

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: RECURSOS HÍDRICOS E SANEAMENTO

DETECÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE TRIHALOMETANOS  
EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO

Autor: ADRIENE MARIA SAMPAIO PEREIRA  
Orientador: Dr. Sérgio João de Luca

Porto Alegre, Janeiro/1989

Trabalho apresentado como prē-requisito  
para a obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Civil - Recursos Hídricos e  
Saneamento.

Porto Alegre, Janeiro/1989

*A experiência não tem valor  
quando não se aprende com  
ela.*

(Adriene Pereira)

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Sérgio João de Luca, que com seu auxílio e sábia orientação, muito contribuiu para que se tornasse possível a realização deste trabalho.

Aos meus pais, Alfredo Eurico e Maria Miguelina pelo incentivo, apoio e incansável colaboração.

A Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul pela liberação das funções acadêmicas, sem perda de vencimentos, durante o período de especialização na Bélgica e pelo constante incentivo à pesquisa.

Ao Departamento Municipal de Águas e Esgoto de Porto Alegre, que atendeu prontamente a minha solicitação de redução de carga horária de serviço, para melhor dedicar-me a este trabalho.

Ao Consulado Geral da Bélgica, que me concedendo bolsa de estudos muito auxiliou para ampliar meus conhecimentos.

Ao Laboratório da AWW pela permissão da realização dos ensaios e apoio técnico.

Aos funcionários e amigos do IPH/UFRGS por toda a colaboração prestada, e, em especial, as bibliotecárias e técnicos do laboratório de Saneamento.

Aos datilógrafos, pela tarefa realizada.

## SUMÁRIO

RELAÇÃO DE FIGURAS .....	viii
RELAÇÃO DE QUADROS .....	xi
RELAÇÃO DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....	xiii
RESUMO .....	1
ABSTRACT .....	2
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO .....	3
CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	6
2.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS .....	7
2.2. TRIHALOMETANOS .....	12
2.2.1. Formação de THMs .....	13
- Material Orgânico Precursor .....	14
- Mecanismo de Reação .....	18
2.2.2. Definições .....	22
- THM Instantâneo .....	22
- THM Terminal .....	23
- Potencial de Formação de THM .....	23
- Precursor Total .....	23
2.2.3. Fatores que Influenciam a Taxa de Formação de THMs e a Concentração de THM Terminal .....	23
- Efeito do pH .....	23
- Efeito da Temperatura .....	26
- Efeito do Tempo .....	27
- Efeito do Precursor Orgânico .....	27
- Efeito da Concentração de Cloro Livre .....	27

- Efeito da Presença de Íons Brometo e Iodeto na Água .....	29
2.2.4. Cinética na Reação de Formação de THMs .....	30
2.2.5. Efeitos de THMs na Saúde .....	32
2.3. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO TOTAL DE TRIHALOMETANOS ....	35
2.3.1. Método por Cromatografia Gasosa .....	36
2.3.2. Método Espectrofotométrico .....	36
- Mecanismo da Reação de Fujiwara .....	40
- Pico de Absorbância do Complexo THM-piridina ....	42
- Determinação das Condições Ótimas .....	43
- A) Efeito do tempo no pico de absorbância .....	43
- B) Tempo de aquecimento .....	44
- C) Concentração de hidróxido de sódio .....	44
- D) Efeito da presença de água na camada de piridina .....	45
- Teste de Feigl .....	45
2.2.3. Extração dos THMs da Fase Aquosa .....	46
2.4. RELAÇÃO ENTRE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT) E TRIHALOMETANOS .....	49
CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS .....	53
3.1. DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO .....	54
3.2. MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO PARA ANÁLISE DE THMs .....	55
3.2.1. Preparo da Solução Padrão Utilizada nos Ensaios Feitos na 1. <sup>a</sup> e 3. <sup>a</sup> Etapas .....	55
- Solução Padrão de $\text{CHCl}_3$ .....	55
- Diluições (a partir da Solução Padrão de $\text{CHCl}_3$ )..	56
3.2.2. Reagentes .....	57
- Pentano .....	57
- Solução de NaOH 50% em massa .....	57
- Solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ para redução do cloro residual	57
3.2.3. Descrição do Método Espectrofotométrico .....	57
3.3. PREPARO DA SOLUÇÃO PADRÃO PARA OS ENSAIOS REALIZADOS NA 2. <sup>a</sup> ETAPA .....	60
- Preparo da solução padrão .....	60
- Preparo dos padrões para leitura no cromatógrafo e no espectrofotômetro, a partir do padrão A ....	60
3.4. EXTRAÇÃO DOS THMs PARA LEITURA CROMOTOGRAFICA .....	61

3.5. CONSTRUÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO PELO MÉTODO CROMATOGRÁFICO .....	62
3.6. COLETA DAS AMOSTRAS NO SISTEMA DE DISTRIBUIÇÃO DE ÁGUA DE PORTO ALEGRE .....	63
3.7. ESPECTROFOTÔMETRO UTILIZADO NA 1. <sup>a</sup> e 3. <sup>a</sup> ETAPAS .....	63
3.8. TESTES NÃO-PARAMÉTRICOS .....	63
- Teste de Wilcoxon para duas amostras .....	63
- Teste de Kruskal-Wallis .....	66
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	68
4.1. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS .....	69
4.2. PRIMEIRA ETAPA DE RESULTADOS .....	69
4.2.1. Leituras Feitas no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul .....	71
4.2.2. Observações .....	74
4.3. SEGUNDA ETAPA DE RESULTADOS .....	74
- Curva padrão de THMs .....	75
- Método por cromatografia gasosa .....	75
4.4. TERCEIRA ETAPA DE RESULTADOS .....	85
- Coloração do complexo THM-piridina .....	90
4.4.1. Resultados das Análises em Diferentes Pontos do Sistema de Distribuição de Água de Porto Alegre..	92
- Teste de Kruskal-Wallis .....	94
- Análise pelo teste de Wilcoxon .....	95
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES .....	98
CAPÍTULO VI - RECOMENDAÇÕES .....	101
CAPÍTULO VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	103
ANEXO 1 .....	118
ANEXO 2 .....	125

## RELAÇÃO DE FIGURAS

Figura 2.1.	Estação de Tratamento de Água - Pontos de Amostragem.....	8
Figura 2.2.	Porcentagem de Amostras de Água Bruta, Tratada e Estocada para Faixas Específicas de Concentração de Trihalometanos .....	11
Figura 2.3.	Concentração de THMs como Função da Massa Molecular do Precursor, Rio Iowa .....	17
Figura 2.4.	Concentração de clorofila a no Reservatório Occoquan Versus Média da Concentração de THMs na Água Tratada de FCWA e em Dois Pontos do Sistema de Distribuição .....	18
Figura 2.5.	Reação Halofôrmica .....	19
Figura 2.6.	Modelo de uma Substância Húmica .....	21
Figura 2.7.	Parâmetros de Medida de THMs .....	24
Figura 2.8.	Formação de Clorofôrmio a Partir de Ácido Húmico a 10°C e Vários pH .....	25
Figura 2.9.	Efeito da Temperatura na Formação de THM .....	26
Figura 2.10.	Influência da Dosagem de Cloro na Formação de THMs .....	28
Figura 2.11.	Influência do Excesso da Dosagem de Cloro na Espécie de THMs .....	29
Figura 2.12.	Ocorrência de THM Brominado .....	30
Figura 2.13.	Espectro de Absorbância para a Camada da Piri-dina - THM .....	43



Figura 2.14.	Efeito do Tempo no Pico de Absorbância .....	44
Figura 2.15.	Efeito da Concentração de NaOH .....	45
Figura 2.16.	Formação de Clorofórmio como uma Função da Concentração de Ácido Húmico .....	50
Figura 2.17.	Variações entre CT-THMs, DQO e COT, Janeiro 1978 .....	51
Figura 2.18.	COT na Água Bruta Versus $\text{CHCl}_3$ na Água Trata- da .....	52
Figura 3.1.	Área de Influência das Estações de Tratamento de Água em Porto Alegre .....	64
Figura 4.1.	Leituras de Absorbância para o complexo THM- piridina .....	70
Figura 4.2.	Espectro de absorbância para 148,30 $\mu\text{g/l}$ $\text{CHCl}_3$ /1 de 326 a 850 nm .....	72
Figura 4.3.	Espectro de absorbância para o complexo THM- piridina e piridina pura .....	73
Figura 4.4.	Curva padrão de THMs para o método espectrofo- tométrico .....	76
Figura 4.5.	Método por CG - 19/02/87 - Curva Padrão para $\text{CHCl}_3$ .....	77
Figura 4.6.	Método por CG - 19/02/87 - Curva Padrão para $\text{CHCl}_2\text{Br}$ .....	78
Figura 4.7.	Método por CG - 19/02/87 - Curva Padrão para $\text{CHClBr}_2$ e $\text{CHBr}_3$ .....	79
Figura 4.8.	Método por CG - 26/03/87 - Curva Padrão para $\text{CHCl}_3$ .....	80
Figura 4.9.	Método por CG - 26/03/87 - Curva Padrão para $\text{CHCl}_2\text{Br}$ .....	81
Figura 4.10.	Método por CG - 26/03/87 - Curva Padrão para $\text{CHClBr}_2$ e $\text{CHBr}_3$ .....	82
Figura 4.11.	Cromatograma para uma CT-THMs = 194, 6 $\mu\text{g/l}$ 19/02/87 .....	83

Figura 4.12	Curva padrão de THMs para o método espectro- fotométrico .....	88
Figura 4.13.	Curva padrão de THMs para o método espectro- fotométrico .....	89
Figura 4.14.	Erro relativo na absorciometria fotoelétrica ca .....	90

## RELAÇÃO DE QUADROS

Quadro 2.1.	THMs em uma ETA .....	9
Quadro 2.2.	Estrutura e Nomenclatura dos Trihalometanos...	12
Quadro 2.3.	THMs na Água de Abastecimento Público .....	14
Quadro 2.4.	Características Químicas do Humus Aquático Alcalino Solúvel .....	15
Quadro 2.5.	Reação do Humus Aquático com o Cloro .....	16
Quadro 2.6.	Porcentagem dos Compostos Húmicos em Águas Altamente Coloridas .....	16
Quadro 2.7.	Estudos de Toxicidade com o Clorofórmio .....	33
Quadro 2.8.	Estudos do NCI para Incidência de Câncer .....	34
Quadro 2.9.	Comparação de Métodos para Determinação de Clorofórmio Baseados na Reação de Fujiwara .....	38
Quadro 2.10.	Comportamento de Vinte e Dois Compostos Orgânicos Halogenados Frente a Reação de Fujiwara...	39
Quadro 2.11.	Comparação de Performance de Solventes Testados .....	47
Quadro 2.12.	Determinação de Clorofórmio em Água por Extração Líquido-Líquido .....	48
Quadro 2.13.	Efeito de Extrações Sucessivas na Recuperação de $\text{CHCl}_3$ .....	48
Quadro 3.1.	Diluições para as Seis Concentrações Escolhidas de THMs .....	57
Quadro 3.2.	Diluições para as Curvas do Método por CG .....	61

Quadro 4.1.	Resultados de algumas análises efetuadas no Laboratório da AWW .....	84
Quadro 4.2.	Dados da Curva Padrão de THMs .....	85
Quadro 4.3.	Resultados de Absorbância para CT-THMs por HUANG & SMITH (1984) .....	87
Quadro 4.4.	Pontos de Análise dos Diferentes Sistemas de Distribuição de Porto Alegre e em um Poço Artesiano .....	92
Quadro 4.5.	Concentração Total de Trihalometanos nos Diferentes Pontos Analisados .....	93
Quadro 4.6.	Leituras de Absorbância para os Pontos Amostrados em Porto Alegre .....	94
Quadro 4.7.	Resultados do Teste de Kruskal-Wallis .....	95
Quadro 4.8.	Resultados do Teste de Wilcoxon .....	96

## RELAÇÃO DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CG	Cromatografia Gasosa
COT	Carbono Orgânico Total
CT-THMs	Concentração Total de Trihalometanos
DQO	Demanda Química de Oxigênio
Inst.THM	Concentração Instantânea de Trihalometanos
NM-THMs	Nível Máximo de Trihalometanos
PF-THM	Potencial de Formação de Trihalometanos
Term.THM	Concentração Terminal de Trihalometanos
US EPA	US Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental Americana)

## RESUMO

A utilização da cloração em estações de tratamento de água pode gerar uma série de substâncias, devido a combinação deste com a matéria orgânica presente em águas de abastecimento. Muitas destas substâncias formadas, enquadram-se na denominação trihalometanos (THMs), compostos formados por um átomo de carbono, um átomo de hidrogênio e três átomos iguais ou diferentes de halogênios, e que são altamente tóxicos podem ser prejudiciais à saúde humana.

É extremamente importante a identificação e a remoção de trihalometanos das águas de consumo humano e animal direto ou indireto.

Realizou-se um estudo de utilização do método espectrofotométrico, proposto por HUANG & SMITH (1984), para a determinação da concentração total de trihalometanos (CT-THMs), uma vez que o método por cromatografia gasosa, requer treinamento e equipamentos altamente especializados, inviabilizando seu uso em estações de tratamento de água com laboratórios pouco equipados.

Os resultados obtidos demonstram que o método espectrofotométrico é um método semi-quantitativo que pode proporcionar às estações de tratamento de água a análise e o controle operacional dos trihalometanos.

## ABSTRACT

The use of chlorination in water treatment plants may generate a series of substances, due to combination with the organic matter present in water supply. Many of the substances formed are included among the trihalomethanes (THMs), compounds constituted by a one carbon atom, one hydrogen atom and three atoms equal to or different from halogens, which are highly toxic and harmful to human health.

It is extremely important to identify and remove trihalomethanes from water which is directly or indirectly destined for human and animal consumption.

A study was made of the use of the spectrophotometric method proposed by HUANG & SMITH (1984), to determine the total concentration of trihalomethanes (CT-THMs), since the method using gas chromatography requires highly specialized training and equipments, which renders its use unfeasible in water treatment stations with ill-equipped laboratories.

The results obtained show that the spectrophotometric method is a semi-quantitative method which can provide water treatment plants with operational detection and control of trihalomethanes.

CAPÍTULO I

---

INTRODUÇÃO

---



Durante os anos setenta a importância dos micropoluentes em água de abastecimento começou a ser fonte de muita especulação, principalmente pelo fato de que baixos níveis destes compostos orgânicos causam efeitos danosos à saúde humana, tais como teratogênese, mutações e eventualmente carcinomas. As águas brutas poluídas por efluentes domésticos e industriais foram consideradas como sendo uma das fontes principais de geração e transporte destas substâncias.

Experimentos recentes têm demonstrado que os compostos encontrados nas águas de abastecimento, mais significativos em termos de concentração e possíveis riscos à saúde, são gerados no próprio tratamento da água (CARLO, G.L. & METTLIN, C.J. 1980; CONDIE; L. W., 1986; COOPER, Willian J.; ZIKA, Rod G.; STEINHAUER, Margarete S., 1985; DORE, M. et alii, 1982; FAIR, Gordon M. et alii, 1984; REED, Gregory D., 1983; STEVENS, Allan A. et alii, 1986).

Dos compostos assim gerados, os trihalometanos (THMs) se destacam e, particularmente, o clorofórmio, pois é o trihalometano que ocorre em maior concentração que os outros tendo sido apontado pela OMS como cancerígeno para animais. Estes compostos são produzidos durante a cloração, quer como pré-cloração ou desinfecção da água.

A cada dia novas técnicas de análise de compostos or-

gânicos, anteriormente não identificados, fazem parte da rotina dos laboratórios.

Muitas destas novas técnicas são altamente especializadas, enquanto outras são métodos mais simples, menos sofisticados, que se encontram mais dentro das reais condições dos laboratórios de análise das estações de tratamento de água.

Em 1984, HUANG & SMITH pesquisaram um método espectrofotométrico para determinação da concentração total de trihalometanos (CT-THMs) nas águas potáveis.

No método espectrofotométrico é usada uma extração por solvente (n-pentano) e a quantificação química é baseada na reação clássica de Fujiwara.

A reação de Fujiwara é usada para medir a presença de muitos hidrocarbonetos halogenados. É caracterizada pela coloração vermelha desenvolvida quando um composto halogenado é aquecido com hidróxido de sódio (NaOH) e piridina ( $C_5H_5N$ ). O mecanismo desta reação para os trihalometanos não é conhecido.

Os objetivos deste estudo foram:

- Verificar a viabilidade da utilização do método espectrofotométrico proposto por HUANG & SMITH (1984) para a determinação da concentração total de trihalometanos, uma vez que o método por cromatografia gasosa (CG) requer treinamento altamente especializado inviabilizando seu uso corriqueiro em estações de tratamento de água;

- Analisar as águas de alguns sistemas de distribuição de água da cidade de Porto Alegre (Sistema São João, Sistema Menino Deus, Sistema Lomba do Sabão, Sistema Integrado São João-Moinhos de Vento), para verificar a presença ou não de trihalometanos na água potável.

CAPÍTULO II

---

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

## 2.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Em 1974 os Trihalometanos (THMs) foram detectados na água potável pela primeira vez nos Estados Unidos da América (SYMONS et alii, 1981). Isto deve-se ao fato de que antes desta data as técnicas de análise para medir conteúdo orgânico não os detectavam.

Estudos efetuados por ROOK, na Holanda, em 1974 (apud SYMONS et alii, 1981, e TRUSSELL & UMPHRES, 1978) e, mais tarde, no mesmo ano, por Bellar, Lichtenberg e Kroner nos Estados Unidos da América (BELLAR; LICHTENBERG; KRONER, 1974) mostraram que os THMs não são contaminantes em níveis significativos na água bruta, mas são formados durante o processo de tratamento de água, pela reação do cloro com compostos orgânicos refratários ao tratamento.

Os dados apresentados no quadro 2.1 são dos estudos efetuados por BELLAR, LICHTENBERG e KRONER (1974) e mostram que THMs são originados numa Estação de Tratamento de Água (ETA). É interessante notar que cada vez que o cloro é adicionado para manter ou aumentar a concentração de cloro residual livre na água, ocorre um significativo aumento da concentração de cloro fórmio. A figura 2.1 ilustra os pontos de dosagem de cloro utilizados neste estudo; o decréscimo na concentração de THMs de pois do ponto de amostragem 4, evidencia os resultados da aplicação de carvão ativado.

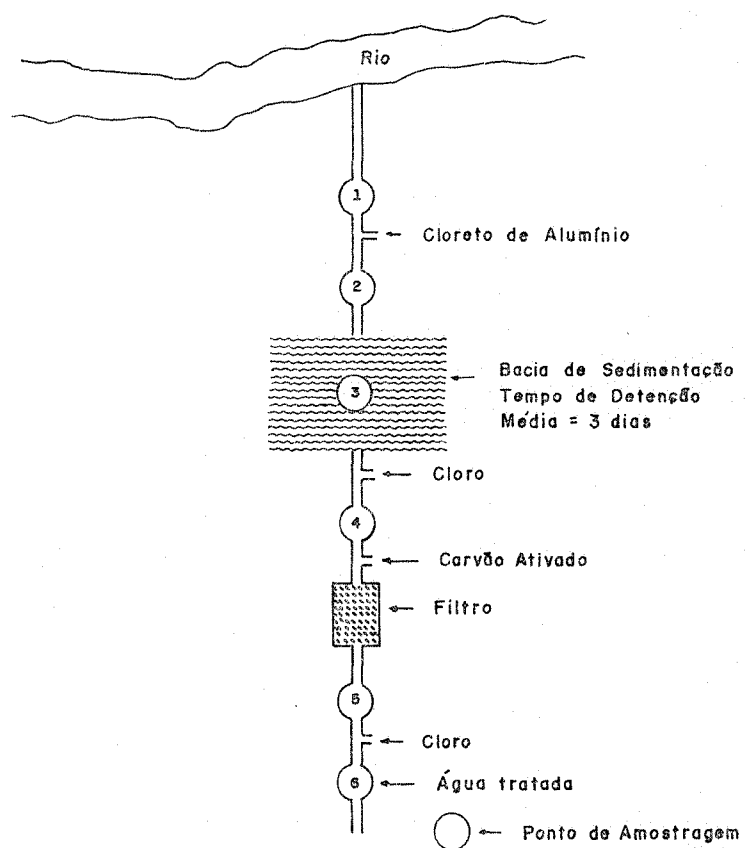


Figura 2.1 - Estação de Tratamento de Água - Pontos de Amostragem  
(BELLAR, LICHTENBERG, KRONER, 1974)

Quadro 2.1. THMs em uma ETA (BELLAR, LICHTENBERG, KRONER, 1974)

FONTE DA AMOSTRA	PONTO DE AMOSTRAGEM	CLORO LIVRE ppm	CONCENTRAÇÃO DE THMs - µg/l		
			CHCl <sub>3</sub> Cloroformio	CBrCl <sub>2</sub> H Bromodicloro- metano	CBr <sub>2</sub> ClH Dibromocloro- metano
água bruta	1	0,0	0,9	ND	ND
água tratada com cloro e cloreto de alumínio, tempo de contato aproximado de 80 min	2	6	22,1	6,3	0,7
água decantada por três dias	3	2	60,8	18,0	1,1
água que flui da área de decantação para os filtros *	4	2,2	127,0	21,9	2,4
efluente do filtro	5	≠	83,9	18,0	1,7
água final	6	1,75	94,0	20,8	2,0

ND = Não Detectado. Se presentes, a concentração é 0,1 µg/l

\* = carvão ativado adicionado após este ponto

≠ = desconhecida.

Em 1975 a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA-US Environmental Protection Agency) apresentou os resultados do Levantamento Nacional para Detecção de Substâncias Orgânicas (NORS - National Organics Reconnaissance Survey) mostrando que os THMs poderiam ser encontrados em quase toda a água de abastecimento e ocasionalmente na água bruta. As águas brutas e tratadas de oitenta cidades foram examinadas para seis compostos orgânicos. Dentre os seis compostos orgânicos selecionados estavam quatro trihalometanos: clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano e bromofórmio, bem como, 1-2-diclorometano e tetracloreto de carbono. A concentração destes compostos variou de zero a traços para a água bruta, mas assumiu valores altos na água tratada, o que mais uma vez comprovava que a formação destes compostos era causada pelas práticas de cloração normalmente utilizadas nas operações de tratamento de água (apud HARMS & YOOYENGA, 1977).

Os resultados mostraram que o clorofórmio foi detectado em 100 por cento das águas tratadas e o bromodiclorometano em 97,5 por cento das mesmas.

A concentração de clorofórmio variou de 0,1 a 311  $\mu\text{g}/\text{l}$  nas águas de abastecimento (apud YOUNG & SINGER, 1979).

Em 1976, o Instituto Nacional do Câncer (USA) publicou resultados que mostraram que altas dosagens de clorofórmio, o mais comum dos THMs, poderia causar câncer em ratos (apud TRUSSEL & UMPHRES, 1978).

O nível máximo de trihalometanos (NM-THMs) é de 100  $\mu\text{g}/\text{l}$  (0,1 mg/l) segundo The Trihalomethane Regulation, 29 de novembro de 1979, EPA (apud SYMONS et alii, 1988).

Na Alemanha o NM-THMs é de 25,00  $\mu\text{g}/\text{l}$ , na Holanda o NM-THMs é de 75,00  $\mu\text{g}/\text{l}$ , no Canadá este nível é bem mais alto 350  $\mu\text{g}/\text{l}$ . (GRHAN, N. 1988).

A figura 2.2. evidencia o aumento da concentração de trihalometanos com o tratamento da água bruta e mostra ainda que esta concentração tem tendência a aumentar após o tratamento.

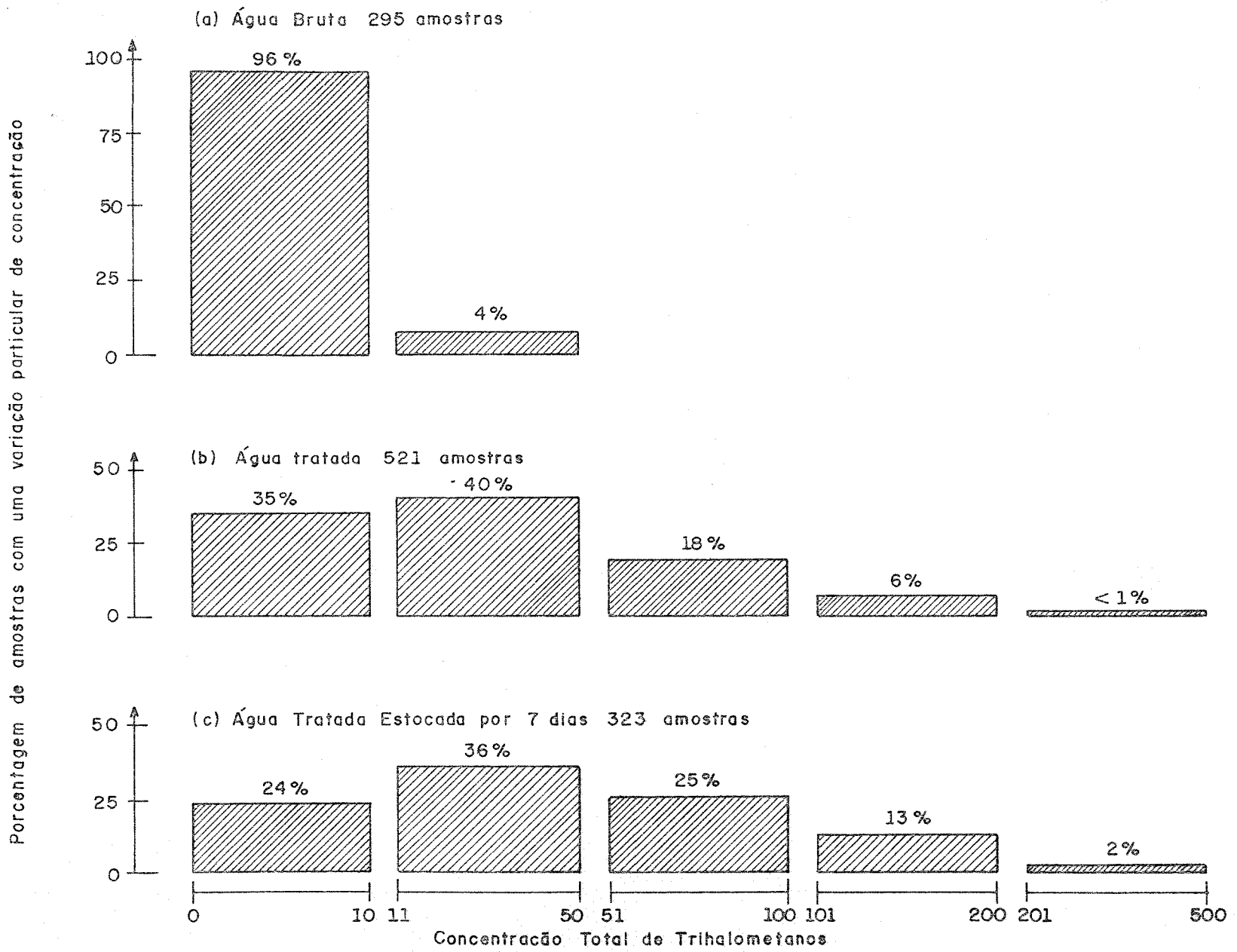


Figura 2.2 - Porcentagem de amostras de água bruta, tratada e estocada para faixas específicas de concentração de trihalometanos (TRIHALOMETANES IN WATER SEMINAR, 1980)



## 2.2. TRIHALOMETANOS

Trihalometanos são compostos derivados do metano ( $\text{CH}_4$ ) pela substituição de três hidrogênios por halogênios. São também denominados de haletos de alquila. São pouco miscíveis com a água (provavelmente por não formarem pontos de hidrogênio) mas são miscíveis na maioria dos compostos orgânicos.

Quadro 2.2. - Estrutura e Nomenclatura dos Trihalometanos

FÓRMULA	NOMENCLATURA	FÓRMULA	NOMENCLATURA
1) $\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{H} - \text{C} - \text{Cl} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	triclorometano (clorofórmio) $\text{CHCl}_3$	6) $\begin{array}{c} \text{I} \\   \\ \text{H} - \text{C} - \text{Cl} \\   \\ \text{Br} \end{array}$	bromocloriodometano $\text{CHClBrI}$
2) $\begin{array}{c} \text{Br} \\   \\ \text{H} - \text{C} - \text{Cl} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	bromodiclorometano $\text{CHBrCl}_2$	7) $\begin{array}{c} \text{I} \\   \\ \text{H} - \text{C} - \text{I} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	clorodiodometano $\text{CHClI}_2$
3) $\begin{array}{c} \text{Br} \\   \\ \text{H} - \text{C} - \text{Cl} \\   \\ \text{Br} \end{array}$	dibromoclorometano $\text{CHBr}_2\text{Cl}$	8) $\begin{array}{c} \text{I} \\   \\ \text{H} - \text{C} - \text{Br} \\   \\ \text{Br} \end{array}$	dibromiodometano $\text{CHBr}_2\text{I}$
4) $\begin{array}{c} \text{Br} \\   \\ \text{H} - \text{C} - \text{Br} \\   \\ \text{Br} \end{array}$	tribromometano (bromofórmio) $\text{CHBr}_3$	9) $\begin{array}{c} \text{I} \\   \\ \text{H} - \text{C} - \text{Br} \\   \\ \text{I} \end{array}$	bromodiodometano $\text{CHBrI}_2$
5) $\begin{array}{c} \text{I} \\   \\ \text{H} - \text{C} - \text{Cl} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	dicloriodometano $\text{CHCl}_2\text{I}$	10) $\begin{array}{c} \text{I} \\   \\ \text{H} - \text{C} - \text{I} \\   \\ \text{I} \end{array}$	triiodometano $\text{CHI}_3$

A soma aritmética das concentrações dos compostos 1, 2, 3 e 4 é definida como a concentração total de trihalometanos (CT-THMs).

### 2.2.1. Formação de THMs

Antes de considerar-se a formação do clorofórmio e outros trihalometanos em geral, é necessário examinar a natureza do cloro em solução aquosa e as reações que ocorrem. Uma revisão detalhada do comportamento do cloro em solução aquosa pode ser vista em WHITE (1972).

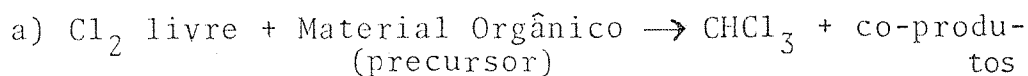
Uma vez que o pH da água a ser tratada encontra-se numa faixa de pH 6 - 9, as espécies presentes na água clorada são o ácido hipocloroso (HOCl) e o íon hipoclorito (OCl<sup>-</sup>).

A demanda de cloro nas águas brutas se dá por uma variedade de reações químicas que são usualmente classificadas como:

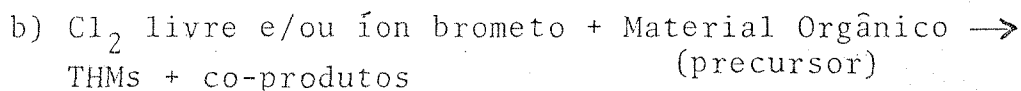
- a) reações gerais de oxidação de substâncias orgânicas e inorgânicas;
- b) reações de formação de compostos cloro-nitrogenados, isto é, cloro-aminas com amônia e cloro-aminas orgânicas com aminas;
- c) reações de formação de organo-clorados, incluindo a formação dos THMs.

A maior parte da demanda de cloro nas águas brutas é feita como (a) e (b). Somente uma pequena porção de cloro é envolvida nas reações de tipo (c) e menos de 5% do cloro é normalmente consumido (TRIHALOMETHANES IN WATER SEMINAR, 1980).

Os THMs podem ser formados de acordo com as reações:



ou



Valores típicos de THMs em águas de abastecimento público são vistos no quadro 2.3.

Quadro 2.3. THMs na Água de Abastecimento Público (TRIHALOMETHANES IN WATER SEMINAR, 1980).

	clorofórmio	bromodicloro metano	dibromocloro metano	bromofórmio
Média	21	6	1,2	ND em 68% das amostras
Variação	<0,1 - 311	ND - 116	ND - 100	ND - 92

Concentração em µg/l

ND - Não Detectados.

#### - Material Orgânico Precursor

O Material Orgânico Precursor, ou simplesmente Precursor, é basicamente constituído de substâncias húmicas aquáticas. É conveniente caracterizar as substâncias húmicas aquáticas de acordo com seu comportamento físico-químico.

O primeiro esquema compreensível foi proposto por Odeon (apud TRUSSELL & UMPHRES, 1978), que subdividiu o material orgânico alcalino solúvel em três classes (ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e ácidos himatomelânicos) e referiu-se ao material orgânico alcalino insolúvel como humus de carvão mineral.

Entende-se que os ácidos húmicos são os de maior peso molecular, depois os ácidos himatomelânicos e, por fim, os ácidos fúlvicos. A massa molecular para os ácidos fúlvicos provavelmente varia de 100 a 1.000 (TRUSSELL & UMPHRES, 1978) ou até 50.000 (JOYCE; DIGIANO; UDEN, 1984) e a massa molecular dos

ácidos húmicos provavelmente é igual ou maior que 100.000 (TRUSSELL & UMPHRES, 1978).

Além das diferenças de massa molecular das três categorias do humus aquático, outras são pouco claras. Alguns autores assumem que a massa molecular é a única diferença importante, enquanto outros atribuem diferentes características para as categorias. O quadro 2.4 resume o trabalho de Black e Christman e o trabalho de Babcock e Singer (apud TRUSSELL & UMPHRES, 1978), de acordo com a composição química destes compostos.

Quadro 2.4. Características Químicas do Humus Aquático Alcalino Solúvel (TRUSSELL & UMPHRES, 1978)

Composto Húmico	Porcentagem em Massa do Componente				
	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	Oxigênio	Ferro
fúlvico	42 ; 54*	5,7	2,0 ; 1,2*	50,8	0,15*
himatomelânico	49	5,1	1,2	44,4	-
húmico	29 ; 40*	5,9	1,9 ; 2,1	62,9	0,20*

\* dados de Babcock e Singer; demais dados são de Black e Christman.

Babcock e Singer (apud TRUSSELL & UMPHRES, 1978) conduziram testes para avaliar o potencial de formação de clorofórmio a partir de ácidos húmicos e ácidos fúlvicos.

