro, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, com pós-cloração;
AFF4L	Água pré-oxidada com o fotoreator operando c/ tempo de contato de 2,75min., adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração
AFOT4L	Água apenas pré-oxidada pelo fotoreator, operando c/ tempo de contato de 2,75min.;
AFF2L	Água pré-oxidada com o fotoreator operando com tempo de contato de 5,5 min., adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração
AFOT2L	Água apenas pré-oxidada pelo fotoreator, operando c/ tempo de contato de 5,5 min.;
AFF1L	Água pré-oxidada com o fotoreator operando c/ tempo de contato de 11,0 min., adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração
AFOT1L	Água apenas pré-oxidada pelo fotoreator, operando c/ tempo de contato de 11,0 min.;

Fonte: Autor (2012).

Nas Figuras 76, 77, 78 e 79 estão apresentados os resultados para a 3^a etapa de experimentos referentes a configuração da ETA – Piloto 3.3, que compreende resultados das carreiras de filtração de n^o 72, 73, 74, 75 e 76.

Os resultados apresentados estão assim distribuídos: Figura 76(a) Resultados de cor aparente remanescente para amostras de águas coletadas, imediatamente, após pré-oxidação com o fotoreator (AFOT1L, AFOT2L e AFOT4L) durante as carreiras de filtração de nº 72 a 76; Figura 76(b) Resultados de cor aparente remanescente para amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de nº 72 a 76, nas diferentes condições de experimentos e para água tratada pela ETA – Gavião.

De acordo com os resultados apresentados nas Figuras 76(a) e (b), observou-se que a água bruta apresentava cor aparente de 70 uH e as amostras pré-oxidadas pelo fotoreator, nos três tempos de contatos experimentados (AFOT1L, AFOT2L e AFOT4L), sem coagulação e filtração, alcançava valores 5 vezes maiores do que da água bruta, mostrando-se proporcional ao tempo de contato aplicado. Para o fotoreator operando com tempo de contato de 11,0 minutos (AFOT1L), obteve-se cor aparente remanescente variando de 400 a 420 uH; operando com tempo de contato de 5,5 minutos (AFOT2L), foi obtido cor aparente remanescente variando de 300 a 320 uH e; operando com tempo de contato de 2,75 minutos (AFOT4L), foi obtido cor aparente remanescente variando de 280 a 320 uH.

A água bruta manteve-se constante para todos os experimentos realizados com 70 uH. Embora os eletrodos sejam de aço inoxidável a elevação de cor aparente, com predominância ao amarelo forte, pode ser atribuída a ação oxidativa sofrida por estes próprios eletrodos. Geralmente, quando se empregam na eletrólise eletrodos de ferro, estes apresentam a desvantagem de promoverem no efluente, durante e após o tratamento, uma cor residual verde proveniente dos íons Fe^{2+} ou amarela bastante forte causadas pela presença de íons Fe^{3+} , gerados no tratamento eletrolítico. Porém vale destacar que, mesmo com altos valores de cor remanescente para águas pré-oxidadas pelo fotoreator, foi possível produzir água constantemente com valor de cor remanescente de 2 uH, quando estas águas foram submetidas a filtração direta (coagulação, mistura rápida, filtração descendente). Enquanto que, em amostras de águas pré-oxidadas com cloro os valores ficaram entre 10 e 5 uH e, em amostras de águas pré-oxidadas com dióxido de cloro os valores ficaram entre 2 e 5 uH. Águas tratadas pela ETA – Gavião obtiveram valores de cor aparente remanescente de 5 uH.

Estes resultados sinalizaram a intensa ação dos agentes oxidantes presentes no fotoreator, elevando o poder de precipitação dos compostos em solução, e a própria desestabilização de suspensões coloidais de partículas sólidas, ações diretamente relacionadas aos mecanismos de coagulação. Para Reckhow e Singer (1990), após a oxidação, o material orgânico adsorvido torna-se mais polarizado, e conseqüentemente suscetível à agregação, elevando substancialmente o poder da coagulação. Desta forma é de se esperar elevados níveis de alteração da configuração do material orgânico, fazendo com que ocorra uma ligação mais efetiva com os núcleos metálicos dos sais coagulantes, concordando com Trussell (1978), quando afirmaram que a oxidação de substâncias orgânicas causa a liberação de íons metálicos que ajudam na coagulação de partículas, contribuindo com a ação do sal coagulante adicionado à água.

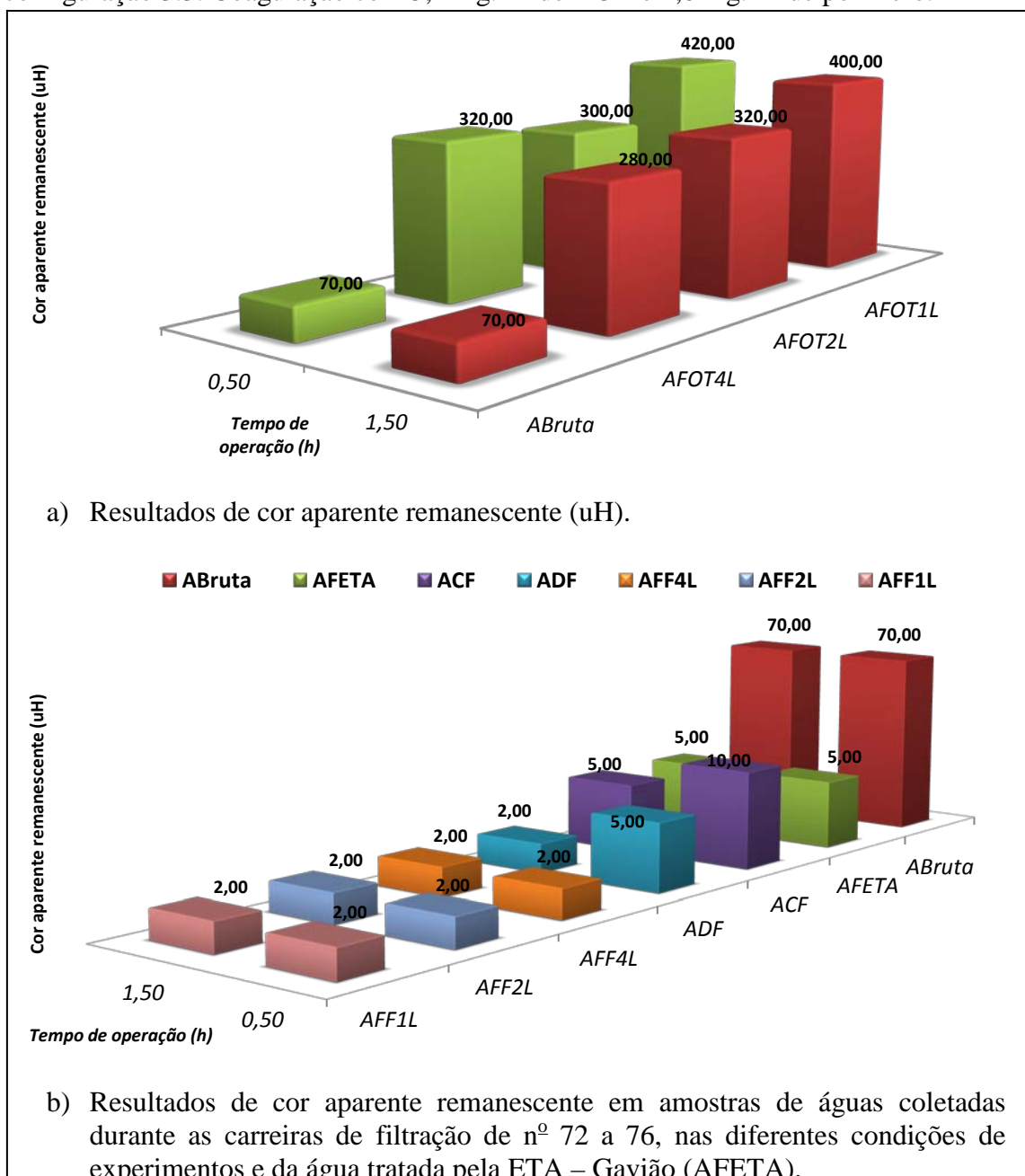
Na Figura 77(a) estão apresentados os resultados para turbidez remanescente referentes as carreiras de filtração de nº 72 a 76, nas diferentes condições de experimentos e da água tratada pela ETA – Gavião (AFETA). Observa-se que, a turbidez da água bruta variou de 10,4 a 12 uT. Para amostras de águas pré-oxidadas com cloro obteve-se valores variando de 0,63 a 0,79 uT e, em amostras de águas pré-oxidadas com o dióxido de cloro obteve-se 0,61 a 0,64 uT. Nas amostras de águas pré-oxidadas com o fotoreator os resultados se apresentaram em menor magnitude, sendo de 0,13 a 0,22 uT com o fotoreator operando com tempo de contato de 2,75 minutos. Alcançou de 0,12 a 0,14 uT para o tempo de contato de 5,5 minutos e, atingindo o menor dos valores para o fotoreator com tempo de contato de 11,0 minutos, obtendo-se 0,08 a 0,11 uT. Constatase a elevada eficiência do fotoreator, proporcional ao tempo de exposição aos agentes oxidantes empregados no fotoreator, em comparação aos oxidantes químicos: cloro e dióxido de cloro.

Vale ressaltar que, assim como a cor remanescente aumentou com o tempo de contato para água pré-oxidadas com o fotoreator (sem coagulação e filtração), denominadas de AFOT4L, AFOT2L e AFOT1L, observou-se para turbidez remanescente também o mesmo comportamento, de acordo com o tempo de contato em que foi operado o fotoreator, os valores apresentaram-se bem acima dos verificados para a água bruta que variou de 10,4 a 12 uT. Para amostras AFOT4L obteve-se 19,5 a 31,0 uT, nas amostras AFOT2L os valores variaram de 16,1 a 20,5 uT, e para as amostras AFOT1L os valores ficaram entre 22,0 e 24,8 uT. Esta elevada ação oxidativa, provavelmente, é promovida

pela formação de espécies oxidantes, segundo Chiang *et al.* (1995); Cossu *et al.* (1998); Thaveemaitree *et al.* (2003), espécies como, p. ex., H_2O_2 , O_3 , ou radical hidroxila $\bullet OH$ e cloro/hipoclorito pelo consumo de cloretos, são atribuídas aos mecanismos do processo eletrolítico, provocando intensa oxidação da matéria orgânica. Os agentes referentes à fotocatalise heterogênea acabam contribuindo para elevar a concentração destas espécies radicalares, principalmente, pela fotólise direta da molécula da água e a fotoativação do semi-condutor TiO_2 pela energia do fóton na faixa da UV-Vácuo. Para Han *et al.* (2004), o mecanismo de fotólise envolve o rompimento das ligações de moléculas através de radiação eletromagnética de comprimento de onda de ≤ 185 nm (radiação VUV, *Vacuum Ultra-violet*), incidindo sobre a água promovendo reações de homólise que resulta na formação de radical $\bullet OH$, espécie capaz de oxidar substâncias orgânicas a CO_2 e H_2O . Para Pelegrini (1999), quando o processo eletroquímico é combinado com fotocatalítico é promovido maior geração de radicais hidroxila ($\bullet OH$), apresentando efeito sinérgico e obtenção de maior efetividade na oxidação do material orgânico.

Na Figura 77(b) estão apresentados os resultados para o pH em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de nº 72 a 76, nas diferentes condições de experimentos e da água tratada pela ETA - Gavião (AFETA). Observa-se que, como as amostras foram coaguladas com HCA ($5,4 \text{ mg.L}^{-1}$), os íons metálicos de alumínio, positivamente carregados, quando se fazem presentes na solução aquosa, formam fortes ligações com os átomos de oxigênio podendo coordenar até seis moléculas de água ao redor, liberando os átomos de hidrogênio e conseqüentemente aumentando a concentração de íons H^+ , reduzindo o pH da suspensão. Vale ressaltar também que, de um modo geral, a utilização de um processo eletroquímico proporciona um aumento gradual da acidez na direção do anodo e básicas no cátodo, estabelecidas principalmente por mecanismos da eletrólise. Entretanto, o que se observou em praticamente todos os monitoramentos de pH no uso do fotoreator associando o processo eletroquímico ao fotocatalítico, é um pequeno decréscimo seguido de estabilização dos valores do pH. Conforme a Figura 77(b) os valores de pH para as amostras de águas pré-oxidadas pelo fotoreator, variaram de 7,34 a 7,27 para amostras AFF1L com maior tempo de retenção (11 min.); para amostras com tempo de detenção menor AFF4L (2,75 min.) o pH variou de 7,36 a 7,50. Portanto, leves oscilações não sendo necessário o uso de corretivos para equilibrar o pH, fato já comentado nos experimentos da 1ª e 2ª etapas desta pesquisa.

