

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS

**EFEITO POTENCIAL DO GRADIENTE TRÓFICO EM CASCATA DE  
RESERVATÓRIOS URBANOS NA FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS**

ÂNGELA HAMESTER

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Porto Alegre, abril de 2005.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS

**EFEITO POTENCIAL DO GRADIENTE TRÓFICO EM CASCATA DE  
RESERVATÓRIOS URBANOS NA FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS**

ÂNGELA HAMESTER

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. David da Motta Marques

Banca Examinadora

Prof. Dr. Antônio Domingues Benetti	IPH/UFRGS
Prof. Dr. Gino Roberto Gehling	IPH/UFRGS
Prof. Dr. Cláudio Luis Crescente Frankenberg	DEQ/PUCRS

Porto Alegre, abril de 2005.

## **APRESENTAÇÃO**

Este trabalho foi desenvolvido no Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental do Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação do Prof. David da Motta Marques da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

## RESUMO

O crescimento desordenado das cidades sem o tratamento adequado de seus efluentes é uma das principais causas da poluição das águas. Esse quadro de poluição pode levar ao aumento excessivo dos nutrientes presentes nos corpos d'água, levando à captação de águas eutrofizadas para o abastecimento das estações de tratamento de águas.

O objetivo deste trabalho foi estabelecer uma relação entre o estado trófico de uma cascata de reservatórios em ambiente urbano e o potencial de formação de trihalometanos durante a cloração destas águas. Também foi realizado estudo sobre o comportamento apresentado pelos diferentes tratamentos de cloração aplicados às águas (pré-cloração, pré-cloração seguida de pós-cloração e pós-cloração), além do efeito da sazonalidade na geração desses subprodutos. Uma equação que relacionasse as variáveis de qualidade da água bruta dos reservatórios e trihalometanos gerados pelos diferentes tratamentos de cloração aplicados, também foi encontrada.

A pesquisa avaliou o Complexo Dal Bó, onde foram realizadas coletas durante os meses de maio de 2004 a janeiro de 2005, totalizando treze coletas. O Complexo Dal Bó é formado por três reservatórios em cascata, localizados em ambiente urbano, na cidade de Caxias do Sul no estado do Rio Grande do Sul. As amostras foram coletadas em duplicatas, superficialmente, no vertedor de cada reservatório.

Cada reservatório foi classificado quanto ao seu estado trófico segundo a concentração de fósforo total e clorofila *a*. Para verificação do potencial de formação de trihalometanos em diferentes estados tróficos e através de diferentes tratamentos de cloração (pré-cloração (5 mg.L<sup>-1</sup>), pré-cloração (5 mg.L<sup>-1</sup>) seguida de pós-cloração (2 mg.L<sup>-1</sup>) e simples pós-cloração (2 mg.L<sup>-1</sup>)) foram realizadas simulações da estação de tratamento de águas. Para isso, utilizou-se o Teste de Jarros com posterior filtração das amostras de água bruta coletadas nos três reservatórios. Além disso, para relacionar variáveis de qualidade com a formação de trihalometanos, foram realizadas diversas análises nas águas brutas e cloradas.

Os resultados indicaram o reservatório mesotrófico avançado (P<5%) como maior formador de trihalometanos, seguido do reservatório hipereutrófico e, com menor contribuição, o reservatório mesotrófico. A matéria orgânica constituinte destes reservatórios mostrou-se correlacionada com a formação de trihalometanos. Em relação aos diferentes tratamentos, a pré-cloração seguida de pós-cloração (P<5%) diferiu dos demais tratamentos,

possuindo maior contribuição na formação desses subprodutos. Os meses de coleta mostraram diferença altamente significativa ( $P < 0,1\%$ ), havendo maior formação de trihalometanos nos meses pertencentes à primavera e ao verão, com a maior concentração no mês de janeiro ( $25,396 \mu\text{g.L}^{-1}$ ). As variáveis de qualidade que proporcionaram melhores modelos na predição da formação de THMs foram o pH, temperatura, turbidez, absorvância ultravioleta a 254 nm, demanda química de oxigênio, condutividade, fósforo total. Os coeficientes de determinação desses modelos não validados variaram de 0,787 a 0,959, identificado-os como excelentes preditores. Por outro lado, quando validados, esses coeficientes diminuíram substancialmente, permanecendo entre 0,371 e 0,849. Assim, a validação de modelos mostrou-se importante, expondo suas efetivas predições.

**Palavras-chave:** estado trófico, reservatórios urbanos, trihalometanos, cloração.

## ABSTRACT

The disordered growth of the cities without the adequate treatment of their effluents is one of the main causes of water pollution. This pollution can lead to an extreme increase of nutrients in the water bodies, providing eutrophicated water supplies to water treatment plants.

The purpose of this work was to establish a relation between the trophic state of a reservoirs cascade in urban environment and the trihalomethanes formation potential during the chlorination of these waters. A study was performed on the behavior of different chlorination water treatments (prechlorination, prechlorination followed by postchlorination and postchlorination), and the effect of the seasonal variations in the generation of these by-products. An equation was found to relate the raw water quality parameters of the reservoirs and trihalomethanes generated for the different chlorination treatments applied.