Os dados estão resumidos no quadro 2.5 e uma análise do quadro indica que os ácidos húmicos reagem com o cloro mais ativamente, consumindo 75% mais cloro, produzindo 117% mais de  $\text{CHCl}_3$  por unidade de Carbono Orgânico Total (COT) e 23% mais de  $\text{CHCl}_3$  por unidade de cloro consumida. Isto indica que os ácidos húmicos são de grande importância na formação de THMs. Por outro lado, uma análise do quadro 2.6, que mostra a distribuição

do humus aquático nas suas três frações, indica que a fração de humus aquático presente como ácido húmico é muito pequena, quase insignificante, mesmo que várias vezes mais ativa.

Quadro 2.5 - Reação do Humus Aquático com o Cloro (TRUSSEL & UMPHRES, 1978).

Composto Químico	$\frac{M \text{ Cl}_2 \text{ consumido}}{M \text{ COT presente}}$	$\frac{m \text{ M CHCl}_3}{M \text{ COT}}$	$\frac{m \text{ M CHCl}_3}{M \text{ Cl}_2 \text{ consumido}}$
ácido húmico	1,4	13,0	9,2
ácido fúlvico	0,8	6,0	7,5

Quadro 2.6. Porcentagem dos Compostos Húmicos em Águas Altamente Coloridas (TRUSSELL & UMPHRES, 1978).

FONTE	Total Orgânicos mg/1	Distribuição - Porcento		
		Fúlvico	Himatome-lânico	Húmico
Riacho perto Gainesville, Fla.	58	87,0	11,2	1,8
Suwannee River, Ga.	90	87,5	11,6	0,9
Rice Creek, Fla.	49	87,7	10,3	2,0
Lumber Creek, N.C.	41	89,6	9,6	0,8
Juniper Creek, N.C.	32	88,8	11,1	0,1
Everglades, Fla.	16	87,9	11,3	0,8
Belle Glade Canal, Fla.	70	85,0	14,3	0,7
Emerson Brook, Mass.	28	89,5	8,4	2,1
Great Dismal Swamp, Va.	120	86,4	12,9	0,7
Hartford Stream, Conn.	65	82,8	16,8	0,6
River Thomas, G.B.	-	83,0	13,1	3,9
Loch Turret, G.B.	-	86,0	10,2	3,8
Burn Hope Reservoir, G.B.	-	58,0	32,0	10,0
Logendale Reservoir, G.B.	-	65,6	18,3	16,2
Loch Humphrey, G.B.	-	85,4	10,2	4,4
Stock's Reservoir, G.B.	-	76,5	18,5	5,0
River Hull, G.B.	-	80,9	13,9	5,2
Máximo	120	89,6	32,0	16,2
Mínimo	16	58,0	8,4	0,1
Média	57	83	13,7	3,5
Desvio Padrão	31	8,7	5,6	4,1

Entretanto, deve ser levado em conta que os dados do quadro 2.6 representam a composição de várias águas de alta coloração (média estimada de COT 20-25 mg/l) muitas dessas amostras foram coletadas em áreas pantanosas que estão sempre úmidas. Gjessing (apud TRUSSELL & UMPHRES, 1978), sugerem que esta condição de estarem sempre úmidas promove a formação de substâncias húmicas de pequena massa molecular (ácidos fúlvicos) por interferência nas reações de concentração de moléculas, que se entende ser o passo chave na formação de macromoléculas formadoras da fração de ácidos húmicos. Sendo assim o quadro 2.6 apresenta um favoritismo para os ácidos fúlvicos devido ao tipo de água amostrada.

Os ácidos húmicos são mais fáceis de remover pelas técnicas convencionais de tratamento (coagulação - floculação - sedimentação) que os compostos fúlvicos.

A figura 2.3 mostra que os THMs são formados de precursores com massa molecular menor que 6.000.

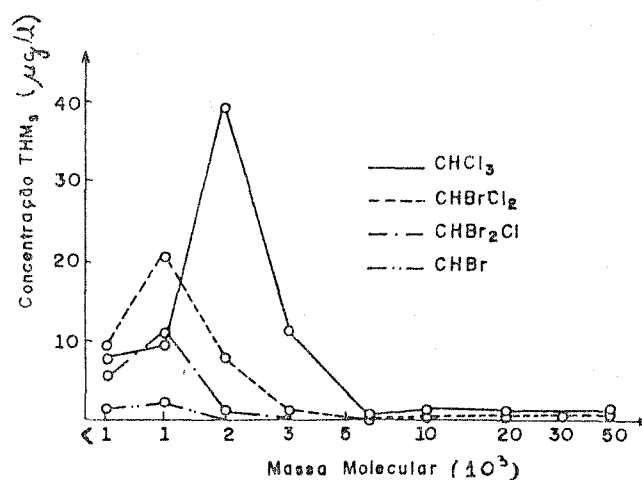


Figura 2.3 - Concentração de THM<sub>s</sub> como função da massa molecular do precursor, Rio Iowa (SCHNOOR et alii, 1979)

Dados de laboratório (HOEHN et alii, 1980; TRIHALOMETHANES IN WATER SEMINAR, 1980) demonstram que algas verdes e algas verde-azul (biomassa de algas e seus produtos extracelula

res), reagem também com cloro produzindo THMs (figura 2.4).

Morris e Baum (apud HOEHN, 1980) publicaram os primeiros dados que claramente demonstraram que a cloração de componentes das algas produziria  $\text{CHCl}_3$ . Depois de 100 h de contato com 40 mg/l de cloro, uma concentração de clorofila solúvel de 1,7 mg/l aumentaria em 250  $\mu\text{g/l}$  a concentração de  $\text{CHCl}_3$ .

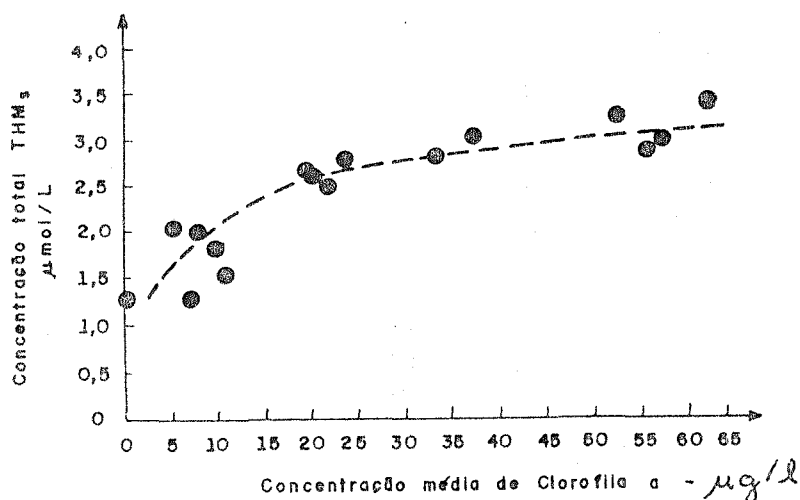


Figura 2.4 - Concentração de Clorofila a no Reservatório Occoquan versus média da concentração de THMs, na água tratada de FCWA e em dois pontos do sistema de distribuição (HOEN et alii, 1980)

#### - Mecanismo de Reação

Rook (apud TRIHALOMETHANES IN WATER SEMINAR, 1980) e outros sugerem que grande parte do mecanismo envolvido na produção de THMs em água de abastecimento, está relacionada com a conhecida reação halofórmica. As etapas da reação halofórmica em linhas gerais estão representadas na figura 2.5.

Em essência, a reação consiste em etapas alternadas de hidrólise e halogenação. O último estágio da reação halofórmica envolve o ataque da base ( $\text{OH}^-$ ) no átomo de carbono da carbonila, devido a sua natureza fortemente positiva.

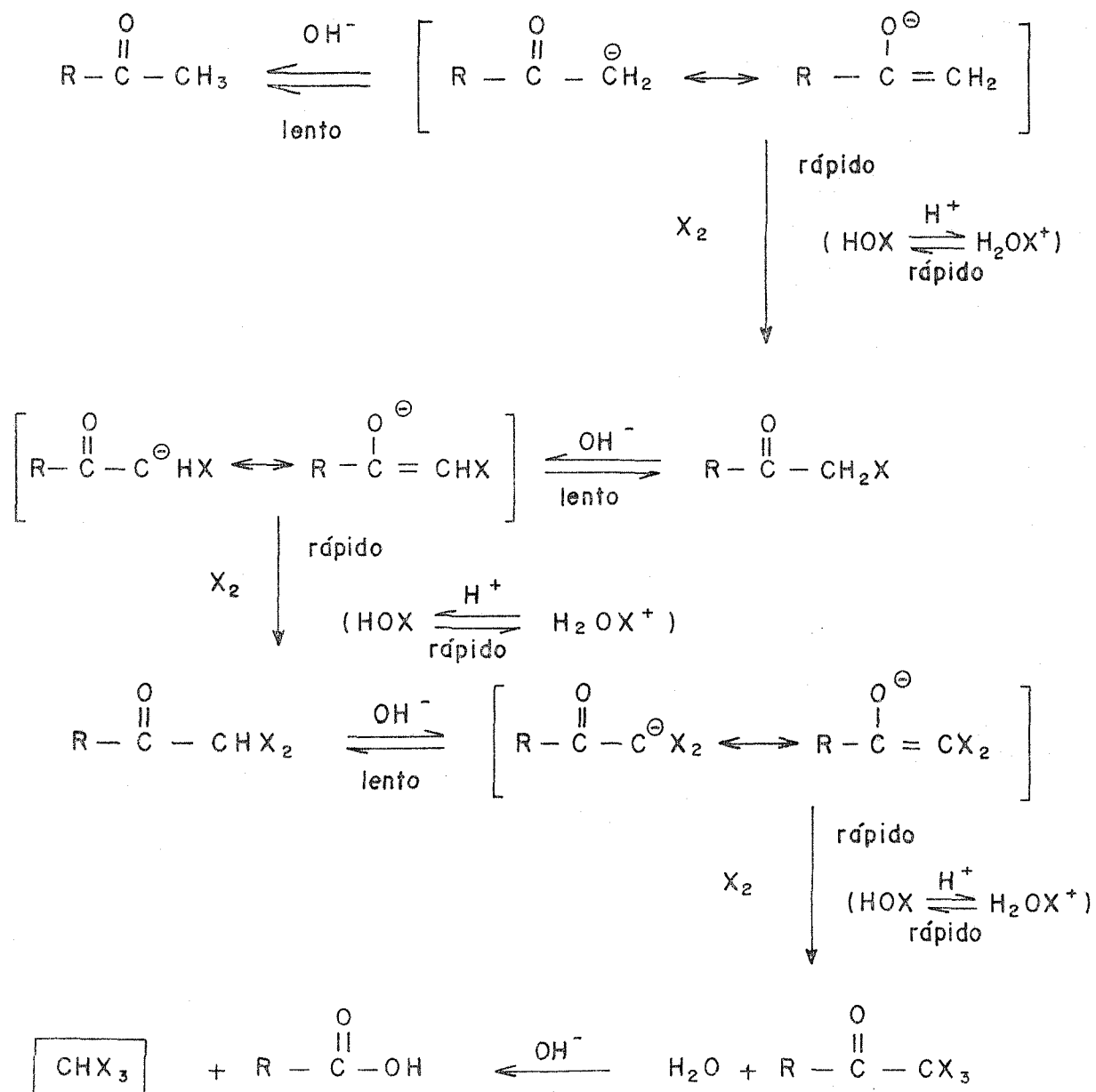
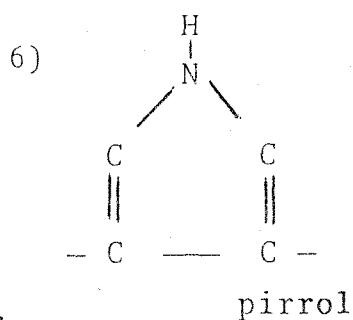
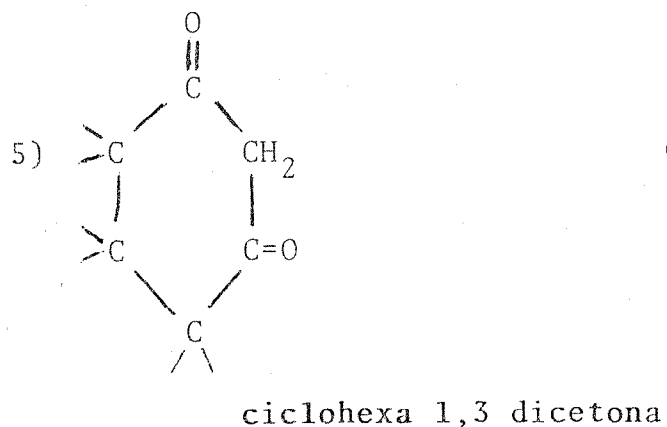
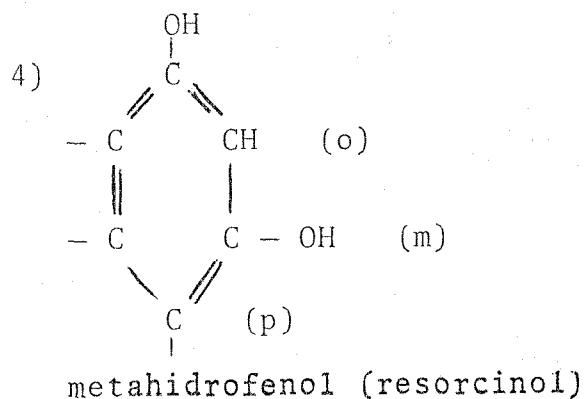
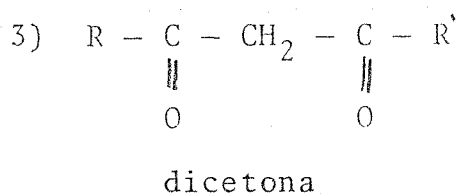
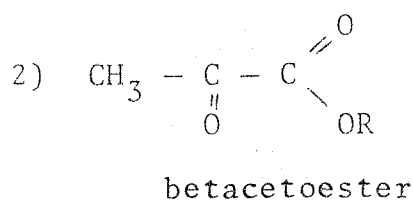
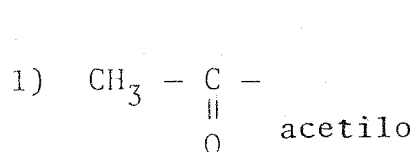


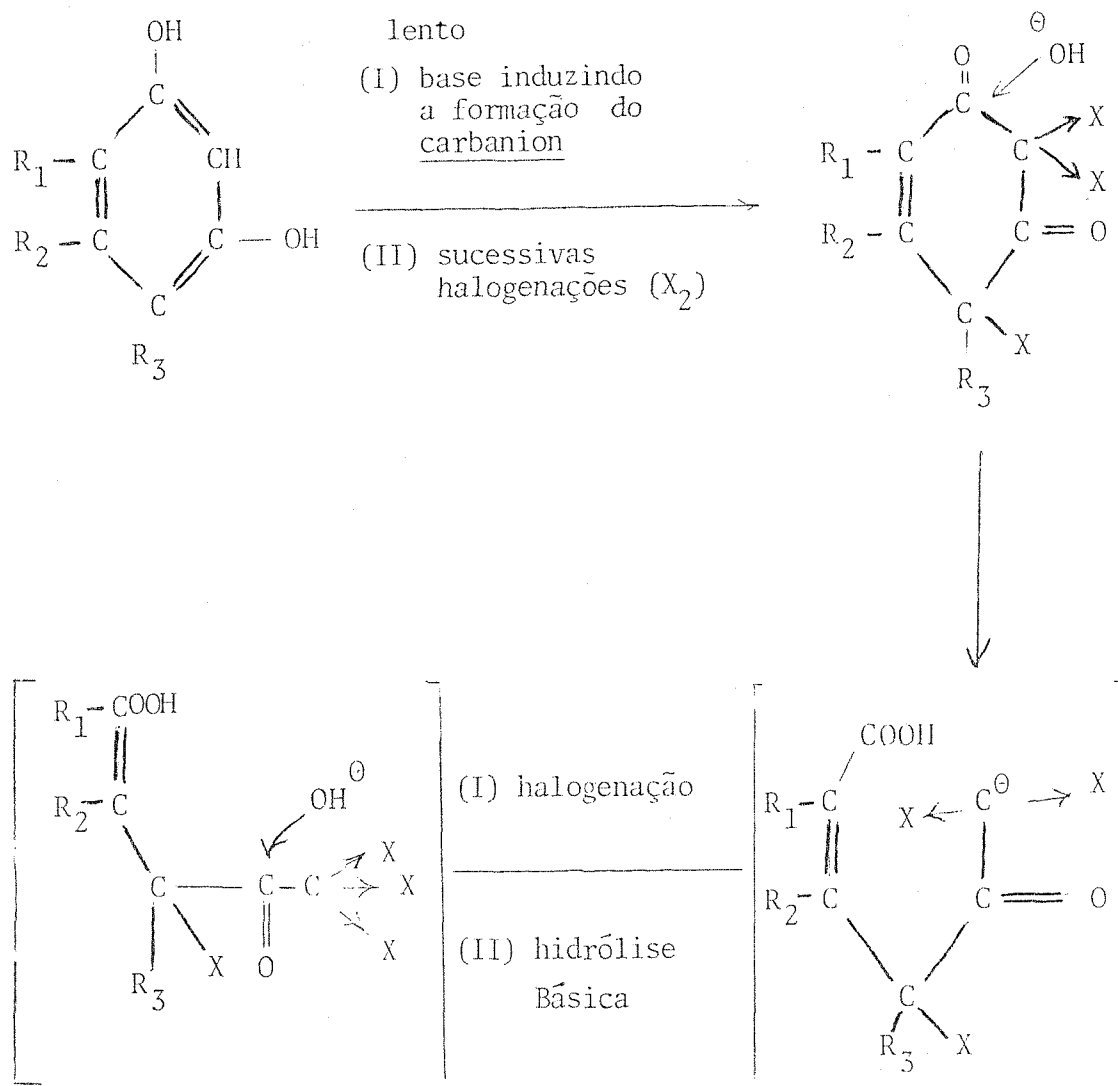
Figura 2.5 - Reação Halofórmica  
(TRUSSELL & UMPHRES, 1978)



Morris e Baum (apud TRIHALOMETHANES IN WATER SEMINAR, 1980) sugerem que a cloração em meio aquoso de cetonas simples, como a acetona, é muito lenta para ser relevante na produção de THMs em águas de abastecimento e compostos como  $\beta$ -dicetonas e compostos semelhantes (como resorcinal - proposto por Rook) são necessários.

Eles sugerem as seguintes estruturas como capazes de formarem THMs:





### 2.2.2. Definições

#### - THM Instantâneo (Inst. THM)

THM Instantâneo é a concentração de THM no momento da amostragem. O nível máximo de THMs é determinado, usando Inst. THM, podendo ser expresso em termos de soma das espécies individuais (clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano e bromofórmio). Apesar de outras espécies de THMs serem formadas, o nível máximo de THMs (NM - THMs) incluem somente estas quatro espécies.

- THM Terminal (Term. THM)

THM Terminal é a quantidade de THM medida após um período determinado de tempo. Em muitos casos, o tempo utilizado é equivalente ao tempo de tratamento mais o tempo de detenção no sistema de distribuição. A temperatura do teste é a temperatura da água no sistema de distribuição.

- Potencial de Formação de THM (P.F. THM)

O Potencial de Formação de THM é o incremento da concentração de trihalometano que ocorre devido ao período de estocagem na determinação do Term. THM. O P.F. THM é obtido pela subtração do Inst. THM do Term. THM quando medimos CT-THMs ou os trihalometanos em separado. O P.F. THM é uma porção do material precursor total. Quando este parâmetro é computado para o afluente e o efluente da ETA, ele serve para determinar a eficiência na remoção da fração do material precursor.

$$\text{P.F. THM} = \text{Term. THM} - \text{Inst. THM}$$

- Precursor Total

É a concentração de todos os materiais precursores de trihalometanos que estão na água e poderiam reagir com as espécies halogenadas sobre condições que produziriam o máximo de THMs.

2.2.3. Fatores que Influenciam a Taxa de Formação de THMs e a Concentração de THM Terminal

Efeito do pH: com o aumento do pH, a taxa de formação de THMs e a concentração de THM Terminal também aumenta. Isto se deve pelas mudanças dos grupos ativos na superfície da molécula ou mudanças estruturais na forma da molécula, tornando o precursor mais reativo (figura 2.8). Além disso, como já foi descrito, a reação clássica halofórmica é uma catálise básica.

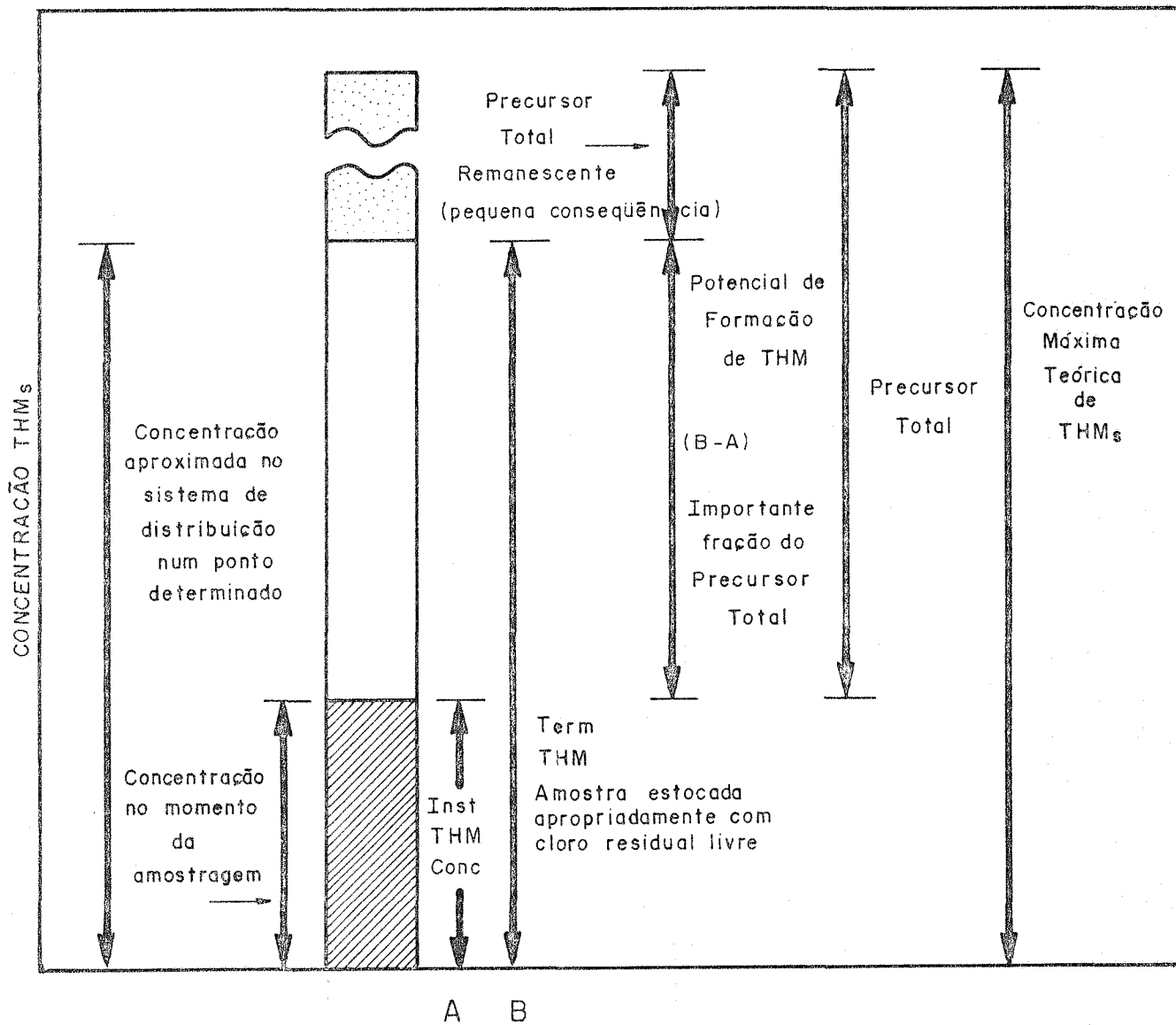


Figura 2.7 - Parâmetros de medida de THM<sub>s</sub>  
(SYMONS et alli, 1981)

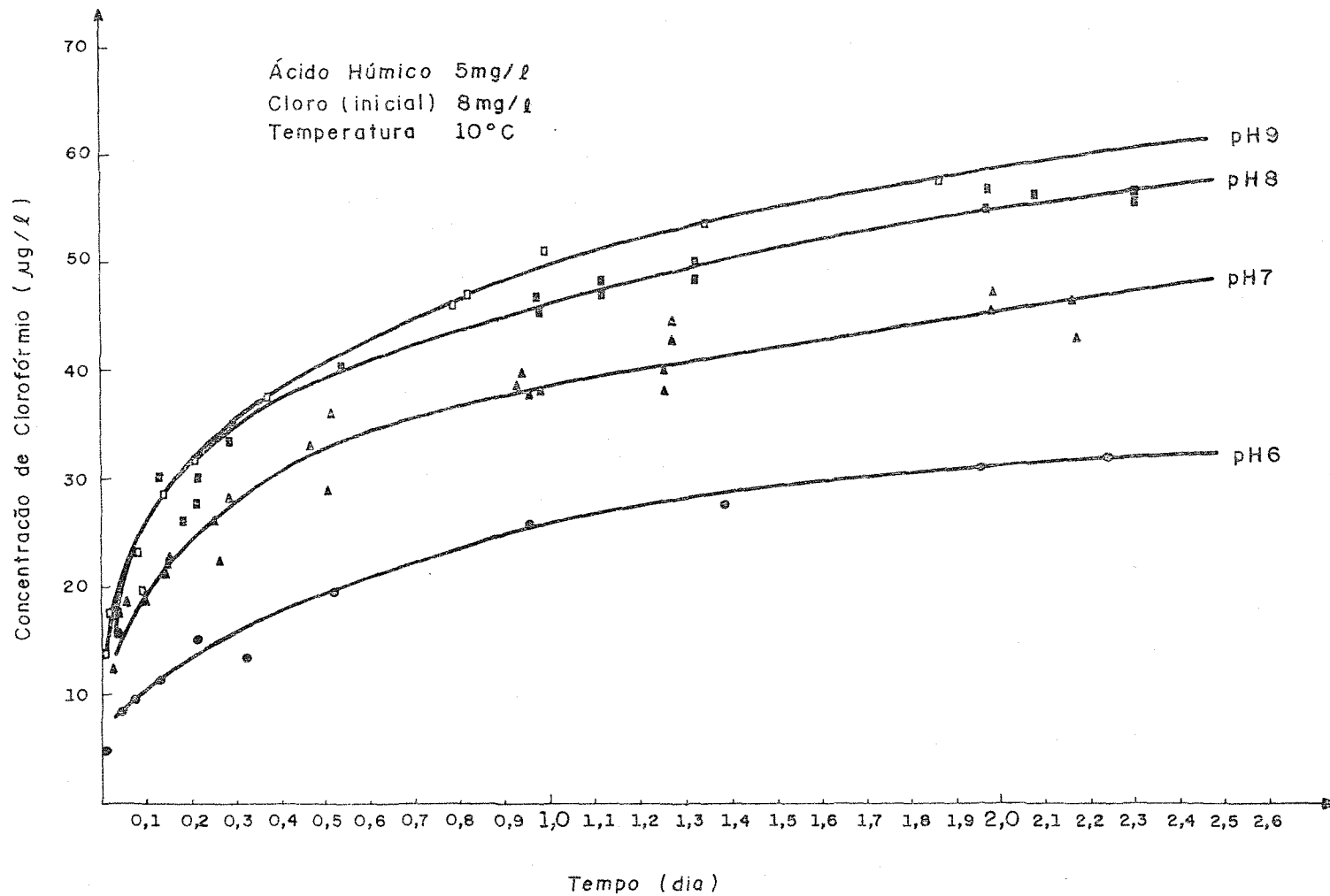


Figura 2.8 - Formação de clorofórmio a partir de ácido húmico a 10°C e vários pH  
 (TRIHALOMETHANES IN WATER SEMINAR , 1980)

Efeito da Temperatura: altas temperaturas aumentam a taxa de formação de THM Terminal e geralmente a concentração de THM Terminal. Apesar da temperatura ser um fator principal, mudanças na concentração e tipo de precursor associadas com baixas temperaturas da água, também podem ser fatores influentes (figura 2,9).

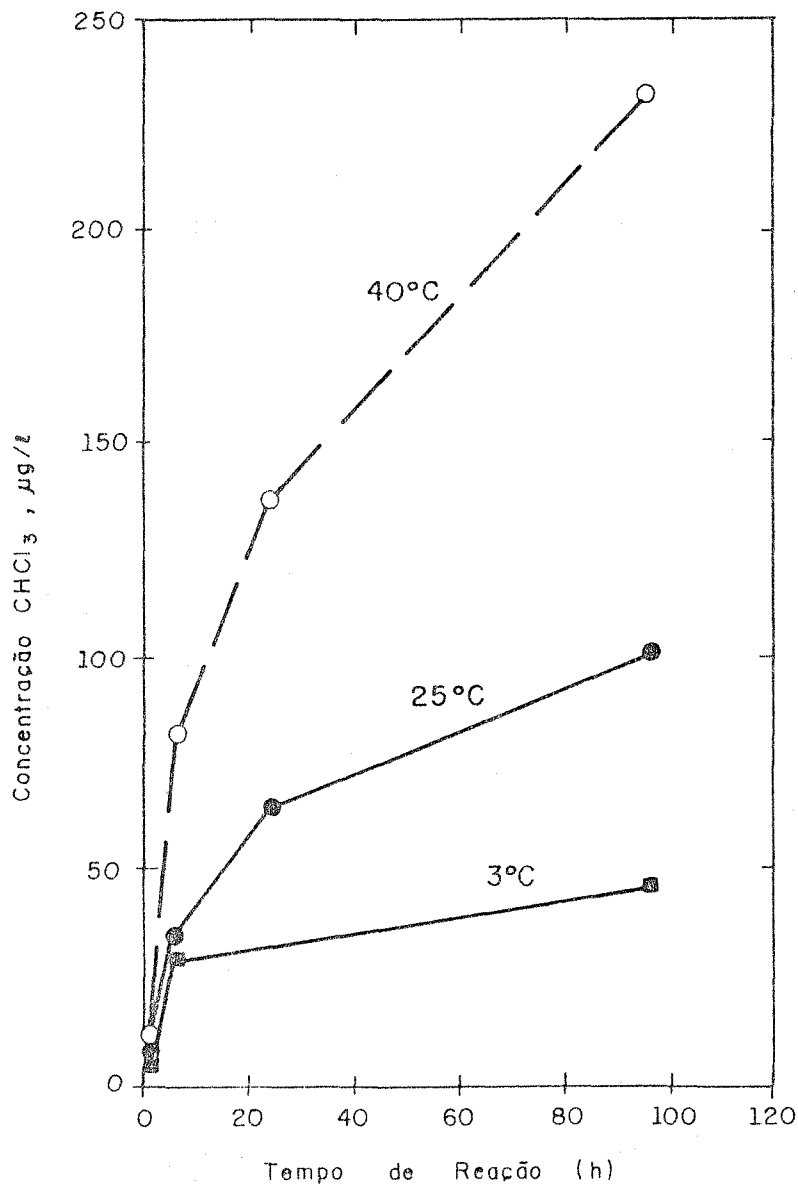


Figura 2.9 - Efeito da temperatura na formação de THM (SYMONS et alli, 1981)

Efeito do Tempo: a formação dos trihalometanos em condições normais não é instantânea. Entretanto, sob algumas condições, a formação de trihalometanos pode ser completa em uma hora, em outras condições, vários dias são necessários antes que ocorra a máxima produção de trihalometanos.

Efeito do Precursor Orgânico: o tipo e a concentração do precursor orgânico influencia a taxa de reação, devido a diversa natureza do precursor. O melhor meio de medir este impacto é conduzindo um teste de formação de THMs. Este teste indicará a quantidade de precursor orgânico disponível para reagir com o cloro livre.

Efeito da Concentração de Cloro Livre: a presença de cloro livre é necessária para que a formação de THM se processe; sem cloro livre, a formação de THMs não ocorre, entretanto, cloro livre residual em excesso do que a demanda de cloro tem um pequeno impacto na aceleração da taxa de formação de THM; a mistura inicial e o projeto do reator influenciarão a taxa de formação, mesmo quando o cloro residual está em excesso do que a demanda.

Na figura 2.10 três regiões de dosagens de cloro são observadas quanto a formação de THM. O diagrama pressupõe um longo tempo de contato, embora os conceitos também possam ser aplicados em tempos de contato mais curto.

A 1<sup>a</sup> região do diagrama é a de demanda imediata de cloro. Tipicamente uma demanda inorgânica ao invés de orgânica. Sulfeto, ferro II e amônia são matérias que podem ser associadas com este efeito, porque eles reagem rapidamente e consomem cloro, somente traços de THM são formados. Desde que a demanda imediata de cloro é satisfeita, o cloro adicionado começa a reagir com a matéria orgânica disponível. Dentro desta região há uma clara relação linear entre a dosagem de cloro e o nível de THM obtido.

Devido a quantidade suficiente de material orgânico disponível todo o cloro adicionado é consumido e o cloro residual tem uma vida pequena. Desde que a quantidade suficiente de cloro seja adicionada para satisfazer ambas as demandas (imediate e material orgânico), o cloro residual é obtido e a formação de THMs, devido a esta dosagem de cloro, é modesta.

Presumivelmente, os THMs produzidos, nesta fase, são resultado de precursores incidentais, formados durante a oxidação grosseira do material orgânico restante.

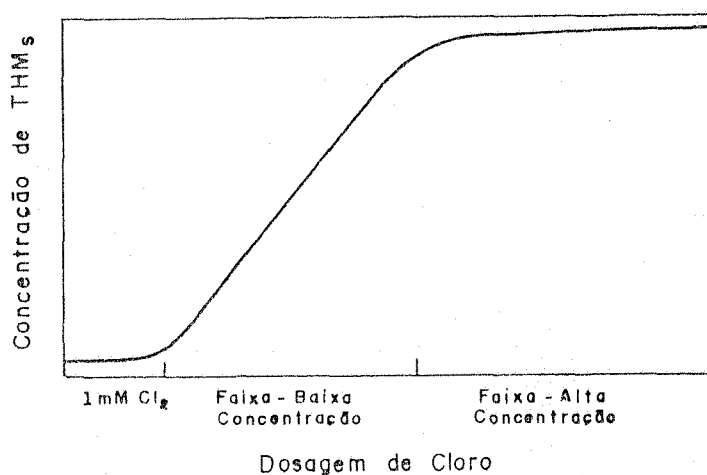


Figura 2.10 - Influência da dosagem de cloro na formação de THMs (TRUSSEL & UMPHRES, 1978)



Lange et alii (apud TRUSSELL & UMPHRES, 1978) observaram que os incrementos na dosagem de cloro na 3<sup>a</sup> região mostrada na figura 2.10, produzem mudanças nos tipos de THMs formados, pouco favorecendo os compostos bromados.