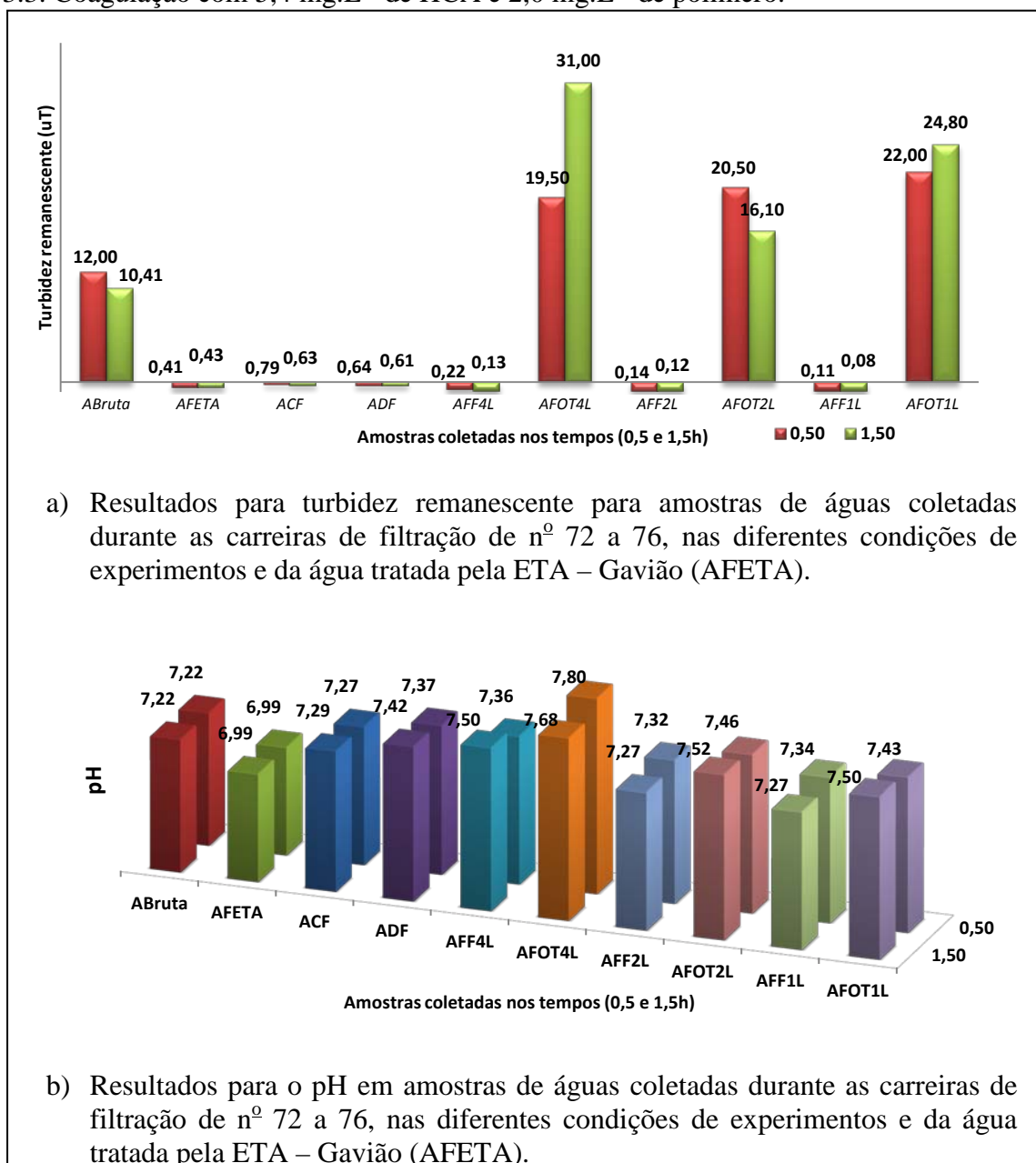
Figura 76 - Resultados de cor aparente remanescente para amostras de águas pré-oxidadas em diferentes condições, referentes às carreiras de filtração de nº 72 a 76 na configuração 3.3. Coagulação com $5,4 \text{ mg.L}^{-1}$ de HCA e $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de polímero.



Fonte: Autor (2012).

Sendo: (a) Amostras de água bruta e do fotoreator; e (b) Amostras de água tratada em diferentes condições. Identificação das amostras: **ABruta** – Água tratada sem pré-oxidante; **ACF** – Água pré-oxidada com cloro; **ADF** – Água pré-oxidada com dióxido de cloro; **AFETA** - Água tratada pela ETA – Gavião, com pré-oxidação por dióxido de cloro; **AFF1L** - Água pré-oxidada com o fotoreator (tempo de contato de 11,0 min.); **AFF2L** - Água pré-oxidada com o fotoreator (tempo de contato de 5,5 min.); **AFF4L** - Água pré-oxidada com o fotoreator (tempo de contato de 2,75 min.); **AFOT1L** - Água apenas pré-oxidada pelo fotoreator (tempo de contato de 11,0 min.); **AFOT2L** - Água apenas pré-oxidada pelo fotoreator (tempo de contato de 5,5 min.); e **AFOT4L** - Água apenas pré-oxidada pelo fotoreator (tempo de contato de 2,75 min.).

Figura 77 - Resultados de turbidez e pH para amostras de águas pré-oxidadas em diferentes condições, referentes às carreiras de filtração de nº 72 a 76 na configuração 3.3. Coagulação com $5,4 \text{ mg.L}^{-1}$ de HCA e $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de polímero.



Fonte: Autor (2012).

Identificação das amostras: **ABruta** – Água tratada sem pré-oxidante; **ACF** – Água pré-oxidada com cloro; **ADF** – Água pré-oxidada com dióxido de cloro; **AFETA** - Água tratada pela ETA – Gavião, com pré-oxidação por dióxido de cloro; **AFF1L** - Água pré-oxidada com o fotoreator (tempo de contato de 11,0 min.); **AFF2L** - Água pré-oxidada com o fotoreator (tempo de contato de 5,5 min.); **AFF4L** - Água pré-oxidada com o fotoreator (tempo de contato de 2,75 min.); **AFOT1L** - Água apenas pré-oxidada pelo fotoreator (tempo de contato de 11,0 min.); **AFOT2L** - Água apenas pré-oxidada pelo fotoreator (tempo de contato de 5,5 min.); e **AFOT4L** - Água apenas pré-oxidada pelo fotoreator (tempo de contato de 2,75 min.). Resultados de turbidez remanescente: (a) Amostras de água bruta e efluentes do fotoreator; e (b) pH em amostras de águas tratada em diferentes condições.

Na Figura 78(a) estão apresentados os resultados para formação de trihalometanos em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de nº 72 a 76, nas diferentes condições de experimentos; Figura 78(b) Percentuais médios de predominância para as espécies de trihalometanos analisados em amostras de águas referentes as carreiras de filtração nº 72 a 76; Figura 79(a) Resultados para formação de ácidos haloacéticos em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de nº 72 a 76, nas diferentes condições de experimentos; Figura 79(b) Percentuais médios de predominância para as espécies de de ácidos haloacéticos analisados em amostras de águas referentes as carreiras de filtração nº 72 a 76.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 78(a), observou-se que amostras de águas pré-oxidadas pelo fotoreator (tempo de contato de 11,0 min.) AFF1L obteve-se $0,128 \text{ mg.L}^{-1}$, AFF2L (tempo de contato de 5,5 minutos) obteve-se $0,145 \text{ mg.L}^{-1}$, e para as amostras AFF4L (tempo de contato de 2,75 minutos) a concentração obtida para os trihalometanos total foi de $0,09 \text{ mg.L}^{-1}$. Para amostras coletadas imediatamente após a pré-oxidação realizada com o fotoreator (sem coagulação e filtração), operando com tempo de contato de 2,75 minutos, o valor obtido para TTHM foi de $0,024 \text{ mg.L}^{-1}$. No caso de amostras pré-oxidadas com o dióxido de cloro a concentração obtida para os trihalometanos total foi de $0,100 \text{ mg.L}^{-1}$. Entretanto, quando são considerados os algarismos significativos, tal como consta no padrão de potabilidade vigente no Brasil, Portaria nº 2914 (BRASIL, 2011), em que o valor máximo permissível de trihalometanos totais é fixado em $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$, observou-se que todas estas condições estudadas atenderam a este limite. Exceto as amostras pré-oxidadas com cloro (ACF2) que alcançaram $0,166 \text{ mg.L}^{-1}$ para trihalometanos totais.

Observou-se, conforme apresentado na Figura 78(b), que a maior ocorrência dentre as espécies dos trihalometanos foi o CHBrCl_2 (Bromodiclorometano), seguido pelo clorofórmio (CHCl_3) com 32%, o dibromoclorometano (CHBr_2Cl) com 28%; e o Bromofórmio (CHBr_3) com 6%.

Os resultados referentes à concentração dos ácidos haloacéticos mostrados na Figura 78 se referem aos ácidos: cloroacético (MCAA); bromoacético (MBAA); dicloroacético (DCAA); tricloroacético (TCAA); bromocloroacético (BCAA); bromodicloroacético (BDCAA); e dibromoacético (DBAA). A concentração total

(AHAT) é limitada em $0,08 \text{ mg.L}^{-1}$ pela Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde do Brasil, publicada em 12 de dezembro de 2011 (BRASIL, 2011).

Os resultados apresentados estão assim distribuídos: Figura 79(a) Resultados para formação de ácidos haloacéticos em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de nº 72 a 76 e; Figura 79(b) Percentuais médios de predominância para as espécies de ácidos haloacéticos analisados, em amostras de águas referentes as carreiras de filtração nº 72 a 76.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 79(a), observou-se maiores formações de ácidos haloacéticos total para amostras pré-oxidadas com o fotoreator operando com tempo de contato de 11,0 minutos, alcançando a maior concentração obtida em todos os experimentos realizados, $0,576 \text{ mg.L}^{-1}$. Este valor representa quase 8 vezes o máximo admitido pela legislação brasileira para ácidos haloacéticos totais. Para os outros tempos de contato estudados com o uso do fotoreator, os valores foram de $0,140 \text{ mg.L}^{-1}$ para 2,75 minutos de tempo de contato, valor que está 2 vezes maior que o recomendado pela legislação. Para o fotoreator pré-oxidando com tempo de contato de 5,5 minutos, observa-se a formação de $0,039 \text{ mg.L}^{-1}$ para os ácidos haloacéticos totais, atendendo ao valor máximo preconizado pela Portaria nº 2914 (BRASIL, 2011). Os resultados para amostras pré-oxidadas com químicos apresentaram $0,202 \text{ mg.L}^{-1}$ para o cloro e $0,171 \text{ mg.L}^{-1}$ para o dióxido de cloro.

Constatou-se que o fator tempo de contato, no uso do fotoreator na pré-oxidação, tem relevância direta com o aumento da formação dos ácidos haloacéticos e trihalometanos. Provavelmente, isto possa ocorrer principalmente pelo consumo de cloretos para formação do cloro, mecanismo indireto de oxidação promovido pelo processo eletrolítico aplicado ao fotoreator. A ação oxidante do cloro é controlada pelo ácido hipocloroso, que se dissocia em íons de hidrogênio (H^+) e íons de hipoclorito (OCl^-). Essa reação dá-se em função do pH da água, neste estudo o pH esteve situado entre 7 e 8, o que leva a uma reação incompleta; nessas condições, haverá coexistência de HOCl e de OCl^- . Daí podem ser originadas reações entre os derivados clorados e as substâncias orgânicas, os ácidos húmicos, fúlvicos e himatomelânicos presentes na água. Neste processo o fator tempo funciona como um catalisador destas reações. A equação (35)

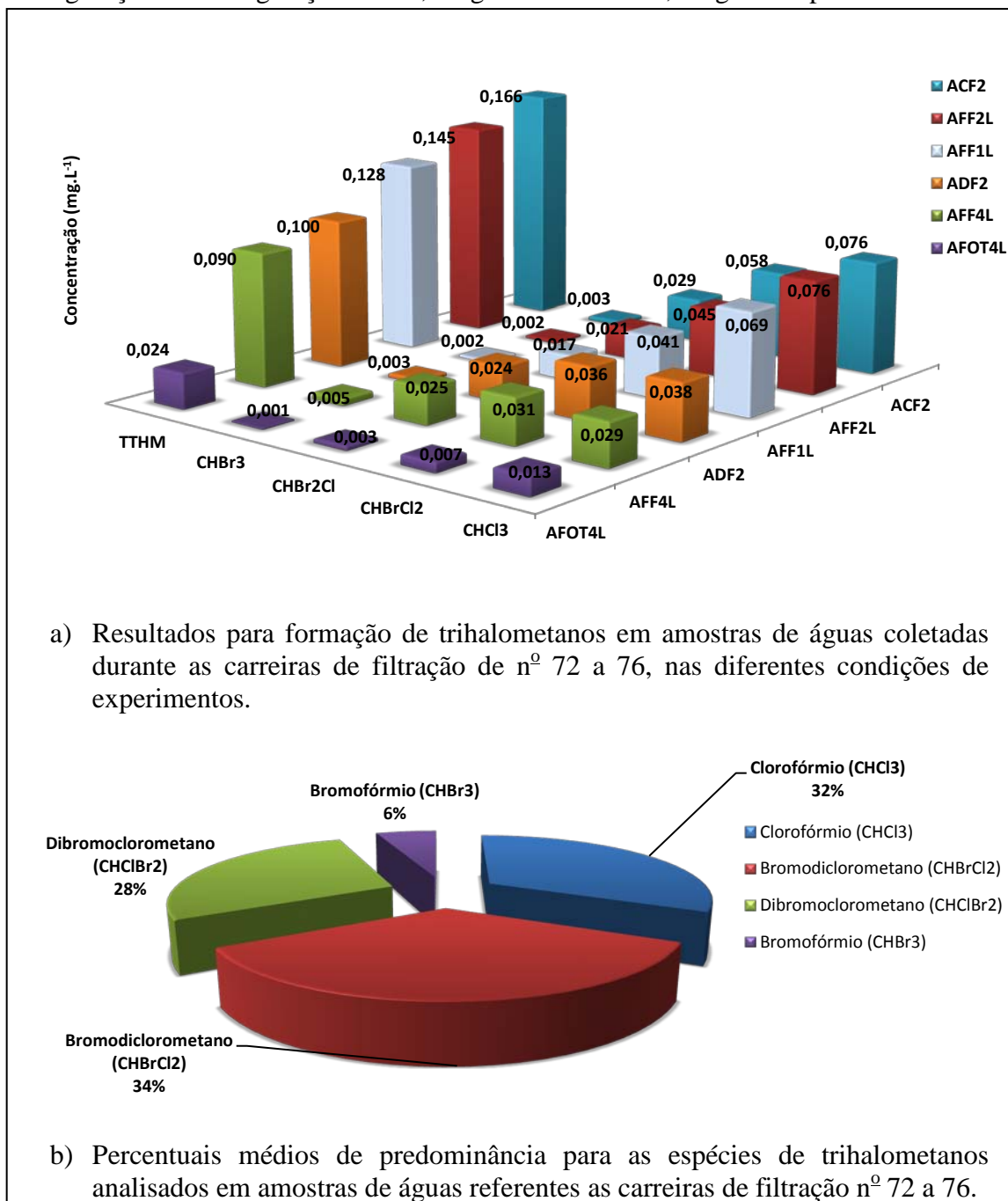
geral pode ser escrita sobre a formação de trihalometanos e outros subprodutos halogenados, quando há presença de matéria orgânica natural e brometos.