The research has studied the Dal Bó Complex, where thirteen collections were carried out from May 2004 to January 2005. The Dal Bó Complex is formed by three reservoirs in cascade, located in an urban environment, in Caxias do Sul, state of Rio Grande do Sul. The samples were collected in duplicates, superficially, in the reservoir's weir.

Each reservoir was classified according to its trophic state, based on the concentration of total phosphorus and chlorophyll *a*. Simulations of the water treatment plants were performed to verify the trihalomethanes formation potential of different trophic states and through different chlorination treatments (prechlorination ( $5 \text{ mg.L}^{-1}$ ), prechlorination ( $5 \text{ mg.L}^{-1}$ ) followed by postchlorination ( $2 \text{ mg.L}^{-1}$ ) and simple postchlorination ( $2 \text{ mg.L}^{-1}$ )). To achieve this goal, the Jar Test with posterior filtration of the raw water samples from the three reservoirs was used. Moreover, analyses in the raw and chlorinated waters were carried out to relate quality parameters with the trihalomethanes formation.

The results indicated the advanced mesotrophic reservoir ( $P < 5\%$ ) as the biggest trihalomethanes product, followed by the hipereutrophic reservoir and, with a smaller contribution, the mesotrophic reservoir. The constituent organic matter of these reservoirs has been revealed related with the trihalomethanes formation. About the treatments, the prechlorination followed by postchlorination ( $P < 5\%$ ) has shown significant difference from the other treatments, with bigger contribution in these by-products formation. The months have shown highly significant difference ( $P < 0,1\%$ ), with bigger trihalomethanes formation in

the spring and in the summer. The highest concentration was in January (25,396  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ). The quality parameters that provided better models in the prediction of the THMs formation were pH, temperature, turbidity, ultraviolet absorbance at 254 nm, chemical oxygen demand, conductivity, total phosphorus. The coefficients of determination of these non-validated models have varied from 0,787 to 0,959, identifying them as excellent predictors. On the other hand, when validated, these coefficients have diminished substantially, remaining between 0,371 and 0,849. Thus, the models validation has been revealed important, showing their effective predictions.

**Keywords:** trophic state, urban reservoirs, trihalomethanes, chlorination.

## SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO.....	III
AGRADECIMENTOS.....	III
RESUMO.....	IV
ABSTRACT.....	VI
SUMÁRIO.....	VIII
LISTA DE TABELAS.....	XI
LISTA DE FIGURAS.....	XIII
LISTA DE SÍMBOLOS.....	XVI
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>3</b>
2.1 Introdução.....	3
2.2 Desinfecção das Águas.....	3
2.2.1 Cloro na desinfecção.....	6
2.2.2 Cloro Residual e Demanda de Cloro.....	7
2.2.3 Mecanismos de desinfecção: cloração simples, cloração ao break-point e amônia-cloração.....	8
2.2.4 Pontos de Aplicação mais comuns de Cloro na Estação de Tratamento de Água.....	9
2.3 Formação de Subprodutos na desinfecção.....	10
2.4 Trihalometanos: os mais importantes subprodutos da cloração.....	11
2.5 Os efeitos potenciais dos Trihalometanos na saúde humana.....	13
2.5.1 Clorofórmio.....	15
2.5.2 Bromodiclorometano.....	16
2.5.3 Dibromoclorometano.....	16
2.5.4 Bromofórmio.....	17
2.6 Fatores Influentes nas Formações de Trihalometanos.....	17
2.6.1 Precursores de Trihalometanos.....	18
2.6.1.1 Ácidos Húmicos e Ácidos Fúlvicos.....	19
2.6.1.2 Algas.....	19
2.6.2 Desinfetante.....	21
2.6.3 Pré e Pós-cloração.....	21
2.6.4 Tempo de Reação.....	22
2.6.5 pH.....	23
2.6.6 Temperatura.....	23

	ix
2.6.7 Presença do Íon Brometo e Iodeto .....	24
2.7 Reservatórios e Estado Trófico .....	24
2.7.1 Eutrofização de reservatórios e relação com a geração de Trihalometanos .....	29
2.8 Variáveis da Qualidade da Água .....	31
2.8.1 Turbidez .....	31
2.8.2 Temperatura .....	32
2.8.3 Condutividade .....	33
2.8.4 Potencial Redox .....	33
2.8.5 pH.....	33
2.8.6 Sólidos .....	34
2.8.7 Oxigênio Dissolvido .....	35
2.8.8 Matéria Orgânica .....	36
2.8.8.1 Demanda Química de Oxigênio .....	36
2.8.8.2 Carbono Orgânico Total .....	36
2.8.8.3 Absorbância Ultravioleta 254 nm e Absorbância Ultravioleta Específica 254 nm .....	37
2.8.9 Fósforo .....	38
2.8.10 Nitrogênio .....	39
2.8.10.1 Amônia .....	40
2.8.10.2 Nitrato e Nitrito .....	40
2.8.11 Cloreto .....	41
2.8.12 Fluoreto .....	41
2.8.13 Fitoplâncton .....	41
2.8.13.1 Clorofila.....	42
<b>3 OBJETIVOS .....</b>	<b>43</b>
3.1 Objetivo Geral .....	43
3.2 Objetivos Específicos .....	43
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>44</b>
4.1 Área de Estudo .....	44
4.1.1 A cascata de Reservatórios .....	44
4.1.2 Estação de tratamento de esgoto .....	45
4.1.3 Estação de tratamento de água .....	46
4.1.4 Florações de algas no Complexo Dal Bó .....	46
4.2 Coleta de amostras .....	47
4.3 Análises realizadas nas amostras cloradas .....	48
4.4 Cloração das águas .....	49