A figura 2.11 ilustra este fato.

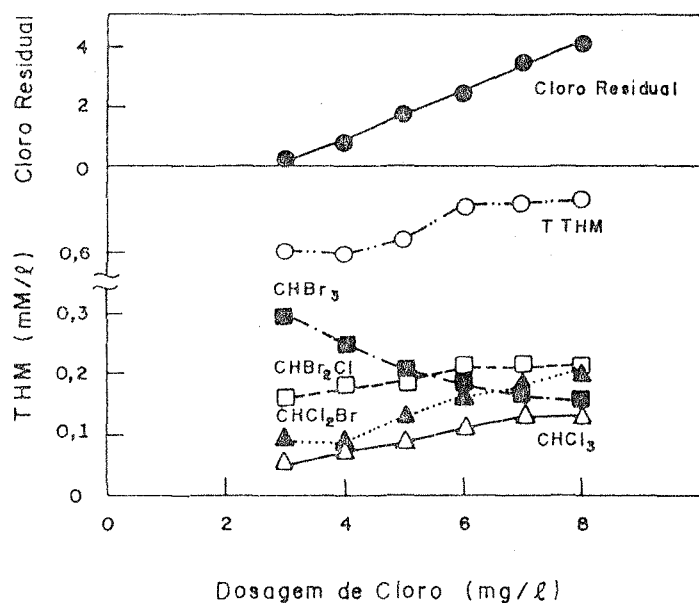


Figura 2.11 - Influência do excesso da dosagem de cloro na espécie de THMs (TRUSSEL & UMPHRES, 1978)

Efeito da Presença de Ions Brometo e Iodeto na Água:  
a ocorrência de trihalometanos bromados e iodados na água deve-se à rápida oxidação pelo cloro livre do brometo e iodeto presentes em algumas águas:

isto é,



ou



O HOBr (e HOI) produzidos, apesar de presentes em baixas concentrações, são mais reativos quimicamente e, portanto, contribuem significativamente no total de THMs (figura 2.12).

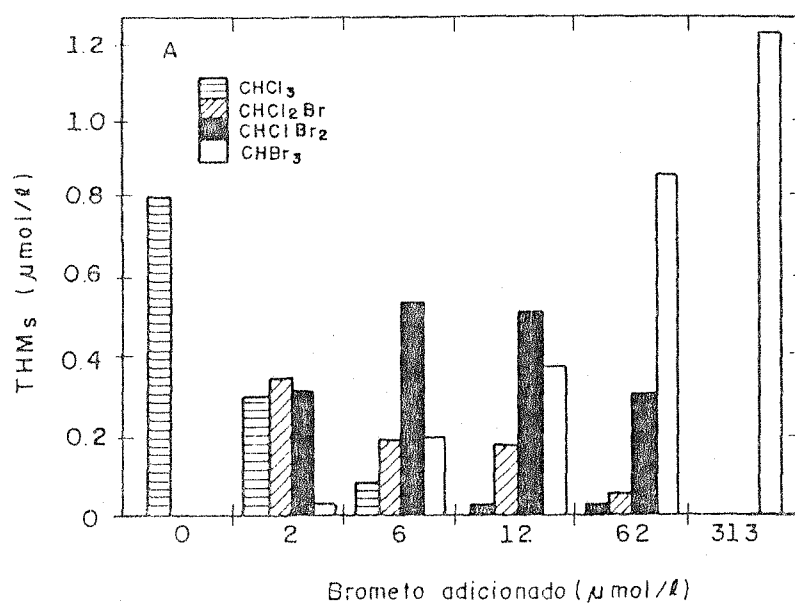


Figura 2.12 - Ocorrência de THM brominado (SYMONS et alii, 1981)

#### 2.2.4. Cinética da Reação de Formação de THMs

Somente um pequeno número de trabalhos tem sido feito para explicar a cinética de formação de clorofórmio e outros THMs. TRUSSELL & UMPHRES (1981) descrevem uma dependência de primeira ordem para o cloro consumido:

$$\frac{d(Cl_2)}{dt} = -k_1 ((Cl_2) (COT)) \quad (2.1)$$

Assumindo-se que a ação do cloro não reduz significativamente a concentração total de material húmico presente na água, então tem-se:

$$(COT) = cte$$

$$\int_{(Cl_2)_o}^{(Cl)} \frac{d(Cl_2)}{(Cl_2)} = -k_1 (COT) \int_0^t dt$$

$$\ln(Cl_2) - \ln(Cl_2)_o = -k_1 (COT) \cdot t$$

$$\ln \frac{(Cl_2)}{(Cl_2)_o} = -k_1 (COT) t \quad (2.2)$$

A equação (2.2) representa uma reação de 1<sup>a</sup> ordem com respeito ao cloro residual.

Assumindo-se que a taxa de produção de THMs é relacionada com o cloro residual na 1<sup>a</sup> potência, a relação a seguir é obtida:

$$\frac{d THM}{dt} = - \frac{dc}{dt} = k_2 (Cl_2) (c)^m$$

onde:  $m$  = é a ordem da reação com respeito a concentração de precursor;

$c$  = concentração de precursor orgânico.

É difícil determinar um valor para  $c$  que é uma percentagem do COT.

Noak e Doerr (apud TRIHALOMETHANES IN WATER SEMINAR, 1980), mais recentemente, sugeriram uma reação mais rápida, de segunda ordem.

Melhores estudos de cinética são necessários, uma vez que as reações envolvidas são bastante complexas e vários fatores envolvem a taxa de formação de THMs (pH, temperatura, tipo de precursor, etc.).

#### 2.2.5. Efeitos de THMs na Saúde

Contaminantes orgânicos são continuamente adicionados, acidentalmente ou deliberadamente, aos alimentos, à água e ao ar. Estima-se que 80 a 90 por cento de todos os tipos de neoplasmas humanos são conseqüências das condições ambientais (GLATZ, 1979).

Vários estudos foram realizados na tentativa de avaliar os riscos para a saúde humana da ingestão de compostos organo-clorados (CARLO & METTLIN, 1980; KUZMA et alii, 1977; SIMMON & TARDIFF; WILKINS III, REICHES, KRUSE, 1979; STOKINGER, 1977).

Na cloração de águas superficiais, as quais contêm maior quantidade de material orgânico precursor que águas subterrâneas, é de se esperar uma maior exposição aos co-produtos da cloração do que em águas subterrâneas.

Um estudo efetuado por KUZMA et alii (1977), em 88 condados de Ohio, Estados Unidos da América, foi o primeiro estudo a mostrar que havia uma maior incidência de câncer nos condados que utilizavam águas superficiais para abastecimento do que aqueles que utilizavam água subterrânea.

WILKINS III, REICHES e KRUSE (1979) também relatam que estudos efetuados na Inglaterra e Holanda observaram altas

taxas de mortalidade por câncer em áreas servidas por águas de superfície do que em águas subterrâneas.

Os efeitos do clorofórmio como agente cancerígeno tem sido estudado usando três espécies diferentes de animais, por duas maneiras diferentes de ingestão (Quadro 2.7). Em cinco destes estudos, o clorofórmio deu uma resposta positiva na formação de tumores e, em quatro, uma resposta negativa (TARDIFF,1977).

O estudo de Eschenbrenner e Miller, em 1945 (apud TARDIFF, 1977), foi o primeiro a avaliar o clorofórmio como cancerígeno. As dosagens de clorofórmio variaram de 0,1; 0,2; 0,4; 0,8 e 1,6 ml  $\text{CHCl}_3$ /kg, em cinco espécies diferentes de camundongos. Nenhum tumor foi observado em órgãos outros que o fígado.

Quadro 2.7 - Estudos de Toxicidade com o Clorofórmio (TARDIFF,1977).

ESPÉCIE	INGESTÃO	RESPOSTA (TUMOR)	REFERÊNCIA
camundongo	oral	positiva(fígado)	Eschenbrenner & Miller
camundongo	oral	positiva(fígado)	Rudali
camundongo	subcutânea	negativa	Roe et all
camundongo	oral	positiva(fígado)	NCI
camundongo	oral	positiva(rim)	Roe
camundongo	oral	negativa	Roe
rato	oral	positiva(fígado)	NCI
rato	oral	negativa	Roe
cachorro	oral	negativa	Roe

O estudo do National Cancer Institute (NCI) nos E.U.A., para atividade carcinogênica do clorofórmio está sumarizado no quadro 2.8.

Cantor et alii (apud WILKINS III, REICHES, KRUSE,1979)

mostram em seu trabalho uma forte associação entre a exposição a THMs e a incidência de câncer (câncer na bexiga).

VAN OETTINGEN (1964) relata os aspectos na saúde humana da ingestão de clorofórmio; uma dosagem oral de 30 ml (44,6g) a 100 ml (148,3g) não é fatal; já a ingestão de 200 ml (296,6g) é fatal para adultos.

Quadro 2.8 - Estudos do NCI para Incidência do Câncer (TARDIFF, 1977).

ÓRGÃO e ESPÉCIE	DOSAGEM mg/kg/dia	% DE INCIDÊNCIA
rim (rato macho)	(controle)	-
	90 (baixa)	12
	180 (alta)	26
fígado (camundongo macho)	(controle)	11
	138 (baixa)	38
	277 (alta)	98
fígado (camundongo fêmea)	(controle)	-
	238 (baixa)	82
	477 (alta)	95

SIMMON & TARDIFF ( — ) estudaram a atividade mutagênica em compostos halogenados encontrados em águas cloradas. Vinte e dois compostos foram analisados pelo Teste de AMES (DE LUCA, 1981), incluindo os THMs. O bromofórmio, conhecido carci-

nogênico, apresentou resultado positivo para o teste.

Apesar do clorofórmio ser reconhecido como cancerígeno para ratos, não foi possível estabelecer uma relação entre a dosagem e o tempo de incremento do número de mutantes. A atividade mutagênica foi observada no bromodiclorometano e no dibromoclorometano e não foi encontrada para o clorofórmio e tetracloreto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ). A ausência de atividade mutagênica para o clorofórmio e tetracloreto de carbono, talvez possa ser explicada por duas hipóteses:

- 1) nem o clorofórmio, nem o tetracloreto de carbono (ou seus metabólicos metabolites) são mutagênicos;
- 2) os metabólicos são formados em quantidade insuficiente ou são tão instáveis que não sobrevivem um tempo suficiente para penetrar na bactéria e interagir com o DNA.

### 2.3. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO TOTAL DE TRIHALOMETANOS

Um dos métodos correntemente usados para a quantificação dos THMs e CT-THMs em águas potáveis é a Cromatografia Gasosa (CG) com detecção por captura eletrônica ou ionização de chama. Este método, como já foi dito, tem um alto custo e não é viável para estações de tratamento que possuem laboratórios pouco equipados.

HUANG & SMITH (1984) propõem uma determinação espectrofotométrica para a determinação da CT-THMs em águas potáveis. Deve-se salientar que este método determina a concentração total de THMs e não os trihalometanos em separado, como o método por CG.

### 2.3.1. Método por Cromatografia Gasosa (CG)

Na cromatografia gasosa a análise dos THMs pode ser realizada por várias técnicas diferentes (BELLAR & LICHTENBERG, 1974; TRUSSELL, 1979):

- injeção aquosa direta: é geralmente utilizada para análise de efluentes industriais, com um limite de detecção de somente 1.000 µg/l (1 ppm);

- extração líquido-líquido: a amostra de água é colocada em contato com um solvente (pentano, hexano ou metilciclohexano) e alguns microlitros (1 a 3 µl) do solvente, após extração, são injetados no cromatógrafo. O limite de detecção é aproximadamente 1 µg/l ( $10^{-3}$  ppm ou 1 ppb). É uma técnica rápida, conveniente e não complicada;

- técnica "head-gas": a amostra de água é colocada em contato com um gás inerte. Os THMs, juntamente com outros compostos orgânicos com baixa solubilidade na água e pressão de vapor significativamente maior que a água, são eficientemente transferidos da fase aquosa para a fase gasosa. A técnica segue através de processos de adsorção e desorção até a leitura final no cromatógrafo (BELLAR; LICHTENBERG; KRONER, 1974; SYMONS et alii, 1981). O limite de detecção é de 1 µg/l ( $10^{-3}$  ppm ou 1 ppb). É uma técnica muito complicada para programas de monitoramento, que envolvem grande número de amostras (TRUSSELL, 1974).

### 2.3.2. Método Espectrofotométrico

Neste método é usada uma extração por solvente (pentano) e a quantificação química é baseada na reação clássica de Fujiwara (DAVISON; VANDERWERF; BOATRICH, 1974; HUANG & SMITH, 1984; LEIBMAN & HINDMAN, 1964; LUGG, 1966; MANTEL; MOLCO; STILLER, 1963; MOSS & RYLANCE, 1966; REITH; OITMARSCH; RUITER, 1974).

Em 1914, Fujiwara descobriu que soluções contendo clorofórmio e outros compostos orgânicos halogenados adicionadas a



uma mistura de solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) e piridina ( $C_5H_5N$ ) produziam uma coloração rosa-vermelha (pink), quando aquecidas. No seu procedimento, Fujiwara transferiu 3 ml de uma solução aquosa a 10 por cento de hidróxido de sódio e 2ml de piridina num tubo teste, aqueceu a mistura em banho-Maria, adicionou 1 ml da solução teste e misturou os conteúdos do tubo por agitação. A formação da cor rosa-vermelha na camada de piridina em poucos segundos indica a presença de clorofórmio, tricloroacetaldeído, bromofórmio, iodofórmio, 1-2 de cloroetano ou ácido tricloroacético. Soluções saturadas de iodo também produzem esta cor (REITH; DITMARSCH; RUITER, 1974).

Este processo tem sido modificado por vários autores, que identificam a cor na camada de piridina como: rosa-vermelho (pink), vermelha ou púrpura (HUANG & SMITH, 1984; LEIBMAN & HINDMAN, 1964; MANTEL; MOLCO; STILLER, 1963; REITH; DITMARSCH; RUITER, 1974).

Uma comparação entre estes métodos é descrita no quadro 2.9. Muitos autores dizem que a intensidade da cor é controlada por muitos fatores: a presença de outros solventes orgânicos (cetonas, alcools), pelo volume e concentração da solução de hidróxido de sódio, temperatura durante a reação e o tempo entre a mistura e a observação da cor.

Quadro 2.9 - Comparação de Métodos para Determinação de Clorofórmio Baseados na Reação de Fujiwara (HUANG & SMITH, 1984; MANTEL; MOLCO; STILLER, 1963).

AUTOR E MEIO	Piridina adicionada (ml)	NaOH		Temperatura de Reação(°C)	Tempo de Aquecimento (min)	λ (nm)	Sensibilidade ppm
		ml	conc. %				
Fiegel (1)	2 gotas	1 gota	20	100	pequeno	visual	20
Fujiwara (1) Líquidos	2	3	10	100	só para a aquecimento	visual	1
Cole (1) extrato de tecidos	1	2	20	100	1	visual	1
Gettler (1) extrato de tecidos	5	10	20	100	1	visual	10
Daroga (1) solo e ar	20	10	20	100	5	525	30
Hildebrecht (1) CCl <sub>4</sub>	15	5 gotas	10	100	3	525	10
Milton (1) urina e sangue	5	2,5	20	100	5	525	50
Mantel (1)	5	10	40	70	15	366	0,2
Huang (2)	3	2	50	100	45	550	10(µg/l)

(1) dados de MANTEL; MOLCO; STILLER, 1963.

(2) dados de HUANG & SMITH, 1984.

Quadro 2.10 - Comportamento de vinte e dois compostos orgânicos halogenados frente a Reação de Fujiwara (REITH, DITMARSCH, RUITER, 1974).

COMPOSTO	FÓRMULA	COR*
<u>Reações Positivas:</u>		
ácido tricloroacético	$\text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$	rosa (pink)
clorofórmio	$\text{CHCl}_3$	púrpura-vermelha
bromofórmio	$\text{CHBr}_3$	rosa-vermelha
2-triclorometilpropanol 2	$\text{C}(\text{CCl}_3)(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	púrpura-vermelha
1,1,2,2 tetracloreto	$\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$	laranja(1)
tribromoetileno	$\text{CHBr}_2 = \text{CHBr}$	marron-laranja <sup>(1)</sup>
cis-1-2-dicloroetileno	$\text{CHCl} = \text{CHCl}$	rosa
dibromometano	$\text{CH}_2\text{Br}_2$	rosa(2)
tetracloreto de carbono	$\text{CCl}_4$	púrpura-vermelha
1-1-dicloroetileno	$\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$	vermelha
$\alpha$ -triclorotolueno	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl}_3$	púrpura-vermelha
tricloroetileno	$\text{CCl}_2 = \text{CHCl}$	laranja-amarelo(1)
ácido dicloroacético	$\text{CHCl}_2 \cdot \text{COOH}$	laranja-vermelha
1,1,1 tricloroetano	$\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}_3$	púrpura-vermelha
<u>Reações Negativas:</u>		
1,1,2,2-tetrabromoetano	$\text{CHBr}_2 \cdot \text{CHBr}_2$	laranja(3)
1,1 dibromoetano	$\text{CHBr}_2 \cdot \text{CH}_3$	laranja
hexacloroetano	$\text{CCl}_3 \cdot \text{CCl}_3$	marrom
$\alpha$ -diclorotolueno	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl}_2$	nenhuma
diclorometano	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	nenhuma
1,1-dicloroetano	$\text{CHCl}_2 \cdot \text{CH}_3$	nenhuma
1,1,2 tricloroetano	$\text{CHCl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$	nenhuma
tetracloretoetileno	$\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$	nenhuma

\* observação visual depois de 5 minutos de aquecimento.

(1) primeiramente púrpura, mudando para laranja.

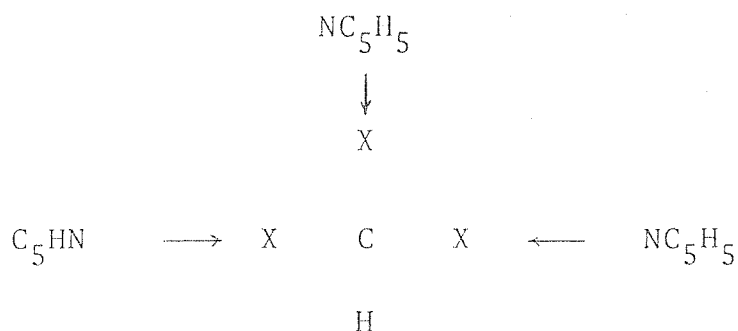
(2) primeiro rosa, depois amarela, mas depois da agitação, rosa novamente.

(3) vermelha somente após aquecimento de 5 minutos.

- Mecanismo da Reação de Fujiwara

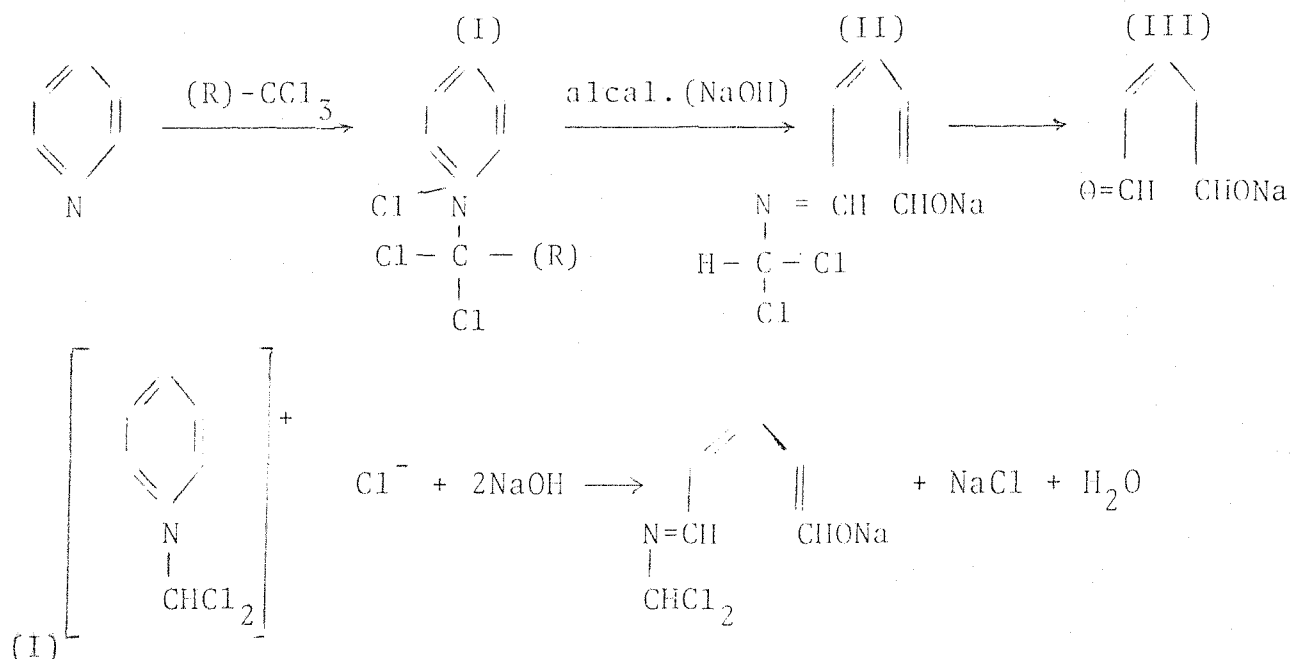
O mecanismo da reação de Fujiwara é baseado nas diferentes maneiras em que o anel pode ser rompido em condições especiais.

O mecanismo da reação não é totalmente esclarecido. Davidson (apud HUANG & SMITH, 1984) sugere a seguinte estrutura para o complexo piridina-THMs:

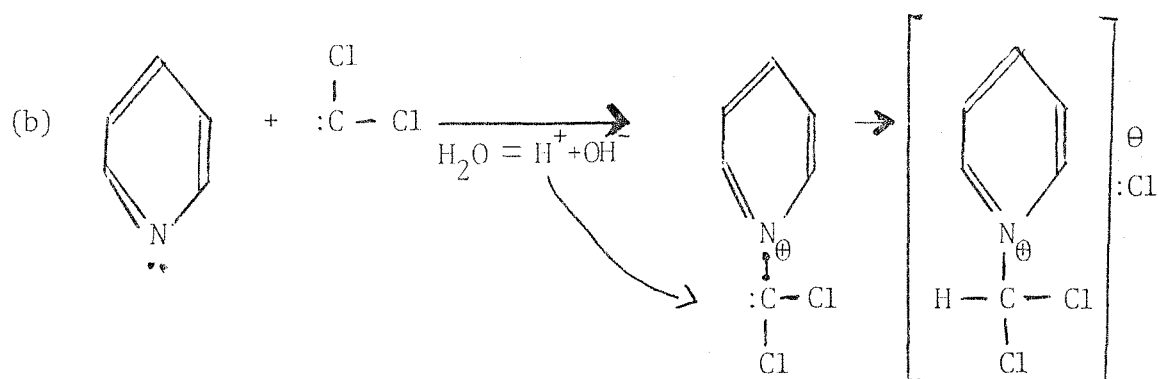
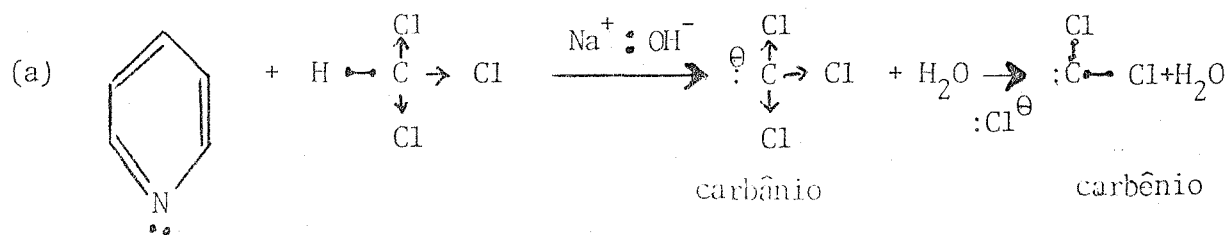


onde X representa o átomo de halogênio.

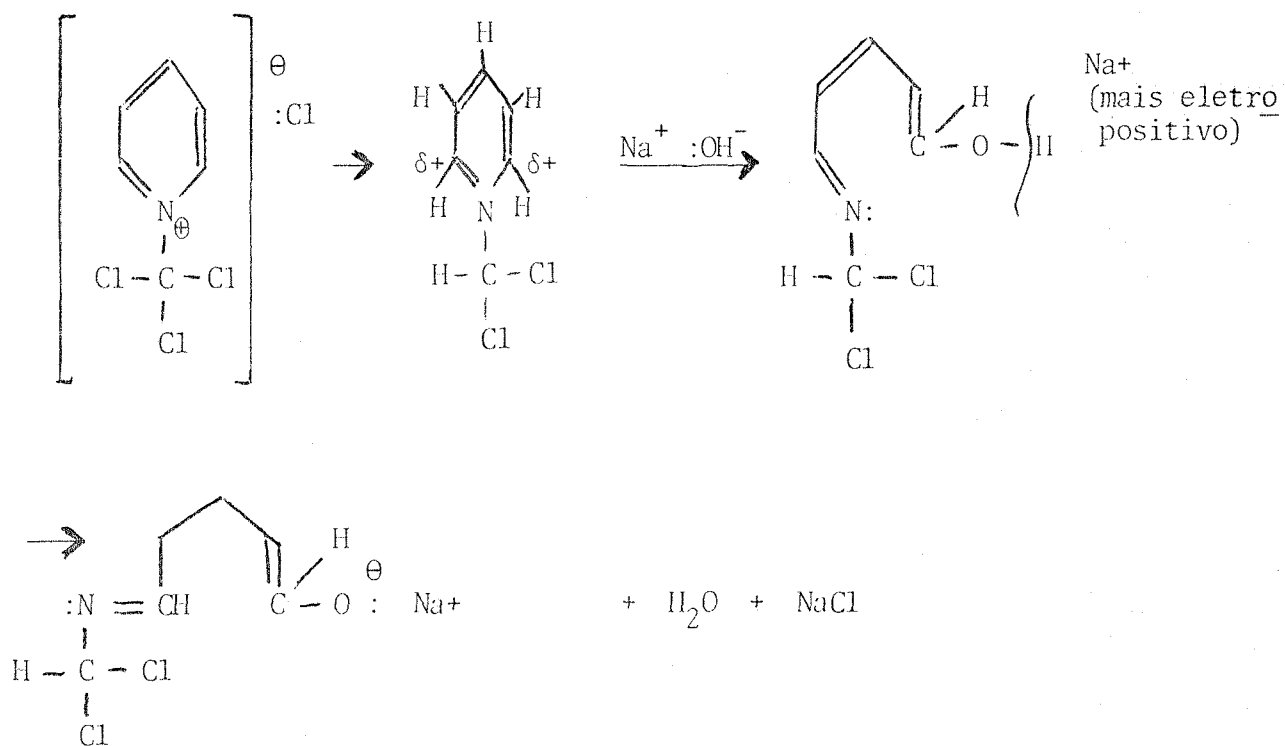
Fiegl (apud HUANG & SMITH, 1984; MOSS & RYLANCE, 1966 e REITH, DITMARSCH, RUITER, 1974) propuzeram o seguinte mecanismo quando a piridina é adicionada a uma solução aquosa de cloroformio ( $\text{CHCl}_3$ ) e aquecida por alguns minutos em presença de NaOH:



- mecanismo de formação do composto (I):



- mecanismo de formação do composto (II):



(II)

Os produtos da reação de Fujiwara são vermelhos devido à presença de ligações duplas conjugadas.

O composto (I) adsorve em 390-400 nm e é formado inicialmente pelo ataque do composto triclorado ao anel da piridina. Esta é a "reação fria" e tem propriedades espectrofotométricas e estabilidade que variam de acordo com os reagentes.

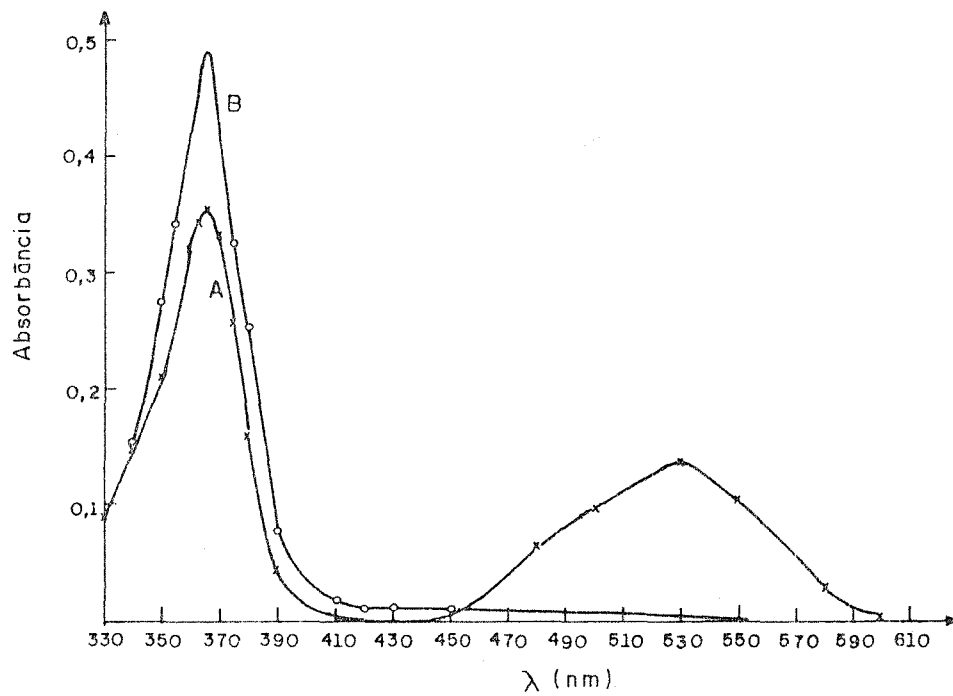
A quebra do anel leva à formação do composto (II) que absorve a 530 nm. Continuando o aquecimento, ocorre uma decomposição do aldeidoglutacônico e formação do composto (III) que absorve a 365 nm (MOSS & RYLANCE, 1966).

A condução normal da reação leva a uma mistura de II e III, e que com o prolongado aquecimento converte II a III.

- Pico de Absorbância do complexo THM-piridina

REITH; DITMARSCH; RUITER (1974) e MANTEL; MOLCO; STILLER (1963) encontraram em seus trabalhos os seguintes picos; respectivamente: 368 nm e 535 nm; 366 nm e 530 nm, sendo que os picos de máxima absorbância foram 368 nm e 366 nm.

No trabalho de MANTEL; MOLCO; STILLER (1963) o espectro de absorção foi redeterminado 24 horas depois. O máximo a 366 nm aumentou, entretanto o pico a 530 nm desapareceu (figura 2.13), a seguir.



2  $\mu\text{g}$   $\text{CHCl}_2$  por ml  
 1 cm Cubeta  
 A 25 min após separação  
 B 24 horas mais tarde

Figura 2.13 - Espectro de absorvância para a camada piridina - THM (MANTEL ; MOLCO ; STILLER , 1963)

#### - Determinação das Condições Ótimas

Na determinação das condições ótimas para a análise dos THMs deve-se investigar os seguintes parâmetros:

A) Efeito do tempo no pico de absorvância: a coloração vermelha do complexo piridina-THMs decai com o tempo (MANTEL; MOLCO; STILLER, 1963). Em seu trabalho, MANTEL; MOLCO; STIL

LER (1963), mediram a absorbância durante 24 horas, num intervalo de 10 em 10 min, nos dois picos de máxima absorbância por eles encontrados, de uma amostra contendo 2 ppm de clorofórmio. Como é mostrado na figura 2.14, a intensidade para 530 nm diminui, enquanto a 366 nm aumenta.

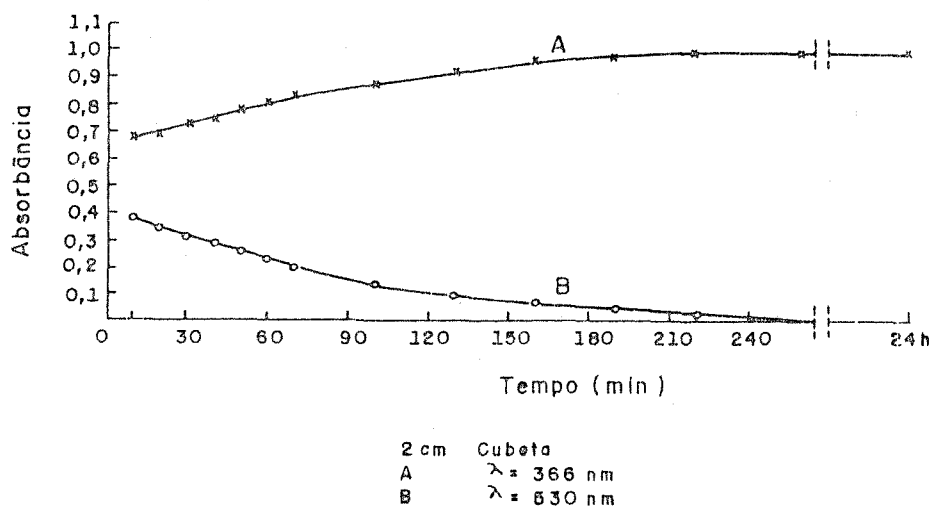


Figura 2.14 - Efeito do tempo no pico de absorbância  
 (MANTEL; MOLCO; STILLER, 1963)

B) Tempo de Aquecimento: o prolongamento do aquecimento faz com que a reação seja menos sensível.

REITH; DITMARSCH; RUITER (1974) observaram que para  $\lambda = 368 \text{ nm}$  a absorbância aumentava com o aquecimento.

C) Concentração de Hidróxido de Sódio: concentrações de NaOH menores que 6% em massa, não produzem cor a  $\lambda = 530 \text{ nm}$ , nem absorbância, entretanto a solução adsorve a 366 nm (MANTEL;



MOLCO; STILLER, 1963). Com concentrações maiores do que 6% em massa, há a coloração característica da reação de Fujiwara. A absorbância na camada de piridina aumenta com o aumento da concentração de NaOH, enquanto que na fase aquosa decresce. A absorbância máxima da camada de piridina é encontrada para uma solução de NaOH a 40% em massa, onde praticamente nenhuma absorbância é notada na camada aquosa.