Ainda de acordo com a Figura 79(a) observou-se que o resultado para as amostras de águas imediatamente coletadas após pré-oxidação com o fotoreator, denominadas de AFOT4L alcançou para ácidos haloacéticos total $0,041 \text{ mg.L}^{-1}$, acredita-se que por ser uma amostra não submetida a cloração final seu valor tenha sido menor em comparação com as outras amostras pós-cloradas.

Dentre os ácidos haloacéticos analisados observa-se que o dicloroacético (DCAA) prevalece sobre os demais com participação de 46%, seguido pelo bromocloroacético (BCAA) com 20% e o tribromoacético (TBAA) com 15%.

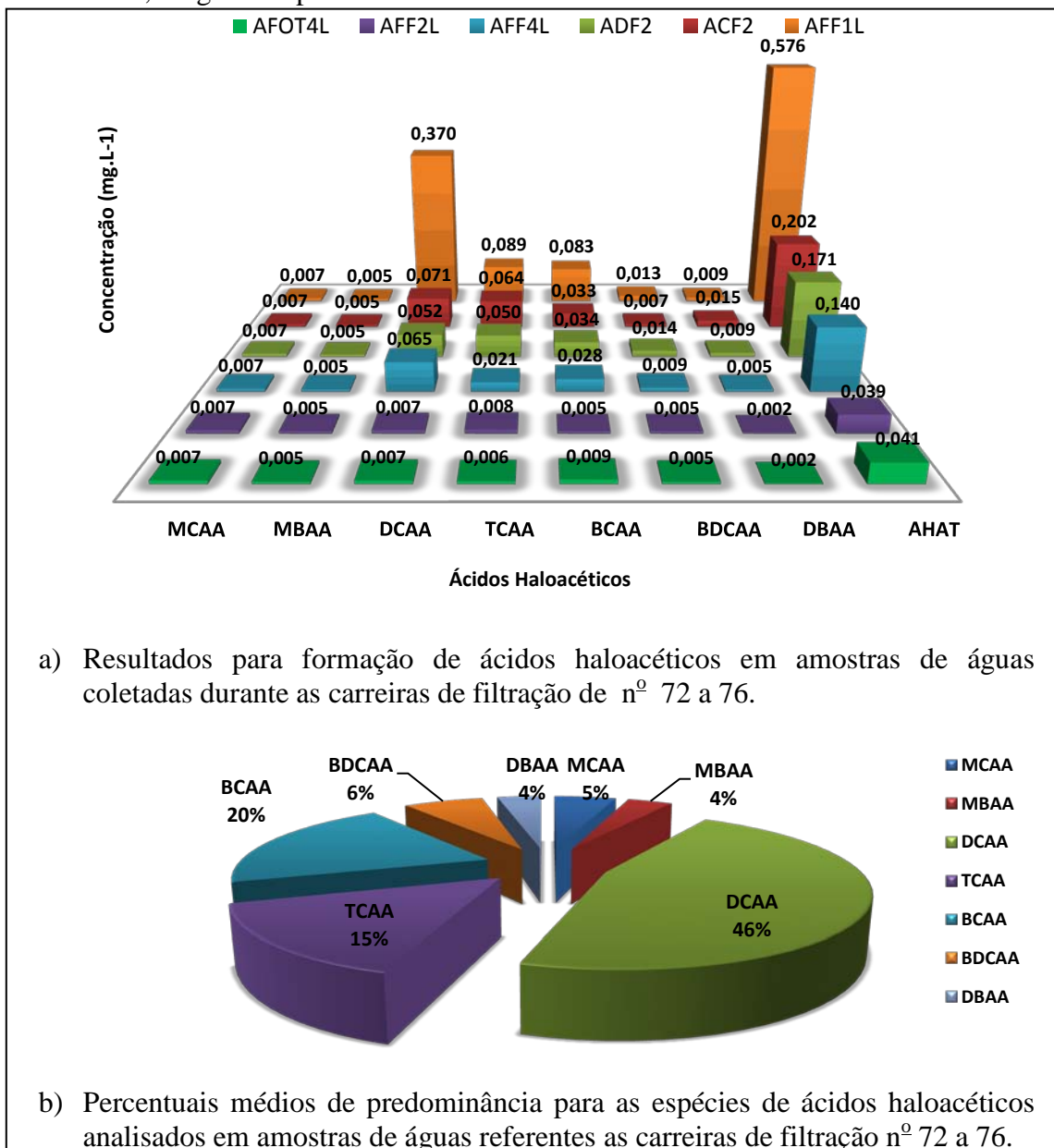
Figura 78 - Resultados para formação de trihalometanos após desinfecção das amostras com $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de cloro livre e tempo de contato de 24 horas. Amostras de águas pré-oxidadas em diferentes condições, referentes às carreiras de filtração de nº 72 a 76 na configuração 3.3. Coagulação com $5,4 \text{ mg.L}^{-1}$ de HCA e $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de polímero.



Fonte: Autor (2012).

Sendo: (a) Amostras de água em diferentes condições de pré-tratamento; e (b) Percentuais médios de predominância para as espécies de ácidos haloacéticos. Identificação das amostras: **ACF2** – Água pré-oxidada com cloro; **ADF2** – Água pré-oxidada com dióxido de cloro; **AFF1L** - Água pré-oxidada com o fotoreator (tempo de contato de 11,0 min.); **AFF2L** - Água pré-oxidada com o fotoreator (tempo de contato de 5,5 min.); **AFF4L** - Água pré-oxidada com o fotoreator (tempo de contato de 2,75 min.); e **AFOT4L** - Água apenas pré-oxidada pelo fotoreator (tempo de contato de 2,75 min.).

Figura 79 - Resultados para formação de ácidos haloacéticos nas carreiras de filtração de nº 72 a 76 na configuração 3.3. Após desinfecção das amostras com 5,0 mg.L⁻¹ de cloro livre e tempo de contato de 24 horas. Amostras de águas pré-oxidadas em diferentes condições, referentes às carreiras de filtração de nº 72 a 76. Coagulação com 5,4 mg.L⁻¹ de HCA e 2,0 mg.L⁻¹ de polímero.



Fonte: Autor (2012).

Sendo: (a) Amostras de água em diferentes condições de pré-tratamento; e (b) Percentuais médios de predominância para as espécies de ácidos haloacéticos. Identificação das amostras: **ACF2** – Água pré-oxidada com cloro; **ADF2** – Água pré-oxidada com dióxido de cloro; **AFF1L** - Água pré-oxidada com o fotoreator (tempo de contato de 11,0 min.); **AFF2L** - Água pré-oxidada com o fotoreator (tempo de contato de 5,5 min.); **AFF4L** - Água pré-oxidada com o fotoreator (tempo de contato de 2,75 min.); e **AFOT4L** - Água apenas pré-oxidada pelo fotoreator (tempo de contato de 2,75 min.). Espécies de ácidos haloacéticos estudados: MCAA – Monocloroacético; MBAA – Monobromoacético; DCAA – Dicloroacético; TCAA – Tricloroacético; BCAA – Bromocloroacético; BDCAA – Bromodicloroacético; DBAA - Dibromoacético e; AHAT - Ácidos Haloacéticos totais.

4.3.3.1 Estudo estatístico para os resultados da configuração 3.3

Os resultados para as concentrações dos trihalometanos e ácidos haloacéticos, obtidos para as carreiras de filtração nº 72 a 76, compreendendo a 3ª etapa de experimentos adotando-se a configuração da ETA – Piloto 3.3, foram obtidos das análises das amostras: **ACF2** – Água pré-oxidada com cloro; **ADF2** – Água pré-oxidada com dióxido de cloro; **AFF1L** - Água pré-oxidada com o fotoreator (tempo de contato de 11,0 min.); **AFF2L** - Água pré-oxidada com o fotoreator (tempo de contato de 5,5 min.); **AFF4L** - Água pré-oxidada com o fotoreator (tempo de contato de 2,75 min.); e **AFOT4L** - Água apenas pré-oxidada pelo fotoreator (tempo de contato de 2,75 min.). Utilizou-se uma análise de variância através do programa “*The R Project for Statistical Computing*”, onde as médias das espécies dos trihalometanos e ácidos haloacéticos foram comparadas pelo teste Tukey. Desta forma, foi possível identificar as diferenças entre as condições de pré-tratamentos adotadas nesta configuração 3.3.

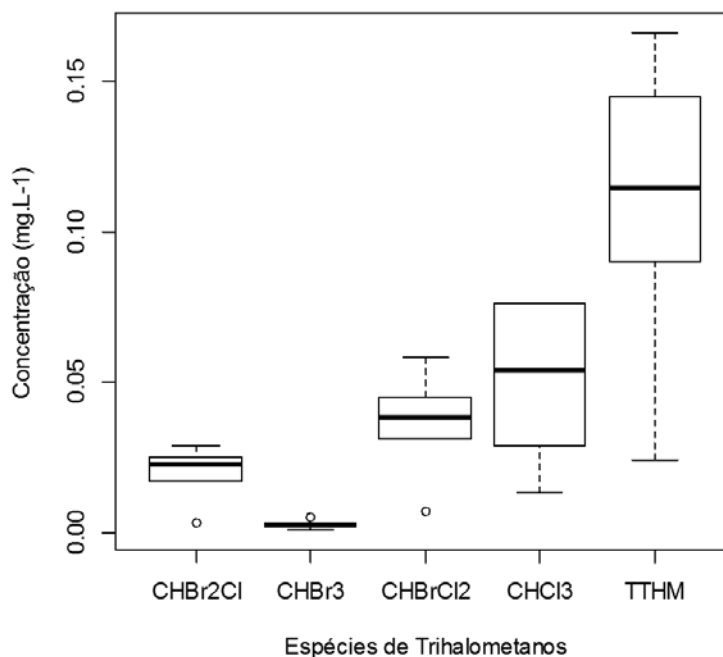
4.3.3.1.1 Estudo estatístico para concentração remanescente dos THM

Na Figura 80 estão apresentados os resultados médios obtidos para concentração das espécies dos trihalometanos estudados, sendo: **CHBr₂Cl** (Dibromoclorometano), **CHBr₃** (Tribromometano ou Bromofórmio), **CHBrCl₂** (Bromodiclorometano), **CHCl₃** (Clorofórmio) e **TTHM** (Trihalometanos totais).

Observou-se que o **CHCl₃** (Clorofórmio) foi a espécie que apresentou os maiores valores de concentração, seguido pelos compostos a base de bromo: **CHBr₂Cl** (Dibromoclorometano) e **CHBrCl₂** (Bromodiclorometano). Observou-se também que a concentração de TTHM apresentou-se com grande variabilidade de resultados.

Conforme a Figura 80, os menores valores de concentração, mais uma vez, são para o bromofórmio (CHBr₃) e os maiores valores e variações, diferentemente dos resultados das configurações anteriores (3.1 e 3.2), são atribuídos ao clorofórmio (CHCl₃).

Figura 80 - Gráfico tipo Boxplot apresentando os resultados médios obtidos para concentração das espécies dos Trihalometanos estudados, referentes a 3ª etapa de experimentos realizados na ETA – Piloto na configuração 3.3. Sendo: **CHBr₂Cl** (Dibromoclorometano), **CHBr₃** (Tribromometano ou Bromofórmio), **CHBrCl₂** (Bromodiclorometano), **CHCl₃** (Clorofórmio) e **TTHM** (Trihalometanos totais).



Fonte:Autor, (2012).

Na Tabela 27 está apresentada a comparação das médias, das espécies de trihalometanos, pelo teste Tukey, dispostas em ordem decrescente. Observou-se que as médias com letras iguais não diferem significativamente ao nível de significância de 5%, ou seja, as médias de resultados de todos os tratamentos ACF2, AFF2L, AFF1L, ADF2 e AFF4L, juntamente ao ADF2, AFF4L e AFOT4L não diferem significativamente.

Portanto, os menores valores de concentração das espécies de trihalometanos obtidos foram com amostras pré-oxidadas com o fotoreator operando com tempo de detenção de 2,75 min. (AFOT4L e AFF4L), seguido do pré-tratamento por dióxido de cloro (ADF2). Conforme mostrado na Tabela 27, o tratamento AFOT4L difere significativamente dos tratamentos AFF2L, ACF2 e AFF1L.

Tabela 27 - Comparação de médias pelo teste Tukey referentes às médias dos valores obtidos para concentração das espécies de trihalometanos estudados. Para diferentes condições experimentadas de pré-tratamento, na configuração da ETA – Piloto 3.3.