	x
4.4.1 Simulação das etapas da ETA Convencional: Coagulação-Floculação, Sedimentação e Filtração .....	49
4.4.2 Simulação da etapa da ETA Convencional: Cloração .....	52
4.5 Análises realizadas nas amostras cloradas .....	53
4.6 Métodos Analíticos .....	55
4.7 Análise Estatística dos dados .....	56
4.7.1 Comparação de diferenças .....	56
4.7.2 Ajuste do modelo .....	57
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>59</b>
5.1 Introdução.....	59
5.2 Classificação do estado trófico dos reservatórios .....	59
5.3 Influência do Estado trófico na formação de trihalometanos.....	64
5.4 Influência dos tratamentos de cloração na formação de trihalometanos.....	72
5.5 Influência da variação sazonal na formação de trihalometanos.....	78
5.6 Influência das variáveis de qualidade de água bruta na formação de trihalometanos: Modelos de Predição .....	87
<b>6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES .....</b>	<b>97</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>100</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Risco de câncer associado às concentrações dos principais trihalometanos. ....	14
Tabela 2.2: Caracterização trófica de lagos e reservatórios. ....	27
Tabela 4.1: Métodos utilizados nas análises. ....	56
Tabela 5.1: Razão entre as médias de Nitrogênio Total (Nt) e Fósforo Total (Pt) encontradas de maio de 2004 a janeiro de 2005 no Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS. ....	60
Tabela 5.2: Classificação do Estado Trófico dos Reservatórios do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS. ....	61
Tabela 5.3: Média e desvio padrão dos trihalometanos formados nos Reservatórios do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS. ....	65
Tabela 5.4: Diferença Mínima Significativa (DMS) e módulo das diferenças entre as médias dos trihalometanos formados nos Reservatórios do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS. ....	65
Tabela 5.5: Médias da absorvância ultravioleta específica (SUVA) a 254 nm dos Reservatórios do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS. ....	68
Tabela 5.6: Média e desvio padrão dos trihalometanos formados nos Tratamentos aplicados aos Reservatórios do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS. ....	72
Tabela 5.7: Diferença Mínima Significativa (DMS) e módulo das diferenças entre as médias dos Tratamentos aplicados aos Reservatórios do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS. ....	73
Tabela 5.8: Médias das Demanda de Cloro nos diferentes Tratamentos aplicados aos Reservatórios do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS. ....	76
Tabela 5.9: Médias mensais de trihalometanos formados no Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS. ....	80
Tabela 5.10: Correlações entre os THMs e as variáveis de qualidade da água bruta no Reservatório São Paulo (R1) do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS. ....	88
Tabela 5.11: Correlações entre os THMs e as variáveis de qualidade da água bruta no Reservatório São Pedro (R2) do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS. ....	90

Tabela 5.12: Correlações entre os THMs e as variáveis de qualidade da água bruta no Reservatório São Miguel (R3) no Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.....	92
Tabela 5.13: Regressões obtidas para os Tratamentos aplicados à cascata de reservatórios do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.....	94

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 2.1: Estrutura molecular dos quatro principais trihalometanos.....	13
Figura 2.2: Distribuição de probabilidade do nível trófico baseado no fósforo total.....	28
Figura 2.3: Distribuição de probabilidade do nível trófico baseado na clorofila <i>a</i> .....	28
Figura 4.1: Localização e Situação de Caxias do Sul no Brasil e no Estado do Rio Grande do Sul.....	44
Figura 4.2: Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS. ....	45
Figura 4.3: Reservatórios pertencentes ao Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.....	47
Figura 4.4: Medições sendo realizadas durante a coleta no Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS. ....	48
Figura 4.5: Teste de jarros sendo aplicado nas amostras em duplicata do Reservatório São Paulo (R1), pertencente ao Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS. ....	50
Figura 4.6: Teste de jarros sendo aplicado nas amostras em duplicata do Reservatório São Pedro (R2), pertencente ao Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS. ....	50
Figura 4.7: Teste de jarros sendo aplicado nas amostras em duplicata do Reservatório São Miguel (R3), pertencente ao Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.....	51
Figura 4.8: Material sedimentado nas amostras dos reservatórios pertencentes ao Complexo Dal Bó, Caxias do Sul - RS. ....	51
Figura 4.9: Frascos reatores utilizados. ....	53
Figura 4.10: Esquema representativo da metodologia da pré-cloração, pré-cloração seguida de pós-cloração e pós-cloração. ....	54
Figura 5.1: Clorofila <i>a</i> (Chl <i>a</i> ) nos Reservatórios São Paulo (R1), São Pedro (R2) e São Miguel (R3) do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS. ....	62
Figura 5.2: Oxigênio Dissolvido (OD) nos Reservatórios São Paulo (R1), São Pedro (R2) e São Miguel (R3) do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.....	62
Figura 5.3: Absorbância Ultravioleta a 254 nm (UV254) da água bruta dos Reservatórios São Paulo (R1), São Pedro (R2) e São Miguel (R3) do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS. ....	67