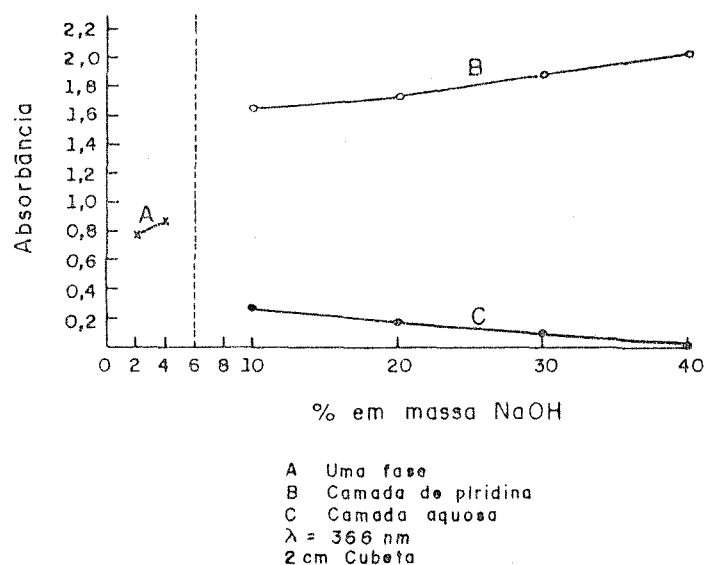


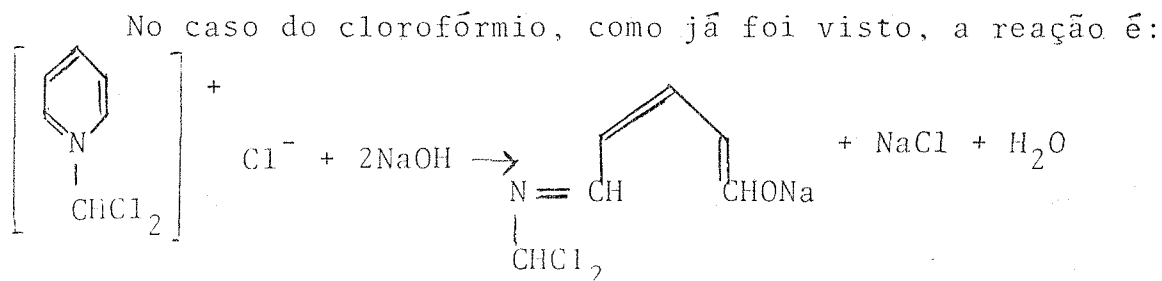
Figura 2.15 - Efeito da concentração de NaOH  
(MANTEL; MOLCO; STILLER, 1963)

D) Efeito da Presença de Água na Camada de Piridina:  
a cor é reduzida pela presença de água (LUGG, 1966).

#### - Teste de Feigl

Somente os compostos halogenados com ao menos dois átomos de halogênio ligados ao átomo de carbono são reativos à reação de Fujiwara (FEIGL, 1963), porém os compostos cis-1-2-dicloroetileno, (ver quadro 2.10) 1,2 dicloroetano apresentam rea-

ção positiva. Os produtos coloridos (rosa-vermelho) da reação, solúveis em água podem ser bases Schiff de aldeído glutacônico. Eles são formados pela abertura da piridina depois da adição de compostos polihalogenados no átomo de N do ciclo.



Este esquema, que pode ser aplicado a outros compostos polihalogenados, é reidentificado por um teste "SPOT" proposto por FEIGL (1966) através da adição de ácido acético na solução vermelha, tornando a cor para amarelada, e subsequentemente adicionando-se uma amina aromática primária, por exemplo, benzidina, resulta em um precipitado ou solução violeta.

Este teste levou LEIBMAN & HINDMAN (1964) a introduzirem modificações na reação de Fujiwara para determinação de compostos orgânicos polihalogenados, onde a leitura é feita após a aplicação do teste de Feigl.

### 2.3.3. Extração dos THMs da Fase Aquosa

Para separar microquantidades de haloformes de soluções aquosas, um solvente deve ser selecionado, com as seguintes características:

- 1<sup>a</sup>) deve ter pequena solubilidade em água, sendo assim, forma uma camada facilmente removível;
- 2<sup>a</sup>) os haloformes devem ter grande solubilidade no solvente e
- 3<sup>a</sup>) deve ter alta volatilidade, suficiente para efetuar uma separação visível, quando usado o método por cromatografia gasosa, mas não tão alta que o solvente evapore a temperatura ordinárias.

No quadro 2.11 encontra-se uma lista de solventes, com a performance de cada um frente a estes requisitos.

Quadro 2.11 - Comparação de Performance de Solventes Testados (VARMA et alii, 1979).

SOLVENTE	Temperatura de Ebulição (°C)	Densidade	Agente Purificante	Percentagem Recuperada de CHCl <sub>3</sub>	COMENTÁRIOS
n-pentano <sup>(1)</sup>	36	0,6262	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	69,17	alta volatilidade, difícil de trabalhar a temperaturas ordinárias, muito pouco solúvel em água.
iso-octano <sup>(1)</sup>	109,8	0,7161	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50,30	pouco volátil, fácil de trabalhar a temperaturas ordinárias, insolúvel na água.
metilciclohexano <sup>(1)</sup>	100,4	0,7650	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	89,80	pouco volátil, fácil de trabalhar a temperaturas ordinárias, insolúvel em água.
hexano <sup>(1)</sup>	68	0,6593	não é necessário	61,00	pouco volátil, fácil de trabalhar a temperaturas ordinárias, insolúvel em água.
n-heptano <sup>(1)</sup>	98,42	0,6338	não é necessário	67,79	pouco volátil, fácil de trabalhar a temperaturas ordinárias, insolúvel em água.
n-nonano <sup>(2)</sup>	150,80	0,7176	não é necessário	67,50	pouco volátil, fácil de trabalhar a temperaturas ordinárias, insolúvel em água.

(1) Fisher Scientific Co., Fair Lawn, N.J.

(2) Mallinckrodt, Inc., Erie, Pa.

Quadro 2.12 - Determinação de Clorofórmio em Água por Extração Líquido-Líquido\* (VARMA et alii, 1979)

SOLVENTE	Variacão da concentração de $\text{CHCl}_3$ na Água ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	Porcentagem recuperada de $\text{CHCl}_3$
n-pentano	4,725 - 315	69,17
iso-octano	3,21 - 214	50,30
metilciclohexano	2,95 - 245	89,80
hexano	3,1 - 187,5	61,00
n-heptano	3,33 - 133,2	67,79
n-nonano	5,91 - 118,2	67,50

\* uma só extração; razão amostra solvente 10:1

Em seu trabalho, VARMA et alii (1979) mostrou que para os solventes utilizados, extrações sucessivas da mesma amostra, colocando um solvente puro para cada extração, não causava um grande aumento na porcentagem recuperada de solvente, isto deve-se ao fato de que a porcentagem recuperada decrescia em sucessivas extrações (quadro 2.13).

Quadro 2.13 - Efeito de Extrações Sucessivas na Recuperação de  $\text{CHCl}_3$  (VARMA et alii, 1979).

SOLVENTE	Concentração de $\text{CHCl}_3$ na água $\mu\text{g}/\text{l}$	Porcentagem recuperada de $\text{CHCl}_3$			Porcentagem Recuperada Total (1)
		1 <sup>a</sup> extração	2 <sup>a</sup> extração	3 <sup>a</sup> extração	
n-pentano	95	68,90	29,73	-	78,17
	13,5	65,47	37,18	-	78,30
iso-octano	107	50,49	28,28	9,91	67,99
	59	47,67	23,80	6,28	65,16
metilciclohexano	96	75,56	57,30	27,89	92,47
	81,4	70,78	56,27	30,50	91,38
hexano	150	65,48	47,18	18,07	85,07
	15	71,96	14,47	-	85,12
n-heptano	91,0	61,53	31,38	6,87	75,34
	13,32	60,05	30,47	-	77,04
n-nonano	91,9	67,76	48,99	11,81	90,02
	52,5	63,00	36,00	-	76,83

razão amostra - solvente = 10:1

(1) baseado no valor inicial e total removido.

#### 2.4. RELAÇÃO ENTRE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT) E TRIHALOMETANOS

Existe uma controvérsia muito grande a respeito da existência de uma correlação entre COT e THMs; alguns pesquisadores encontraram uma correlação direta, outros dizem que não há correlação significativa.

O National Organics Reconnaissance Survey (NORS), conduzido pela Agência de Proteção Ambiental dos E.U. da América (USEPA), em 1975, mostrou uma correlação direta entre a concentração total de trihalometanos na água tratada e a concentração total de carbono orgânico na água bruta.

SINGER et alii (1981), trabalhando com dados de treze estações de tratamento de água na Carolina do Norte (E.U.A.), encontraram uma correlação entre THM Inst. na água tratada e COT na água bruta, com um coeficiente de correlação linear de 0,65 (e um nível de significância estatística = 0,0001). Este coeficiente foi considerado bom, uma vez que os dados usados eram de treze diferentes estações de tratamento usando diferentes mananciais em épocas diferentes do ano.

OLIVER & LAWRENCE (1979) obtiveram uma ótima correlação entre o total de THMs e COT com um coeficiente de correlação linear de 0,97.

Estudando a formação de THMs a partir da cloração de ácidos húmicos e fúlvicos naturais, BABCOCK & SINGER (1979) também sugerem uma correlação linear entre COT e a formação de THMs a diferentes tempos de reação (figura 2.16).

Stevens et alii (apud BABCOCK & SINGER, 1979) mostraram uma correlação similar, envolvendo a formação de THMs a partir de ácido húmico comercial, sujeito a aplicações excessivas de cloro.

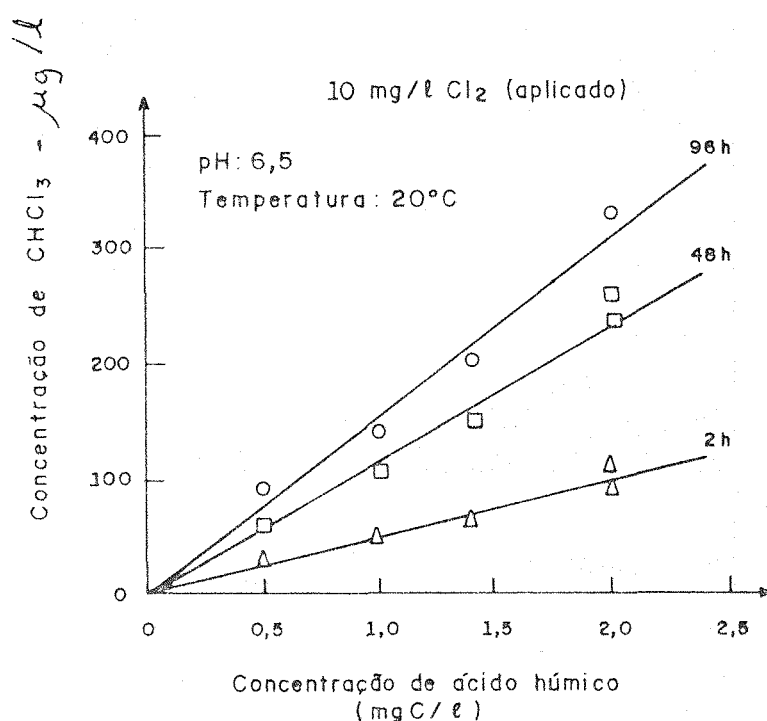


Figura 2.16 - Formação de clorofórmio como uma função da concentração de ácido húmico (BABCOCK & SINGER, 1979)

Rook (apud BABCOCK & SINGER, 1979) também observou semelhante correlação linear, embora uma maior concentração de cloro e carbono tenham sido aplicadas.

NELSON & KHALIFA (1980), trabalhando com dados de nove estações de tratamento de água que têm como manancial o rio Sacramento (E.U.A.), analisando a DQO, o COT, considerando es-

tes dados como um todo, não encontraram correlação aparente entre os níveis de DQO, COT e o nível de THMs (figura 2.17).

SACRS (1984), estudando o controle de THMs na ETA Ann Arbor (E.U.A.), analisou a concentração de COT na água bruta e na água tratada para determinar se existia uma relação entre

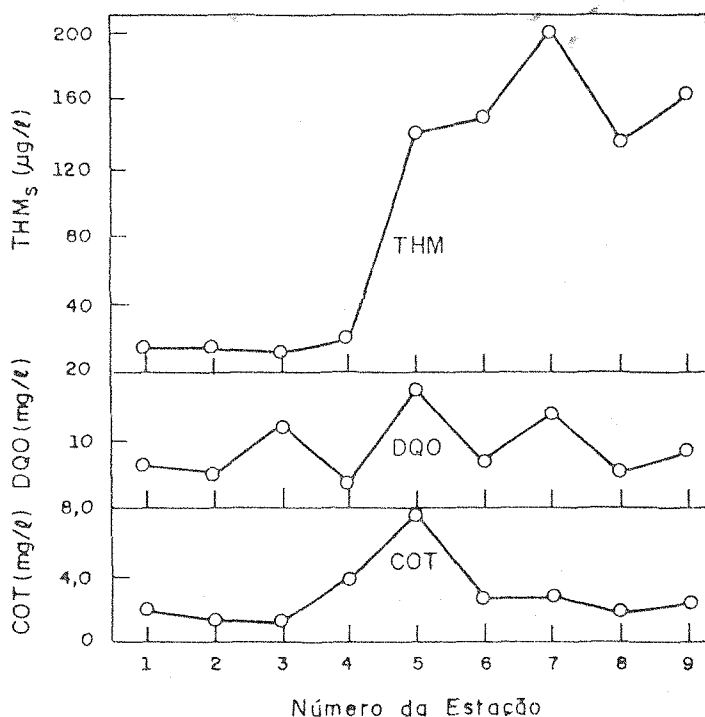


Figura 2.17 - Variações entre CT-THM<sub>s</sub>, DQO e COT, Janeiro 1978 (NELSON & KHALIFA, 1980)

COT e CT-THMs, segundo muitos autores sugeriam. A concentração de COT na água bruta variou de 8 a 12 mg/l e na água tratada de 2 - 8 mg/l. O estudo foi limitado, e não mostrou relação entre COT e CT-THMs, possivelmente devido ao lodo, que é continuamente recirculado na bacia primária, contendo uma grande quantidade de orgânicos e poderiam ter influência na concentração final de COT. Nenhum estudo adicional foi feito.

GLAZE & RAWLEY (1979), ao estudarem a correlação entre COT e THMs, encontraram um coeficiente de correlação linear de 0,586 e consideraram a correlação não significativa estatisticamente (figura 2.18).

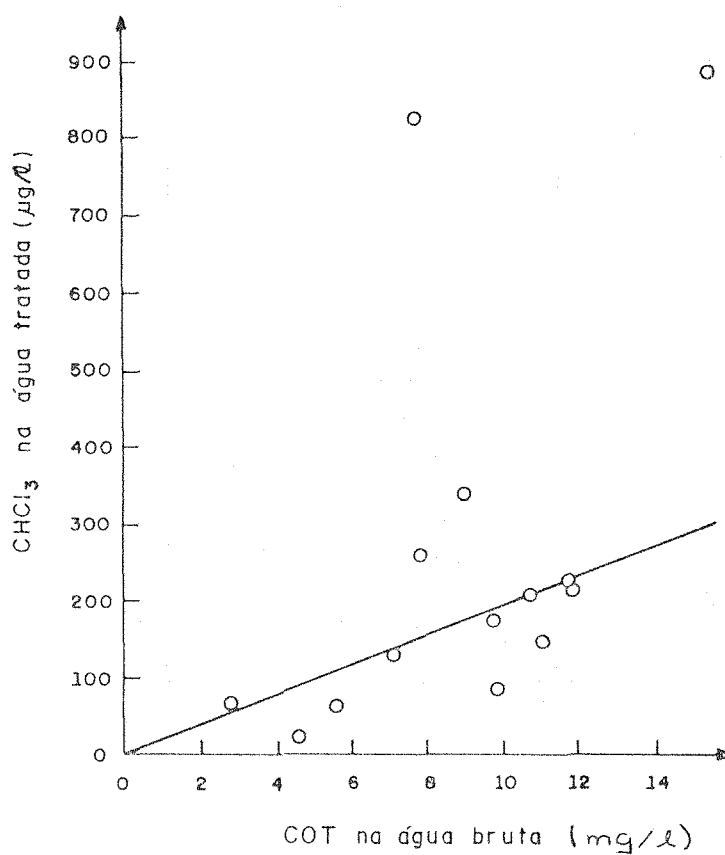


Figura 2.18 - COT na água bruta versus CHCl<sub>3</sub> na água tratada (GLAZE & RAWLEY, 1979)

Como se vê, são necessários maiores estudos específicos para determinar quais os fatores que determinam a correlação entre a concentração de COT na água bruta e a concentração de THMs na água tratada.



CAPÍTULO III

---

MATERIAIS E MÉTODOS

---

### 3.1. DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

A parte experimental deste trabalho foi feita em três etapas distintas:

- 1<sup>a</sup> ETAPA: no período de janeiro/86 a agosto/86, no Instituto de Pesquisas Hidráulicas (IPH) e no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, foi realizada a fase de adaptação do método, com realização de vários testes quanto à qualidade dos reagentes empregados (provas em branco), sistema de retirada da camada de NaOH, tempo de leitura.
- 2<sup>a</sup> ETAPA: no período de janeiro/87 a maio/87, realizada na Bélgica, na cidade de Duffel, nos laboratórios da Antwerpse Waterwerken (AWW), foi possível utilizar o método de determinação de THMs por Cromatografia Gasosa (CG) e por Espectrofotometria, construindo-se, então, uma Curva Padrão de THMs.
- 3<sup>a</sup> ETAPA: no período de novembro/87 a agosto/88, realizada no IPH; nesta etapa, o grande problema foi encontrar um pentano p.a. que permitisse uma prova em branco adequada (sem formação do complexo). Construiu-se a Curva Pa

drão de THMs, que foi utilizada em todas as análises realizadas em Porto Alegre.

### 3.2. MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO PARA ANÁLISE DE THMs

#### 3.2.1. Preparo da Solução Padrão Utilizada nos Ensaíos Feitos na 1<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup> Etapas

A solução padrão deve, sempre que possível, apresentar uma porcentagem de cada um dos quatro THMs que perfazem a concentração total de THMs ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_2\text{Br}$ ,  $\text{CHClBr}_2$  e  $\text{CHBr}_3$ ) numa proporção adequada. HUANG & SMITH (1984), para águas brutas cloradas, sugerem:

89,7 - 90,1 %	de $\text{CHCl}_3$
9,0 - 9,6 %	de $\text{CHCl}_2\text{Br}$
0,6 - 0,8 %	de $\text{CHClBr}_2$
0,0 %	de $\text{CHBr}_3$

Como os compostos  $\text{CHCl}_2\text{Br}$  e  $\text{CHClBr}_2$  não são disponíveis no mercado brasileiro de reagentes químicos p.a., e pelas dificuldades de importação, decidiu-se que a Solução Padrão de THMs seria feita somente com clorofórmio, uma vez que é o THM que se encontra em maior porcentagem. O bromofórmio não foi utilizado.

Devido ao clorofórmio ser levemente solúvel na água a Solução Padrão foi feita com metanol, onde o clorofórmio é solúvel.

#### - Solução Padrão de $\text{CHCl}_3$

Pipetou-se 100  $\mu\text{l}$  (0,1 ml) de  $\text{CHCl}_3$  p.a. com pipeta automática e diluiu-se em um balão volumétrico de 100 ml com metanol p.a.; obteve-se, então, uma solução de  $\text{CHCl}_3$  em metanol

que possuía 1,483 mg  $\text{CHCl}_3$ /ml  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

$$\rho_{\text{CHCl}_3} = 1,483 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 1,483 \frac{\text{mg}}{\mu\text{l}}$$

$$\frac{100 \mu\text{l CHCl}_3}{100 \text{ ml CH}_3\text{OH}} \times 1,483 \frac{\text{mg CHCl}_3}{\mu\text{l}} = 1,483 \frac{\text{mg CHCl}_3}{\text{ml CH}_3\text{OH}}$$

- Diluições (a partir da Solução padrão de  $\text{CHCl}_3$ )

Para a construção da curva padrão de THMs, seis concentrações diferentes de  $\text{CHCl}_3$  em água destilada deionizada, passada pelo sistema Mili-Q<sup>(R)</sup> (Reagen-System - Milli-Pore) e livre de THMs (testada pelo método espectrofotométrico, não apresentando formação do complexo rosa THMs-piridina) foram utilizadas a partir da solução padrão de  $\text{CHCl}_3$ .

As concentrações escolhidas foram:

- 192,79  $\mu\text{g CHCl}_3$ /l
- 148,30  $\mu\text{g CHCl}_3$ /l
- 74,15  $\mu\text{g CHCl}_3$ /l
- 59,32  $\mu\text{g CHCl}_3$ /l
- 29,66  $\mu\text{g CHCl}_3$ /l
- 14,83  $\mu\text{g CHCl}_3$ /l

pois, como já foi escrito, a concentração total máxima permitida de THMs em águas de abastecimento público é 100  $\mu\text{g/l}$  (EPA), sendo assim estas concentrações abrangem valores acima e abaixo deste limite.

Para minimizar o volume de preparação e o número de seqüências de diluições requeridas, diferentes volumes de balões volumétricos foram utilizados no preparo das diluições. Para medir o volume da solução padrão foram utilizadas micro-seringas.

Quadro 3.1 - Diluições para as seis concentrações escolhidas de THMs

Concentração de $\text{CHCl}_3$ $\mu\text{g/l}$	192,79	148,30	74,15	59,32	29,66	14,83
Volume da Solução Padrão utilizada em $\mu\text{l}$	130	100	50	20	10	10
Balão volumétrico utilizado	1 litro	1 litro	1 litro	500ml	500ml	1 litro

### 3.2.2. Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau p.a.:

- Pentano: o n-pentano foi o solvente utilizado para extrair os THMs da amostra de água. Antes do uso, o n-pentano era purificado através da passagem em uma coluna contendo 30 g de alumina ativada ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) p.a., os dois primeiros volumes de leito foram descartados, antes de obter-se o n-pentano purificado (livre de água).

- Solução de NaOH 50% em massa: 100 g de NaOH p.a. foram dissolvidas em 100 ml de água deionizada, livre de THMs.

- Solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  para redução do cloro residual: dissolveu-se 600 mg de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  p.a. em 1000 ml de água deionizada, livre de THMs.

### 3.2.3. Descrição do Método Espectrofotométrico

Primeiramente é feita a extração dos THMs da água através de extração líquido-líquido, adicionando-se 10 ml de n-pentano p.a. a 100 ml da amostra, em um funil de separação do tipo pera de 250 ml, com torneira de teflon, da marca Pyrex, a-

agitando-se manualmente por 3 min, abrindo-se algumas vezes a torneira para liberar a pressão devido à agitação do n-pentano.

Duas camadas são desenvolvidas, uma de material orgânico (solvente n-pentano) e outra de água. Aguarda-se 15 min para separação das fases.

A camada superior de solvente (10 ml de n-pentano) é removida e adicionada a um tubo de ensaio de 18 ml com tampa de vidro, contendo 2 ml de solução de NaOH 50% em massa e 3 ml de piridina p.a.. Faz-se uma mistura por vortex manual para homogeneizar a fase orgânica (piridina + n-pentano). Se toda a água não foi removida, na extração, um leve nublado aparece na fase orgânica; este nublado desaparece a medida que a água é absorvida pela camada de NaOH (camada inferior).

O tubo aberto é colocado em um banho-maria, com ajuste de temperatura de 20 a 100°C, a 45°C por 30 min. Esta baixa temperatura concentra os THMs através da evaporação do n-pentano sem perda de THMs, uma vez que o ponto de ebulição do  $\text{CHCl}_3$  é 61°C e o do n-pentano é de 36°C.

Depois dos 30 min, a temperatura do banho-maria é levada lentamente a 55°C e mantida assim por 45 min. Subseqüentemente, a temperatura é levada lentamente a 95°C por mais 45 min.

Após estes procedimentos, uma coloração rosa indica o complexo THM-piridina, que tem um ponto de ebulição superior a 95°C.

Um aquecimento leve previne a volatilização dos THMs da solução, enquanto a completa volatilização do n-pentano está ocorrendo.

HUANG & SMITH (1984) notaram que o ar interfere no desenvolvimento da cor para contornar esta interferência, a camada de NaOH é retirada com o auxílio de uma pipeta de Mohr de 1 ml, ainda quando o tubo de ensaio encontra-se no banho-maria.

Então, o tubo é removido do banho e o conteúdo (3 ml) é imediatamente transferido para uma cubeta de vidro e lido em um espectrofotômetro, num comprimento de onda de 550 nm, que é o pico de máxima absorbância para o complexo piridina-clorofórmio. O clorofórmio apresenta-se em maior porcentagem na CT-THMs; sendo assim, este comprimento de onda pode ser utilizado na leitura dos THMs. O método espectrofotométrico foi aplicado para cada concentração total de THMs, das concentrações escolhidas, construindo-se, assim, a Curva Padrão (CT-THMs versus absorbância) para o método.

A constante agitação da mistura durante o desenvolvimento da coloração pode valorizar a renovação da interface  $\text{OH}^-$ -piridina, maximizando a quantidade de base disponível para a formação do complexo orgânico.

- Prova em Branco: coloca-se diretamente no tubo de ensaio de 18 ml, 2 ml de solução de NaOH 50% em massa, 3 ml de piridina e 10 ml de n-pentano, levando-se ao aquecimento.

- Interferentes: dois compostos que poderiam interferir no método foram investigados por HUANG & SMITH (1984): tetracloreto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ) e 1,2 dicloroetano ( $\text{CHCl} = \text{CHCl}$ ).

Na solução de THMs acrescida de 1,2 dicloroetano não houve variação na absorbância em relação à absorbância da solução de THMs pura.

Na solução de THMs, acrescida de tetracloreto de carbono, um leve incremento na absorbância em relação à solução de THMs pura, foi observado.

Parece que estes dois compostos são mais estáveis que os THMs em fase aquosa alcalina e não reagem com a piridina e o hidróxido de sódio.

Por consequência, a interferência de espécies cloradas é mínima ou negligenciável.

As substâncias inorgânicas que usualmente estão presentes nas águas potáveis, tais como ferro, manganês e sulfato, não se espera que interfiram neste método, pois elas não são extraídas pelo n-pentano durante a preparação da amostra.

### 3.3. PREPARO DA SOLUÇÃO PADRÃO PARA OS ENSAIOS REALIZADOS NA 2<sup>a</sup> ETAPA

#### - Preparo da Solução Padrão

Conforme a concentração total de THMs que se esperava encontrar, escolheu-se entre uma solução padrão de alta concentração ou uma de baixa concentração:

- |   |  |
|---|--|
| <p>- alta concentração - Padrão A<br/>em 95 ml de metanol<br/>num balão volumétrico<br/>de 100 ml colocar:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 200 <math>\mu</math>l <math>\text{CHCl}_3</math></li> <li>- 20 <math>\mu</math>l <math>\text{CHBrCl}_2</math></li> <li>- 10 <math>\mu</math>l <math>\text{CHBr}_2\text{Cl}</math></li> <li>- 10 <math>\mu</math>l <math>\text{CHBr}_3</math></li> </ul> <p>e completar a 100 ml<br/>com metanol</p> | <p>- baixa concentração - Padrão B<br/>em 95 ml de metanol<br/>num balão volumétrico<br/>de 100 ml colocar:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 20 <math>\mu</math>l <math>\text{CHCl}_3</math></li> <li>- 2 <math>\mu</math>l <math>\text{CHBrCl}_2</math></li> <li>- 1 <math>\mu</math>l <math>\text{CHBr}_2\text{Cl}</math></li> <li>- 1 <math>\mu</math>l <math>\text{CHBr}_3</math></li> </ul> <p>e completar a 100 ml<br/>com metanol</p> |
|---|--|

#### - Preparo dos Padrões para Leitura no Cromatógrafo e no Espectrofotômetro, a partir do Padrão A

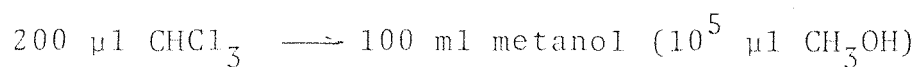
Os volumes da solução padrão A foram diluídos em água destilada, deionizada, livre de THMs, a 1 litro. Os volumes foram medidos com auxílio de micro-seringas.



Quadro 3.2 - Diluição para as curvas do Método por CG

	d 20/4	volumes da solução padrão A diluídos a 1 litro de água					
		2 µl	5 µl	10 µl	20 µl	30 µl	50 µl
CHCl <sub>3</sub>	1,48	5,9	14,8*	29,6	59,2	88,8	148
CHBrCl <sub>2</sub>	1,98	0,8	2,0	4,0	7,9	11,9	19,8
CHBr <sub>2</sub> Cl	2,45	0,5	1,2	2,5	4,9	7,4	12,3
CHBr <sub>3</sub>	2,89	0,6	1,5	2,9	5,8	8,7	14,5
CT-THMs	(µg/l)	7,8	19,5	39,0	77,8	116,8	194,6

\* na solução padrão A temos:



$$x = 0,01 \mu\text{l CHCl}_3$$

$$\frac{0,01 \mu\text{l CHCl}_3}{1 \ell \text{ H}_2\text{O}} \times 1,483 \frac{\text{mg}}{\mu\ell} \text{ CHCl}_3 = 0,0148 \frac{\text{mg}}{\ell} = 14,83 \frac{\mu\text{g}}{\ell}$$

Para a curva padrão para o método espectrofotométrico não foi utilizada a diluição com concentração de THMs = 7,8 µg/l.

#### 3.4. EXTRAÇÃO DOS THMs PARA LEITURA CROMOTOGRÁFICA

Utilizou-se 1 litro de amostra, que foi colocado num funil de separação tipo pera de 2 litros, com 40 ml de n-pentano, agitou-se por 3 min, abrindo-se a torneira do funil de separação, de tempos em tempos. Aguardou-se 15 min para ocorrer a separação. Coletou-se o n-pentano em um bequer e acrescentou-se

1 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (previamente aquecido a  $600^\circ\text{C}$ , por 2 h) para retirar a água remanescente, agitou-se e foi realizada a separação das fases. Verificou-se o volume de n-pentano e completou-se, quando necessário, a 40 ml com n-pentano, passado previamente em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Os 40 ml de n-pentano, assim obtidos, foram colocados em um balão volumétrico de 50 ml, para posterior leitura.

### 3.5. CONSTRUÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO PELO MÉTODO CROMATOGRÁFICO

Os padrões foram lidos em um cromatógrafo com detector por captura de elétrons com as seguintes características:

Tipo de coluna: OV 225 - 50 m de comprimento (capilar)

Gás:  $\text{N}_2$  3 ml/min

Temperatura do Injetor:  $210^\circ\text{C}$

Detector:  $\text{Ti}^3\text{H}$  - Temperatura  $220^\circ\text{C}$

Programa de Temperatura:  $6^\circ\text{C}/\text{min}$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{Começo: } 30^\circ\text{C} \\ \text{Término: } 130^\circ\text{C} \end{array} \right.$

Neste tipo de cromatógrafo, utilizando-se uma coluna capilar, os picos no cromatograma são bastante estreitos e a leitura é feita pela altura do pico e não pela área do mesmo.

Para cada concentração de THMs (em cada uma das diluições), após terem sido extraídos, 1  $\mu\text{l}$  dos 40 ml de n-pentano, foram injetados no cromatógrafo e obteve-se um cromatograma com quatro picos bem definidos, sendo que o primeiro pico é do composto mais volátil ( $\text{CHCl}_3$ ), depois, em ordem decrescente de volatilidade,  $\text{CHBrCl}_2$ ,  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  e  $\text{CHBr}_3$ .

Para cada trihalometano foi feita uma curva de concentração versus altura do pico; obteve-se, então, quatro curvas que nos permitiram a leitura individual ou total de trihalometanos para cada amostra.

### 3.6. COLETA DAS AMOSTRAS NO SISTEMA DE DISTRIBUIÇÃO DE ÁGUA DE PORTO ALEGRE

As amostras de água foram coletadas em vidro âmbar, lavado com ácido nítrico e água deionizada, aquecido por 1 h a 100°C.

Para análise de THM Instantâneo, reduziu-se qualquer cloro residual pela adição de, no mínimo, 5 mg/l de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

As amostras, quando não analisadas no mesmo dia da coleta, foram armazenadas a 4°C.

Na figura 3.1 apresenta-se os locais de coleta de amostras em Porto Alegre, bem como a que estação de tratamento de água pertence o ponto amostrado.

Para as coletas feitas no sistema de distribuição de água de Porto Alegre coletou-se para cada ponto três volumes de 170<sup>±</sup>2 ml, e adicionou-se 3 ml da solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  por frasco, pois a leitura foi feita em termos de Inst. THMs.

### 3.7. ESPECTROFOTÔMETRO UTILIZADO NA 1.<sup>a</sup> e 3.<sup>a</sup> ETAPAS

- Espectrofotômetro:

Marca: MICRONAL - digital B242

Faixa de comprimento de onda: 400-700nm - 117-220V

Resolução: 0,1% transmitância.