Grupo	Tratamento	Médias
a	ACF2 - Água pré-oxidada com cloro	0.0664
a	AFF2L-Água pré-oxidada c/fotoreator (tempo de contato de 5,5 min.)	0.0578
a	AFF1L-Água pré-oxidada c/fotoreator (tempo de contato de 11min.)	0.0514
ab	ADF2-Água pré-oxidada com dióxido de cloro	0.0404
ab	AFF4L-Água pré-oxidada c/fotoreator (tempo de contato de 2,75 min.)	0.0360
b	AFOT4L-Água apenas pré-oxidada c/fotoreator (contato 2,75 min.)	0.0096

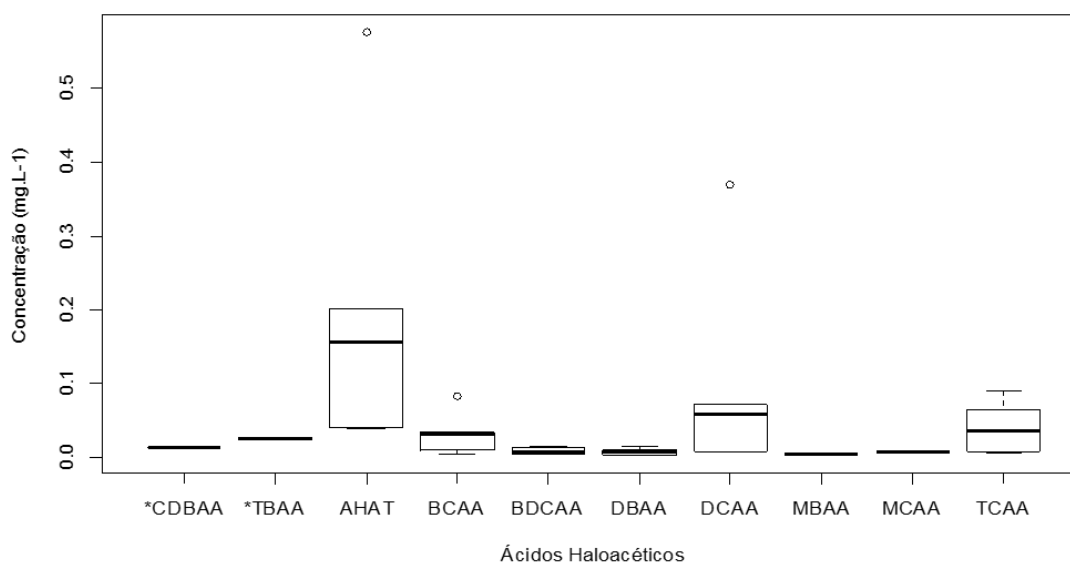
Fonte: Autor, (2012).

4.3.3.1.2 Estudo estatístico para concentração remanescente dos AHA

Na Figura 81 estão apresentados os resultados médios obtidos para concentração das espécies dos ácidos haloacéticos estudados, referentes a 3ª etapa de experimentos realizados na ETA – Piloto, na configuração 3.3. Os ácidos: ***TBAA** - Ácido Tribromoacético; e ***CDBAA** - Ácido Clorodibromoacético, não foram contemplados para o cálculo do AHAT e das médias, pois não são considerados pela Portaria nº 2914, do Ministério da Saúde do Brasil, publicada em 12 de dezembro de 2011 (BRASIL, 2011).

Observou-se que os ácidos: DCAA (dicloroacético) e o TCAA (tricloroacético) apresentaram maior variabilidade de dados e com as maiores concentrações obtidas. As outras espécies pouco variaram e apresentaram baixa concentração. Observou-se ainda que a presença de *outlier* para os dados relativos aos ácidos: DCAA (dicloroacético), TCAA (tricloroacético) e a concentração total das espécies dos ácidos (AHAT), atribuídos a valores discrepantes dos demais. Quanto aos dados relativos aos AHAT observou-se uma assimetria à direita com tendência para os maiores valores, apresentando-se acima do limite de 0,08 mg.L⁻¹ estabelecido pela Portaria nº 2914 (BRASIL, 2011).

Figura 81 - Gráfico tipo Boxplot apresentando os resultados médios obtidos para concentração das espécies dos ácidos haloacéticos nas diferentes condições experimentadas, referentes à 3ª etapa de experimentos realizados na ETA – Piloto, na configuração 3.3. Sendo: **MCAA** - ácidos monocloroacético; **MBAA** - monobromoacético; **DCAA** - dicloroacético; **TCAA** - tricloroacético; **BCAA** - bromocloroacético; **BDCAA** - bromodicloroacético; e **DBAA** - dibromoacético. Os ácidos: ***TBAA** - Ácido Tribromoacético; e ***CDBAA** - Ácido Clorodibromoacético, não foram incluídos nos cálculos. **AHAT** – Somatória das concentrações das espécies dos ácidos haloacéticos.



Fonte: Autor, (2012).

Pelo teste Tukey pode-se aferir qual a condição experimentada proporcionou as menores concentrações para as espécies de ácidos haloacéticos, e se há alguma diferença significativa entre os valores obtidos nessas condições. Na Tabela 28 estão apresentadas, em ordem decrescente, as médias dos valores obtidos para as espécies de ácidos haloacéticos estudados.

As médias com letras iguais não diferem significativamente ao nível de significância de 5%. Observou-se que os resultados para os tratamentos AFF1L, ACF2, ADF2 e AFF4L apresentam os maiores valores de concentração obtidos e são equivalentes estatisticamente. As condições: AFF2L e AFOT4L apresentaram os menores valores, porém diferindo significativamente apenas de AFF1L.

Tabela 28 - Comparação de médias pelo teste Tukey, das concentrações das espécies dos ácidos haloacéticos para as diferentes condições experimentadas de pré-tratamento, referentes à configuração da ETA – Piloto 3.3.

Grupo	Tratamento	Médias
a	AFF1L-Água pré-oxidada c/fotoreator (tempo de contato de 11min.)	0.1189
ab	ACF2-Água pré-oxidada com cloro	0.0441
ab	ADF2-Água pré-oxidada com dióxido de cloro	0.0379
ab	AFF4L-Água pré-oxidada c/fotoreator (tempo de contato de 2,75 min.)	0.0317
b	AFOT4L-Água apenas pré-oxidada c/fotoreator (contato 2,75 min.)	0.0119
b	AFF2L-Água pré-oxidada c/fotoreator (tempo de contato de 5,5 min.)	0.0115

4.3.4 Resultados para a configuração de nº 3.4

A configuração nº 3.4 teve como objetivo avaliar o desempenho do fotoreator como opção na pós-filtração, operando com diferentes tempos de contato, avaliando a formação de organoclorados em amostras de águas pré-oxidadas com cloro e dióxido de cloro. Na Tabela 29 estão apresentados os parâmetros experimentais utilizadas.

Tabela 29 - Condições e parâmetros aplicado aos experimentos da configuração 3.4.

Configuração	Condições de pré-oxidação	Condições de pós-filtração	Condições da pós-cloração	carreiras de filtração nº
3.4	Cloro 2,0 mg.L ⁻¹	Fotoreator tempo de contato 2,75min	5,0 mg.L ⁻¹	77 a 81
		Fotoreator tempo de contato 5,50min		
	Dióxido de Cloro 1,2 mg.L ⁻¹	Fotoreator tempo de contato 2,75min		
		Fotoreator tempo de contato 5,50min		

Fonte: Autor (2012).

Para todas as amostras coletadas e analisadas houve desinfecção final com cloro livre a 5 mg.L⁻¹ e tempo de contato de 24 horas. As carreiras de filtração e as amostras referentes aos experimentos referentes a configuração 3.4, foram identificadas de acordo com o Quadro 18.

Quadro 18 - Identificação das carreiras realizadas para a configuração 3.4.

Identificação da carreira	Descrição da condição do experimento
ACF2	Água pré-oxidada com cloro, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, com pós-cloração;
ADF2	Água pré-oxidada com cloro, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, com pós-cloração;
ACFF2L	Água pré-oxidada com cloro, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta seguida do fotoreator (tempo de contato: 5,50 min.) e pós-cloração;
ACFF4L	Água pré-oxidada com cloro, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta seguida do fotoreator (tempo de contato: 2,75 min.) e pós-cloração;
ADFF2L	Água pré-oxidada com dióxido de cloro, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta seguida do fotoreator (tempo de contato: 5,50 min.) e pós-cloração;
ADFF4L	Água pré-oxidada com dióxido de cloro, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta seguida do fotoreator (tempo de contato: 2,75 min.) e pós-cloração;

Fonte: Autor (2012).

Os resultados apresentados para a formação de compostos pertencentes ao grupo dos trihalometanos estão assim distribuídos: Figura 82(a) apresenta os resultados para formação de trihalometanos em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de nº 77 a 81; Figura 82(b) apresenta os percentuais médios de predominância para as espécies de trihalometanos analisados em amostras de águas referentes as carreiras de filtração nº 77 a 81.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 82(a), observou-se que as amostras de águas pré-oxidadas com dióxido de cloro, submetidas ao fotoreator na pós-filtração operando com tempo de contato de 2,75 minutos, apresentaram formação de trihalometanos total de $0,181 \text{ mg.L}^{-1}$ e, para o fotoreator na pós-filtração operando com tempo de contato de 5,50 minutos o valor de formação para os trihalometanos total foi de $0,198 \text{ mg.L}^{-1}$. Em ambos os casos os valores estão acima do recomendado pela Portaria nº 2914, do Ministério da Saúde do Brasil (BRASIL, 2011).

Ainda de acordo com a Figura 82(a) observou-se que, nas amostras de águas pré-oxidadas com cloro, submetidas ao fotoreator na pós-filtração a formação de trihalometanos total de $0,147 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,149 \text{ mg.L}^{-1}$, com o fotoreator operando com tempo de contato de 2,75 e 5,50 minutos, respectivamente. Neste caso, quando são considerados os algarismos significativos, tal como consta no padrão de potabilidade vigente no Brasil, Portaria nº 2914 (BRASIL, 2011), em que o valor máximo permissível

de trihalometanos totais é fixado em $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$, observou-se que estas condições estudadas atenderam a este limite.

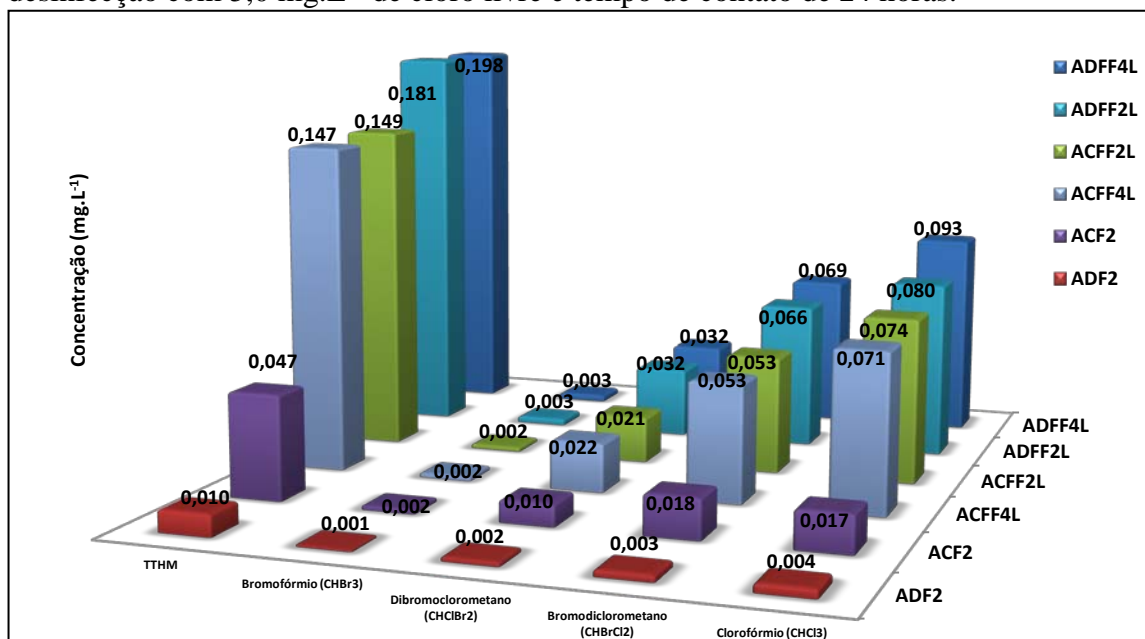
Os resultados apresentados pelas amostras pré-oxidadas com cloro e dióxido de cloro e que não foram submetidas ao fotoreator operando na pós-filtração apresentaram menores concentrações para formação de trihalometanos. Os valores obtidos ficaram em $0,010 \text{ mg.L}^{-1}$ para trihalometanos total em águas pré-oxidadas com o dióxido de cloro e, $0,047 \text{ mg.L}^{-1}$ em águas pré-oxidadas com o cloro, portanto em ambos os tratamentos obteve-se águas dentro dos padrões de potabilidade estabelecidos pela Portaria nº 2914, do Ministério da Saúde do Brasil (BRASIL, 2011), referente aos valores de trihalometanos total. Observou-se ainda, de acordo com a Figura 82(b), que dentre os compostos do grupo dos trihalometanos a prevalência maior foi para o diclorobromometano (CHBrCl_2) com 39%, seguido pelo clorofórmio (CHCl_3) com 36%, o dibromoclorometano (CHBr_2Cl) com 21% e o bromofórmio (CHBr_3) com 4%.

Os resultados referentes à concentração dos ácidos haloacéticos, mostrada na Figura 83(a) e (b), se referem aos ácidos cloroacético (MCAA); bromoacético (MBAA); dicloroacético (DCAA); tricloroacético (TCAA); bromocloroacético (BCAA); bromodicloroacético (BDCAA); dibromoacético (DBAA); clorodibromoacético (CDBAA); tribromoacético (TBAA) e a concentração total das espécies de ácidos haloacéticos (AHAT). Os resultados apresentados estão assim distribuídos: Figura 83(a) apresenta os resultados para formação de ácidos haloacéticos em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de nº 77 a 81 e; Figura 83(b) apresenta os percentuais médios de predominância para as espécies de ácidos haloacéticos analisados em amostras de águas referentes as carreiras de filtração nº 77 a 81.