Figura 5.4: Turbidez da água bruta dos Reservatórios São Paulo (R1), São Pedro (R2) e São Miguel (R3) do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.....	69
Figura 5.5: Sólidos Dissolvidos Totais (SDT) da água bruta dos Reservatórios São Paulo (R1), São Pedro (R2) e São Miguel (R3) do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS. ....	70
Figura 5.6: Demanda Química de Oxigênio (DQO) da água bruta dos Reservatórios São Paulo (R1), São Pedro (R2) e São Miguel (R3) do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS. ....	71
Figura 5.7: Formação de trihalometanos (THMs) na amostras de água bruta, pré-cloradas, pré-cloradas seguidas de pós-cloração e pós-cloradas do Reservatório São Paulo (R1) pertencente ao Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.....	74
Figura 5.8: Formação de trihalometanos (THMs) na amostras de água bruta, pré-cloradas, pré-cloradas seguidas de pós-cloração e pós-cloradas do Reservatório São Pedro (R2) pertencente ao Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.....	74
Figura 5.9: Formação de trihalometanos (THMs) na amostras de água bruta, pré-cloradas, pré-cloradas seguidas de pós-cloração e pós-cloradas do Reservatório São Miguel (R3) pertencente ao Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.....	75
Figura 5.10: Cloro Residual Combinado na amostras de água bruta, pré-cloradas, pré-cloradas seguidas de pós-cloração e pós-cloradas do Reservatório São Paulo (R1) pertencente ao Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.....	77
Figura 5.11: Cloro Residual Combinado na amostras de água bruta, pré-cloradas, pré-cloradas seguidas de pós-cloração e pós-cloradas do Reservatório São Pedro (R2) pertencente ao Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.....	77
Figura 5.12: Cloro Residual Combinado na amostras de água bruta, pré-cloradas, pré-cloradas seguidas de pós-cloração e pós-cloradas do Reservatório São Miguel (R3) pertencente ao Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.....	78
Figura 5.13: Formação de trihalometanos ao longo dos meses no Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.....	79
Figura 5.14: Variação da Temperatura ao longo dos meses nos Reservatórios São Paulo (R1), São Pedro (R2) e São Miguel (R3) do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.....	81
Figura 5.15: Variação do pH ao longo dos meses nos Reservatórios São Paulo (R1), São Pedro (R2) e São Miguel (R3) do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.....	82

Figura 5.16: Variação do cloro residual combinado na pré-cloração (Pré04h) ao longo dos meses nos Reservatórios São Paulo (R1), São Pedro (R2) e São Miguel (R3) do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS. ....	83
Figura 5.17: Variação do cloro residual combinado na pré-cloração seguida pós-cloração (Pré24h) ao longo dos meses nos Reservatórios São Paulo (R1), São Pedro (R2) e São Miguel (R3) do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS. ....	83
Figura 5.18: Variação do cloro residual combinado na pós-cloração (Pós) ao longo dos meses nos Reservatórios São Paulo (R1), São Pedro (R2) e São Miguel (R3) do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS. ....	84
Figura 5.19: Variação do cloro residual livre na pré-cloração (Pré04h) ao longo dos meses nos Reservatórios São Paulo (R1), São Pedro (R2) e São Miguel (R3) do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS. ....	85
Figura 5.20: Variação do cloro residual livre na pré-cloração seguida de pós-cloração (Pré24h) ao longo dos meses nos Reservatórios São Paulo (R1), São Pedro (R2) e São Miguel (R3) do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS. ....	85
Figura 5.21: Variação do cloro residual livre na pós-cloração (Pós) ao longo dos meses nos Reservatórios São Paulo (R1), São Pedro (R2) e São Miguel (R3) do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS. ....	86

## LISTA DE SÍMBOLOS

ANOVA – Análise de Variância

AWWA – *American Water Works Association*

CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

Chl *a* – Clorofila *a*

COT – Carbono Orgânico Total

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

DMS – Diferença Mínima Significativa

DQO – Demanda Química de Oxigênio

Eh – Potencial de Oxi-Redução

ETA – Estação de Tratamento de Água

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

FUNASA – Fundação Nacional de Saúde

FZB - Fundação Zoobotânica do Rio Grande do Sul

GC – *Gas Chromatography* (Cromatografia Gasosa)

HAS - Herbário Dr. Alarich R. H. Schultz

IPH – Instituto de Pesquisas Hidráulicas

MCN - Museu de Ciências Naturais

MS – *Mass Spectrometry* (Spectrometria de Massas)

MSE – *Mean Square Error* (Erro Quadrático Médio)

MO – Matéria Orgânica

MOE – Matéria Orgânica Extracelular

N.S. – Não Significativo

NTK – Nitrogênio Total Kjeldahl

Nt - Nitrogênio Total

OD – Oxigênio Dissolvido

P – Nível de significância

pH – Potencial hidrogeniônico

Pt - Fósforo Total

R<sup>2</sup> - Coeficiente de determinação

SAMAE – Serviço Autônomo Municipal de Água e Esgoto

SD – Sólidos Dissolvidos

SDT – Sólidos Dissolvidos Totais

SPC – Subprodutos da cloração

SPD – Subprodutos da desinfecção

SS – Sólidos Suspensos

ST – Sólidos Totais

SUVA – *Specific ultraviolet absorption* (Absorbância Ultravioleta Específica)