### 3.8. TESTES NÃO-PARAMÉTRICOS

- Teste de Wilcoxon para Duas Amostras

Este teste trabalha com duas amostras da população

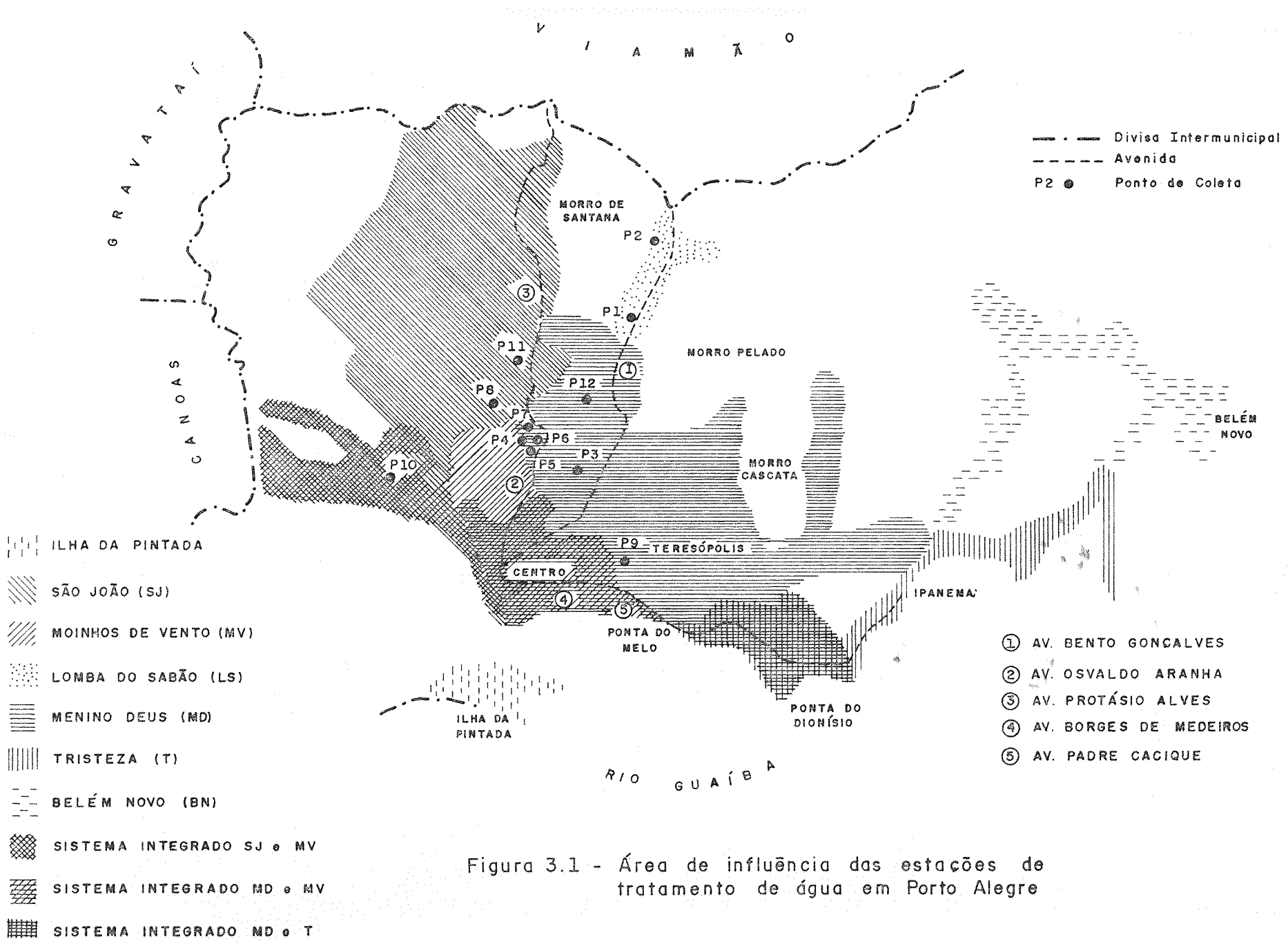


Figura 3.1 - Área de influência das estações de tratamento de água em Porto Alegre

testando a hipótese nula  $H_0$  que  $\mu_1 = \mu_2$  (médias iguais) contra qualquer outra alternativa apropriada.

Define-se como:

$n_1$  o número de observações da amostra menor

$n_2$  o número de observações da amostra maior.

Quando as duas amostras são do mesmo tamanho,  $n_1$  e  $n_2$  podem ser aleatoriamente determinados.

As amostras são colocadas em  $n_1 + n_2$  observações em ordem ascendente e substituídas pelas ordens de 1, 2, ...,  $n_1 + n_2$  para cada observação. Em caso de observações iguais, substitui-se a observação pela média das ordens que as observações teriam se fossem diferentes. Por exemplo, se a sétima e a oitava observações são iguais, assume-se a ordem 7,5 para cada uma das observações.

A soma das ordens para  $n_1$  observações da amostra menor é denominada  $W_1$ . Similarmente, o valor  $W_2$  representa a soma das ordens correspondentes a amostra maior.

$$W_2 = \frac{(n_1 + n_2)(n_1 + n_2 + 1)}{2} - W_1$$

Com estes dados calcula-se:

$$U_1 = W_1 - \frac{n_1(n_1 + 1)}{2}$$

e

$$U_2 = W_2 - \frac{n_2(n_2 + 1)}{2}$$

Os passos para o teste são:

1º)  $H_0 : \mu_1 = \mu_2$

2º)  $H_1$  : alternativas são  $\mu_1 < \mu_2$ ,  $\mu_1 > \mu_2$  ou  $\mu_1 \neq \mu_2$

3º) Escolhe-se o nível de significância  $\alpha$

4º) Região Crítica:

- (a) todos os valores de  $u$  onde  
 $P(U \leq u/H_0 \text{ é verdadeira})^* < \alpha$  onde  $n_2 \leq 8$  e o teste é uni-lateral
- (b) todos os valores de  $u$  onde  
 $2P(U \leq u/H_0 \text{ é verdadeira})^* < \alpha$  onde  $n_2 \leq 8$  e o teste é bi-lateral
- (c) todos os valores de  $u$  menores ou iguais a um valor crítico apropriado da tabela de Valores Críticos para  $U$  no Teste de Wilcoxon para Duas Amostras (WALPOLE & MYERS, 1978) para  $9 \leq n_2 \leq 20$ .

\* Tabela  $P(U \leq u/H_0 \text{ é verdadeira})$  no teste de Wilcoxon para Duas Amostras (WALPOLE & MYERS, 1978).

5º) Determinar  $W_1$ ,  $W_2$ ,  $U_1$  e  $U_2$  para as amostras de tamanho  $n_1$  e  $n_2$ , onde  $n_1 \leq n_2$ . Usando o menor dos  $U_1$  e  $U_2$  como  $u$  e determinando se  $u$  cai na região de aceite ou na região crítica.

6º) Conclusão: Rejeita-se  $H_0$  se  $u$  cai na região crítica, caso contrário aceite  $H_0$ .

#### - Teste de Kruskal-Wallis

O teste de Kruskal-Wallis (apud DANIEL, 1978) é uma análise de variância uni-lateral, por ordem de classificação, que testa a hipótese nula de que as amostras representadas pelos dados possuem idênticas funções de distribuição de probabilidade  $K$ .

A equação para este teste é:

$$H_{\text{calc.}} = \frac{12}{N(N+1)} \sum_{i=1}^K \frac{R_i^2}{n_i} - 3(N+1)$$

onde:

$R_i$  - é a soma das classificações para cada amostra da população

$n_i$  - é o número de observações para cada amostra da população

N - é o número total de observações

K - é o número de amostras da população.

- Decisão do Teste:

Quando considera-se 3 amostras da população e cada uma delas tendo 5 ou menos observações, compara-se o valor calculado de  $H_{calc}$  com os valores tabulados do teste de estatística da tabela de Valores Críticos do Teste Estatístico Kruskal-Wallis (DANIEL, 1978).

Quando o número de amostras e/ou observações por amostra são tais que não é possível utilizar a tabela citada anteriormente, compara-se o valor calculado para  $H$  com os valores da Distribuição  $\chi^2$  (DANIEL, 1978) para  $K-1$  graus de liberdade.

CAPÍTULO IV

---

RESULTADOS E DISCUSSÃO

---



#### 4.1. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Como o trabalho foi realizado em três etapas diferentes os resultados serão apresentados e discutidos em três etapas distintas e, quando necessário, comparados.

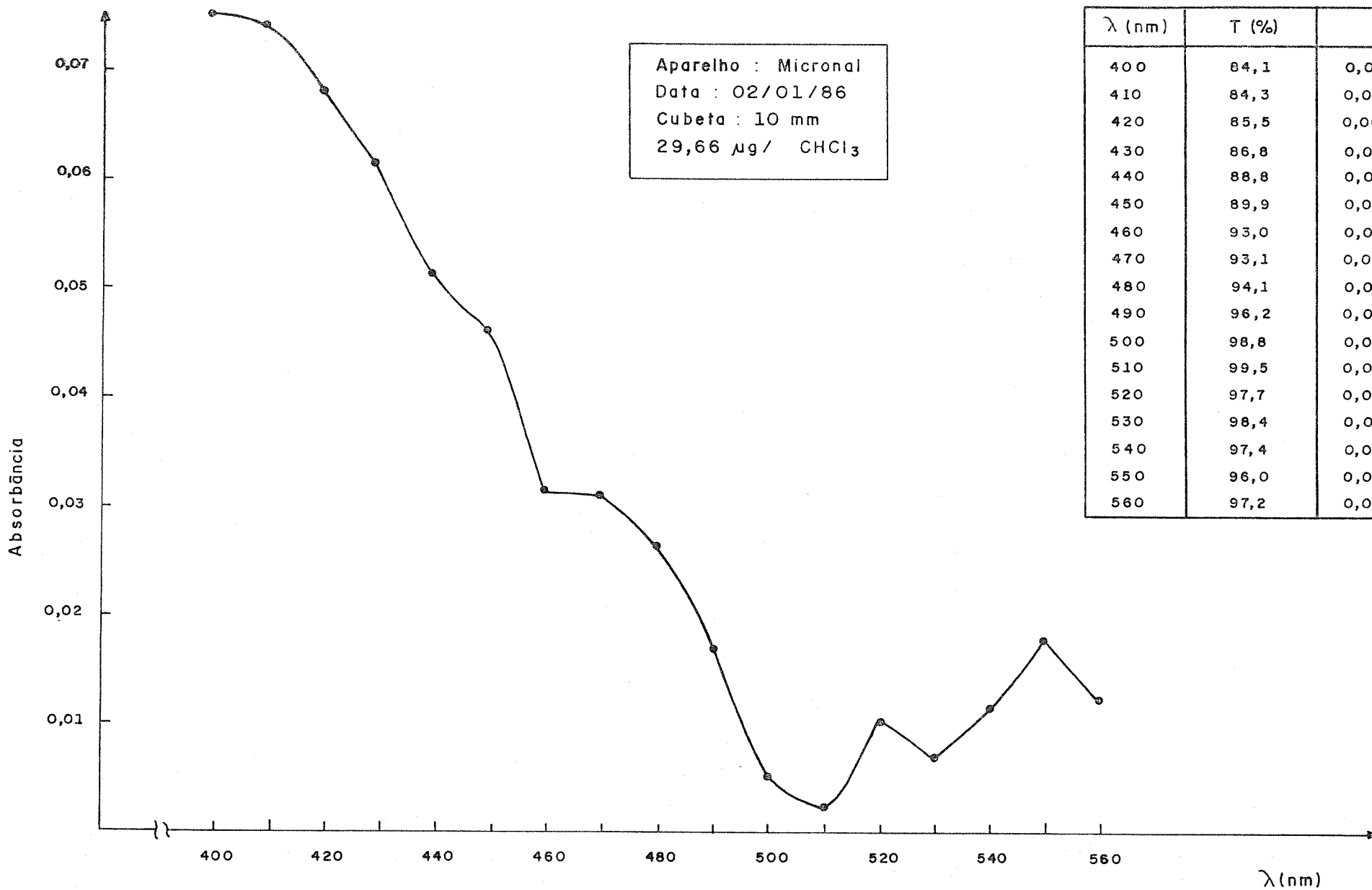
#### 4.2. PRIMEIRA ETAPA DE RESULTADOS

Primeiramente verificou-se o comprimento de onda para o pico de máxima absorvância (figura 4.1). Assim como no método proposto por HUANG & SMITH (1984), o comprimento de onda de 550 nm apresentou o pico de máxima absorvância entre os comprimentos de onda analisados.

Durante o período de 07 de Julho de 1986 a 17 de Julho de 1986 vários ensaios foram realizados na tentativa de determinar a curva padrão de THMs.

Os dados destes ensaios encontram-se no Anexo 1. Como objetivo de se estudar a influência da temperatura de leitura das absorvâncias do complexo THM-piridina, as leituras destes ensaios, para as diferentes concentrações, foram feitas a temperaturas variáveis. O tempo de resfriamento foi de 5 minutos e as leituras foram feitas com a cubeta aberta.

Os diferentes resultados de absorvância para uma mesma concentração, a temperaturas de leitura diferentes, evidenciaram



$\lambda$ (nm)	T (%)	A
400	84,1	0,0752
410	84,3	0,0742
420	85,5	0,0680
430	86,8	0,0615
440	88,8	0,0516
450	89,9	0,0462
460	93,0	0,0315
470	93,1	0,0311
480	94,1	0,0264
490	96,2	0,0168
500	98,8	0,0052
510	99,5	0,0022
520	97,7	0,0101
530	98,4	0,0070
540	97,4	0,0114
550	96,0	0,0172
560	97,2	0,0123

Figura 4.1 - Leituras de Absorbância para o complexo THM-Piridina

a importância desta variável no método espectrofotométrico.

Nestes ensaios a prova em branco não apresentou formação do complexo THM-piridina, mas uma coloração amarelada, indicando impurezas nos reagentes. Utilizou-se a piridina como branco para as leituras.

Aplicou-se então o método espectrofotométrico para os reagentes fazendo dois ensaios; um onde colocou-se 10 ml de n-pentano e outro não, em tubos contendo piridina (3 ml) e a solução de NaOH (2 ml).

Somente o tubo onde o n-pentano foi colocado apresentou coloração amarelada após o aquecimento, o outro permaneceu incolor, o que evidenciou a presença de impurezas do n-pentano utilizado.

Um dos problemas na fase de adaptação do método foi a instabilidade na cor do complexo formado. Verificou-se que o resfriamento do complexo THM-piridina numa faixa de temperatura entre 15-20°C mantinha o complexo mais estável, facilitando a leitura. Este procedimento foi confirmado quando da construção da curva padrão de THMs no laboratório da AWW na Bélgica, onde a temperatura ótima de leitura foi detectada ser 17°C, com 15 min de resfriamento.

#### 4.2.1. Leituras Feitas no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Utilizando-se um espectrofotômetro Bausch & Lomb Spectronic 2000-UV foi possível construir as figuras 4.2 e 4.3.

Observando-se a figura 4.2, verifica-se que o comprimento de onda de máxima absorvância estava entre 545 a 555 nm. Esta figura foi elaborada com o complexo formado pela concentração de 148,30 µg CHCl<sub>3</sub>/1 do ensaio de 17/07/86 (amostra I (f)-Anexo 1), mantendo-se o complexo a 19°C. Os dados mostraram um pico de absorvância de 0,080 para um comprimento de onda de 544,3 nm.

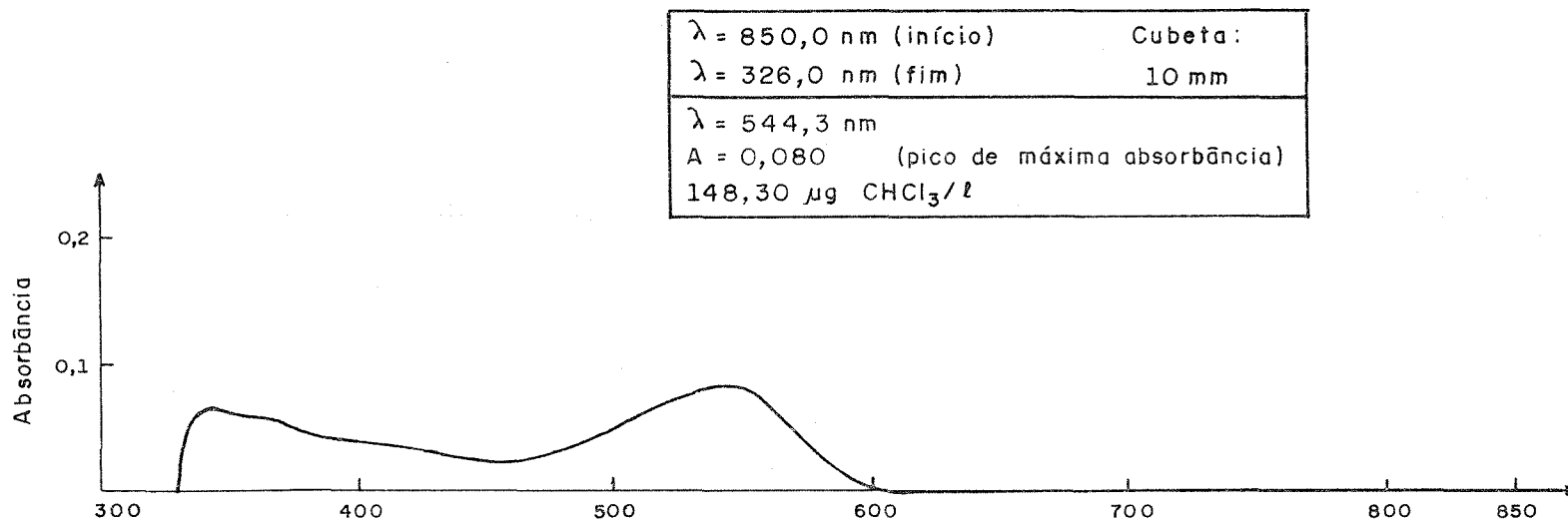


Figura 4.2 - Espectro de absorbância para 148,30  $\mu\text{g CHCl}_3/\ell$  de 326 a 850 nm

$\lambda = 850,00 \text{ nm}$ (início) $\lambda = 328,60 \text{ nm}$ (fim)		Cubeta de quartzo: 10 mm
Piridina	Complexo THM-Piridina (concentração desconhecida)	
$\lambda = 369,40 \text{ nm}$ e $A = 0,065$ (pico de máxima absorbância)	$\lambda = 527,40 \text{ nm}$ e $A = 0,038$ (pico de máxima absorbância entre $510,00$ a $576,00 \text{ nm}$ )	

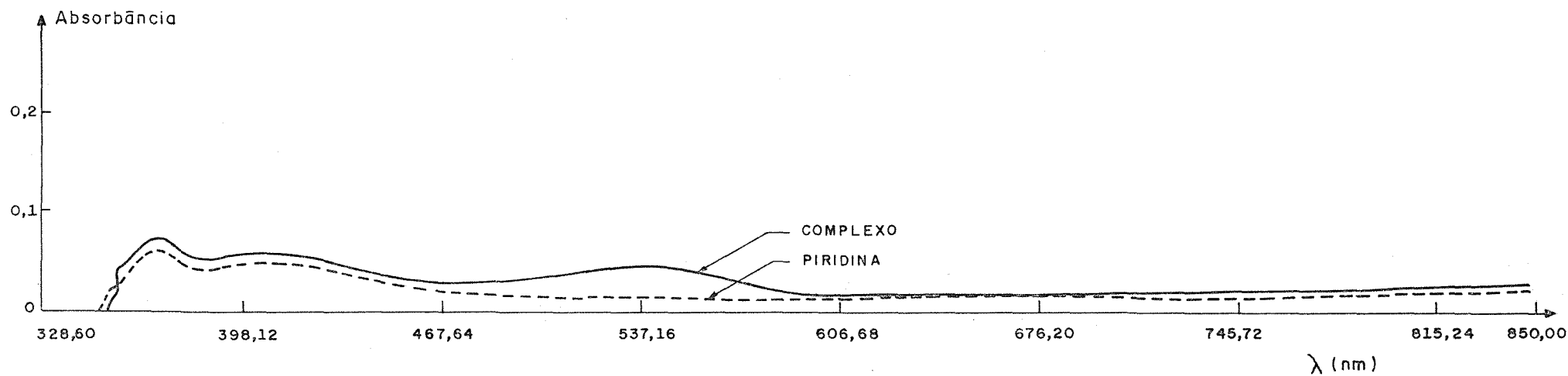


Figura 4.3 - Espectro de absorbância para o complexo THM - Piridina e Piridina Pura

Na figura 4.3, trabalhou-se com piridina pura e os resíduos do complexo THM-piridina, que eram mantidos em um recipiente de plástico, juntamente com a soda removida; sendo assim, a concentração do complexo THM-piridina era desconhecida.

Como se vê na figura 4.3, obteve-se duas curvas bastante semelhantes, quanto aos picos, às descritas por MANTEL; MOLCO; STILLER (1963) (figura 2.13).

#### 4.2.2. Observações

Várias vezes notou-se o aparecimento de uma coloração alaranjada ou amarelada (causada por impurezas nos reagentes) e que, ao serem agitadas, voltavam para a coloração rosa, o que também foi observado por REITH; DITMARSCH; RUITER (1974), sendo que algumas vezes, após 5 minutos, voltava a coloração alaranjada ou amarelada. Este fato talvez possa ser explicado pelo fato de que a condução normal da reação leva a uma mistura de composto (I) e composto (II), como já foi descrito na revisão bibliográfica no mecanismo da reação de Fujiwara.

#### 4.3. SEGUNDA ETAPA DE RESULTADOS

Nesta etapa, o conhecimento do método espectrofotométrico era praticamente total, e os problemas de leitura foram resolvidos através de um resfriamento à temperatura de 17°C. As leituras foram feitas após um tempo de resfriamento de 15 min, com a cubeta fechada.

Ao transportar o complexo para a cubeta, evitou-se ao máximo o contato com o ar. Todas as leituras foram feitas a 550 nm, comprimento de onda de máxima absorvância verificado para o complexo THM-piridina para o espectrofotômetro utilizado nos laboratórios da AWW (faixa de 400 a 700 nm).

- Curva Padrão de THMs

A Curva Padrão de THMs para o método espectrofotométrico foi feita, após vários testes, em 19/01/87 (figura 4.4.). Os dados obtidos foram;

CT - THMs (µg/l)	T%	A
19,5	85,0	0,0706
39,0	83,4	0,0788
77,8	75,0	0,1249
116,8	71,5	0,1457
194,6	59,0	0,2291

Aplicou-se regressão linear e obteve-se a seguinte equação:

$$\hat{y} = 0,0009 X + 0,05$$

onde:

X é a CT-THMs (µg/l)

$\hat{y}$  é a absorbância esperada.

O coeficiente de correlação:

$$R = 99,07 \%$$

De tempos em tempos verificou-se a validade desta curva para os padrões analisados. Não foi necessária nenhuma modificação na curva.

- Método por Cromatografia Gasosa

As primeiras curvas (concentração de THM versus altura do pico) foram feitas, após vários ensaios de injeção de padrões que tiveram como objetivo a aprendizagem da técnica de análise por cromatografia gasosa, em 19/02/87 (figuras 4.5, 4.6 e 4.7).

De tempos em tempos verificou-se a validade destas curvas para os padrões analisados e foi necessário fazer novas curvas em 28/03/87 (figuras 4.8, 4.9 e 4.10).

A figura 4.11 ilustra um cromatograma para os quatro THMs, com uma CT-THMs de 194,6 µg/l. do experimento de 19/02/87.

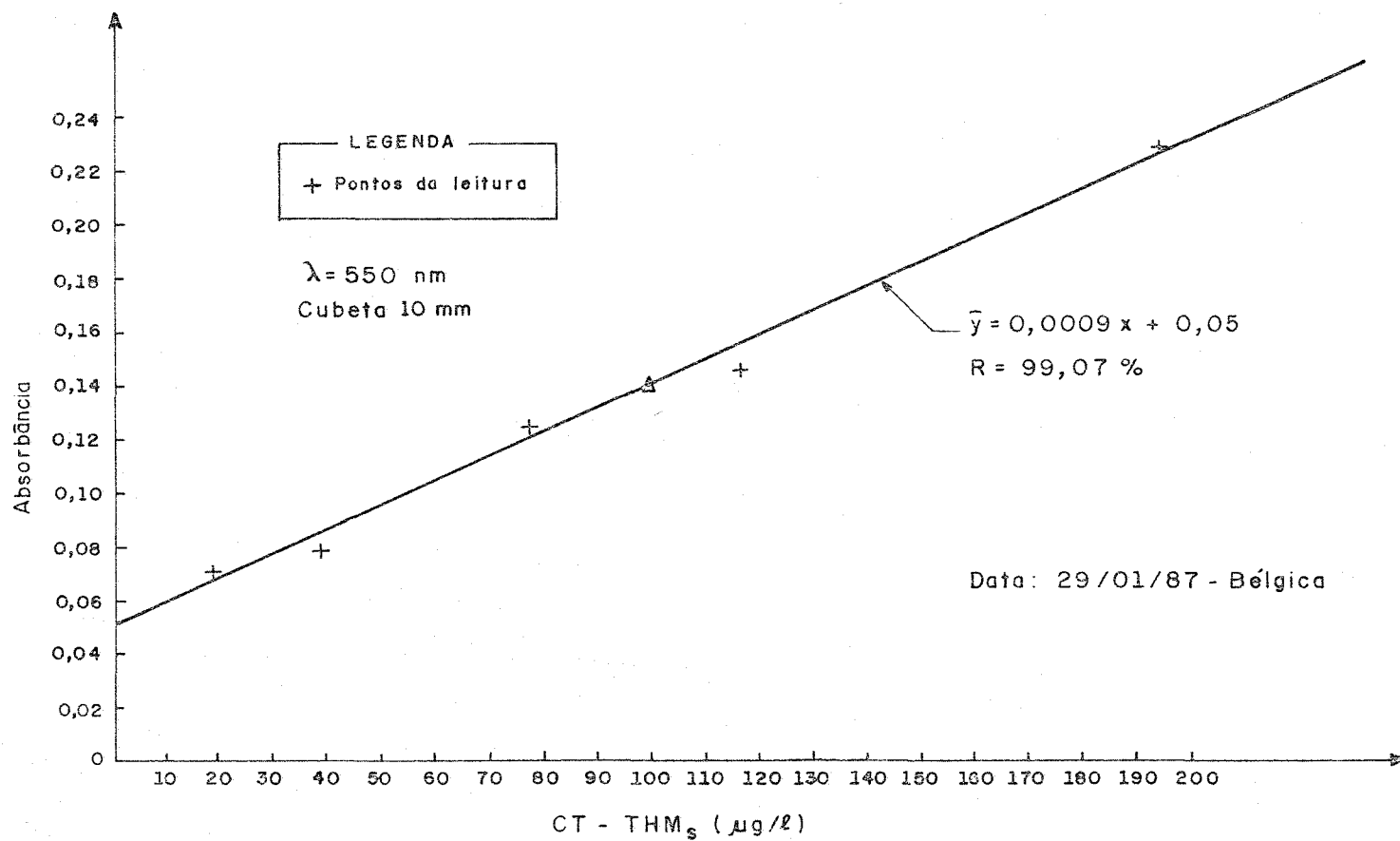


Figura 4.4 - Curva padrão de THM<sub>5</sub> para o método espectrofotométrico



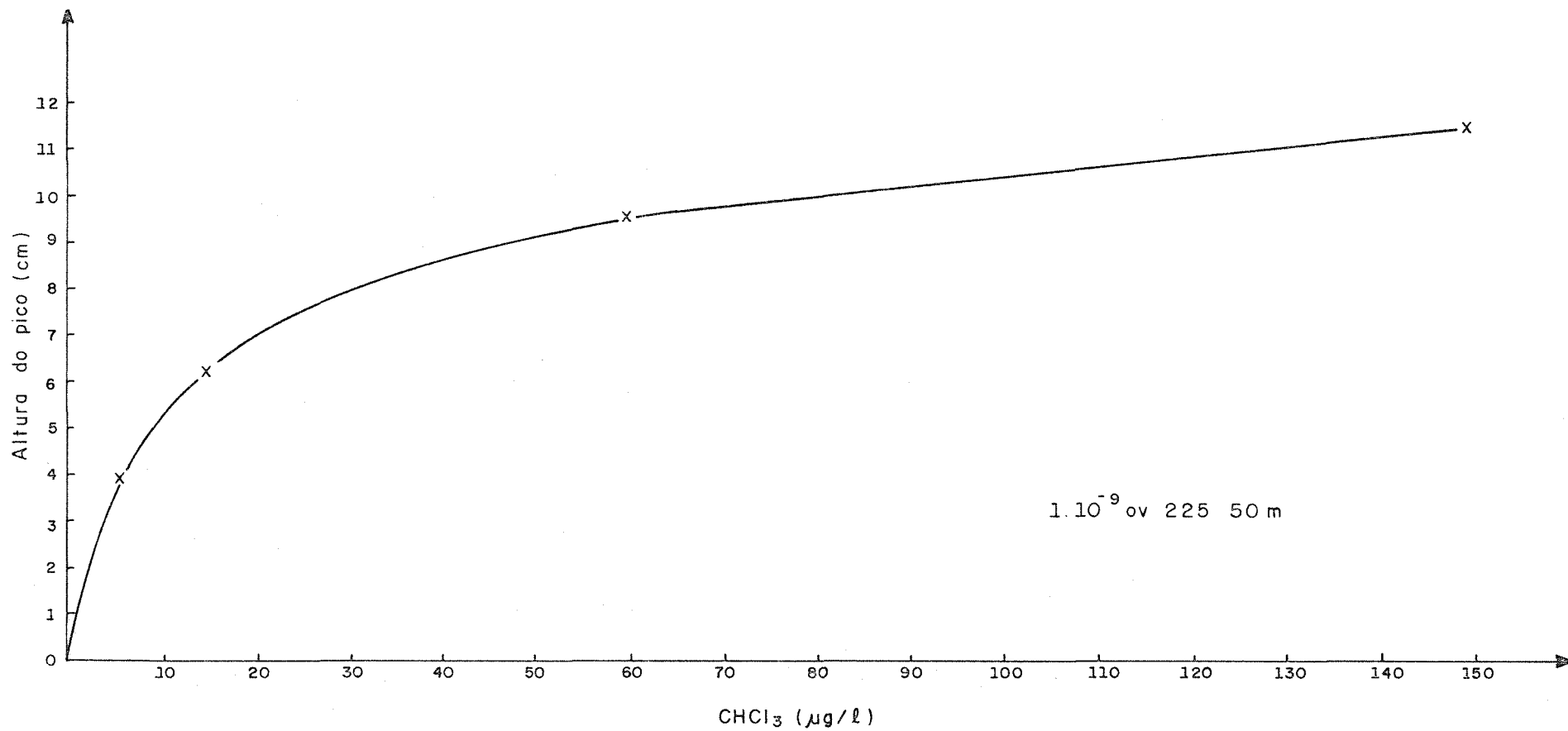


Figura 4.5 - Método por CG — 19/02/87  
Curva Padrão para  $\text{CHCl}_3$

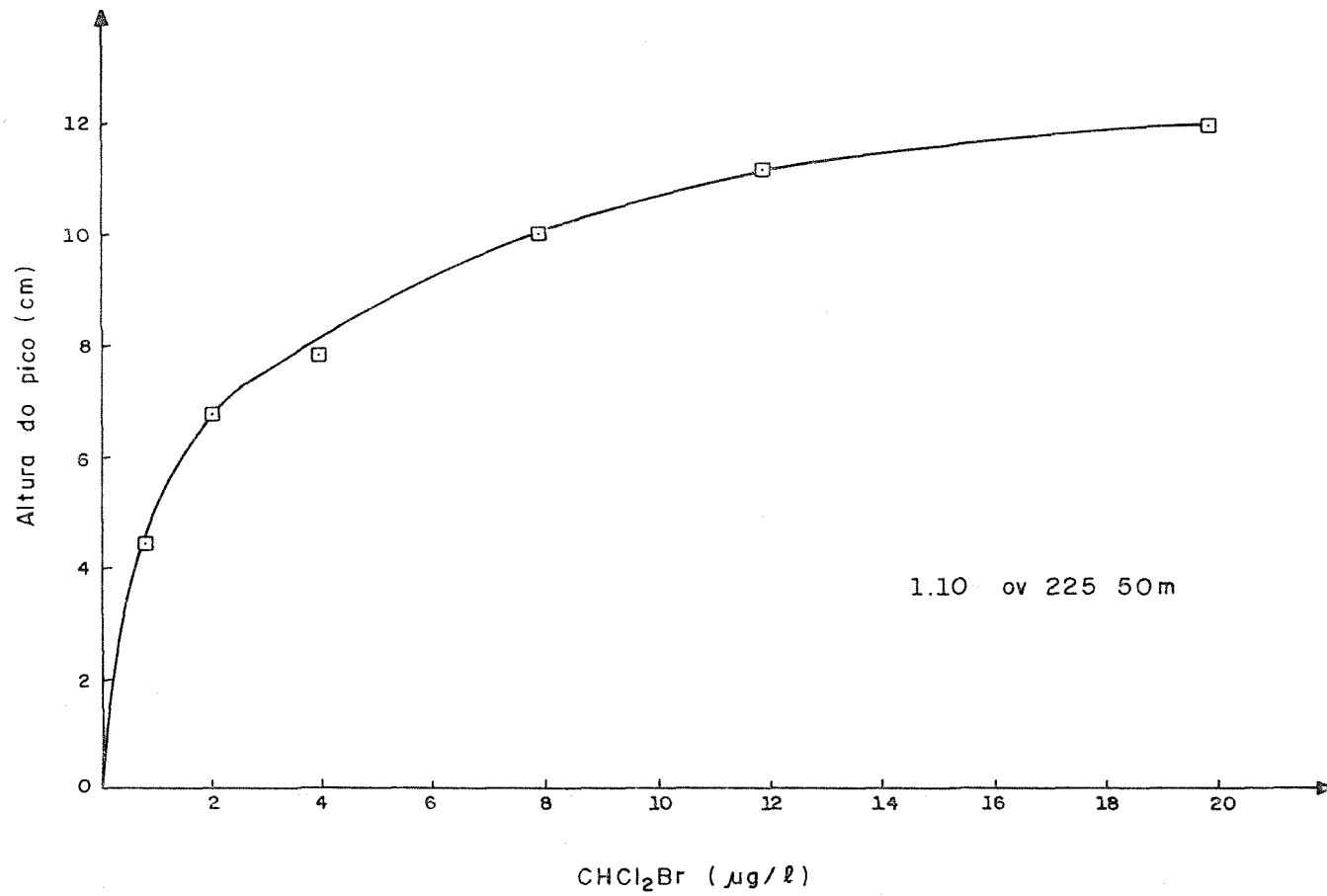


Figura 4.6 - Método por CG — 19/02/87  
Curva Padrão para CHCl<sub>2</sub>Br

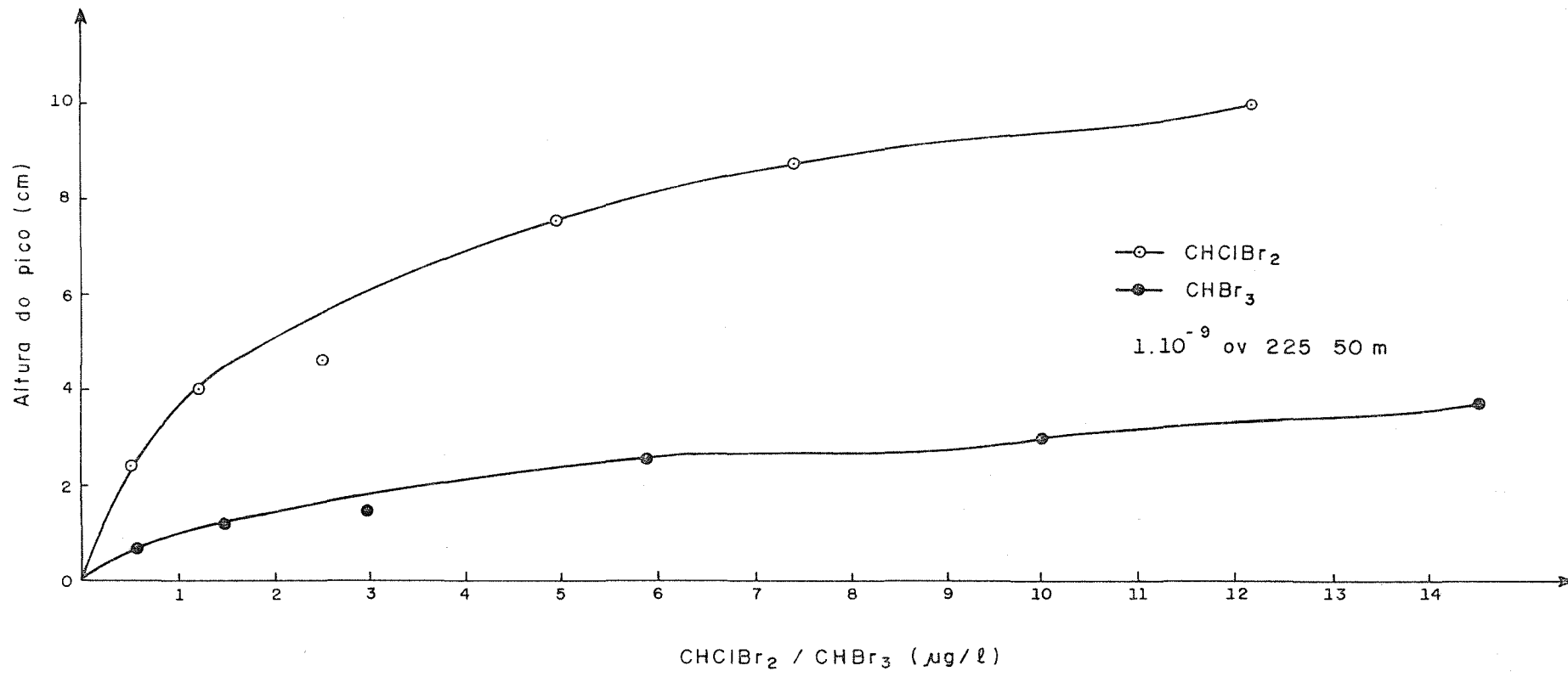


Figura 4.7 - Método por CG — 19/02/87  
Curva Padrão para CHClBr<sub>2</sub> e CHBr<sub>3</sub>