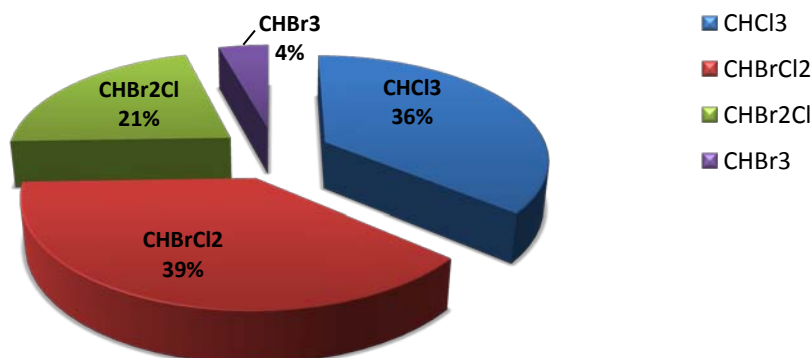
De acordo com os resultados apresentados na Figura 83(a), observou-se que em amostras de águas pré-oxidadas com cloro (ACFF4L) e dióxido de cloro (ADFF4L), submetidas ao fotoreator na pós-filtração, operando com tempo de contato de 2,75 minutos, a formação de ácidos haloacéticos totais foram as mais elevadas, obteve-se $0,394$ e $0,381 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. Estes valores representam mais de 4 vezes o máximo estabelecido pela Portaria nº 2914 (BRASIL, 2011). Para amostras de águas pré-oxidadas com cloro e dióxido de cloro, porém não submetidas ao fotoreator na pós-filtração, apresentaram os seguintes resultados: $0,071$ e $0,046 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente.

Dentre os ácidos haloacéticos analisados conforme a Figura 83(b) observa-se que as espécies mais prevalentes, em ordem decrescente foram: o dicloroacético (DCAA) com 39%, bromocloroacético (BCAA) com 20%, tricloroacético (TCAA) com 14%; cloroacético (MCAA) com 10%; bromoacético (MBAA) com 7%, bromodicloroacético (BDCAA) com 7%; e dibromoacético (DBAA) com 3%.

Figura 82 - Resultados das carreiras de filtração nº 77 a 81 na configuração 3.4, para formação de trihalometanos em amostras de águas pré-oxidadas em diferentes condições, coaguladas com $5,4 \text{ mg.L}^{-1}$ de HCA e $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de polímero, filtradas e submetidas a desinfecção com $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de cloro livre e tempo de contato de 24 horas.



a) Resultados para formação dos trihalometanos em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de nº 77 a 81.

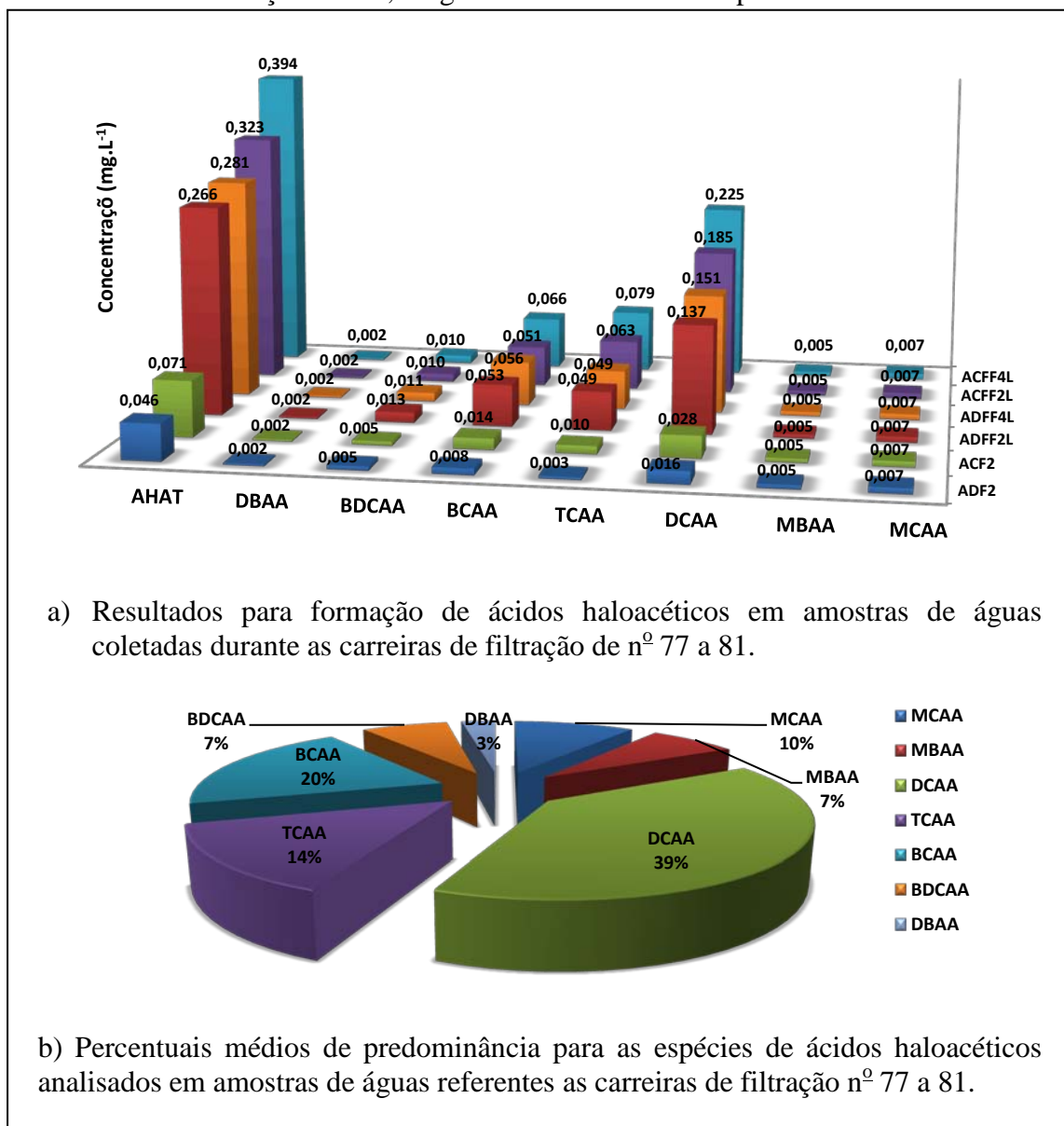


b) Percentuais médios de predominância para as espécies de trihalometanos analisados em amostras de águas referentes às carreiras de filtração nº 77 a 81.

Fonte: Autor (2012).

Sendo: (a) Resultados para formação de trihalometanos; (b) Percentuais médios de predominância para as espécies de trihalometanos. Identificação das amostras: **ACF2** – Água tratada com cloro na pré-oxidação; **ADF2** – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação; **ACFF2L** - Água pré-oxidada com cloro, submetida ao fotoreator à jusante do filtro (tempo de contato de 5,50 min.); **ACFF4L** - Água pré-oxidada com cloro, submetida ao fotoreator à jusante do filtro (tempo de contato de 2,75 min.); **ADFF2L** - Água pré-oxidada com dióxido de cloro, submetida ao fotoreator à jusante do filtro (tempo de contato de 5,50 min.); **ADFF4L** Água pré-oxidada com dióxido de cloro, submetida ao fotoreator à jusante do filtro (tempo de contato de 2,75 min.).

Figura 83 - Resultados das carreiras de filtração n^o 77 a 81 na configuração 3.4, para formação de ácidos haloacéticos em amostras de águas pré-oxidadas em diferentes condições, coaguladas com 5,4 mg.L⁻¹ de HCA e 2,0 mg.L⁻¹ de polímero, filtradas e submetidas a desinfecção com 5,0 mg.L⁻¹ de cloro livre e tempo de contato de 24 horas.



Fonte: Autor (2012).

Sendo: (a) Resultados para formação de ácidos haloacéticos; (b) Percentuais médios de predominância para as espécies de ácidos haloacéticos. Identificação das amostras: **ACF2** – Água tratada com cloro na pré-oxidação; **ADF2** – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação; **ACFF2L** - Água pré-oxidada com cloro, submetida ao fotoreator (tempo de contato de 5,50 min.); **ACFF4L** - Água pré-oxidada com cloro, submetida ao fotoreator (tempo de contato de 2,75 min.); **ADFF2L** - Água pré-oxidada com dióxido de cloro, submetida ao fotoreator (tempo de contato de 5,50 min.); **ADFF4L** Água pré-oxidada com dióxido de cloro, submetida ao fotoreator (tempo de contato de 2,75 min.). Espécies de ácidos haloacéticos estudados: MCAA – Monocloroacético; MBAA – Monobromoacético; DCAA – Dicloroacético; TCAA – Tricloroacético; BCAA – Bromocloroacético; BDCAA – Bromodicloroacético; DBAA - Dibromoacético e; AHAT - Ácidos Haloacéticos totais.

4.3.4.1 Estudo estatístico para resultados da configuração 3.4

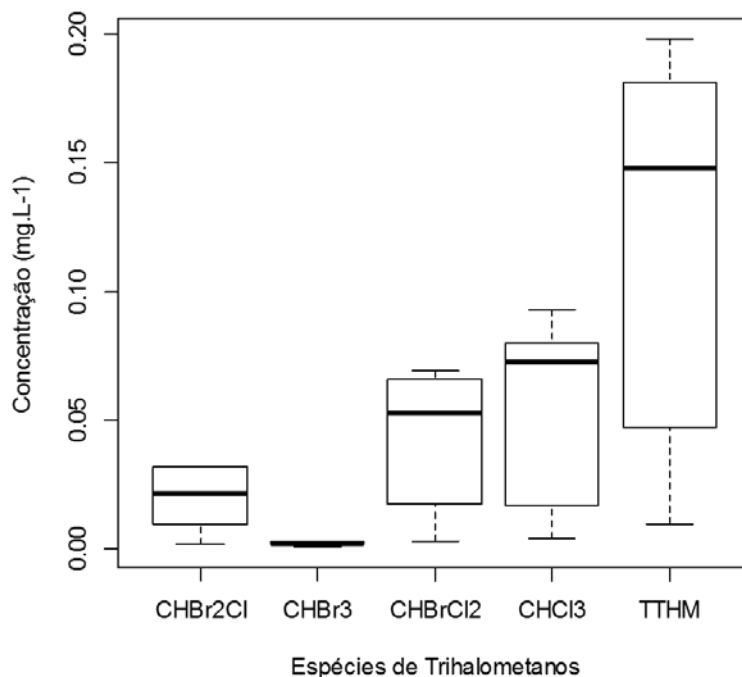
Os resultados para as concentrações dos trihalometanos e ácidos haloacéticos, obtidos para as carreiras de filtração nº 77 a 81, compreendendo a 3ª etapa de experimentos na configuração da ETA – Piloto 3.4, foram obtidos das análises das amostras: **ACF2** – Água tratada com cloro na pré-oxidação; **ADF2** – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação; **ACFF2L** - Água pré-oxidada com cloro, submetida ao fotoreator (tempo de contato de 5,50 min.); **ACFF4L** - Água pré-oxidada com cloro, submetida ao fotoreator (tempo de contato de 2,75 min.); **ADFF2L** - Água pré-oxidada com dióxido de cloro, submetida ao fotoreator (tempo de contato de 5,50 min.); **ADFF4L** - Água pré-oxidada com dióxido de cloro, submetida ao fotoreator (tempo de contato de 2,75 min.). Utilizou-se uma análise de variância através do programa “*The R Project for Statistical Computing*”, onde as médias das espécies dos trihalometanos e dos ácidos haloacéticos foram comparadas pelo teste Tukey. Desta forma, foi possível identificar as diferenças entre as condições de pré-tratamentos adotadas nesta configuração 3.4.

4.3.4.1.1 Estudo estatístico para concentração remanescente dos THM

Na Figura 84 estão apresentadas as médias obtidas para as espécies de trihalometanos nas diferentes condições experimentadas. Observou-se que o clorofórmio (**CHCl₃**) foi a espécie que mais prevaleceu, seguido pelos compostos a base de bromo: **CHBrCl₂** (Bromodiclorometano) e **CHBr₂Cl** (Dibromoclorometano), o **CHBr₃** (Tribromometano ou Bromofórmio) apresentou menor variabilidade de resultados. Observou-se também uma grande variabilidade dos resultados obtidos para as espécies clorofórmio (**CHCl₃**) e **CHBrCl₂** (Bromodiclorometano), com ambos apresentando assimetria a direita, tendendo aos maiores valores.

Para a concentração dos trihalometanos totais (TTHM), observou-se uma distribuição assimétrica, indicando que os valores apresentaram-se tendendo ao limite superior do boxplot (maiores valores), e a maior parte destes valores estão acima do limite da Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde do Brasil (BRASIL, 2011), que estabelece valor máximo de TTHM de 0,1 mg.L⁻¹.

Figura 84 - Gráfico tipo Boxplot apresentando os resultados médios obtidos para concentração das espécies dos Trihalometanos nas diferentes condições estudadas, referentes a 3ª etapa de experimentos realizados na ETA – Piloto, na configuração 3.4. Sendo: **CHBr₂Cl** (Dibromoclorometano), **CHBr₃** (Tribromometano ou Bromofórmio), **CHBrCl₂** (Bromodiclorometano), **CHCl₃** (Clorofórmio) e **TTHM** (Trihalometanos totais).



Fonte: Autor, (2012).

Na Tabela 30 está apresentada uma comparação de médias, dispostas em ordem decrescente, realizada pelo teste Tukey para concentração das espécies dos trihalometanos nas diferentes condições estudadas. Observou-se que, as médias com letras iguais não diferem significativamente ao nível de significância de 5%. Observou-se ainda que as amostras ADF2 possuem a menor média, porém não diferindo significativamente dos resultados para as amostras ACF2, ACF4L e ACF2L.

Observou-se também que o uso do fotoreator em águas pré-oxidadas com dióxido de cloro proporcionam maiores formações de trihalometanos, conforme apresenta os valores referentes as amostras: ADF2L, ADF4L.