SV – Sólidos Voláteis

THMs – Trihalometanos

UASB – *Upflow anaerobic sludge blanket* (Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente)

UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

USEPA – *United States Environmental Protection Agency* (Agência de Proteção Ambiental Americana)

UV – Absorbância Ultravioleta

UV254 – Absorbância Ultravioleta a 254 nm

# 1 INTRODUÇÃO

A água é considerada veículo de transmissão de doenças por meio de contaminação direta por contato, ingestão de água contaminada e por ser habitat de organismos patogênicos. Assim, a água pode transmitir inúmeras doenças, como febre, disenteria, cólera, giardíase, hepatite entre outras.

Com a introdução do cloro no processo de desinfecção das águas de abastecimento, implantou-se o processo de maior contribuição no combate às contaminações ligadas às doenças de veiculação hídrica. A implantação do cloro foi responsável por uma melhora na qualidade de vida da população e diminuição da mortalidade infantil por doenças entéricas com níveis de eficiência sem precedentes na história da humanidade (Daniel *et al.*, 2001). Portanto, sob o ponto de vista da saúde pública, a desinfecção das águas de abastecimento corresponde à etapa mais importante no seu tratamento (Reiff, 1995).

Apesar de benefícios como baixo custo, facilidade de aplicação, confiança na desinfecção e obtenção de residual, a cloração traz consigo um sério inconveniente à qualidade das águas cloradas, pois é capaz de gerar subprodutos. Os subprodutos da cloração (SPC) são formados pela reação entre o cloro e precursores que podem ser constituintes presentes naturalmente ou sinteticamente nos mananciais.

O grande problema associado aos subprodutos da cloração é o fato de que mesmo ocorrendo em baixas concentrações na água potável são potencialmente tóxicos. Os subprodutos gerados são potencialmente cancerígenos, mutagênicos e podem ser bioacumulados nas cadeias tróficas (De Luca *et al.*, 2003).

Dentre os subprodutos da cloração, os trihalometanos (THMs) são considerados os mais importantes e conhecidos (Oliveira & Ferreira Filho, 2002; Fawell *et al.*, 1995; Pereira, 1989). Os THMs constituem um grupo de compostos químicos orgânicos denominados hidrocarbonetos alifáticos halogenados por íons de bromo, iodo, cloro ou flúor (Novotny, 2003). Os trihalometanos mais frequentes e de maior interesse da saúde pública são o clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ), o bromodichlorometano ( $\text{CBrCl}_2\text{H}$ ), o dibromochlorometano ( $\text{CBr}_2\text{ClH}$ ), e o bromofórmio ( $\text{CHBr}_3$ ) (Espigares *et al.*, 2003; Fawell *et al.*, 1995).

A situação é agravada pela crescente poluição dos mananciais de abastecimento, principalmente urbanos, decorrente de ocupações desordenadas nesses ambientes. O crescimento desordenado sem apropriado tratamento dos efluentes gerados, contribui no

aumento de nutrientes nos corpos d'água, levando, muitas vezes, à captação de água bruta em ambientes eutrofizados. Como pode ser o caso dos reservatórios, importantes pontos de captação de água, embora muito suscetíveis ao processo de eutrofização.

A eutrofização contribui de diversas formas no aumento do potencial de formação de THMs durante a cloração dessas águas, quer pelo aumento da concentração de precursores (algas e seus produtos extracelulares) ou pelas mudanças das características físico-químicas decorrentes desse processo.

O presente estudo avalia uma cascata de reservatórios de abastecimento em ambiente urbano, onde são freqüentes os casos de florações de algas, verificando a contribuição do estado trófico na formação de trihalometanos, subprodutos da cloração estudados. Realizando também uma correlação entre os trihalometanos gerados e parâmetros rotineiros de monitoramento da qualidade das águas. Além da verificação da influência de diferentes tratamentos de cloração e da variação sazonal na formação desses compostos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 INTRODUÇÃO

O crescimento desordenado das cidades sem o tratamento adequado de seus efluentes, tanto industriais quanto domésticos, é uma das fontes de poluição das águas, podendo levar à eutrofização dos corpos d'água.

Com a eutrofização há o aumento da produtividade do ecossistema, levando ao aumento da concentração da matéria orgânica presente, principalmente nos meses mais quentes. Esse quadro tem-se agravado, principalmente nas áreas urbanas, levando à captação de águas brutas em locais até mesmo eutrofizados.

A captação de águas eutrofizadas acarreta aumento das dosagens de cloro nas estações de tratamento de água e até mesmo a aplicações de pré-cloração, aumentando o potencial de formação de subprodutos da cloração, como os trihalometanos.

Neste capítulo são abordados temas como desinfecção, geração de subprodutos da cloração, trihalometanos e seus precursores. Também é realizada explanação sobre reservatórios urbanos, eutrofização, estado trófico e respectiva contribuição na geração de trihalometanos, bem como as variáveis de qualidade que foram analisadas.