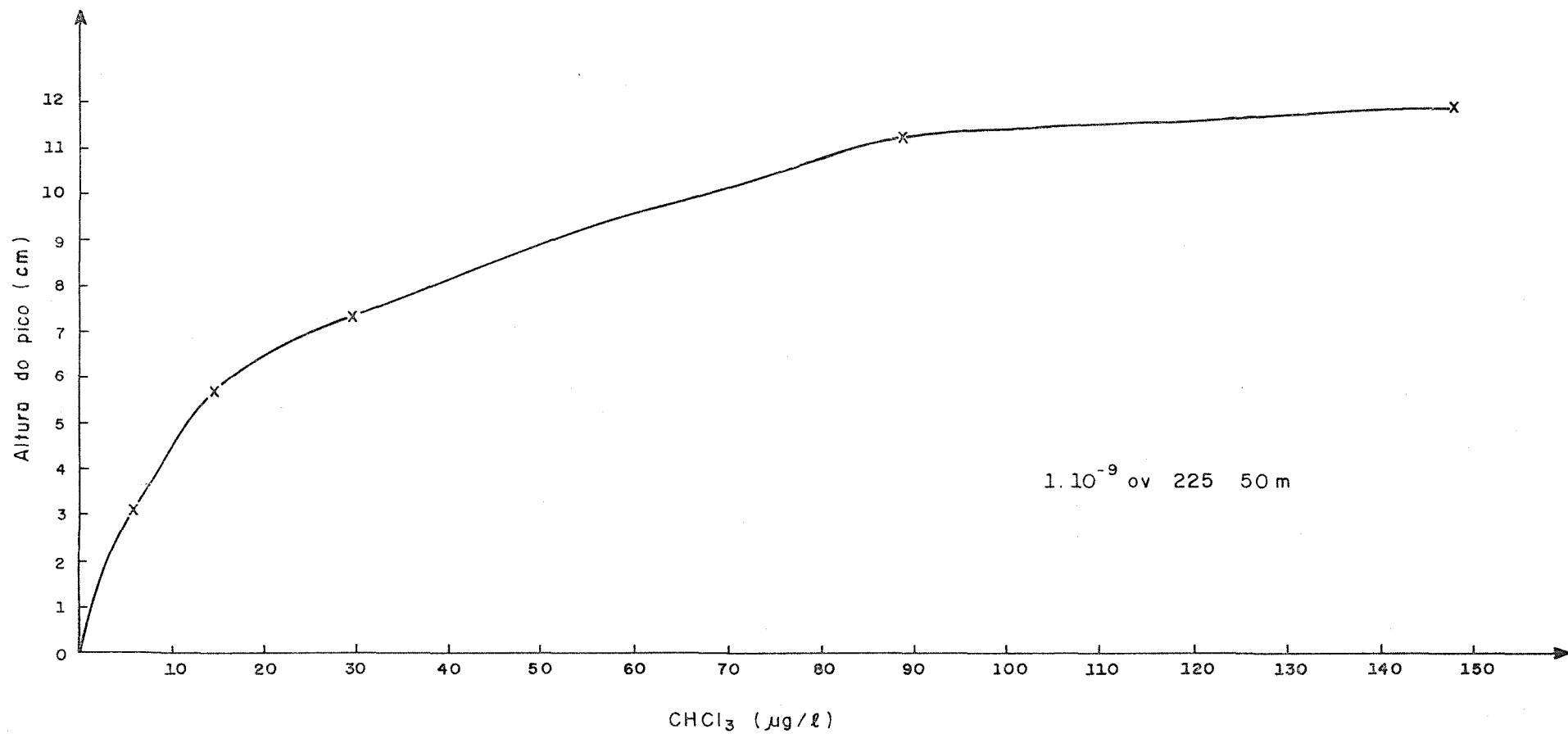


Figura 4.8 - Método por CG — 26/03/87  
Curva Padrão para CHCl<sub>3</sub>

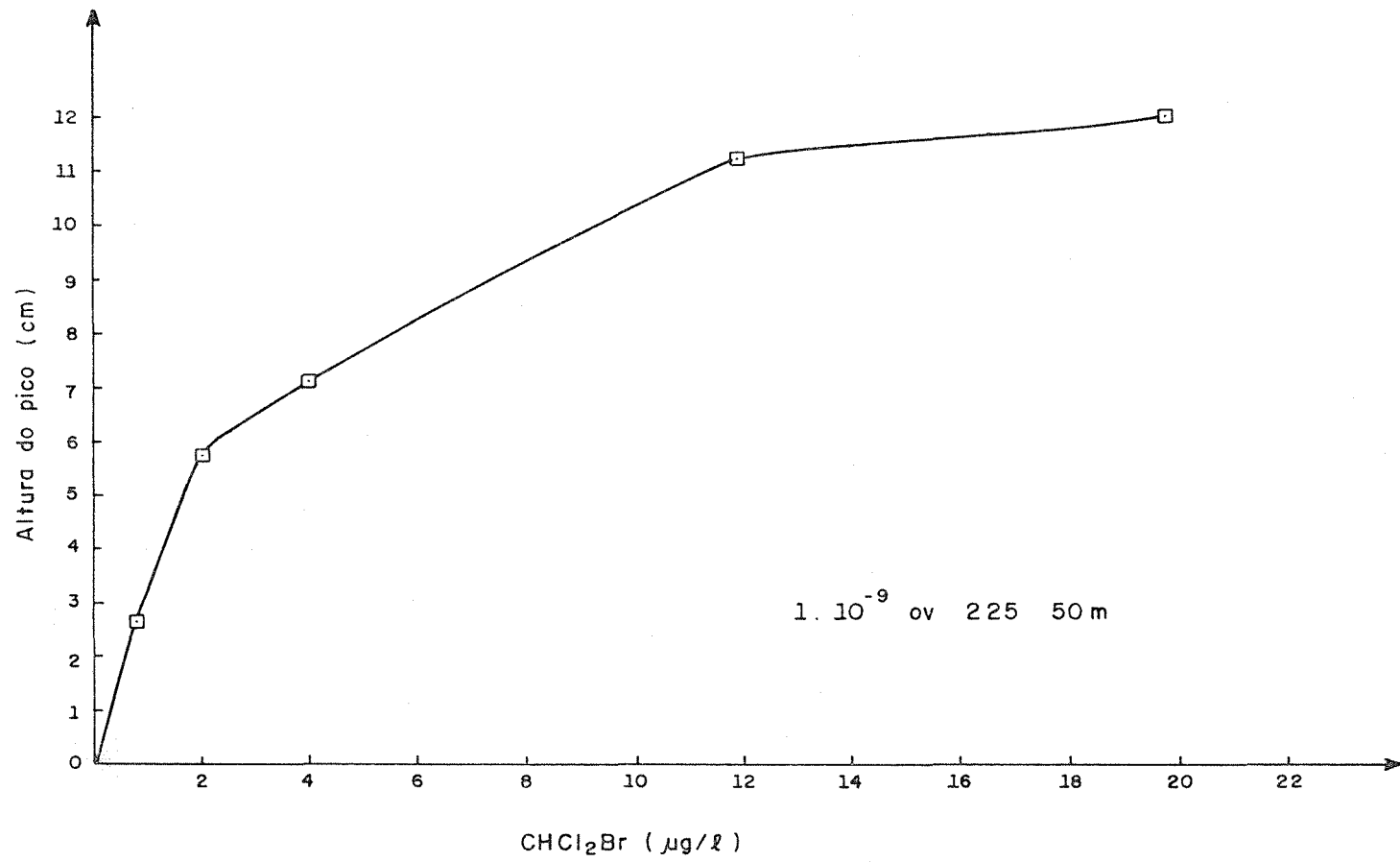


Figura 4.9 - Método por CG — 26/03/87  
Curva Padrão para  $\text{CHCl}_2\text{Br}$

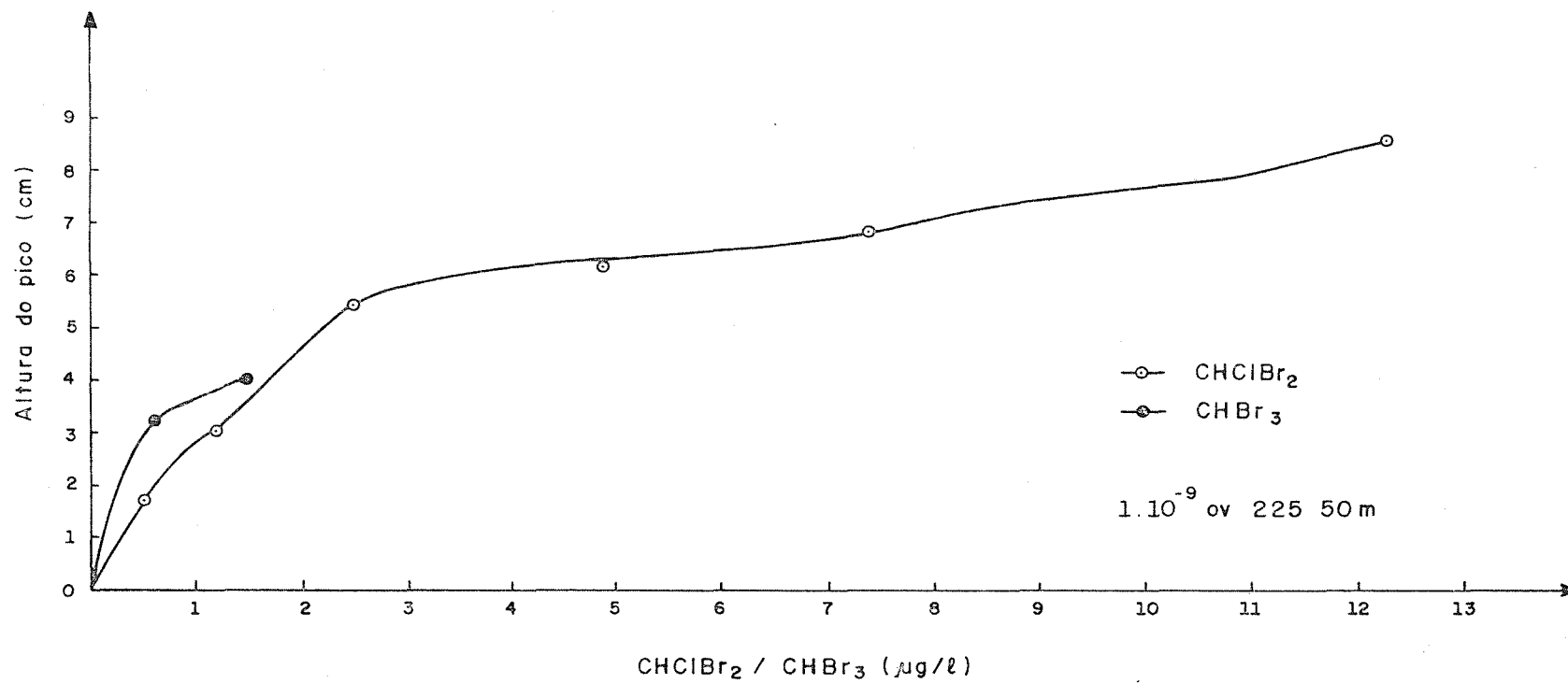


Figura 4.10 - Método por CG — 26/03/87  
 Curva Padrão para CHClBr<sub>2</sub> e CHBr<sub>3</sub>



Figura 4.11 - Cromatograma para uma  $\text{CT-TM}_s = 194,6 \mu\text{g}/\ell$   
19/02/87

Quadro 4.1 - Resultados de algumas análises efetuadas no Laboratório da AWW

AMOSTRA	LOCAL	CURVA DE LEITURA	Data de Coleta	Data de Análise	Método por CG ( $\mu\text{g/l}$ )					Método Espectrofotométrico	
					$\text{CHCl}_3$	$\text{CHCl}_2\text{Br}$	$\text{CHClBr}_2$	$\text{CHBr}_3$	CT-THMs	%T	CT-THMs ( $\mu\text{g/l}$ )
1	239	19/02/87	05/02/87 preservada c/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	25/02/87	??	3,6	1,1	ND	??	45	-
2	239	19/02/87	05/03/87	05/03/87	3,5	1,7	0,5	2,7	8,4	-	ND
3	239	26/03/87	26/03/87	26/03/87	4	3	0,7	ND	7,7	-	ND
4	239	26/03/87	01/04/87	01/04/87	5,0 4,5	4,0 3,4	1,0 1,3	ND ND	10,0* 9,2**	87	<19,5

\* injeção feita por Adriene M.S. Pereira

\*\* injeção feita pela Técnica do Laboratório da AWW

Local 239: após pré-cloração - floculação - filtros rápidos na ETA da AWW.



Na análise de nº 1, apareceu no cromatograma um pico não identificado (composto não identificado) e que reagiu com a piridina, no método espectrofotométrico, provocando uma transmitância de 45%, mascarando, assim, o resultado, o que nos leva a pensar que tipo de composto halogenado foi este, e quais as suas conseqüências à saúde humana. Não foi possível fazer uma análise deste composto, devido ao tempo curto de estada no laboratório da AWW.

Na análise de nº 4, o resultado foi dado como < 19,5 µg/l, pois o valor da transmitância encontra-se abaixo do valor de transmitância para esta concentração na curva padrão.

#### 4.4. TERCEIRA ETAPA DE RESULTADOS

Nesta etapa determinou-se a curva Padrão de THMs, pelo método espectrofotométrico, que foi utilizada para a leitura das amostras coletadas em diferentes pontos, dos diversos sistemas de distribuição de água de Porto Alegre.

Um grande problema nesta etapa foi encontrar um n-pentano p.a. que apresentasse resultado negativo para o complexo THM-piridina. Das marcas testadas, existentes no mercado brasileiro, somente o n-pentano da MERCK apresentou resultado negativo. O ensaio foi realizado em 19/05/88 e os dados foram:

Quadro 4.2 - Dados da Curva Padrão de THMs

CHCl <sub>3</sub> (µg/l)	T(%) (tempo de leitura lmin)	A
14,83	95,2	0,0214
14,83	95,8	0,0186
29,66	93,5	0,0292
29,66	94,5	0,0245
59,32	76,7	0,1152
59,32	77,4	0,1112
74,15	75,1	0,1244
74,15	75,5	0,1220
148,30	57,9	0,2373
148,30	57,9	0,2373
192,79	49,1	0,3089
192,79	50,9	0,2933

Aplicou-se regressão linear e obteve-se a seguinte equação:

$$\hat{y} = 0,0016 X - 0,0015$$

onde:  $X = \text{CT-THMs } (\mu\text{g/l})$   
 $\hat{y} = \text{absorbância esperada,}$

então,

$$X = \frac{\hat{y} + 0,0015}{0,0016}$$

O coeficiente de correção:

$$R = 99,21\%.$$

O coeficiente  $a$  (0,0016) da regressão linear foi testado para a hipótese  $H_0 : a = 0$  e  $H_1 : a \neq 0$  através da distribuição  $t$  (Student). Verificou-se que a hipótese que o coeficiente seja zero pode ser rejeitada com um risco menor que 1% de se estar incorrendo em erro.

O coeficiente de correlação  $R$ , também foi testado para a hipótese  $H_0 : R = 0$  (ausência de correlação) e  $H_1 : R \neq 0$ . Verificou-se que  $H_0$  pode ser rejeitado com um risco menor do que 1% de se estar incorrendo em erro.

O erro padrão da estimativa de  $y$  foi determinado por um nível  $\alpha$  de significância de 1%.

A equação da estimativa de  $y$  foi determinada:

$$\hat{y} = 0,0016 X - 0,0015$$

As equações dos dois limites para 99% de probabilidade de ficam:

$$\hat{y} + t E_p \quad \text{e} \quad \hat{y} - t E_p$$

onde:  $t$ : é o valor tabelado na distribuição  $t$ -Student  
 $E_p$ : erro padrão da estimativa de  $y$ .

Estas análises dos dados, do ensaio realizado em 19/05/88, levaram à construção da figura 4.12.

Uma análise da figura 4.12 mostra que somente um ponto observado na concentração de 29,66  $\text{CHCl}_3/1$  e os dois pontos observados na concentração de 59,32  $\mu\text{g}/1$   $\text{CHCl}_3/1$  se encontram levemente fora das curvas de erro padrão da estimativa de  $y$  para 1% de limite de confiança. Com esta análise e o coeficiente de correlação linear verificou-se que o modelo apresentava um bom ajuste aos dados e utilizou-se esta curva para a análise das amostras dos sistemas de distribuição de água em Porto Alegre.

Para utilização desta curva testou-se o valor da absorvância para duas concentrações, de tempos em tempos, ficando os resultados dentro do intervalo de confiança da curva; sendo assim, utilizou-se esta curva para todas as leituras.

Para uma comparação visual da curva Padrão de THMs obtida na Bélgica com a obtida no Brasil, foi construída a figura 4.13. A aparelhagem utilizada e os reagentes não foram os mesmos, o que pode explicar a diferença entre as duas curvas. Também deve-se levar em consideração que no ensaio feito na Bélgica utilizou-se os quatro THMs para a solução padrão, o que não foi possível no Brasil.

Os dados de absorvância obtidos diferem dos de HUANG & SMITH (1984):

Quadro 4.3 - Resultados de Absorvância para CT-THMs por HUANG & SMITH (1984)

Concentração CT-THMs ( $\mu\text{g}/1$ )	A b s o r b â n c i a				
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Media	Desvio Padrao
26*	,009	,009	,006	,008	,002
49 <sup>+</sup>	,016	,014	,012	,014	,002
102*	,030	,030	,028	,029	,001
196 <sup>+</sup>	,057	,051	,058	,055	,004
Coefficiente de cor relação linear	0,96	0,96	0,96		

\* Baseado em 73,1%  $\text{CHCl}_3$ , 19,4%  $\text{CHCl}_2\text{Br}$ , 6,1%  $\text{CHClBr}_2$  e 1,4%  $\text{CHBr}_3$

+ Baseado em 74,7%  $\text{CHCl}_3$ , 20,3%  $\text{CHCl}_2\text{Br}$ , 5,0%  $\text{CHClBr}_2$  e 0,0%  $\text{CHBr}_3$

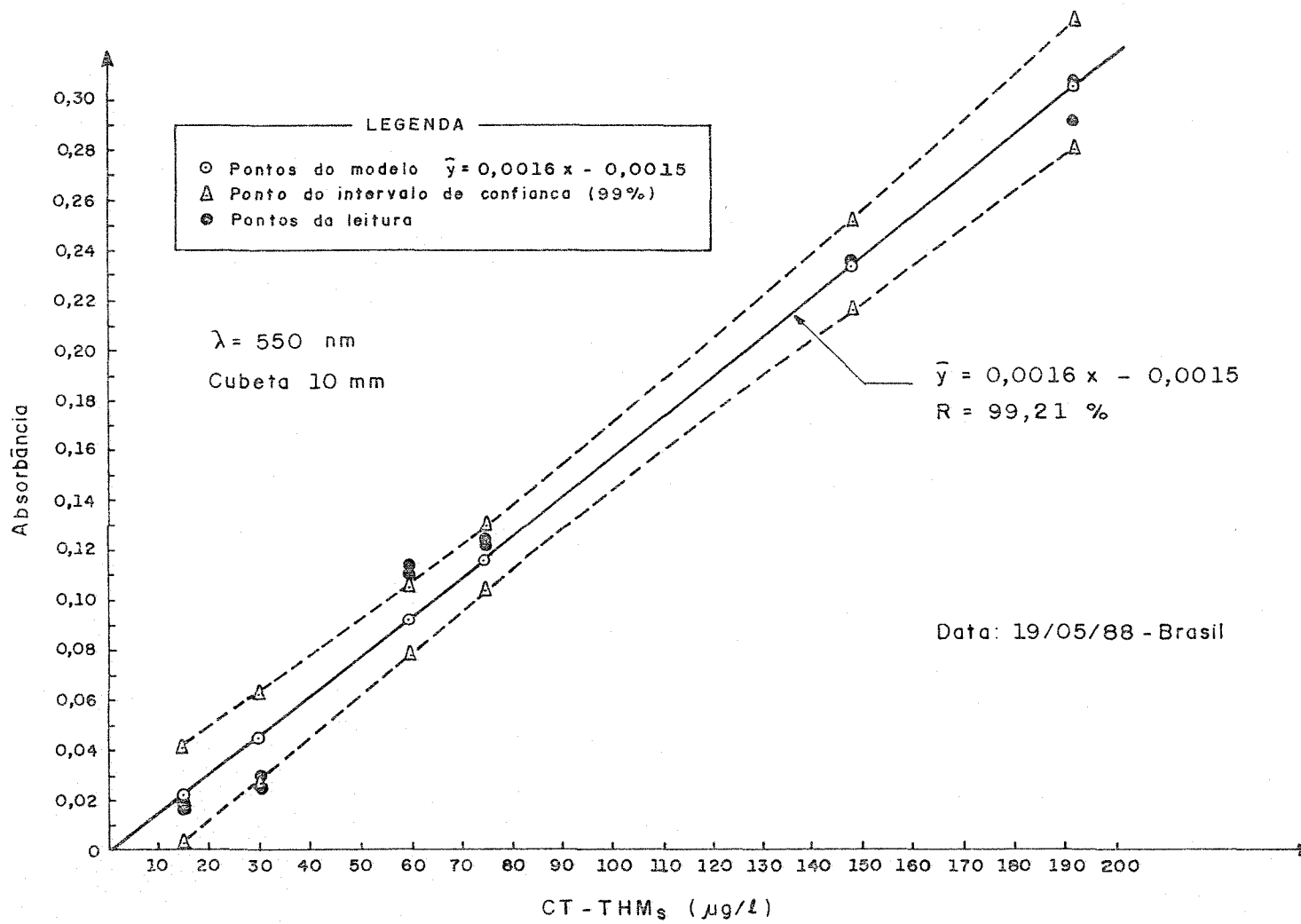


Figura 4.12 - Curva padrão de THM<sub>s</sub> para o método espectrofotométrico

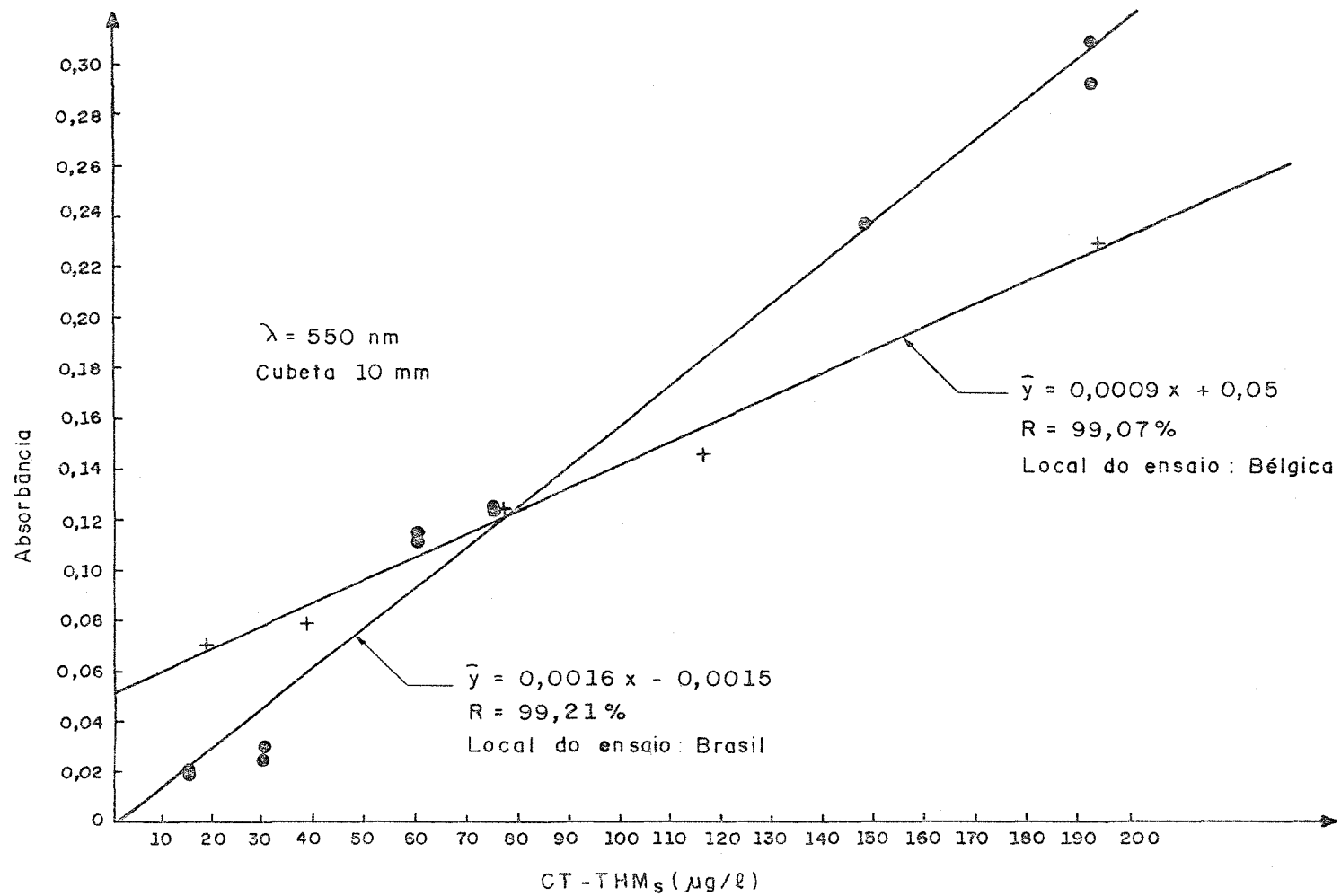


Figura 4.13 - Curva padrão de THM<sub>s</sub> para o método espectrofotométrico

Deve-se salientar que eles trabalharam com leituras a quente e estavam numa faixa de absorbância que admite um erro maior (faixa de absorbância média de 0,008 a 0,055, que corresponde a uma faixa de transmitância de 98,17% a 88,10%, respectivamente), se comparada com a obtida neste trabalho (na 2<sup>a</sup> etapa 85,0% a 59,0% e na 3<sup>a</sup> etapa 95,8% a 49,1%).

Na figura 4.14 apresenta-se o erro de análise (dc/c) em função da transmitância. O comportamento da curva mostra que o erro é praticamente constante dentro da região compreendida entre 20 e 60%.

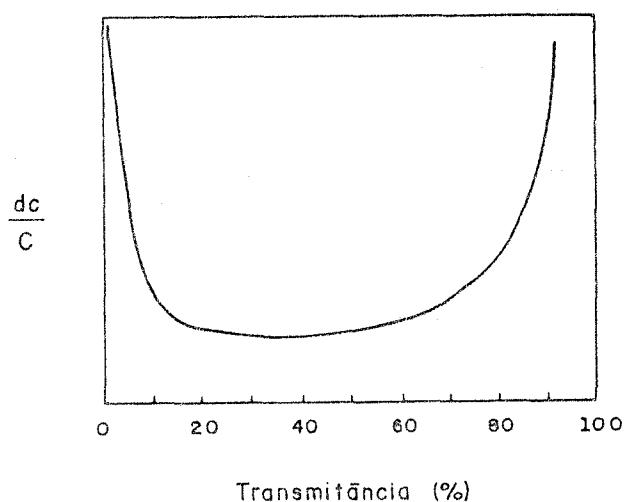
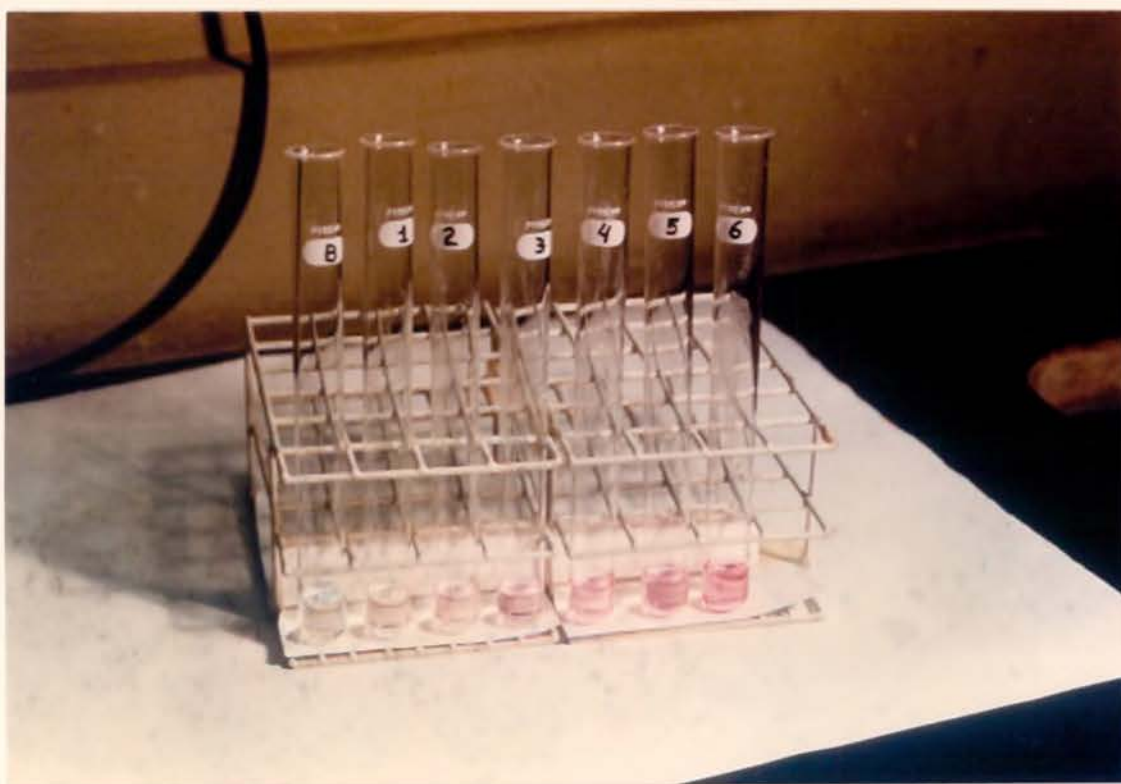


Figura 4.14 - Erro relativo na absorciometria fotoelétrica (OHLWEILER, 1968)

#### - Coloração do Complexo THM-piridina

Para ilustrar a coloração do complexo THM-piridina para as diferentes concentrações da curva Padrão de THMs utilizou-se o recurso fotográfico apresentado na fotografia 4.1.



Fotografia 4.1 - Variação da coloração do complexo THM-piridina para as concentrações 14,83 (1); 29,66 (2); 59,32 (3); 74,15 (4); 148,30 (5); 192,79 (6)  $\mu\text{g}$   $\text{CHCl}_3/\text{l}$  da esquerda para a direita, sendo o primeiro tubo (B) da esquerda a prova em branco.

4.4.1. Resultados das Análises em Diferentes Pontos do Sistema de Distribuição de Água de Porto Alegre

Foram feitas várias análises em diferentes pontos dos diferentes sistemas de distribuição de Porto Alegre (Quadro 4.4 - ver figura 3.1). A temperatura do resfriamento do complexo foi de 17°C e o tempo de resfriamento foi de 15 min.

Os resultados destas análises aparecem no Anexo 2 e estão agrupados no quadro 4.5.