Tabela 30 - Comparação de médias pelo teste Tukey referentes às médias dos valores obtidos para concentração das espécies de trihalometanos estudados. Para diferentes condições experimentadas de pré-tratamento, na configuração da ETA – Piloto 3.4.

Grupo	Tratamento	Médias
a	ADFF4L - Água pré-oxidada c/dióxido de cloro, submetida ao fotoreator (tempo de contato 2,75 min.)	0.0492
ab	ADFF2L - Água pré-oxidada c/dióxido de cloro, submetida ao fotoreator (tempo de contato de 5,50 min.)	0.0452
abc	ACFF2L - Água pré-oxidada c/cloro, submetida ao fotoreator (tempo de contato de 5,50 min.)	0.0375
abc	ACFF4L - Água pré-oxidada com cloro, submetida ao fotoreator (tempo de contato de 2,75 min.)	0.0370
bc	ACF2 - Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação	0.0117
c	ADF2 - Água tratada com cloro na pré-oxidação	0.0025

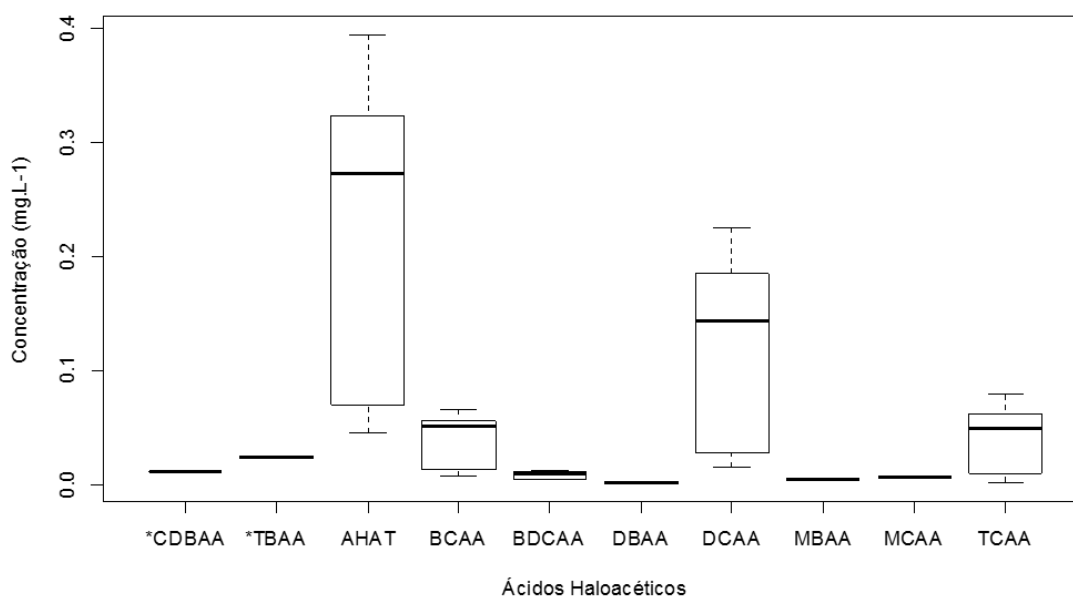
Fonte: Autor, (2012).

4.3.4.1.2 Estudo estatístico para concentração remanescente dos AHA

Na Figura 85 estão apresentadas as médias obtidas para a concentração das espécies dos ácidos haloacéticos nas diferentes condições estudadas. Observou-se que o ácido DCAA (dicloroacético) apresentou maior variabilidade de dados e a maior concentração obtida, seguido pelo TCAA (tricloroacético) e o ácido BCAA (bromocloroacético). Os demais apresentaram baixa concentração e pouca variabilidade.

A concentração dos ácidos haloacéticos totais (AHAT) alcançou, em quase todos os valores obtidos, resultados acima do limite estabelecido pela Portaria nº 2914 (BRASIL, 2011), que estabelece valor máximo de AHAT em $0,08 \text{ mg.L}^{-1}$. Observou-se ainda uma distribuição dos resultados assimétrica, indicando que os valores apresentaram-se tendendo ao limite superior do boxplot (maiores valores).

Figura 85 - Gráfico tipo Boxplot apresentando os resultados médios obtidos para concentração das espécies dos Trihalometanos nas diferentes condições estudadas, referentes a 3ª etapa de experimentos realizados na ETA – Piloto, na configuração 3.4. Sendo: **MCAA** - ácidos monocloraacético; **MBAA** - monobromoacético; **DCAA** - dicloroacético; **TCAA** - tricloroacético; **BCAA** - bromocloroacético; **BDCAA** - bromodicloroacético; **DBAA** - dibromoacético; **TBAA** - Ácido Tribromoacético; **CDBAA** - Ácido Clorodibromoacético e **AHAT** - ácidos haloacéticos totais. Os ácidos: ***TBAA** - Ácido Tribromoacético; e ***CDBAA** - Ácido Clorodibromoacético, não foram incluídos nos cálculos.



Fonte: Autor, (2012).

Pelo teste Tukey pode-se aferir qual tratamento proporcionou as menores concentrações, e se há alguma diferença significativa entre eles. Na Tabela 31 estão apresentadas, em ordem decrescente, as médias dos valores obtidos para as espécies de ácidos haloacéticos obtidos nas diferentes condições estudadas. As médias representadas no grupo, com letras iguais, não diferem significativamente ao nível de significância de 5%, ou seja, as médias dos resultados obtidos nas condições experimentadas: ACFF4L, ACFF2L, ADF4L e ADF2L não diferem significativamente, o mesmo ocorre com as medias dos resultados obtidos nas condições experimentadas: ACFF4L, ACFF2L, ADF2L, ACF2 e ADF2, porém a média obtida para a condição ACFF4L, difere significativamente dos valores dos tratamentos ACF2 e ADF2.

Observou-se também que as amostras pré-oxidadas com os oxidantes químicos (ACF e ADF), apresentaram as menores médias para concentração das espécies dos ácidos haloacéticos.

Tabela 31- Comparação de médias pelo teste Tukey referentes às médias dos valores obtidos para concentração das espécies de trihalometanos estudados. Para diferentes condições experimentadas de pré-tratamento, na configuração da ETA – Piloto 3.4.

Grupo	Tratamento	Médias
a	ACFF4L - Água pré-oxidada com cloro, submetida ao fotoreator (tempo de contato de 2,75 min.)	0.0825
ab	ACFF2L - Água pré-oxidada c/cloro, submetida ao fotoreator (tempo de contato de 5,50 min.)	0.0683
abc	ADFF4L - Água pré-oxidada c/dióxido de cloro, submetida ao fotoreator (tempo de contato 2,75 min.)	0.0599
abc	ADFF2L - Água pré-oxidada c/dióxido de cloro, submetida ao fotoreator (tempo de contato de 5,50 min.)	0.0569
bc	ACF2 - Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação	0.0179
c	ADF2 - Água tratada com cloro na pré-oxidação	0.0129

Fonte: Autor, (2012).

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os resultados obtidos nos experimentos realizados suportam as conclusões sobre o desempenho no uso de tecnologias associadas: eletro-oxidação por geração de campo elétrico uniforme associado à fotocatalise heterogênea, compondo um fotoreator híbrido, tratando água com elevada concentração de microalgas, em uma Estação de Tratamento de Água – Piloto (ETA – Piloto) por filtração direta descendente de fluxo contínuo, apresentadas a seguir.

- A tecnologia apresentada pelo fotoreator (fotocatalise heterogênea associada à eletro-oxidação, com tempo de detenção de 2,75 min.), empregada como alternativa de pré-oxidação antecedendo à filtração direta descendente, quando comparada ao uso dos pré-oxidantes químicos (cloro a 5 mg.L^{-1} e dióxido de cloro a $1,2 \text{ mg.L}^{-1}$), proporcionou melhores médias de remoção. Águas pré-oxidadas com o fotoreator alcançaram remoção média para turbidez de 99,31% com 30 minutos de tratamento e 99,50% após 90 minutos; para cor aparente alcançou remoção de 96,88% em 30 minutos e 97,5% com 90 minutos; para clorofila “a” nos primeiros 30 minutos atingiu remoção de 99,5% e 98,89% após 90 minutos de carreira de filtração; para DQO alcançou remoção de 65,47% em 30 minutos e 58,01 com 90 minutos. Com o emprego da pré-oxidação química a média de remoção de cor aparente foi de 85,94% e 92,19%, com cloro e dióxido de cloro, respectivamente. Para turbidez a remoção média com o emprego do cloro foi de 95,57% e 96,23% com dióxido de cloro. Em termos de DQO a remoção foi de 37,45% com o emprego do cloro e 49,45% com dióxido de cloro. Para clorofila “a” a remoção foi de 91,94% e 94,04%, com o emprego do cloro e dióxido de cloro, respectivamente.
- A eficiência da coagulação é aumentada nas águas pré-oxidadas com o fotoreator híbrido, pois as tecnologias associadas (eletro-oxidação e fotocatalise heterogênea) potencializam ações de coagulação, elevando a capacidade de precipitação de compostos dissolvidos e, por conseguinte aumentam a eficiência de filtração, em comparação com os agentes químicos utilizados no pré-tratamento: cloro e dióxido de cloro, para as dosagens aplicadas. Desta forma, as dosagens de coagulante (HCA) e polímero (polyDADMAC), aplicadas em águas pré-oxidadas pelo fotoreator,

permitem reduções sem que haja comprometimento dos padrões de potabilidade estabelecidos pela legislação através da Portaria nº 2914 (BRASIL, 2011).

- O uso apenas da fotocatalise heterogênea, como opção de pré-tratamento, não mostrou eficiência que justifique sua aplicação com o uso do fotoreator nas condições estudadas.
- Para águas pré-oxidadas com o fotoreator híbrido submetidas à filtração direta, foi comprovada a necessidade de pós-cloração de modo garantir a manutenção da desinfecção e proporcionar um residual mínimo, atendendo a Portaria nº 2914 (BRASIL, 2011).
- A aplicação de maiores tempos de contato proporciona maiores reduções nas concentrações de: turbidez, DQO, cor aparente, clorofila “a” e nos parâmetros físico-químicos estudados, por outro lado observou-se uma maior formação de organoclorados (trihalometanos e ácidos haloacéticos).
- A aplicação do fotoreator híbrido como opção na pós-filtração (tempo de contato de 2,75 e 5,5 min.), utilizando águas pré-oxidadas com cloro ($5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ e 10 mg.L^{-1}) ou dióxido de cloro ($1,2 \text{ mg.L}^{-1}$), produziu água com trihalometanos totais e ácidos haloacéticos totais com concentrações acima do máximo recomendado pela Portaria nº 2914 (BRASIL, 2011).
- A aplicação do fotoreator híbrido como opção na pré-oxidação, operando com tempo de contato de 2,75 min., com dosagens de coagulantes (HCA com $5,4 \text{ mg.L}^{-1}$) e polímero ($2,0 \text{ mg.L}^{-1}$), e seguido de filtração direta descendente (taxa de filtração de $326 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$), comparada com o uso dos pré-oxidantes químicos, no tratamento de água eutrofizada, não apresentou diferenças significativas nas concentrações remanescentes dos trihalometanos totais, alcançando para águas pré-tratadas com o fotoreator concentração média de $0,146 \text{ mg.L}^{-1}$, enquanto que para águas pré-oxidadas com cloro obteve-se $0,138 \text{ mg.L}^{-1}$ e, para águas pré-oxidadas com dióxido de cloro $0,138 \text{ mg.L}^{-1}$. Entretanto, quando são considerados os algarismos significativos, tal como consta no padrão de potabilidade vigente no Brasil, Portaria nº 2914 (BRASIL, 2011), em que o valor máximo permissível de trihalometanos totais é fixado em $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$, conclui-se que as condições estudadas de pré-tratamento (uso do cloro, dióxido de cloro e fotoreator) atenderam a este limite.
- A aplicação do fotoreator híbrido como opção na pré-oxidação, operando com tempo de contato de 2,75 min., com dosagens de coagulantes (HCA com $5,4 \text{ mg.L}^{-1}$) e

polímero ($2,0 \text{ mg.L}^{-1}$), e seguido de filtração direta descendente (taxa de filtração de $326 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{d}^{-1}$), comparada com o uso dos pré-oxidantes químicos, no tratamento de água eutrofizada, não apresentou diferenças significativas nas concentrações remanescentes dos ácidos haloacéticos totais, alcançando para águas pré-tratadas com o fotoreator concentração média $0,164 \text{ mg.L}^{-1}$, enquanto que para águas pré-oxidadas com cloro foi de $0,151 \text{ mg.L}^{-1}$ e para amostras de águas pré-oxidadas com dióxido de cloro $0,139 \text{ mg.L}^{-1}$. Neste caso nenhuma das condições experimentadas atendeu aos padrões de potabilidade estabelecidos pela Portaria nº 2914 (BRASIL, 2011), que estabelece valor limite de até $0,08 \text{ mg.L}^{-1}$ para ácidos haloacéticos totais.

Algumas alterações nos experimentos são sugeridas, a seguir, para ampliação do conhecimento sobre o uso do fotoreator híbrido para o tratamento de água eutrofizada.

- Efetuar estudos investigando tempos de contato menores que 2,75 minutos, no uso do fotoreator pré-oxidando água submetida à filtração direta, avaliando a formação de THM e AHA, redução na concentração de precursores e indicadores de contaminação microbiológica.
- Realização de ensaios com a coagulação antecedendo a pré-oxidação com o uso do fotoreator híbrido, em situação que permita avaliar a eficiência da coagulação e a formação de subprodutos da desinfecção.
- Monitorar a toxicidade das cianobactérias e remoção das cianotoxinas, avaliando a eficiência da pré-oxidação com o uso do fotoreator híbrido.
- Realização de estudos econômicos para determinar a redução de dosagens de coagulante e polímero aplicados em águas pré-oxidadas pelo fotoreator híbrido, apresentando a melhor relação custo-benefício na produção de água potável.