### 2.2 DESINFECÇÃO DAS ÁGUAS

A água é considerada um veículo de transmissão de várias doenças cuja infecção varia com a virulência do patogênico, dose infectante e a resistência imunológica do próprio indivíduo.

A transmissão de doenças pela água pode se dar, segundo Cairncross & Feachem (1990) *apud* Daniel *et al.* (2001), em grupos que são dependentes da maneira que a doença é transmitida. O agente patogênico pode ser ingerido junto com a água, durante a higiene pessoal ou pelo contato com água contaminada e vetores que possuam parte do ciclo de vida desenvolvido no ambiente aquático.

A desinfecção das águas objetiva a inativação dos microorganismos patogênicos para controle das doenças de veiculação hídrica, consideradas a maior causa morte antes da introdução do processo de desinfecção (Fawell *et al.*, 1995). Os principais microorganismos patogênicos a serem eliminados pela desinfecção são vírus, bactérias, protozoários e helmintos. A desinfecção das águas ocorre em duas etapas sendo a primeira caracterizada pela denominada desinfecção primária, que objetiva a destruição dos patogênicos, e a segunda que objetiva a manutenção de residual no sistema de distribuição, prevenindo sua eventual recontaminação.

Para a realização da desinfecção, são utilizados agentes químicos ou físicos. Os agentes químicos caracterizam-se por substâncias químicas oxidantes, sendo utilizado o cloro ( $\text{Cl}_2$ ), hipoclorito de sódio ( $\text{NaOCl}$ ) ou de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OCl}_2)$ ), ozônio ( $\text{O}_3$ ), dióxido de cloro ( $\text{Cl}_2$ ), permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ), mistura ozônio/peróxido de hidrogênio ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ), íon ferrato ( $\text{FeO}_4^{2-}$ ), ácido peracético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) e outros. Já os agentes físicos caracterizam-se pela aplicação direta de energia sob a forma de calor ou energia radiante, tais como a radiação ultravioleta e a radiação solar.

Yang *et al.* (1998) definem a cloração como sucesso de saúde pública mundial quer pela sua economia quer por sua eficácia na destruição de organismos patogênicos. Sendo a cloração considerada a principal medida na prevenção de doenças infecciosas de veiculação hídrica no mundo todo (Batalha, 1979 *apud* Oliveira & Ferreira Filho, 2002).

O cloro ( $\text{Cl}_2$ ) líquido ou gasoso corresponde ao desinfetante químico mais comumente utilizado na desinfecção nas estações de tratamento de águas (Daniel *et al.*, 2001; Putnam & Graham, 1993; AWWA, 1990). Este agente químico caracteriza-se como um composto oxidante que reage com grande número de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes nas águas. O objetivo principal da utilização do cloro é a desinfecção das águas, possuindo também como objetivos secundários a remoção de compostos orgânicos e inorgânicos diversos e a remoção de sabor, odor e cor, eventualmente presentes.

O emprego do cloro como desinfetante tanto de águas superficiais quanto de águas subterrâneas, tem sido realizado comercialmente sob três formas: cloro líquido ou gasoso, hipoclorito de sódio e hipoclorito de cálcio. Estas formas do cloro são quimicamente equivalentes, devido ao rápido equilíbrio existente entre moléculas dissolvidas do gás e os produtos de dissociação dos compostos de hipoclorito (AWWA, 1990). Assim, a curva de dissociação do cloro em função do pH é aplicada tanto para o cloro gasoso quanto para suas formas de hipoclorito (Connell, 2002).

O cloro gasoso ( $\text{Cl}_2$ ) é armazenado sob a forma de gás liquefeito sob pressão em cilindros de aço, contendo 99% de cloro ativo, muito tóxico e corrosivo. Já o hipoclorito de sódio ( $\text{NaOCl}$ ) é comercializado na forma líquida, em soluções com concentrações de 1 a 16% de cloro ativo, pois concentrações mais elevadas são impraticáveis, devido à diminuição da estabilidade química com o aumento da sua concentração (AWWA, 1990). O hipoclorito de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OCl}_2)$ ) é comercializado sob a forma de cloro granular ou em pó, contendo de 60 a 70% de cloro ativo. O hipoclorito de sódio e o hipoclorito de cálcio são denominados desinfetantes alternativos do cloro, sendo utilizados em pequenas comunidades, piscinas, poços, navios, barcos, hotéis, campings (Daniel *et al.*, 2001).

Segundo Daniel *et al.* (2001), há três mecanismos de atuação dos agentes químicos na inativação dos organismos patogênicos:

- destruição ou desarranjo estrutural da organização celular via destruição da parede celular ou modificação das funções de semipermeabilidade das membranas;
- interferência no metabolismo energético, tornando as enzimas não funcionais;
- interferência na biossíntese e no crescimento pelo prejuízo à síntese de proteínas, ácidos nucléicos, coenzimas ou parede celular.

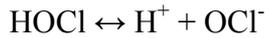
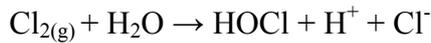
Segundo AWWA (1997) *apud* Daniel *et al.* (2001), o cloro ataca as atividades respiratórias, o transporte através da parede celular e o ácido nucléico de bactérias. Já no caso dos vírus, o desarranjo ocorre nos ácidos nucléicos.