Quadro 4.4 - Pontos de Análise dos Diferentes Sistemas de Distribuição de Porto Alegre e em um Poço Artesiano

PONTO	LOCAL	SISTEMA
P <sub>1</sub>	Av. Bento Gonçalves, 7712 - casa 5	Lomba do Sabão
P <sub>2</sub>	Av. Bento Gonçalves, 9500 -IPH UFRGS	Lomba do Sabão
P <sub>3</sub>	Rua Barão do Amazonas, 1066 - ap.305	Menino Deus
P <sub>4</sub>	Rua Lavras, 639 - ap. 502	Menino Deus
P <sub>5</sub>	Rua Santos Neto, 211 - ap. 401	Menino Deus
P <sub>6</sub>	Rua João Abott, 334 - ap. 31	Menino Deus
P <sub>7</sub>	Rua João Abott, 415 - ap. 402	Menino Deus
P <sub>8</sub>	Rua Alfredo Schuett, 900	São João
P <sub>9</sub>	Rua Dr. Oscar Bitencourt, 416	Menino Deus
P <sub>10</sub>	Av. Bahia, 54	Integrado Moinhos de Vento-São João
P <sub>11</sub>	Av. Protásio Alves, 5852, ap. 306	São João
P <sub>12</sub>	Av. Ipiranga, 6681 - PUC/RS	(1)

(1) Água subterrânea - Poço Artesiano



Quadro 4.5 - Concentração Total de Trihalometanos  
nos Diferentes Pontos Analisados

CONCENTRAÇÃO TOTAL DE TRIHALOMETANOS ( $\mu\text{g/l}$ )				
Água Subterrânea	Sistema Lomba do Sabão	Sistema Menino Deus	Sistema São João	Sistema Integrado Moinhos de Vento-São João
<14,83* (P <sub>12</sub> )	46,31 (P <sub>1</sub> )	<14,83 (P <sub>3</sub> )	<14,83 (P <sub>8</sub> )	35,00 (P <sub>10</sub> )
<14,83 (P <sub>12</sub> )	<14,83 (P <sub>1</sub> )	<14,83 (P <sub>4</sub> )	<14,83 (P <sub>8</sub> )	<14,83 (P <sub>10</sub> )
ND (P <sub>12</sub> )	<14,83 (P <sub>1</sub> )	15,44 (P <sub>5</sub> )	<14,83 (P <sub>8</sub> )	
ND (P <sub>12</sub> )	15,44 (P <sub>1</sub> )	25,06 (P <sub>6</sub> )	<14,83 (P <sub>11</sub> )	
	16,56 (P <sub>1</sub> )	40,31 (P <sub>7</sub> )	<14,83 (P <sub>11</sub> )	
	<14,83 (P <sub>2</sub> )	<14,83 (P <sub>7</sub> )		
	<14,83 (P <sub>2</sub> )	28,00 (P <sub>9</sub> )		
	59,81 (P <sub>2</sub> )	<14,83 (P <sub>9</sub> )		
	36,88 (P <sub>2</sub> )	<14,83 (P <sub>9</sub> )		

\*: cor rosa antes do resfriamento, depois do resfriamento incolor, mas considerou-se. <14,83  $\mu\text{g/l}$

ND: Não Detectado

(P<sub>1</sub>): Ponto analisado

Analisando os diversos dados do quadro 4.5 verificou-se que as concentrações encontradas estão abaixo do limite da EPA.

Os resultados do Ponto P<sub>12</sub> vem ao encontro do que foi dito na revisão bibliográfica, sobre as águas subterrâneas terem menor concentração de THMs.

Os dados do quadro 4.5, tomados em termos de absorvância (Anexo 2), levaram ao quadro 4.6. Estes dados foram analisados através de dois testes não paramétricos: Kruskal-Wallis e Wilcoxon.

Quadro 4.6 - Leituras de Absorbância para os Pontos Amostrados em Porto Alegre

A B S O R B Â N C I A				
Água Subterrânea	Sistema Lomba do Sabão	Sistema Menino Deus	Sistema São João	Sistema Integrado Moinhos de Vento-São João
0,0000(P <sub>12</sub> )	0,0726(P <sub>1</sub> )	0,0164(P <sub>3</sub> )	0,0092(P <sub>8</sub> )	0,0545(P <sub>10</sub> )
0,0000(P <sub>12</sub> )	0,0164(P <sub>1</sub> )	0,0052(P <sub>4</sub> )	0,0030(P <sub>8</sub> )	0,0013(P <sub>10</sub> )
0,0066(P <sub>12</sub> )	0,0186(P <sub>1</sub> )	0,0232(P <sub>5</sub> )	0,0061(P <sub>8</sub> )	
0,0000(P <sub>12</sub> )	0,0232(P <sub>1</sub> )	0,0386(P <sub>6</sub> )	0,0137(P <sub>11</sub> )	
	0,0250(P <sub>1</sub> )	0,0630(P <sub>7</sub> )	0,0132(P <sub>11</sub> )	
	0,0155(P <sub>2</sub> )	0,0173(P <sub>7</sub> )		
	0,0092(P <sub>2</sub> )	0,0433(P <sub>9</sub> )		
	0,0942(P <sub>2</sub> )	0,0030(P <sub>9</sub> )		
	0,0575(P <sub>2</sub> )	0,0132(P <sub>9</sub> )		
0,0017*	0,0369*	0,0248*	0,0090*	0,0278*
CONCENTRAÇÃO TOTAL MÉDIA DE THMs µg/l				
1,97	24,00	16,44	6,56	18,38

\* Média das absorbâncias

- Teste de Kruskal-Wallis

Este teste foi utilizado para verificar duas análises.

Primeira análise: verificar se a mediana das cinco amostras são todas iguais, segundo as hipóteses:

$H_0$ : as distribuições de probabilidade de ocorrência das amostras são idênticas;

$H_1$ : as amostras representadas pelos dados não têm a mesma mediana.

Segunda análise: verificar se a mediana das quatro amostras dos diferentes sistemas de água de Porto Alegre são iguais, segundo as hipóteses  $H_0$  e  $H_1$ , descritas anteriormente.

Quadro 4.7 - Resultados do Teste de Kruskal-Wallis

Análise	Amostras	$H_{cal}$	K-1	$\alpha$	$H_{tab}$
1 <sup>a</sup>	Água subterrânea Sistema Lomba do Sabão Sistema Menino Deus (MD) Sistema São João (SJ) Sistema Integrado MD-SJ	13,263	4	0,025	11,143
2 <sup>a</sup>	Sistema Lomba do Sabão Sistema Menino Deus (MD) Sistema São João (SJ) Sistema Integrado MD-SJ	16,399	3	-	-

A 1<sup>a</sup> análise mostrou que para  $\alpha = 0,025$  com o  $H_{cal} > H_{tab}$ , rejeitou-se  $H_0$  a um nível de significância de 2,5%. A probabilidade da distribuição de probabilidades de ocorrência das amostras serem iguais poderia ter ocorrido com  $0,01 < P < 0,025$ .

A 2<sup>a</sup> análise mostrou que para  $H_{cal} > H_{tab}$ , para todos os níveis de significância tabelados, rejeitou-se  $H_0$  a um nível de significância menor que 0,5%. A probabilidade da distribuição de probabilidades de ocorrência das amostras serem iguais poderia ter ocorrido com  $P < 0,005$ .

- Análise pelo Teste de Wilcoxon

Este teste foi utilizado para verificar se as amostras, analisadas duas a duas, possuíam médias iguais, a um nível  $\alpha$  de significância.

As hipóteses são:

$$H_0 : \mu_1 = \mu_2$$

$$H_1 : \mu_1 \neq \mu_2$$

Quadro 4.8 - Resultados do Teste de Wilcoxon

Análise	Amostra $n_1$	Amostra $n_2$	u	$\alpha$	Região Crítica	Conclusões
1 <sup>a</sup>	Água subterrânea $n_1=4$	Sistema Lomba do Sabão $n_2=9$	0	0,05	$U \leq 4$	U cai na região crítica e rejeita-se $H_0$ . Há diferença entre as médias.
2 <sup>a</sup>	Água subterrânea $n_1=4$	Sistema Menino Deus $n_2=9$	2	0,05	$U \leq 4$	U cai na região crítica e rejeita-se $H_0$ . Há diferença entre as médias.
3 <sup>a</sup>	Água Subterrânea $n_1=4$	Sistema São João $n_2=5$	2	0,10	$2P(U \leq 2 / H_0 \text{ é verdadeira}) = 0,064 < \alpha$	U cai na região crítica e rejeita-se $H_0$ . Há diferença entre as médias.
4 <sup>a</sup>	Sistema São João $n_1=5$	Sistema Menino Deus $n_2=9$	9,5	0,05	$U \leq 7$	U não cai na região crítica, logo não rejeita-se $H_0$ . As médias são iguais.
5 <sup>a</sup>	Sistema São João $n_1=5$	Sistema Lomba do Sabão $n_2=9$	2,5	0,05	$U \leq 7$	U cai na região crítica e rejeita-se $H_0$ . Há diferença entre as médias.
6 <sup>a</sup>	Sistema Lomba do Sabão $n_2=9$	Sistema Menino Deus $n_2=9$	30	0,05	$U \leq 17$	U não cai na região crítica, logo não rejeita-se $H_0$ . As médias são iguais.

Os resultados dos quadros 4.7 e 4.8 evidenciam a menor concentração de THMs em águas subterrâneas e que os sistemas Menino Deus e Lomba do Sabão são os que apresentam maior concentração total de THMs, para os dados coletados.

O abastecimento à ETA do sistema Lomba do Sabão é feito através de reservatório artificial a céu aberto, com uma razoável proliferação de algas (material precursor de THMs) o que explicaria a maior concentração média de THMs neste sistema.

A captação da ETA do sistema Menino Deus é efetuada a jusante da saída do Arroio Dilúvio, que recebe uma carga de esgoto cloacal; tal fato pode explicar a concentração de THMs neste sistema.

Deve-se salientar, contudo, que todos os sistemas analisados de Porto Alegre apresentam, em média, uma CT-THMs abaixo do nível máximo permissível na Alemanha (25,00  $\mu\text{g}/\text{l}$ ), na Holanda (75,00  $\mu\text{g}/\text{l}$ ), nos E.U.A. (100  $\mu\text{g}/\text{l}$ ) e no Canadá (350  $\mu\text{g}/\text{l}$ ), onde este nível é bem mais alto.

Este fato evidencia a qualidade da água tratada de Porto Alegre para nível máximo de trihalometanos.

Utilizando-se o nível máximo de THMs, segundo os padrões da EPA (100 $\mu\text{g}/\text{l}$ ) a dose estimada que uma pessoa de 70 kg consumindo 2 litros de água por dia, seria de 0,0029 mg/kg/dia.

A dose estimada de clorofórmio nas pastas de dente é de 0,50 mg/kg/dia (TRIHALOMETHANES IN WATER SEMINAR, 1980), para um consumo máximo diário.

Uma comparação destes dados mostra que a dosagem de exposição diária nas pastas de dentes é aproximadamente 172 vezes maior que pela água tratada.

CAPÍTULO V

---

CONCLUSÕES

---

5.1. O Método Espectrofotométrico de análise da concentração total de trihalometanos se comparado com a Cromatografia Gasosa com detector de captura de elétrons é menos sensível e menos eficiente, mas é um método semiquantitativo que proporcionará as estações de tratamento de água que não possuem um cromatógrafo o acompanhamento da CT-THMs.

É um método relativamente simples que poderá ser usado pelas estações que apresentam laboratórios pouco equipados.

É de fundamental importância para o método o estabelecimento da temperatura de resfriamento, bem como, do tempo de resfriamento.

Os reagentes devem ser todos p.a. e deve-se dar uma atenção especial a escolha do pentano, pois qualquer impureza neste reagente leva a resultados errôneos.

Deve-se sempre especificar se estamos analisando THM Instantâneo, THM Terminal ou Potencial de Formação de THM, para que dados referentes a um mesmo ponto possam ser comparados.

5.2. Todos os pontos analisados nos diferentes sistemas de distribuição de água de Porto Alegre apresentaram o valor da concentração total de THMs menor que o nível máximo permitível da EPA (100 µg/l).

Os reservatórios a céu aberto de água bruta devem ser

monitorados através da análise de precursores orgânicos, pois como se vê nos resultados para o sistema da Lomba do Sabão, apesar do número não muito grande de análises, é o que apresenta maior concentração de THMs nos pontos analisados, o que era de se esperar pois o reservatório não é natural e apresenta proliferação de algas, que atualmente estão sendo estudadas como precursores de THMs em vários países da Europa e nos Estados Unidos.

5.3. O passo certo na evolução das estratégias de controle de THMs é se assegurar que a técnica selecionada continuará a produzir uma água de alta qualidade microbiológica. Isto é de primeira prioridade, em particular, em mananciais superficiais durante o verão e durante os períodos de intensa precipitação.



CAPÍTULO VI

---

RECOMENDAÇÕES

---

6.1. Recomenda-se um estudo de avaliação do nível de THMs desde a captação até a ponta de rede, com objetivos de mostrar a formação dos THMs durante o processo de tratamento e ao longo da rede de distribuição nos sistemas Lomba do Sabão e Menino Deus de Porto Alegre.

6.2. Recomenda-se um estudo para determinar a relação entre clorofila a e a Concentração Total de THMs, na ETA do Sistema Lomba do Sabão em Porto Alegre.

6.3. Recomenda-se um estudo de utilização do método espectrofotométrico para análise de efluentes industriais.

6.4. Recomenda-se um estudo de aplicação de dados da CT-THMs em vários pontos de um sistema de distribuição de água a modelos de qualidade de água para sistemas de distribuição.

6.5. Recomenda-se um estudo comparativo quanto a formação de THMs quando se utiliza sulfato de alumínio e quando se utiliza ferrato de potássio como agentes flocculantes, uma vez que a remoção do precursor orgânico por coagulação flocculação reduz a formação de THMs.

CAPÍTULO VII

---

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- AIETA, E.M. & BERG, J.D. 1986. A review of chlorine dioxide in drinking water treatment. Journal of the American Water Works Association, New York, 78(6): 62-72, June.
- AKIN, Elmer W. 1978. Discussion of "Trihalomethanes and viruses in a water supply". Journal of the Environmental Engineering Division, New York, 104(6): 829-30, Aug.
- ALLINGER, Norman L. 1978. Química orgánica. 2.ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois. p.228-9, 699-703.
- ANDERSON, Mark C. et alii. 1981. Controlling trihalomethanes with powdered activated carbons. Journal American Water Works Association, New York, 73(8): 432-9, Aug.
- ARBOLEDA VALENCIA, Jorge. 1973. Conceptos modernos sobre el diseño de unidades de filtración. In: ———. Teoría, diseño y control de los procesos de clarificación del agua. Lima, CEPIS. cap.8, p.348-50.
- ARBOLEDA VALENCIA, J. sd. Manual de desinfección del agua. s. l., s.ed. n.p.
- ARGUELLO, M.D. et alii. 1979. Trihalomethanes in water: a report on the occurrence, seasonal variation in concentrations, and precursors of trihalomethanes. Journal of American Water Works Association, New York, 71(9): 504-8, Sept.
- BABCOCK, David B. & SINGER, Philip C. 1979. Chlorination and coagulation of humic and fulvic acids. Journal American Water Works Association, New York, 71(3): 149-52, Mar.

- BELLAR, T.A. & LICHTENBERG, I.J. 1974. Determining volatile organics at microgram - per-litre level by gas chromatography. Journal American Water Works Association, New York, 66(12):739-44, Dec.
- BELLAR, T.A.; LICHTENBERG, J.J.; KRONER, R.C. 1974. The occurrence of organohalides in chlorination drinking water. Journal American Water Works Association, New York, 66(12): 703-6, Dec.
- BILELLO, Louis J. & SINGLEY, J.Edward. 1986. Removing trihalomethanes by packed-column and diffused aeration. Journal American Water Works Association, New York, 78(2): 62-71, Feb.
- BLANCK, Clarence A. 1979. Trihalomethane reduction in operating water treatment plants. Journal American Water Works Association, New York, 71(9): 525-9, Sept.
- BOND, R.L. & SPENCER, D.H.T. 1958. The ultra-fine capillary structure of coals and carbonized coals. In: INDUSTRIAL CARBON AND GRAPHITE CONFERENCE, London. Proceedings. p.231-51.
- BRETT, Robert W. & CALVERLEY, Richard A. 1979. A one-year survey of trihalomethane concentration changes within a distribution system. Journal American Water Works Association, New York, 71(9): 515-20, Sept.
- BORGES, Gladys Cabral de Mello; NAHUYS, Joana; BRISTOTTI, Anildo. 1978. Contribuição ao estudo e classificação de carvões fósil. Anais da Associação Brasileira de Química, Rio de Janeiro, 29(1/2): 15-26.
- BRODTMANN, Noel V., Jr. & RUSSO, Peter J. 1979. The use of chloramine for reduction of trihalomethanes and disinfection of drinking water. Journal American Water Works Association, New York, 71(1): 40-2, Jan.
- BUNN, Willian W. et alii. 1975. Formation of trihalomethanes by chlorination of surface water. Environmental Letters, 10(3): 205-13.
- BURNHAM, A.K. et alii. 1973. Trace organics in water: their isolation and identification. Journal American Water Works Association, New York, 65(11): 722-5, Nov.

- CAMERON, Craig D.; HOEHN, Robert C.; STRIMAITIS, Jane Rawls. 1974. Organic contaminants in raw and finished water. Journal American Water Works Association, New York, 66(9): 519-23, Sept.
- CARLO, G.L. & METTLIN, C.J. 1980. Cancer incidence and trihalo methane concentrations in public drinking water system. American Journal of Public Health, Washington, 70(5): 523-5, May.
- CASTELLAN, Gilbert W. 1979. Físico-química. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, v.1, p.452-4.
- CETESB. 1970. Desinfecção de águas. São Paulo. lv.
- CHADIK, Paul A. & AMY, Gary L. 1983. Removing trihalomethane precursors from various natural waters by metal coagulants. Journal American Water Works Association, New York, 75(10) : 532-6, Oct.
- CHOW, D.K. & DAVID, M.M. 1977. Compounds resistant to carbon adsorption in municipal wastewater treatment. Journal American Water Works Association, New York, 69(10): 555-61, Oct.
- CHOW, Bruce M. & ROBERTS, Paul V. 1981. Halogenated by product formation by  $\text{ClO}_2$  and  $\text{Cl}_2$ . Journal of the Environmental Engineering Division, New York, 107(4): 609,18, Aug.
- COLLINS, Harvey F. & DEANER, David G. 1973. Sewage chlorination versus toxicity - a dilemma? Journal of the Environmental Engineering Division, New York, 99(6): 761-72, Dec.
- COLLINS, Harvey F. & DEANER, David G. 1975. Closure of "sewage chlorination versus toxicity - a dilemma?". Journal of the Environmental Engineering Division, New York, 101(4):661-2, Aug.
- COMMITTEE ON ORGANIC CONTAMINANTS. 1981. An assessment of microbial activity on GAC. Journal American Water Works Association, New York, 73(8): 447-54, Aug.
- CONDIE, L.W. 1986. Toxicological problems associated with chlorine dioxide. Journal of the American Water Works Association, New York, 78(6): 73-8, June.
- CONTROLLING organics. Journal. American Water Works Association, New York, 78(4): 145-162, Apr., 1986.

- COOK, Freeman C., Jr. & HARTZ, Kenneth E. 1983. Adsorption of chlorinated methanes from aqueous solution on select plastic adsorbents. Journal American Water Works Association, New York, 75(8): 423-6, Aug.
- COOPER, Willian J.; ZIKA, Rod G.; STEINHAUER, Margarete S. 1985. Bromide-oxidant interactions and THM formation: a literature review. Journal American Water Works Association, New York, 77(4): 116-21, Apr.
- CULP, Russell L. & CLARK, Robert M. 1983. Granular activated carbon installations. Journal American Water Works Association, New York, 75(8): 398-405, Aug.
- CULP, R.L.; WESNER, G.M.; CULP, G.L. 1978. Handbook of advanced wastewater treatment. 2.ed. New York, Van Nostrand Reinhold. Chap.5, p.166-248.
- DALABONA, Azor José & FREITAS, Carlos Afonso Teixeira de. 1973. Carvão antracitoso: testes em filtros-piloto. Engenharia Sanitária, Rio de Janeiro, 12(4): 345-55, out./dez.
- DANIEL, Wayne W. 1978. Applied Nonparametric statistics. Dallas, Georgia State University. p.200-203, p.205-206.
- DAVISON, A.W.; VANDERWERF, C.A.; BOATRIGHT, L.G. 1974. Compound formation between pyridine and polyhalogenated methanes. Journal American Chemical Society, 69: 3045-7, Dec.
- DEGRÉMONT. 1979. Adsorción adsorbents. In: ———. Manual técnico del água. 4.ed. Bilbao. Cap.11, p.341-8.
- DE LUCA, S.J. 1981. Removal of organic compounds by oxidation-coagulation with potassium ferrate. Raleigh, North Carolina State University. 182f. Tese de doutoramento.
- DEMPSEY, Brian A.; GANHO, Rui M.; O'MELIA, Charles R. 1984. The coagulation of humic substances by means of aluminum salts. Journal American Water Works Association, New York, 76(4):141-50, Apr.
- DORE, M. et alii. 1982. Reactivity of halogens with aqueous micropollutants: a mechanism for the formation of trihalomethanes. Journal American Water Works Association, New York, 74(2): 103-7, Feb.

- DONNET, J.B. et alii. 1970. Étude de la texture poreuse des charbons et charbons actifs minéraux. Carbon, Oxford, 10:63-75.
- DOWTY, B. et alii. 1975. Halogenated hydrocarbons in New Orleans drinking water and blood plasma. Science, Washington, 187:75-7, Jan.
- DRESSMAN, Ronald C. & STEVENS, Alan A. 1983. The analysis of organohalides in water - an evaluation update. Journal American Water Works Association, New York, 75(8): 431-4, Aug.
- DRESSMAN, Ronald C. et alii. 1979. Comparison of methods for determination of trihalomethanes in drinking water. Journal American Water Works Association, New York, 71(7): 392-6, July.
- DUBININ, M.M. 1958. The porous structure and adsorption properties of active carbons. In: INDUSTRIAL CARBON AND GRAPHITE CONFERENCE, London. Proceedings. p.219-30.
- DUKE, Donald T. et alii. 1980. Control of trihalomethanes in drinking water. Journal American Water Works Association, New York, 72(8): 470-6, Aug.
- ECKANFELDER, W.W. & FORD, D. L. 1970. Adsorption. In: ———. Water pollution control. Austin, Jenkins. Cap.16, p.201-11.
- EDZWALD, James K.; BECKER, William C.; WATTIER, Kevin L. 1985. Surrogate parameters for monitoring organic matter and THM precursors. Journal American Water Works Association, 77(4): 122-32, Apr.
- ENGENHARIA SANITÁRIA, Rio de Janeiro, v.26, n.2, abr./jun., 1987.
- ENGERHOLM, Bruce A. & AMY, Gary L. 1983. A predictive model for chloroform formation from humic acid. Journal American Water Works Association, New York, 75(8): 418-23, Aug.
- EPA. 1980. Water treatment process modification for trihalomethane control and organic substances in the Ohio river. Cincinnati. 108p.
- FAIR, Gordon M. et alii. 1984. The behavior of chlorine as a water disinfectant. Journal American Water Works Association, New York, 40(10): 1051-61, Oct.
- FASS, S.M.; DESAI, G.V.; BROWN, L.F.; WEST, R.E. 1974. The consequences of different temperatures on pore structure development in carbon. Carbon, Oxford, 12: 619-31.



- FEIGL, Fritz. 1963. Spot tests in organic analysis. 7.ed. Amsterdam, Elsevier. p.172-3.
- FOSTER, H.B., Jr. & YOUNG, Clarence L. 1966. Chlorination of ground water supplies. Journal American Water Works Association, New York, 58(11): 1471-4, Nov.
- FREITAS, A.R. 1977. Ainda deve ser usada a pré-cloração? Porto Alegre, Instituto de Pesquisas Hidráulicas da UFRGS. 8f. Trabalho apresentado no 9º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária, Belo Horizonte, 3-8 julho 1977.
- FREITAS, Amadeu da Rocha. 1981. O uso do cloro em debate. Porto Alegre, Instituto de Pesquisas Hidráulicas da UFRGS. 27f. Trabalho apresentado no 11º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Fortaleza, 20-25 set. 1981.
- GLATZ, Bonita A. 1979. Short-term bioassays for environmental mutagens and carcinogens. Journal American Water Works Association, New York, 71(7): 396-402, July.
- GLAZE, William H. & RAWLEY, Richard. 1979. A preliminary survey of trihalomethane levels in selected East Texas supplies. Journal American Water Works Association, New York, 71(9):509-15, Sept.
- GLAZE, William H. & WALLACE, James L. 1984. Control of trihalomethane precursors in drinking water: granular activated carbon with and without preozonation. Journal American Water Works Association, New York, 76(2): 68-75, Feb.
- GRAHAM, N. 1988. Micropoluentes aquáticos: ocorrência, transformações e detecção. Porto Alegre, Instituto de Pesquisas Hidráulicas da UFRGS. np. Apostilas do curso de curta duração.
- GRANER, E.A. 1966. Estatística: bases para seu emprego na experimentação agrônômica e outros problemas biológicos. 2.ed. São Paulo, Edições Melhoramentos. 184p.
- HARMS, Leland L. & LOOYENGA, Robert W. 1977. Chlorination adjustment to reduce chloroform formation. Journal American Water Works Association, New York, 69(5): 258-63, May.
- HARRISON, R.M.; PERRY, R.; WELLINGS, R.A. 1976. Chemical kine

- tics of chlorination of some polynuclear aromatic hydrocarbons under conditions of water treatment processes. Environmental Science and Technology, Washington, 10(12): 1156-60, Nov.
- HOEHN, Robert C. et alii. 1977. Trihalomethanes and viruses in a water supply. Journal of the Environmental Engineering Division, New York, 103(5): 803-14, Oct.
- HOEHN, Robert C. et alii. 1980. Algae as sources of trihalomethanes precursors. Journal American Water Works Association, New York, 72(6): 344-50, June.
- HUANG, Jerry Y.C. & SMITH, Gary C. 1984. Spectrophotometric determination of total trihalomethanes in finished waters. Journal American Water Works Association, New York, 76(4): 168-71, Apr.
- IBRAHIM, M.A. & CHRISTMAN, R.F. 1977. Drinking water and carcinogenesis: the dilemmas. American Journal of Public Health, Washington, 67(8): 719-20, Aug.
- JOHNSON, J. Donald & JESEN, James. 1986. THM and TOX formation: routes, rates and precursors. Journal American Water Works Association, New York, 78(4): 156-62, Apr.
- JORDÃO, Maria Celina Santana. 1977. Carvão ativado de serragem de Pinus elliottii eng. var. elliottii. São Paulo, Escola Politécnica da USP, 1977. 146 p. Diss.Mestr.Engenharia.
- JOYCE, Wendy Saracen; DIGIANO, Francis A.; UDEN, Peter C. 1984. THM precursors in the environment. Journal American Water Works Association, New York, 76(6): 102-6, June.
- KATZ, Edward L. 1986. The stability of turbidity in raw water and its relationship to chlorine demand. Journal American Water Works Association, New York, 78(2): 72-5, Feb.
- KAVANAUGH, Michael C. et alii. 1980. An empirical kinetic model of trihalomethane formation; applications to meet the proposed THM standard. Journal American Water Works Association, New York, 72(10): 578-82, Oct.
- KUZMA, R.J.; KUZMA, C.M.; BUNCHER, C.R. 1977. Ohio drinking water source and cancer rates. American Journal of Public Health, Washington, 67(8): 725-9, Aug.

- LAUER, W.C.; LOHMAN, S.R.; ROGERS, S.E. 1986. Experience with chlorine dioxide at Denver's reuse plant. Journal of the American Water Works Association, New York, 78(6): 79-87, June.
- LEE, Michael C. et alii. 1981. Activated carbon adsorption of humic substances. Journal American Water Works Association, New York, 73(8): 440-6, Aug.
- LEIBMAN, K. & HINDMAN, J. 1964. Modification of the Fujiwara reaction for determination of polyhalogenated organic compounds. Analytical Chemistry, Washington, 36(2): 348-51, Feb.
- LUGG, G. 1966. Fujiwara reaction and determination of carbon tetrachloride, chloroform, tetrachloroethane, and trichloroethylene in air. Analytical Chemistry, Washington, 38(11): 1532-6, Oct.
- LYKINS, B.W., Jr. & GRIESE, M.H. 1986. Using chlorine dioxide for trihalomethane control. Journal of the American Water Works Association, New York, 78(6): 88-93, June.
- MACEDO, Luis Henrique Horta de; NOGUTI, Massao; ABE, Heitor Yoshio. 1983. Estudo dos trihalometanos. Revista DAE, São Paulo, 43(134): 42-7, set.
- MANTEL, M.; MOLCO, M.; STILLER, M. 1963. Improved spectrophotometric method for determination of small amounts of chloroform. Analytical Chemistry, Washington, 35(11): 1737-40, Oct.
- MARX, J.L. 1974. Drinking water: another source of carcinogens? Science, Washington, 186: 809-11, Nov.
- MCCARTY, Perry L. 1980. Organics in water - an engineering challenge. Journal of the Environmental Engineering Division, New York, 106(1): 1-17, Feb.
- MCCREARY, John J. & SNOEYINK, Vernon L. 1980. Characterization and activated carbon adsorption of several humic substances. Water Research, New York, 14: 151-60, 1980.
- METCALF, Leonardo & EDDY, Harrison. 1977. Tratamiento y depuración de las aguas residuales. Barcelona, Labor. p.363-70, 688-9, 766-9.
- MEYER, Paul L. 1969. Probabilidade aplicações à estatística. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico S.A. 391p.

- MITCHAM, R.P.; SHELLEY, M.W.; WHEADON, C.M. 1983. Free chlorine versus ammonia-chlorine: disinfection, trihalomethane formation, and zooplankton removal. Journal American Water Works Association, New York, 75(4); 196-8, Apr.
- MORRISON, Roberto T. & BOYD, Robert N. 1978. Química orgânica. 6.ed. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian. p.40-81.
- MOSS, M. & RYLANCE, H. 1966. The Fujiwara reaction: some observations on the mechanism. Nature, London, 210:945-6, May.
- NELSON, Stephen J. & KHALIFA, Safy. 1980. Trihalomethane levels in public water supplies draw from the Sacramento River System. Journal American Water Works Association, New York, 72(7):423-6, July.
- NORMAN, Thomas S.; HARMS, Leland L.; LOOYENGA, Robert W. 1980. The use of chloramines to prevent trihalomethane formation. Journal American Water Works Association, New York, 72(3):176-80, Mar.
- OHLWEILER, Otto Alcides. 1980. Química analítica quantitativa. 2.ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos. v.3,p. 682-6.
- OLIVER, Barry G. & LAWRENCE, John. 1979. Haloforms in drinking water: a study of precursors and precursor removal. Journal American Water Works Association, New York, 71(3): 161-3, Mar.
- PENDYGRAFT, George W.; SCHLEGEL, Fred E.; HUSTON, Michael J. 1979. Organics in drinking water: a health perspective. Journal American Water Works Association, New York, 71(3): 118-26, Mar.
- QUINN, James E. & SNOEYINK, Vernon L. 1980. Removal of total organic halogen by granular activated carbon adsorbers. Journal American Water Works Association, New York, 72(8): 483-8, Aug.
- RABOCKAI, Tibor. 1979. Físico-química de superfícies. Washington, Organização dos Estados Americanos. cap.6, p.68-9.
- RAMAT, A. 1943. Les charbons actifs. Paris, Dunod. 85p.
- RANDTKE, Stephen J. & JEPSEN, Christopher P. 1981. Chemical

- pretreatment for activated carbon adsorption. Journal American Water Works Association, New York, 73(8): 411-9, Aug.
- RANDTKE, Stephen J. & SNOEYINK, Vernon L. 1983. Evaluating GAC adsorptive capacity. Journal American Water Works Association, New York, 75(8): 406-13, Aug.
- RECKHOW, David A. & SINGER, Philip C. 1984. The removal of organic halide precursors by preozonation and alum coagulation. Journal American Water Works Association, New York, 76(4):151-7, Apr.
- REED, Gregory D. 1983. Effects of prechlorination on THM formation and microbial growth in pilot-plant units. Journal American Water Works Association, New York, 75(8): 426-30, Aug.
- REED, Gregory D. & ZEY, Aubrey F. 1981. Trihalomethane precursor control by adsorption. Journal of the Environmental Engineering Division, New York, 107(5): 1095-9, Oct.
- REID, Leroy C., Jr. & CARLSON, Dale A. 1974. Chlorine disinfection of low temperature waters. Journal of the Environmental Engineering Division, New York, 100(2): 339-51, Apr.
- REID, Leroy C., Jr. & CARLSON, Dale A. 1975. Closure of "Chlorine disinfection of low temperature waters". Journal of the Environmental Engineering Division, New York, 101(6): 1027, Dec.
- REITH, J.; DITMARSCH, W.; RUITER, T. 1974. An improved procedure for application of the Fujiwara reaction in determination of organic halides. Analyst: The analytical Division of the Royal Society of Chemistry, London, 99: 652-6, Oct.
- ROBERTS, Paul V. & LEVY, James A. 1985. Energy requirements for air stripping trihalomethanes. Journal American Water Works Association, New York, 77(4): 138-46, Apr.
- ROOK, John & EVANS, Sheldon. 1979. Removal of trihalomethane precursors from surface waters using weak base resins. Journal American Water Works Association, New York, 71(9): 520-4, Sept.
- SACKS, Richarol S. 1984. Ann Arbor control trihalomethanes. Journal American Water Works Association, New York, 76(7): 105-8, July

- SAWYER, Clair N. & McCARTY, Perry L. 1967. Chemistry for sanitary engineers. 2.ed. Tokyo, Kogakusha. 518p.
- SCHEUCH, Lise E. & EDZWALD, James K. 1981. Removing color and chloroform precursors from low turbidity waters by directy filtration. Journal American Water Works Association, New York, 73(9): 497-502, Sept.
- SCHNOOR, Jerald L. et alii. 1979. Trihalomethane yields as a function of precursor molecular weight. Environmental Science and Technology, Washington, 13(9): 1134-8, Sept.
- SEMMENS, Michael J. & FIELD, Ted K. 1980. Coagulation: experiences in organics removal. Journal American Water Works Association, New York, 72(8): 476-83, Aug.
- SEMMENS, M.J. & STAPLES, A.B. 1986. The nature of organic removed during treatment of Mississippi River Water. Journal American Water Works Association, New York, 78(2): 76-81, Feb.
- SIMMON, V.F. & TARDIFF, R.G. The mutagenic activity of halogenated compounds found in chlorinated drinking water. Chapter 32.
- SINGER, Philip C.; BORCHARDT, James H.; COLTHURST, Jean M. 1980. The effects of permanganate pretreatment on trihalomethane formation in drinking water. Journal American Water Works Association, New York, 72(10): 573-8, Oct.
- SINGER, Philip C. et alii. 1981. Trihalomethane formation in North Carolina drinking waters. Journal American Water Works Association New York, 73(8): 392-401, Aug.
- STEVENS, Alan A. & SYMONS, James M. 1977. Measurement of trihalomethane and precursor concentration changes. Journal American Water Works Association, New York, 69(10):546-54, Oct.
- STEVENS, Alan A. et alii. 1985. Organic halogen measurements: current uses and future prospects. Journal American Water Works Association, New York, 77(4): 146-54, Apr.
- STOKINGER, Herbert. 1977. Toxicology and drinking water contaminants. Journal American Water Works Association, New York, 69(7): 399-402, July.