REFERÊNCIAS

- ABDALA NETO, E. F. **O uso da cavitação hidrodinâmica como alternativa para a desinfecção de águas para o abastecimento humano**. 2006. 176 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.
- ABDEL-RAHMAN, M. S. The presence of trihalomethanes in soft drinks. **Journal of Applied Toxicology**, v. 2, n. 3, p. 165-166, 1982.
- ALBERICI, R. M. **Destruição de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea**. 1996. 132 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1996.
- ALEGRE, R. N.; DELGADILLO, S. A. M. Uso da eletrólise na depuração de correntes líquidas contendo óleos e graxas emulsificados (Parte II). **Revista DAE**, São Paulo, SP, v. 173, p. 9-15, set./out. 1993
- ANDRADE, N. J.; MACÊDO, J. A. B. **Higienização na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1996. 182 p.
- APHA. AWWA, WPCF, (2005) **Standard Methods for the Examination of Water and wastewater**. 21th edition, Washington, USA.
- BABCOOK, D. B.; SINGER, P. C. Chlorination and Coagulation of humic and Fulvic Acids. **Journal AWWA**, v. 71, n. 3, p. 149-152, 1979.
- BAZZOLI, N. O uso da desinfecção no combate à cólera. Recife: FNS, 1993. Mimeografado.
- BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Química Nova**, v. 25 n. 3 p. 477-482, 2002.
- BIDOIA E. D.; NOTOYA, E. Y. Tratamento Eletrolítico de Efluente Contendo Fenol com Eletrodos DSA. **Arq. Inst. Biol.**, v. 71, p. 1-749, 2004.
- BISCUOLA, J. G.; BÔAS N. V.; DOCA, R. H. **Tópicos de física 3: eletricidade, física moderna e análise dimensional**. 17. ed. São Paulo:Saraiva, 2007.
- BISCHEL, Y., VON GUNTEN, U. Formation of iodo-trihalomethanes during disinfection and oxidation of iodide-containing waters. **Environmental Science and Technology**, v. 34, n. 13, p. 2784–2791, 2000.
- BLATCHLEY III, E. R., Disinfection and antimicrobial processes. **Water Environment Research**, v. 66, n. 4, p. 361-368, 1994.

BORGES, T. J. **A utilização da técnica MIMS na determinação de trialometanos em águas de abastecimento e a influência do íon brometo, da amônia e de algas na formação desses compostos.** 2002. 151 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 2002.

BRANCO, Samuel Murgel. **Água: origem, uso e preservação.** 4. ed. São Paulo: Ed. Moderna, 1993.

BRANDÃO, C. C. S.; LACERDA, M. R. S.; ABREU, M. C. Influência do tempo de floculação na filtração Direta de águas com baixa turbidez e teor elevado de algas. In: **Anais do VII Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária Ambiental.** 1996, João Pessoa, Brasil.

BRASIL, Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. **Portaria MS nº 2914/2011.** Brasília, 2011.

BUDD, G. C. *et al.* Coagulation applications for new treatment goals. **Journal of American Water Works Association**, v. 96, n. 2, p. 102-113, 2004.

BULL, R. J.; KOPFLER, F. C. Formation and occurrence of disinfectant by-products. In: **HEALTH effects of disinfectants and disinfection by products.** Denver, CO: American Water Works Association Research Foundation, 1991.

BUTTERFIELD, I.M.; CHRISTENSEN, P.A.; HAMNETT, A.; HOWARTH, A.; SHAW, K.E.; WALKER, G.M.; WALKER, S.A. Applied studies on immobilized titanium dioxide films as catalysts for the photoelectrochemical detoxification of water. **J. Appl. Electrochem.**, v. 27, n. 4, p. 385-395, 1997.

CARDOSO, E. J. B. N (Coord.); TSAI, S. M. (Coord.), NEVES, M. C. P. (Coord.). **Microbiologia do solo.** Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1992. 360p.

CAVALARI, Luís Gustavo Pereira. **Verificação da formação de trialometanos decorrentes da pré-oxidação com cloro e dióxido de cloro em ensaios de ciclo completo com água contendo substâncias húmicas aquáticas.** 2008. 129 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

CHEN, X.; CHEN, C.; YUE, P. I. **Sep. Purif. Technol.**, v. 19, p. 65, 2000.

CHERNICHARO, C. A. L. (Coord.). **Pós-tratamento de efluentes anaeróbios.** Belo Horizonte: Segrac, 2001.

CHIANG, L.; CHANG, J.; WEN, T. Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate. **Water Research**, v. 29, n. 2, p. 671-678, 1995.

CLARO, Elis Marina Turini *et al.* Avaliação (em escala laboratorial) da aplicação do processo eletrolítico em efluente de lagoa de estabilização de esgoto urbano. **Quim. Nova**, v. 33, n. 3, p. 557-561, 2010.

COSSU, R. *et al.* Electrochemical treatment of landfill leachate: oxidation at Ti/PbO₂ and Ti/SnO₂ anodes. **Environmental Science & Technology**, v. 32, n. 22, p. 3570-3573, 1998.

DANIEL, Luiz Antônio. **Desinfecção de efluentes de esgoto sanitário pré-decantado empregando radiação ultravioleta**. 1989. 124 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 1989.

DANIEL, Luiz Antônio (Coord.). **Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável**. Rio de Janeiro: ABES, 2001. 155 p.

DAVIS, A. P.; HUANG, C. P. Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process. **Water Sci. Technol.**, v. 21, p. 455-464, 1989.

DE ANGELIS, D. F. *et al.* Eletrólise de resíduos poluidores. I – efluente de uma indústria liofilizadora de condimentos. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p.20-24. 1998.

DELGADILLO, S. A. M. **Tratamento eletrolítico de efluentes de refinaria de petróleo**. 1991. 172 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1991.

DEGRÉMONT. **Water treatment handbook**. New York: John Wiley & Sons, 1979.

DE SALVO, M. T. **Redução de precursores de trihalometanos por coagulação otimizada**. 2002. 221 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2002.

DI BERNARDO, L. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. Rio de Janeiro: ABES, 1993.

DI BERNARDO, L. **Algas e suas influências na qualidade das águas e nas tecnologias de tratamento**. Rio de Janeiro: ABES, 1995. 140 p.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURÍONE FILHO, P. L. **Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. São Carlos: Rima, 2002.

DI BERNARDO, L. (Coord.). **Tratamento de água para abastecimento por filtração direta**. Rio de Janeiro: ABES; Rima, 2003. 498 p.

DI BERNARDO, L. DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2. ed. São Carlos, SP: Rima. 2005.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. **Procesos Avanzados de oxidación para La eliminación de contaminantes**. In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, 2001.

DOMINGOS, P. *et al.* First report of microcystis production by phytoplankton cianobactéria isolated from a northeast brazilian drinking water supply. **Environmental Toxicology**, v. 14, p. 31-35, 1999.

DONAIRE, P. P. R. **Desinfecção de águas utilizando radiação ultravioleta e fotocatalise heterogênea**. 2001. 130 f. Dissertação (mestrado) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2001.

DRIKAS, M. NOM, the curse of the water industry. **Water** September/October, p. 29–33. 1997.

DUNLOP, P.S.M.; BYRNE, J.A.; MANGA, N.; EGGINS, B.R. The photocatalytic removal of bacterial pollutants from drinking water. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, v. 148, n. 1-3, p. 355-363, 2002.

DYCHDALA, G. R. Chlorine and chlorine compounds. *In*: BLOCH, S. S. (Ed.) **Disinfection, sterilization and preservation**. 2. ed. Philadelphia: Lea & Febiger, 1977. p. 167-195.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Alternative disinfectants and oxidants guidance manual**. [S. l.], 1999.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **National Primary Drinking Water Regulations**. United States Environmental Protection Agency, 2009.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. EPA Method 327.0, **Determinations of chlorine dioxide and chlorite ion in drinking water using lissamine Green B and horseradish peroxidase with detection by visible spectrophotometry**. Cincinnati, 2005.

FENG, Y. J.; LI, X. Y.; Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution. **Water Res.**, v. 37, p. 2399-2407, 2003.

FENG, C. *et al.* Water disinfection by electrochemical treatment. **Bioresource Technology**, v. 94, p. 21-25, 2004.

FERREIRA, I. V. L. **Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário**. 2005. 383 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

FEYNMAN, R. P.; LEIGHTON, R. B.; SANDS, M. L. **Lições de física de Feynman: mecânica quântica**. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, I. T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. **Quim. Nova**, v. 23, p. 504, 2000.

GIORDANO, G.; BARBOSA FILHO, O. CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27., 2000. **Anais...** Porto Alegre; [s. n.], 2000.

GOGATE, P. R. et al. Cavitation Reactors: efficiency assessment using a model reaction. **AIChE Journal**, Mumbai, v. 47, no. 11, p. 2526-2538, 2001.

- GOMES, E. A. **Tratamento combinado da água produzida de petróleo por eletroflotação e processo Fenton**. 2009. 95 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Tiradentes, Aracajú, 2009.
- GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.
- GRAHL, T.; MARKL, H.; Appl. Microbiol. **Biotechnol.** v. 45, p. 148, 1996.
- HALLIDAY, D.; RESNICK, R. **Fundamentos da Física**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004.
- HAN, W. *et al.* Photocatalytic degradation of phenols in aqueous solution under irradiation of 254 and 185 nm UV light. **Catalysis Today**, v. 90, p. 319-324, 2004.
- HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.
- HEWITT, P. G. **Física conceitual**. 9. ed. Porto Alegre: Bookmam, 2002.
- HIDAKA, H.; HORIKOSHI, S; AJISAKA, K.; ZHAO, J.; SERPONE, N. Fate of amino acids upon exposure to aqueous titania irradiated with UV-A and UV-B radiation Photocatalyzed formation of NH₃, NO₃⁻, and CO₂. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.** v. 108, p. 197-205, 1997.
- HODGSON, E.; LEVI, P. E. **Introduction to biochemical toxicology**. 2.ed. Connecticut: Appleton & Lange, 1994. p. 588.
- IBANEZ, J. G. Saneamento Ambiental por Métodos Eletroquímicos. **Química Nova na Escola**, n. 15, p. 45-48, 2002.
- ISRILIDES, C. J. *et al.* Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system. **Bioresource Tech.**, v. 61, p. 163-170, 1997.
- IVANCE-TUMBAS, I.; DALMACIJA, B.; TAMAS, Z. A.; KARLOVIC, E. The effect of different drinking water treatment processes on the rate of chloform formation in the reactions of natural organic matter with hypochlorite. **Wat. Res.** v. 33, n. 18, p. 3715-3722, 1999.
- JIA, J. B. *et al.* Novel electrochemical heterogeneous catalytic reactor for organic pollutant abatement. **Russ. J. Electrochem.**, v. 43, p. 296-300, 2007.
- JIANG, J. Q.; GRANHAM, N. J. D. Preliminary evaluation of the performance of new pre-polymerised inorganic coagulants for lowland surface water treatment. **Water Science and Technology**, v. 37, p. 121-128, 1998.
- JOHNSON, P. N.; AMIRTHARAJAH, A. Ferric chloride and alum as single and dual coagulant. **Journal of American Water Works Association**, v. 75, p. 232-239, 1983.
- JOHNSON, J. D.; JENSEN, J. N. THM and TOX formation: Routes, rates and precursors. **Journal of the American Water Works Association**, Denver, v. 78, n. 4, p. 156, 1986.

- JÜTTNER, K.; GALLA, U.; SCHMIEDER, H. Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2575-2594, 2000.
- JYOTI, K. K.; PANDIT, A. B. Ozone and cavitation for water disinfection. **Biochemical Engineering Journal**, Mumbai, v. 18, p. 9-19, 2004.
- KAMAT, P. V. MEISEL, D. Nanoscience opportunities in environmental remediation. **Comptes Rendus Chimie**, v. 6, p. 999-1007, 2003.
- KIM, B. R. *et al.* Literature review-efficacy of various disinfectants against Legionella in water systems. **Water Res.**, v. 36, p. 4433-4444, 2002a.
- KIM, J. *et al.* Chlorination byproducts in surface water treatment process. **Desalination**, v. 15, p. 1-9, 2002b.
- KOMULAINEN, H. Experimental cancer studies of chlorinated by-products. **Toxicology**, v. 198, n. 1-3, p. 239-248, 2004.
- KRASNER, S.W. *et al.* Occurrence of a new generation of disinfection byproducts. **Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 23, p. 7175–7185, 2006.
- LAUBUSCH, E. J. Chlorination and other disinfection processes. *In*: AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. **Water quality and treatment: a handbook of public water supplies**. New York: McGraw-Hill, 1971. p. 158-224.
- LEGRINE, O. *et al.* **Chem. Rev.**, v. 2, p. 671, 1993.
- LEITÃO, M. F. F. **Controle de sanificação na indústria de alimentos**. Campinas: ITAL, 1976. 71 p.(Instruções Técnicas, 11).
- LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. Campinas, SP: Átomo, 2005.
- LINDSEY, M. E.; TARR, M. A. **Chemosphere**, v. 41, p. 409, 2000.
- MACÊDO, J. A. B. **Águas & Águas**. Belo Horizonte: ORTFOFARMA, 2000.
- MACÊDO, Jorge Antônio Barros de. **Águas & águas**. 2. ed. rev. e atual. Belo Horizonte: CRQ-MG, 2004.
- MATILAINEN, Anu; SILLANPÄÄ, Mika. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. **Chemosphere**, n. 80, p. 351 – 365, 2010.
- MATSUNAGA, T.*et al.* **Bioelectrochemistry and Bioenergetics**, v. 13, p. 393, 1984.
- MATSUNAGA, T.*et al.* **FEMS Microbiol. Letters**, v. 29, n. 1, p. 211-214, 1985.