A atuação de um mesmo desinfetante em diferentes espécies patogênicas possui grau de eficiência bastante variado, uma vez que sua atuação está relacionada a diversos fatores, como tempo de contato, natureza e concentração do desinfetante, natureza e concentração dos organismos a serem destruídos, características físico-químicas da água e agitação da mistura.

A utilização de cloro e hipocloritos nas estações de tratamento de águas (ETAs), tanto em processos com e sem tratamento convencional, atuam sobre os organismos do grupo coliformes, cistos de *Giardia* e vírus (USEPA, 1999 *apud* Daniel *et al.*, 2001).

### 2.2.1 Cloro na desinfecção

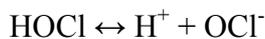
Uma vez adicionado à água, o cloro gasoso ( $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ ) hidrolisa rapidamente formando o ácido hipocloroso ( $\text{HOCl}$ ) seguindo sua dissociação parcial à hidrogênio ( $\text{H}^+$ ) e íon hipoclorito ( $\text{OCl}^-$ ), conforme reações descritas abaixo:



O íon  $\text{Cl}^-$  formado é relativamente inerte, não contribuindo significativamente à desinfecção e às reações químicas posteriores. O composto mais ativo formado é o ácido hipocloroso, que pode ser posteriormente transformado em íon hipoclorito.

As reações de dissociação são extremamente dependentes do pH, sendo a dissociação incompleta para valores de pH na faixa de 6,5 a 8,5 ocorrendo ambas espécies ( $\text{HOCl}$  e  $\text{OCl}^-$ ) em pequenas concentrações (White, 1992 *apud* Daniel *et al.*, 2001). Já para valores de pH abaixo de 6,5 não há ocorrência de dissociação do ácido hipocloroso, sendo essa a forma predominante. Ao contrário, para valores de pH acima de 8,5, haverá completa dissociação do ácido hipocloroso à íon hipoclorito. Quando o pH encontra-se com valores menores que 2, todo o ácido hipocloroso reverte a gás  $\text{Cl}_2$  (Connell, 2002). Além da dependência do pH, as concentrações das espécies de cloro que estarão presentes na água também dependem da temperatura e da concentração total de cloro.

O hipoclorito de sódio é um desinfetante comercializado em soluções reagindo com a água segundo as reações descritas abaixo:

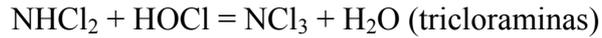
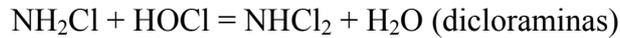
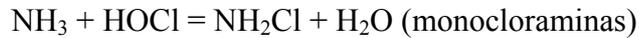


Assim, quando o hipoclorito de sódio é aplicado à água, há elevação do pH devido à formação de hidróxido de sódio, ao contrário da adição de cloro gasoso, que tende a diminuir o valor do pH (Connell, 2002).

O hipoclorito de cálcio forma-se por precipitação resultante da dissolução de cloro gasoso em solução de cal e hidróxido de sódio. A reação do hipoclorito de cálcio com a água é descrita abaixo:



Uma vez adicionado cloro à água, o cloro e o ácido hipocloroso reagem com grande variedade de substâncias presentes. Quando o cloro é adicionado a águas que contenham amônia, haverá a formação de cloraminas, cujas reações de formação são apresentadas abaixo:



Essas reações de formação são rápidas e preferenciais sobre a formação de organoclorados. A relativa concentração de cada uma das três espécies de cloraminas irá depender do pH, temperatura, período de contato e da razão inicial de cloro/amônia (Connell, 2002).

Em geral, baixos valores de pH (4,5-5,5) e altas razões cloro/amônia favorecem a formação de dicloraminas enquanto que para valores acima de 8,5 as monocloraminas existem praticamente com exclusividade. Já para valores de pH na faixa de 5,5 a 8,5 as monocloraminas e dicloraminas possuem simultaneidade. Para valores abaixo de 4,4 as tricloraminas são predominantes (Jafvert & Valentine, 1992 *apud* Connell, 2002).

As monocloraminas constituem a forma predominante das cloraminas formadas sob condições usuais de tratamentos (AWWA, 1990). Porém, as dicloraminas possuem maior poder desinfetante, seguidas das monocloraminas, ao contrário das tricloraminas que praticamente não apresentam poder desinfetante.

Portanto, verifica-se a importância do conhecimento do efeito germicida do desinfetante utilizado, pois como visto no caso das reações do cloro, o ácido hipocloroso possui maior poder desinfetante e reatividade química em relação ao íon hipoclorito, bem como as diferentes espécies de cloraminas possuem diferentes atuações na desinfecção.

### **2.2.2 Cloro Residual e Demanda de Cloro**

Uma vez adicionado o cloro, ocorrem reações químicas entre o cloro e as impurezas presentes na água, de maneira rápida ou lenta. Os compostos formados são inertes ou quimicamente ativos, prosseguindo ou não a desinfecção da água.