- SWEENEY, Michael W. et alii. 1982. Adsorption isotherm parameter estimation. Journal of the Environmental Engineering Division, New York, 108(5): 913-22, Oct.
- SYMONS, James M. et alii. 1981. Treatment techniques for controlling trihalomethanes in drinking water. Cincinnati, EPA. 289p.
- TARDIFF, R.G. 1977. Health effects of organics: risk and hazard assessment of ingested chloroform. Journal American Water Works Association, New York, 69(12): 658-61, Dec.
- TARE, Vinad. 1983. Discussion of "Adsorption isotherm parameter estimation". Journal of the Environmental Engineering Division, New York, 109(6): 1450-1, Dec.
- TCHOHANOGLOUS, G. & SCHROEDER, E.D. 1985. Water quality; characteristics, modeling, modification. Davis Adsison-Wesley. 767p.
- THE IMPORTANCE of adsorption process in drinking water treatment. In: CONFERENCE ON SPECIAL PROBLEMS OF WATER TECHNOLOGY, Karlsruhe, 1975. v.9.
- TRihalOMETHANES IN WATER SEMINAR, Buckinghamshire, 1980. Papers and proceedings. Medmenham, Medmenham Laboratory. 250p.
- TRUSSELL, R. Rhodes & UMPHRES, Mark D. 1978. The formation of trihalomethanes. Journal American Water Works Association, New York, 70(11): 604-12, Nov.
- TRUSSELL, Albert R. et alii. 1979. Precise analysis of trihalomethanes. Journal American Water Works Association, New York, 71(7): 385-9, July.
- UMPHRES, Mark D. et alii. 1983. Trihalomethane removal by packed-tower aeration. Journal American Water Works Association, New York, 75(8): 414-8, Aug.
- VAN OETINGEN, W.F. 1964. The halogenated hydrocarbons of industrial and toxicological importance. New York, Elsevier. 300p.
- VARMA, M.M. et alii. 1979. Analysis of trihalomethanes in aqueous solutions: a comparative study. Journal American Water Works Association, New York, 71(7): 389-9, July.

- VEENSTRA, John N. & SCHNOOR, Jerald L. 1980. Seasonal variations in trihalomethane levels in an Iowa River water supply. Journal American Water Works Association, New York, 72(10):583-90, Oct.
- VENKOBACHAR, C.; PRABHAKARA RAO, A.V.S.; AGARWAL, G.D. 1975. Discussion of "Chlorine disinfection of low temperature waters". Journal of the Environmental Engineering Division, New York, 101(2): 268-9, Apr.
- VOUDRIAS, Evangelos A.; SNOEYINK, Vernon L.; LARSON, Richard A. 1986. Desorption of organic formed on activated carbon. Journal American Water Works Association, New York, 78(2):82-6, Feb.
- WALPOLE, Ronald E. & MYERS, Raymond H. 1978. Probability and statistics for engineers and scientists. 2.ed. New York, Macmillan Publishing Co., Inc. cap.13, p.474-480.
- WEBER, Walter J., Jr. 1972. Adsorption. In: ———. Physicochemical process for water quality control. New York, John Wiley. p.199-259.
- WEBER, Walter J., Jr. & JODELLAH, Abdullah M. 1985. Removing humic substances by chemical treatment and adsorption. Journal American Water Works Association, New York, 77(4): 132-7, Apr.
- WEBER, Walter J., Jr. & MORRIS, J. Carrell. 1964. Equilibria and capacities for adsorption on carbon. Journal of the Sanitary Engineering Division, New York, 90(3): 79-107, June.
- WEBER, Walter J., Jr. & VAN VLIET, Benjamin M. 1981. Synthetic adsorbents and activated carbons for water treatment: overview and experimental comparisons. Journal American Water Works Association, New York, 73(8): 420-6, Aug.
- WEBER, Walter J., JR. & VAN VLIET, Benjamin M. 1981b. Synthetic adsorbents and activated carbons for water treatment: statistical analyses and interpretations. Journal American Water Works Association, New York, 73(8): 426-31, Aug.
- WESTERHOFF, G. & MILLER, R. 1986. Design of the GAC treatment facility of Cincinnati. Journal American Water Works Association, New York, 78(4): 146-62, Apr.



- WILKINS III, J.R.; REICHES, N.A.; KRUSE, C.W. 1979. Organic chemical contaminants in drinking water and cancer. American Journal of Epidemiology, Baltimore, 110(4): 420-48.
- WHITE, Clifford. 1974. Discussion of "Sewage chlorination versus toxicity - a dilemma?" Journal of the Environmental Engineering Division, New York, 100(5): 1188-9, Oct.
- WHITE, G.C. 1972. Handbook of chlorination for potable water, wastewater, cooling water, industrial processes and swimming pools. New York, Van Nostrand Reinhold. 744p.
- YOHE, Thomas L.; SUFFET, Irwin H.; CAIRO, Patrick R. 1981. Specific organic removals by granular activated carbon pilot contactors. Journal American Water Works Association, New York, 73(8): 402-10, Aug.
- YOUNG, John S., Jr. & SINGER, Philip C. 1979. Chloroform formation in public water supplies: a case study. Journal American Water Works Association, New York, 71(2): 87-95, Feb.

---

ANEXO 1

---

AMOSTRA	Tempo de Leitura em segundos												Cor no Início da Leitura	Cor no Final da Leitura	Média da % Transmitância
	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60			
I (a)	70,9	70,8	71,4	71,7	71,6	71,0	71,0	71,2	71,2	71,1	71,2	71,3	rosa	rosa	71,2
I (b)	70,2	70,2	70,5	70,5	70,2	70,2	70,5	71,1	71,9	72,1	72,2	72,6	rosa	rosa	71,0
I (c)	75,7	76,5	77,2	77,3	77,1	77,2	77,0	76,9	77,0	77,0	77,2	77,3	laranja com um tom rosado	laranja	77,0
I (d)	84,4	83,7	83,6	84,1	84,9	87,7	86,3	85,9	85,7	85,2	85,8	86,2	laranja com um leve tom rosado	amarela	85,3

Data: 07/07/86

Aparelho calibrado com piridina pura

Não ocorreu formação do complexo THM-piridina para a prova em branco

Temperatura de Leitura: 18°C

Reagentes:

Clorofórmio PA - Merck - 50239

N-Pentano PA - Grupo Química - 3394-5

Metanol PA - Merck - 51997

Água bideionizada (s/clorofórmio - ensaio 19/06/86)

Solução de NaOH PA 1:1 (01/07/86) - INLAB - 801632

Piridina PA - Grupo Química - 1874-4  
(destilada a 112°C)

Variação da Percentagem de Transmitância em Relação ao Tempo de Leitura para uma Concentração de 148,30 µg CHCl<sub>3</sub>/l - Para uma Temperatura de Leitura de 18°C .

AMOSTRA	Tempo de Leitura em segundos												Cor no Início da Leitura	Cor no Final da Leitura	Média da % Transmitância
	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60			
I (e)	74,4	74,6	74,5	74,5	75,0	75,1	75,4	75,6	75,8	75,6	75,5	75,7	rosa	rosa	75,1
I (f)	78,6	78,8	79,1	79,2	79,4	79,5	79,6	79,7	79,7	79,7	79,6	79,6	rosa	rosa	79,4
I (g)	71,3	71,3	71,3	71,5	71,5	71,4	71,5	71,5	71,6	71,6	71,1	71,7	rosa	rosa	71,5
I (h)	75,7	76,8	77,2	77,6	78,2	78,3	78,4	78,4	78,4	78,3	78,3	78,2	rosa	rosa	77,8

Data: 17/07/86

Aparelho calibrado com piridina pura

Não ocorreu formação do completo THM-piridina para a prova em branco

Temperatura de Leitura: 19°C

Reagentes:

Clorofórmio PA - Merck - 50239

N-Pentano PA - Riedel - de Haen - 3257

Metanol PA - Merck - 51997

Água bideionizada (s/clorofórmio - ensaio 19/06/86)

Solução de NaOH PA 1:1 (11/07/86) - INLAB - 801632

Piridina PA - Grupo Química - 1874-4  
(destilada a 112°C)

Variação da Porcentagem de Transmitância em Relação ao Tempo de Leitura para uma Concentração de 148,30 µg CHCl<sub>3</sub>/l - Para uma Temperatura de Leitura de 19°C.

Tempo de Leitura em segundos													Cor no Início da Leitura	Cor no Final da Leitura	Média da % Transmitância
5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60				
AMOSTRA	Porcentagem de Transmitância														
II (a) (1)	91,7	91,6	91,5	91,5	91,4	91,4	91,4	91,5	91,6	91,7	91,7	91,7	rosa	amarela (claro)	91,6
II (b) (1)	97,9	97,9	98,4	98,6	98,5	97,6	98,0	98,0	97,8	97,4	97,3	-	rosa (muito claro)	amarela	97,9
II (c) (2)	91,8	93,3	93,2	93,9	94,2	94,1	94,0	94,1	94,2	94,3	94,4	94,5	rosa claro	laranja-amarelada	93,8

(1) Data: 08/07/86

Aparelho calibrado com piridina pura

Não ocorreu formação do complexo THM-piridina para a prova em branco

Temperatura de Leitura: 18°C

(2) Data: 11/07/86

Aparelho calibrado com piridina pura

Não ocorreu formação do complexo THM-piridina para a prova em branco

Temperatura de Leitura: 19°C

Reagentes:

Clorofórmio PA - Merck - 50239

N-Pentano PA - Grupo Química - 3394-5

Metanol PA - Merck - 51997

Água bideionizada (s/clorofórmio - ensaio 19/06/86)

Solução de NaOH PA 1:1 - (01/07/86) - INLAB 801632  
(11/07/86) - INLAB 801632

Piridina PA - Grupo Química - 1875-4  
(destilada a 112°C)

Variação da Porcentagem de Transmitância em Relação ao Tempo de Leitura para uma Concentração de 74,15 µg CHCl<sub>3</sub>/1 - Para Temperaturas de Leitura de 18°C e 19°C.

AMOSTRA	Tempo de Leitura em segundos												Cor no Início da Leitura	Cor no Final da Leitura	Média da % Transmitância
	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60			
II (d)	73,5	73,8	74,2	74,3	74,2	74,4	74,4	74,4	74,5	74,5	74,3	74,4	rosa	rosa	74,2
II (e)	77,2	77,2	77,4	77,9	78,2	78,3	78,5	78,6	78,6	78,5	78,5	78,6	rosa	rosa	78,1
II (f)	81,7	81,5	81,9	82,5	82,6	83,1	83,4	83,7	83,9	84,0	84,1	84,2	rosa	rosa	83,1
II (g)	73,9	74,9	74,9	75,1	75,7	75,5	75,4	75,4	75,5	75,7	75,9	76,1	rosa	rosa	75,3

Data: 16/07/86

Aparelho calibrado com piridina pura

Não ocorreu formação do complexo THM-piridina para a prova em branco

Temperatura de Leitura: 20°C

Reagentes:

Clorofórmio PA - Merck - 50239

N-Pentano PA - Grupo Química - 3394-5

Metanol PA - Merck - 51997

Água bideionizada (s/clorofórmio - ensaio 19/06/86)

Solução de NaOH PA 1:1 - (11/07/86) - INLAB 801632

Piridina PA - Grupo Química - 1974-4  
(destilada a 112°C)

Variação da Porcentagem de Transmitância em Relação ao Tempo de Leitura para uma Concentração de 74,15 µg CHCl<sub>3</sub>/1 - Para uma Temperatura de Leitura de 20°C.

Tempo de Leitura em segundos														Cor no Início da Leitura	Cor no Final da Leitura	Média da % Transmitância
5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	Porcentagem de Transmitância				
III (a)	89,3	89,7	90,6	90,7	90,8	90,8	90,7	90,8	90,8	90,8	90,8	90,8	90,8	rosa	rosa	90,6
III (b)	97,6	98,2	98,1	98,1	98,1	98,4	98,7	98,3	98,5	97,9	97,7	97,2	97,2	rosa	amarela-alaranjada	98,1
III (c)	100,0	99,5	98,8	99,2	99,6	100,4	100,3	99,9	101,0	100,1	99,6	99,5	99,5	leve tom rosa	amarela	99,8
III (d)	94,1	94,0	94,6	95,3	95,6	95,3	95,2	94,9	95,1	95,3	95,2	95,6	95,6	laranja com leve tom rosa	amarela	95,0

Data: 10/07/86

Aparelho calibrado com piridina pura

Não ocorreu formação do complexo THM-piridina para a prova em branco

Temperatura de Leitura: 18°C

Reagentes:

Clorofórmio PA - Merck - 50239

N-Pentano PA - Grupo Química - 3394-5

Metanol PA - Merck - 51997

Água bideionizada (s/clorofórmio - ensaio 19/06/86)

Solução de NaOH PA 1:1 - (01/07/86) - INLAB 801632

Piridina PA - Grupo Química - 1874-4  
(destilada a 112°C)

Variação da Porcentagem de Transmitância em Relação ao Tempo de Leitura para uma Concentração de 59,32 µg CHCl<sub>3</sub>/l - Para uma Temperatura de Leitura de 18°C.

Tempo de Leitura em segundos														Cor no Início da Leitura	Cor no Final da Leitura	Média da % Transmitância							
5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	Porcentagem de Transmitância											
IV (a)	93,2	93,8	93,5	93,6	93,7	93,5	93,6	93,8	94,1	94,2	94,1	94,4	rosa	rosa	93,8								
IV (b)	92,9	93,8	94,9	95,2	95,1	94,8	95,6	95,9	95,7	96,2	95,9	95,7	rosa	rosa (mais claro)	95,1								
IV (c)	94,7	96,0	97,3	97,6	98,0	97,3	97,1	97,0	98,1	97,3	98,2	98,1	rosa	amarela (claro)	97,2								

Data: 11/07/86

Aparelho calibrado com piridina pura

Não ocorreu formação do complexo THM-piridina para a prova em branco

Temperatura de Leitura: 19°C

Reagentes:

Clorofórmio PA - Merck - 50239

N-Pentano PA - Grupo Química - 3394-5

Metanol PA - Merck - 51997

Água bideionizada (s/clorofórmio - ensaio 19/06/86)

Solução de NaOH PA 1:1 - (11/07/86) - INLAB 801632

Piridina PA - Grupo Química - 1874-4  
(destilada a 112°C)

Variação da Porcentagem de Transmitância em Relação ao Tempo de Leitura para uma Concentração de 29,66 µg CHCl<sub>3</sub>/l - Para uma Temperatura de Leitura de 19°C.



---

ANEXO 2

---

Os resultados dos diferentes pontos amostrados quando apresentaram uma absorvância (A) menor que a absorvância para a concentração de 14,83  $\mu\text{g}/\text{l}$  da curva padrão de THMs foram considerados como:

CT - THMs < 14,83  $\mu\text{g}/\text{l}$

PUNTO: P <sub>1</sub> após hidrômetro	DATA		TEMPERATURA DA AMOSTRA:		
	COLETA: 30/06/88 (manhã)	ANÁLISE: 30/06/88 (manhã)	17,5°C		
<b>R E S U L T A D O S</b>					
TUBO	COR		% T (1min)	% T média	A
	ANTES DO RESFRIAMENTO	DEPOIS DO RESFRIAMENTO			
1	rosa	rosa	84,4	84,6	0,0726
2	rosa	rosa	84,9		
3*	rosa	rosa (turva)	-		
PROVA EM BRANCO	incolor	incolor	-	CT-THM <sub>6</sub> = 46,31 µg/l	
OBSERVAÇÕES :					
* Problemas na remoção da camada de NaOH.					

PUNTO: P <sub>1</sub> após hidrômetro	DATA		TEMPERATURA DA AMOSTRA:		
	COLETA: 29/07/88 (manhã)	ANÁLISE: 29/07/88 (tarde)	16,5°C		
<b>R E S U L T A D O S</b>					
TUBO	COR		% T (1min)	% T média	A
	ANTES DO RESFRIAMENTO	DEPOIS DO RESFRIAMENTO			
1	rosa	rosa	96,6	96,3	0,0164
2	rosa	rosa	96,0		
3	-	-	-		
PROVA EM BRANCO	incolor	incolor	-	CT-THM <sub>6</sub> <14,83 µg/l	
OBSERVAÇÕES : —					

PUNTO: P <sub>1</sub> após hidrômetro	DATA		TEMPERATURA DA AMOSTRA:		
	COLETA: 05/08/88 (manha)	ANÁLISE: 05/08/88 (tarde)	17°C		
<b>R E S U L T A D O S</b>					
TUBO	COR		% T (1min)	% T média	A
	ANTES DO RESFRIAMENTO	DEPOIS DO RESFRIAMENTO			
1	rosa	rosa	95,9	95,8	0,0186
2	rosa	rosa	95,7		
3 *	rosa	rosa (turva)	-		
PROVA EM BRANCO	incolor	incolor	-	CT-THM <sub>s</sub> < 14,83 µg/l	
OBSERVAÇÕES :					
* problemas na remoção da camada de NaOH					

PUNTO: P <sub>1</sub> após hidrômetro	DATA		TEMPERATURA DA AMOSTRA:		
	COLETA: 12/08/88 (manha)	ANÁLISE: 12/08/88 (tarde)	17,5°C		
<b>R E S U L T A D O S</b>					
TUBO	COR		% T (1min)	% T média	A
	ANTES DO RESFRIAMENTO	DEPOIS DO RESFRIAMENTO			
1	rosa	rosa	94,8	94,8	0,0232
2	rosa	rosa	94,6		
3	rosa	rosa	94,9		
PROVA EM BRANCO	incolor	incolor	-	CT-THM <sub>s</sub> = 15,44 µg/l	
OBSERVAÇÕES : -					

PUNTO: P <sub>1</sub> na cozinha	DATA		TEMPERATURA DA AMOSTRA:		
	COLETA: 19/08/88 (manhã)	ANÁLISE: 19/08/88 (manhã)	16,5°C		
<b>R E S U L T A D O S</b>					
TUBO	COR		% T (1min)	% T média	A
	ANTES DO RESFRIAMENTO	DEPOIS DO RESFRIAMENTO			
1	rosa	rosa	94,8	94,4	0,0250
2	rosa	rosa	94,1		
3	rosa	rosa	94,3		
PROVA EM BRANCO	incolor	incolor	-	CT-TM <sub>s</sub> = 16,56 µg/l	
OBSERVAÇÕES : -					

PUNTO: P <sub>2</sub> antes do reservatório	DATA		TEMPERATURA DA AMOSTRA:		
	COLETA: 21/07/88 (manhã)	ANÁLISE: 21/07/88 (manhã)	15°C		
<b>R E S U L T A D O S</b>					
TUBO	COR		% T (1min)	% T média	A
	ANTES DO RESFRIAMENTO	DEPOIS DO RESFRIAMENTO			
1	rosa	rosa	96,5	96,5	0,0155
2	rosa	rosa	96,0		
3	rosa	rosa	97,0		
PROVA EM BRANCO	incolor	incolor	-	CT-TM <sub>s</sub> < 14,83 µg/l	
OBSERVAÇÕES : -					

TUBO	COR		% T (1min)	% T média	A
	ANTES DO RESFRIAMENTO	DEPOIS DO RESFRIAMENTO			
1	rosa	rosa	97,9	97,9	0,0092
2	rosa	rosa	97,8		
3*	rosa	rosa (turva)	-		
PROVA EM BRANCO	incolor	incolor	-	CT-TM <sub>a</sub> < 14,83 µg/l	
OBSERVAÇÕES :					
* problemas na pipeta utilizada para remoção da camada de NaOH					

TUBO	COR		% T (1min)	% T média	A
	ANTES DO RESFRIAMENTO	DEPOIS DO RESFRIAMENTO			
1	rosa	rosa	80,6	80,5	0,0942
2	rosa	rosa	80,4		
3	rosa	rosa	80,4		
PROVA EM BRANCO	incolor	incolor		CT-TM <sub>a</sub> = 59,81 µg/l	
OBSERVAÇÕES : -					

TUBO	COR		% T (1min)	% T média	A
	ANTES DO RESFRIAMENTO	DEPOIS DO RESFRIAMENTO			
1	rosa	rosa	87,9	87,6	0,0575
2	rosa	rosa	87,4		
3	rosa	rosa	87,5		
PROVA EM BRANCO	incolor	incolor	-	CT-THM <sub>5</sub> = 36,88 µg/l	
OBSERVAÇÕES : -					

TUBO	COR		% T (1min)	% T média	A
	ANTES DO RESFRIAMENTO	DEPOIS DO RESFRIAMENTO			
1	rosa	rosa	96,0	96,3	0,0164
2	rosa	rosa	96,9		
3	rosa	rosa (turva)	95,9		
PROVA EM BRANCO	incolor	incolor	-	CT-THM <sub>5</sub> < 14,83 µg/l	
OBSERVAÇÕES : -					

PUNTO: P <sub>4</sub> após reservatório	DATA		TEMPERATURA DA AMOSTRA:		
	COLETA: 04/08/88 (noite)	ANÁLISE: 04/08/88 (tarde)	17,5°C		
<b>R E S U L T A D O S</b>					
TUBO	COR		% T (1min)	% T média	A
	ANTES DO RESFRIAMENTO	DEPOIS DO RESFRIAMENTO			
1	rosa	rosa	98,8	98,8	0,0052
2	rosa	rosa (turva)	(95,6)*		
3	rosa	rosa	98,8		
PROVA EM BRANCO	incolor	incolor	-	CT-THM <sub>5</sub> < 14,83 µg/l	
OBSERVAÇÕES :					
* dado não utilizado, problemas na remoção da camada de NaOH					

PUNTO: P <sub>5</sub> após reservatório	DATA		TEMPERATURA DA AMOSTRA:		
	COLETA: 19/08/88 (manha)	ANÁLISE: 19/08/88 (manha)	20,5°C		
<b>R E S U L T A D O S</b>					
TUBO	COR		% T (1min)	% T média	A
	ANTES DO RESFRIAMENTO	DEPOIS DO RESFRIAMENTO			
1	rosa	rosa	94,3	94,8	0,0232
2	rosa	rosa	95,6		
3	rosa	rosa	94,5		
PROVA EM BRANCO	incolor	incolor	-	CT-THM <sub>5</sub> = 15,44 µg/l	
OBSERVAÇÕES : -					



PONTO: P <sub>6</sub>	DATA		TEMPERATURA DA AMOSTRA:		
	COLETA: 19/08/88	ANÁLISE: 19/08/88	20°C		
<b>R E S U L T A D O S</b>					
TUBO	COR		% T (1min)	% T média	A
	ANTES DO RESFRIAMENTO	DEPOIS DO RESFRIAMENTO			
1	rosa	rosa	91,1	91,5	0,0386
2	rosa	rosa	91,9		
3	rosa	rosa (turva)*	-		
PROVA EM BRANCO	incolor	incolor	-	CT-THM <sub>6</sub> = 25,06 µg/l	
OBSERVAÇÕES:					
* problemas na remoção da camada de NaOH.					

PONTO: P <sub>7</sub> após reservatório	DATA		TEMPERATURA DA AMOSTRA:		
	COLETA: 22/07/88 (manhã)	ANÁLISE: 24/07/88 (manhã)	15°C		
<b>R E S U L T A D O S</b>					
TUBO	COR		% T (1min)	% T média	A
	ANTES DO RESFRIAMENTO	DEPOIS DO RESFRIAMENTO			
1	rosa	rosa	96,6	86,5	0,0630
2	rosa	rosa (turva)*	-		
3	rosa	rosa	86,4		
PROVA EM BRANCO	incolor	incolor	-	CT-THM <sub>6</sub> = 40,31 µg/l	
OBSERVAÇÕES:					
* problemas na remoção da camada de NaOH.					

PUNTO: P <sub>7</sub> após hidrômetro	DATA		TEMPERATURA DA AMOSTRA:		
	COLETA: 26/08/88 (manhã)	ANÁLISE: 26/08/88 (manhã)	17,5°C		
<b>R E S U L T A D O S</b>					
TUBO	COR		% T (1min)	% T média	A
	ANTES DO RESFRIAMENTO	DEPOIS DO RESFRIAMENTO			
1	rosa	rosa	95,9	96,1	0,0173
2	rosa	rosa	96,3		
3	rosa	rosa(turva)*	-		
PROVA EM BRANCO	incolor	incolor	-	CT-THM <sub>5</sub> < 14,83 µg/l	
OBSERVAÇÕES: * problemas na remoção da camada de NaOH					

PUNTO: P <sub>8</sub> após hidrômetro	DATA		TEMPERATURA DA AMOSTRA:		
	COLETA: 06/07/77 (tarde)	ANÁLISE: 07/07/88 (tarde)	15°C		
<b>R E S U L T A D O S</b>					
TUBO	COR		% T (1min)	% T média	A
	ANTES DO RESFRIAMENTO	DEPOIS DO RESFRIAMENTO			
1	rosa	rosa	97,8	97,9	0,0092
2	rosa	rosa	98,2		
3	rosa	rosa	97,7		
PROVA EM BRANCO	incolor	incolor	-	CT-THM <sub>5</sub> < 14,89 µg/l	
OBSERVAÇÕES:					

PUNTO: P <sub>8</sub> após hidrômetro	DATA		TEMPERATURA DA AMOSTRA:		
	COLETA: 04/08/88	ANÁLISE: 05/08/88	17,5°C		
<b>R E S U L T A D O S</b>					
TUBO	COR		% T (1min)	% T média	A
	ANTES DO RESFRIAMENTO	DEPOIS DO RESFRIAMENTO			
1	rosa	rosa	99,3	99,3	0,0030
2	rosa	rosa	99,5		
3	rosa	rosa	99,0		
PROVA EM BRANCO	incolor	incolor	-	CT-THM <sub>8</sub> < 14,83 µg/l	
OBSERVAÇÕES :					

PUNTO: P <sub>8</sub> após hidrômetro	DATA		TEMPERATURA DA AMOSTRA:		
	COLETA: 11/08/88 (noite)	ANÁLISE: 12/08/88 (manhã)	16°C		
<b>R E S U L T A D O S</b>					
TUBO	COR		% T (1min)	% T média	A
	ANTES DO RESFRIAMENTO	DEPOIS DO RESFRIAMENTO			
1	rosa	rosa	98,3	98,6	0,0061
2	rosa	rosa	98,9		
3	rosa	rosa(turva)*	-		
PROVA EM BRANCO	incolor	incolor	-	CT-THM <sub>8</sub> < 14,83 µg/l	
OBSERVAÇÕES :					
* problemas na remoção da camada de NaOH.					

PUNTO: P <sub>9</sub> após hidrômetro	DATA		TEMPERATURA DA AMOSTRA:		
	COLETA: 09/07/88 (tarde)	ANÁLISE: 10/07/88 (manhã)	16°C		
<b>R E S U L T A D O S</b>					
TUBO	COR		% T (1min)	% T média	A
	ANTES DO RESFRIAMENTO	DEPOIS DO RESFRIAMENTO			
1	rosa	rosa	90,7	90,5	0,0433
2	rosa	rosa	90,7		
3	rosa	rosa	90,0		
PROVA EM BRANCO	incolor	incolor	-	CT-THM <sub>s</sub> = 28,00 µg/l	
OBSERVAÇÕES : -					

PUNTO: P <sub>9</sub> após hidrômetro	DATA		TEMPERATURA DA AMOSTRA:		
	COLETA: 03/08/88 (tarde)	ANÁLISE: 05/08/88 (manhã)	17,5°C		
<b>R E S U L T A D O S</b>					
TUBO	COR		% T (1min)	% T média	A
	ANTES DO RESFRIAMENTO	DEPOIS DO RESFRIAMENTO			
1	rosa	rosa	99,2	99,3	0,0030
2	rosa	rosa	99,4		
3	rosa	rosa (turva) *	-		
PROVA EM BRANCO	incolor	incolor	-	CT-THM <sub>s</sub> < 14,83 µg/l	
OBSERVAÇÕES :					
* problemas na remoção da camada de NaOH.					

PONTO: P <sub>10</sub> após hidrômetro	DATA		TEMPERATURA DA AMOSTRA:		
	COLETA: 04/08/88 (noite)	ANÁLISE: 05/08/88 (manhã)	17°C		
<b>R E S U L T A D O S</b>					
TUBO	COR		% T (1min)	% T média	A
	ANTES DO RESFRIAMENTO	DEPOIS DO RESFRIAMENTO			
1	rosa	incolor	-	99,7	0,0013
2	rosa	rosa	99,5		
3	rosa	rosa	99,8		
PROVA EM BRANCO	incolor	incolor	-	CT-THM <sub>6</sub> < 14,83 µg/l	
OBSERVAÇÕES :					

PONTO: P <sub>11</sub> após reservatório	DATA		TEMPERATURA DA AMOSTRA:		
	COLETA: 22/07/88 (noite)	ANÁLISE: 24/07/88 (manhã)	-		
<b>R E S U L T A D O S</b>					
TUBO	COR		% T (1min)	% T média	A
	ANTES DO RESFRIAMENTO	DEPOIS DO RESFRIAMENTO			
1	rosa	rosa	96,6	96,9	0,0137
2	rosa	rosa	97,2		
3	rosa	rosa(turva)*	-		
PROVA EM BRANCO	incolor	incolor	-	CT-THM <sub>6</sub> < 14,83 µg/l	
OBSERVAÇÕES :					
* problemas na remoção da camada de NaOH.					

TUBO	COR		% T (1min)	% T média	A
	ANTES DO RESFRIAMENTO	DEPOIS DO RESFRIAMENTO			
1	rosa	rosa	96,7	97,0	0,0132
2	rosa	rosa	97,2		
3	rosa	rosa(turva)*	-		
PROVA EM BRANCO	incolor	incolor	-	CT-THM <sub>s</sub> < 14,83 µg/l	
OBSERVAÇÕES :					
* problemas na remoção da camada de NaOH.					

TUBO	COR		% T (1min)	% T média	A
	ANTES DO RESFRIAMENTO	DEPOIS DO RESFRIAMENTO			
1	rosa	rosa	88,0	88,2	0,0545
2	rosa	rosa	88,8		
3	rosa	rosa	87,9		
PROVA EM BRANCO	incolor	incolor		CT-THM <sub>s</sub> = 35,00 µg/l	
OBSERVAÇÕES :					

PUNTO: P <sub>11</sub> após reservatório	DATA		TEMPERATURA DA AMOSTRA:		
	COLETA: 11/08/88 (noite)	ANÁLISE: 12/08/88 (tarde)	16°C		
<b>R E S U L T A D O S</b>					
TUBO	COR		% T (1min)	% T média	A
	ANTES DO RESFRIAMENTO	DEPOIS DO RESFRIAMENTO			
1	rosa	rosa	96,9	97,0	0,0132
2	rosa	rosa	97,2		
3*	-	-	-		
PROVA EM BRANCO	incolor	incolor	-	CT-THM <sub>5</sub> < 14,83 µg/l	
OBSERVAÇÕES : * perdido					

PUNTO: P <sub>12</sub> água de poço	DATA		TEMPERATURA DA AMOSTRA:		
	COLETA: 30/06/88 (manha)	ANÁLISE: 30/06/88 (manha)	17°C		
<b>R E S U L T A D O S</b>					
TUBO	COR		% T (1min)	% T média	A
	ANTES DO RESFRIAMENTO	DEPOIS DO RESFRIAMENTO			
1	incolor	incolor	-	-	-
2	incolor	incolor	-		
3	incolor	incolor	-		
PROVA EM BRANCO	incolor	incolor	-	CT-THM <sub>5</sub> ND	
OBSERVAÇÕES : ND - Não Detectado.					

PUNTO: P <sub>12</sub> água de poço	DATA		TEMPERATURA DA AMOSTRA:		
	COLETA: 29/07/88 (manhã)	ANÁLISE: 29/07/88 (tarde)	17°C		
<b>R E S U L T A D O S</b>					
TUBO	COR		% T (1min)	% T média	A
	ANTES DO RESFRIAMENTO	DEPOIS DO RESFRIAMENTO			
1	rosa	incolor	-		
2	rosa	incolor	-	-	-
3	rosa	incolor	-		
PROVA EM BRANCO	incolor	incolor	-	CT-THM <sub>s</sub> < 14,83 µg/l	
OBSERVAÇÕES: Apesar da amostra após o resfriamento não apresentar mais a cor rosa do complexo THM-piridina, a CT-THMs foi considerada < 14,83 µg/l.					

PUNTO: P <sub>12</sub> água de poço	DATA		TEMPERATURA DA AMOSTRA:		
	COLETA: 03/08/88 (tarde)	ANÁLISE: 05/08/88 (manhã)	17°C		
<b>R E S U L T A D O S</b>					
TUBO	COR		% T (1min)	% T média	A
	ANTES DO RESFRIAMENTO	DEPOIS DO RESFRIAMENTO			
1	incolor	incolor	-		
2	incolor	incolor	-	-	-
3	incolor	incolor	-		
PROVA EM BRANCO	incolor	incolor	-	CT-THM <sub>s</sub> ND	
OBSERVAÇÕES: ND - Não Detectado.					



PONTO: P <sub>12</sub> banheiro-prédio 30	DATA		TEMPERATURA DA AMOSTRA:		
	COLETA: 11/08/88 (tarde)	ANÁLISE: 12/08/88 (manhã)	18,5°C		
<b>R E S U L T A D O S</b>					
TUBO	COR		% T (1min)	% T média	A
	ANTES DO RESFRIAMENTO	DEPOIS DO RESFRIAMENTO			
1	rosa	rosa	98,9	98,5	0,0066
2	rosa	rosa	98,2		
3	-	-	-		
PROVA EM BRANCO	incolor	incolor	-	CT-THM <sub>5</sub> < 14,83 µg/l	
OBSERVAÇÕES:					