MARMO, C. R. **Formação e remoção de trihalometanos em águas de abastecimento tratadas na pré-oxidação com cloro**. 2005. 226 f. Dissertação (mestrado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil. Campinas, 2005.

MARTINS, A. O. **Avaliação de métodos alternativos utilizando o corante lissamina GREEN B (C.I. 44090) para a determinação de dióxido de cloro em processos de tratamento de água**. 2007. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

MENDES, R. L. **Controle de compostos orgânicos precursores e subprodutos da desinfecção em mananciais eutrofizados mediante combinação de interozonização e sistemas pós-filtros adsorvedores**. 2010. 203 p. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

MEYER, S. T. O uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. **Cad. Saúde Públ.**, Rio de Janeiro, v. 10, n. 1, p. 99-110, jan./mar. 1994.

MIAO, Li *et al.* Treatment of nitrate contaminated water using an electrochemical method. **Bioresource Technology**, v. 101, p.6553-6557, 2010.

MILLS, A.; Le HUNTE, S. An overview of semiconductor photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 108, p. 1-35, 1997.

MINEAR, R. A.; BIRD, J. C. Trihalomethanes: impact of bromide ion concentration on yield, species distribution, rate of formation, and influence of other variables. **In: WATER CHLORINATION: ENVIRONMENTAL IMPACT AND HEALTH EFFECTS**. Mich: Ann Arbor: Science Publications, v. 3, p. 151-160, 1980.

MOLLAH, M. Y. A.; *et al.* Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **J. Hazard. Mater.** 114 (1–3), 199–210, 2004.

MONDARDO, R. I. **Influência da pré-oxidação na tratabilidade das águas via filtração direta descendente em manancial com elevadas concentrações de microalgas e cianobactérias**. 2004. 148 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

MONEGO, M. L. C. D. **Degradação eletroquímica de corantes e efluentes da indústria têxtil**. 2007. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

MORAES, P. B. **Tratamento de chorume proveniente de aterro sanitário através de eletrólise assistida por fotocatalise**. 2004. 116 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2004.

NOGUEIRA, R. F. P. **Fotodestruição de compostos potencialmente tóxicos utilizando TiO₂ e luz solar**. 1995. 103 f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1995.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. *TiO₂-fixed-bed reactor for water decontamination using solar light*. **Solar Energy**, v.56, n.5, p. 471-77, 1996.

NOGUEIRA, R. F. P.; GUIMARÃES, J. R. Processos oxidativos avançados: uma alternativa para o tratamento de efluentes. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 3, n. 3, p. 97, 1998.

ODLAUG, T. E.; PFLUG., I. J. Sporidical properties of chlorine compounds: applicability to cooling water for canned foods. **J. Milk Food Technol.**, v. 39, n. 7, p. 493-498, 1976.

OKUNO, E.; YOSHIMURA, E. M. Física das Radiações. São Paulo. **Oficina de textos**, 2010. 296p.

OLIVEIRA, A.C. **Minimização da formação de trihalometanos no tratamento de água de abastecimento**. 2002. 220f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2002.

ORGANIZACIÓN PANAMERICANA DE LA SALUD. **Guias para la calidad del agua potable**. Genebra, 1987.

OTENIO, M. H. *et al.* Avaliação em escala laboratorial da utilização do processo eletrolítico no tratamento de águas. **Química Nova**, v.31, n. 3, p.508-513. 2008.

PÁDUA, V. L.; AVELINO, F. F.; NUNES, L. M. S.; NASCIMENTO, R. F.; FREIRE, R. E. Avaliação da potencialidade de remoção de trihalometanos por aeração. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 22., 2003, Joinville. **Anais...** Joinville: ABES, 2003. Ref. I-068. CD-ROM.

PELEGRINI, R. T. *et al.* Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 22, p. 83-90, 1999.

PELEGRINI, R. T. *et al.* Photoassisted electrochemical degradation of organic pollutants on a DSA type oxide electrode: process test for a phenol synthetic solution and its application for the E1 bleach Kraft Mill effluent. **Environmental Science & Technology**, v. 35, n. 13, p. 2849-2853, 2001.

PHILIPS. **Philips UV purification lamp systems offer highest reliability, enabling maximum protection of water and air quality**. Disponível em: http://www.lighting.philips.com/pwc_li/main/application_areas/assets/purification/Final_catalogue_Philips_UV_Purification_April%202011.pdf
Acesso em: 30/04/2011.

PIRKANNIEME, Kari A.; SILLANPÄÄ, M. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. **Chemosphere**, v. 48, p. 1047-1060, 2002.

PULGARIN, C. *et al.* Electrochemical detoxification of a 1,4 -Benzoquinone solution in wastewater treatment. **Wat. Res.**, v. 28, n. 4, p. 887-893, 1994.

- RAJKUMAR D.; PALANIVELU, K. Electrochemical Treatment of Industrial Wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 113, n. 1-3, p. 123-129, 2004.
- RECKHOW, D. A.; SINGER, P. C. Chlorination by-products in drinking waters: from formation potentials to finished water concentrations. **Journal Awwa**, p. 173-180, 1990.
- RICHARDSON, S. D.; THRUSTON, J. R.; COELLETTE, T. Multispectral identification of chlorine dioxide disinfection byproducts in drinking water. **Environmental Science e Tecnology**, v. 28, n. 4, p. 592-599, 1994
- RICHARDSON, S., THRUSTON, A., COLLETTE, T. Identification of new drinking water disinfection by-products from ozone, chlorine dioxide, chloramine and chlorine. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 123, p. 95-102, 2000.
- RICHTER, C. A. **Água: métodos e tecnologia de tratamento**. São Paulo. Edgard Blücher, 2009. 340 p.
- RODIER, J. **Análisis de las aguas: aguas naturales, aguas residuales, agua de mar**. Barcelona: Omega, 1990. 1059 p.
- ROOK, J. J.; EVANS, S. Removal of trihalomethanes precursors from surface waters using weak resins. **Journal of American Water Works Association**. v. 9, n. 71, p. 520-524, 1974.
- ROSA, A. H.; ROCHA, Julio Cesar. Fluxos de matéria e energia no reservatório solo. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, n. 5, p. 65, nov. 2003.
- ROSSIN, A. C. Desinfecção. **Técnica de abastecimento e tratamento de água**. São Paulo: CETESB/ASCETESB, 1987.v. 2.
- SALES, M. V. **Tratamento de água eutrofizada através de dupla filtração e oxidação**. 2005. 261 f. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.
- SANTOS, A. C. **Desenvolvimento de Reatores Eletroquímicos para Tratamento de Água de Produção**. 2006. 63 f. Dissertação (Mestrado em Físico-química) – Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió. 2006.
- SAVOYE, P.; JANEX M.L.; LAZAROVA, V. Wastewater disinfection by low-pressure UV and ozone: a design approach based on water quality. **Water Science & Technology**, v. 43, n. 10, p. 163-171, 2001.
- SLÁVEDECKOVÁ, A; ZÁCEK, L. Technological and hygienic consequences of reservoirs eutrophication in the Czech Republic. **Water Science Technology**, v. 37, n.2, p. 195-202. 1998.
- SENS, M. L. *et al.* Ozonização: uma alternativa para o tratamento de água com cianobactérias. **Revista de Ciência & Tecnologia**, v. 13, n. 25/26, p. 47-54, jan./dez. 2005.

SERODES, J.; RODRIGUEZ, M.; LI, H.; BOUCHARD, C. Occurrence of THMs and HAAs in experimental chlorinated waters of the Quebec City Area (Canada). **Chemosphere**, v. 51, n. 4, p. 253-263, 2003.

SERPONE, N. Photochem. **Photobiol. A**, v. 104, p. 1, 1997.

SERWAY, R. A., JEWETT, J. R. **Princípios de Física: Eletromagnetismo** 3.ed. São Paulo: Thomson. 2011, Vol. 3.

SILVA, A. C. L.; WILL, I. B. S.; BARBOSA, O. Remoção de DQO e de cor através do tratamento eletrolítico. *In*: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27., 2000. [Anais...]. Fortaleza, 2000. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/aresidua/i-014.pdf>>. Acesso em 11 nov. 2011.

SILVA, L. P. **Modificação e Imobilização de TiO₂ Visando a Degradação de Compostos Orgânicos Poluentes Via o Processo de Fotocatálise Heterogênea**. Dissertação (mestrado). 2007. 136 f. Instituto de Química - Universidade de São Paulo, São Paulo, SP. 2007.

SILVA, P. C. F.; MAINIER, F. B. Tecnologia eletroquímica aplicada ao tratamento de efluentes industriais. *In*: Semana de Engenharia da Universidade Federal Fluminense, 7.; Seminário Fluminense de Engenharia, 4., 2005. **Trabalhos técnico-científicos**. Niterói: UFF, 2005.

SINOTI, A. L. L.; SOUZA, M. A. A. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23., 2005, Campo Grande. [Anais...]. Campo Grande: [s. n.], 2005.

SOBRINHO, P. A.; ZIMBARDI, W. Tratamento de esgotos de áreas litorâneas por processo eletrolítico. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 13., 1987, São Paulo. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 1987.

SOUZA, Claudio Roberto Lima de. **Degradação de Corantes Reativos e Remediação de Efluentes Têxteis por Processos Avançados Envolvendo Ferro Metálico**. Dissertação (mestrado). 100p. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Química, Curitiba, PR, 2006.

STEVENS, A. A. *et al.* Chlorination of organic in drinking water. **Journal American Water Works Association**, v. 68, p. 615-620, 1976.

SYMONS, J. M.; STEVENS, A. A.; CLARK, R. M. **Treatment techniques for controlling trihalomethanes in drinking water**. Ohio: EPA, 1981.

SZPYRKOWICZ, L. *et al.* Performance of electrochemical reactor for treatment of tannery wastewaters. **Chem. Eng. Sci.**, v. 56, p. 1579-1586, 2001.

TEIXEIRA, C. P. A. B. **Estudo comparativo de tipos diferentes de processos oxidativos avançados**. 2002. 165 f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2002.

THAVEEMAITREE, Y.; POLPRASERT, C. SEUNG-HWAN, L. Application of electrochemical process for landfill leachate treatment with emphasis on heavy metal and organic removal. **Environmental Technology**, v. 24, n. 9, p. 1135-1145, 2003.

THURMAN, E. M. **Organic geochemistry of natural waters**. Hingham, MA: Artinus Nijhoff/Dr W. Junk Publishers, 1985.

TICIANELLI, E. A.; GONZALES, E. R. **Eletroquímica: princípios e aplicações**. 2. ed. São Paulo, EDUSP, 2005.

TIPLER, P. A.; MOSCA, G. **Física para engenheiros e cientistas**. Rio de Janeiro: LTC, 2009. v. 3.

TOMINAGA, M. Y.; MIDIO, A. F. Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada. **Revista Saúde Pública**, v. 33, p. 413-421, 1998.

TRUSSEL, R. R.; UMPHRES, M. D. The formation of trihalomethanes. **Journal of American Water Works Association**, v. 70, n. 11, p. 604, 1978.

USEPA. **Alternative disinfectants and oxidants guidance**. 1999. Disponível em: <http://www.epa.gov/ogwdw000/mdbp/alternative_disinfectants_guidance.pdf>. Acesso em: 08 fev. 2011.

VAMATHEVAN, V.; AMAL, R.; BEYDOUN, D.; LOW, G.; MCEVOY, S. Photocatalytic oxidation of organics in water using pure and silver-modified titanium dioxide particles. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, v. 148, n. 1/3, p. 233-245, 2002.

VAN BREMEM, J. **Water Quality**. [S. l.]: IHE, 1994. Mimeografado.

VON SPERLING, M. Coliformes e pH – médias aritméticas, médias geométricas e medianas. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 21. João Pessoa – PB. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 2001.

WANG, Y. H.; WONG, P. K. Determination of Dichloroacetic Acid and Trichloroacetic Acid in Drinking Water by Acidic Methanol Esterification and Headspace Gas Chromatography. **Water Research**. v. 39, p. 1844-1845, 2005.

WATER ENVIRONMENT FEDERATION - WEF. **Wastewater disinfection: manual of practice**. Alexandria, 1996. 230 p.

WERDERHOFF, K. S.; SINGER, P. C. Chlorine Dioxide Effects on Trihalometanos, Tox and the formation of inorganic by products. **Journal AWWA**, v. 79, n. 9, p. 107-113, 1987.

WIENDL, W. G. **Processo eletrolítico no tratamento de esgotos sanitários**. Rio de Janeiro: ABES, 1998. 368 p.

WHITE, G. C. **Handbook of chlorination and alternative disinfectants**. 4th ed. New York, NY: Van Nostrand Company, 1999.

WHITE, D. M.; GARLAND, D. S.; NARR, J.; WOOLARD, C. R. Natural organic matter and DBP formation potencial in Alaskan water supplies. **Water Research**, v. 37, n. 4, p. 939-947, 2003.

YANO, D. M. E. **Estudos de formação e remoção de subprodutos de desinfecção (SPDF) em águas contendo ácidos húmicos quando submetidas a dióxido de cloro**. 2007. 168 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2007.

YOON, J.; CHOI, Y.; CHO, S.; LEE, D. Low trihalomethane formation in Korean drinking water. **Science of Total Environmental**, n. 302, p. 157-166, 2003.

YEH, R.S.; WANG, Y.Y.; WAN, C. Removal of Cu-EDTA compounds via electrochemical process with coagulation. **Wat. Res.**, v. 29, n.2, p.597-599, 1995.

ZARPELON, A.; RODRIGUES, E. M. Os trialometanos na água de consumo humano. **Sanare Rev. Tec. Sanepar**, São Paulo, n. 17, p.20-30, jan./jun. 2002.