O cloro que permanece após determinado tempo é denominado cloro residual total, sendo formado pela concentração do cloro residual livre somado ao cloro residual combinado. O cloro residual livre é formado pela soma das concentrações de cloro, ácido hipocloroso (HOCl) e íon hipoclorito (OCl<sup>-</sup>) (Sawyer, 1994). Já o cloro residual combinado é caracterizado pela soma das concentrações dos compostos de cloraminas presentes (Connell, 2002).

Além dos produtos inertes e dos residuais de cloro formados, o cloro também possui a capacidade de produzir outros produtos que não possuem poder desinfetante. A concentração de cloro utilizada nas reações desses compostos é denominada demanda de cloro. A demanda de cloro é obtida pela diferença entre a quantidade de cloro adicionada e a quantidade de cloro sob a forma residual, que pode ser livre ou combinada, remanescente após o período de contato (Sawyer, 1994). A demanda de cloro nas águas brutas ocorre usualmente por várias reações químicas:

- reações gerais de oxidação de substâncias orgânicas e inorgânicas;
- reações de formação de compostos cloro-nitrogenados, sendo cloraminas com amônia e cloraminas orgânicas com aminas;
- reações de formação de organoclorados, incluindo os trihalometanos.

Segundo o Seminário de Trihalometanos nas Águas (1980) *apud* Pereira (1989), a maior parte da demanda de cloro nas águas brutas ocorre pelas duas primeiras reações, descritas acima.

### **2.2.3 Mecanismos de desinfecção: cloração simples, cloração ao break-point e amônia-cloração**

A desinfecção com cloro pode ser realizada por três mecanismos: cloração simples, cloração ao break-point e amônia-cloração, nos quais a reação do cloro com os compostos nitrogenados produzem cloro livre ou cloraminas.

A cloração simples é o mecanismo de desinfecção mais elementar e generalizado, bastando aplicação de determinada dose de cloro (Cl<sub>2</sub>) que mantenha o cloro residual livre entre 0,1 e 0,2 mg.L<sup>-1</sup> após determinado tempo de contato. Este é um processo eficaz para águas não muito poluídas.

A cloração com residual livre caracteriza-se como um processo de desinfecção bastante seguro do ponto de vista do residual formado, pois é mais ativo que o cloro combinado, embora haja maior consumo de cloro e o residual seja mais suscetível à volatilização.

Nos casos de mananciais nos quais a cloração simples não seria eficaz, uma vez que o cloro livre seria rapidamente consumido devido ao elevado nível de poluição presente no manancial, a cloração ao break-point é indicada. As concentrações aplicadas variam com as características da água, principalmente com o conteúdo de amônia e outros compostos nitrogenados.

Já na amônia-cloração, aplica-se simultaneamente amônia e cloro à água, podendo também a amônia ser adicionada anteriormente ou posteriormente ao cloro (AWWA, 1990). A amônia, na desinfecção pela amônia-cloração, pode estar presente naturalmente ou ser adicionada à água.

A amônia-cloração tem como objetivo a produção de cloraminas, que são formadas pela reação de amônia com cloro aquoso (AWWA, 1990). As cloraminas representam o residual de cloro combinado, caracterizando-se como compostos mais estáveis que os residuais de cloro livre (Sawyer, 1994). Assim, a amônia-cloração propicia maior segurança e estabilidade à manutenção de cloro residual nas redes de distribuição, embora as cloraminas possuam menor capacidade reativa e desinfetante que o cloro residual livre.

#### **2.2.4 Pontos de Aplicação mais comuns de Cloro na Estação de Tratamento de Água**

São dois os pontos mais frequentes de adição de cloro em estações de tratamento de água, sendo denominados pontos de pré-cloração e pós-cloração. A pré e pós-cloração possuem, cada qual, objetivos específicos de sua aplicação.

A pré-cloração é realizada mais comumente nas estações, no mesmo ponto de aplicação do coagulante, ou seja, na estrutura de mistura rápida, logo na entrada do tratamento. O objetivo da pré-cloração é minimizar os problemas de ordem operacional associados à formação de lodo biológico em filtros, tubulações, tanques e problemas de formação de sabor e odor e para o tratamento de águas duras (AWWA, 1990).

A pós-cloração, também denominada desinfecção terminal, é a aplicação que objetiva a inativação de organismos patogênicos (desinfecção) e a garantia de desinfecção para a rede

de distribuição, obtida pela presença de cloro residual. O ponto de aplicação mais comum da pós-cloração localiza-se antes ou após a passagem da água pelos filtros (AWWA, 1990).

### 2.3 FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS NA DESINFECÇÃO

Admite-se que um dos grandes avanços no processo de tratamento das águas foi a implantação da cloração nas estações. A cloração foi utilizada pela primeira vez em 1908 sendo a partir de então introduzida em grande número de unidades de tratamento de água (AWWA, 1990).

A cloração constitui o processo de maior contribuição no combate às contaminações ligadas as doenças de veiculação hídrica, havendo melhora na qualidade de vida da população e diminuição da mortalidade infantil por doenças entéricas, com eficiência sem precedentes na história da humanidade (Daniel *et al.*, 2001). Assim, sob ponto de vista da saúde pública, a desinfecção da água de abastecimento é considerada a etapa mais importante no seu tratamento (Reiff, 1995).

Apesar de benefícios como economia, acessibilidade, facilidade de aplicação, confiança na desinfecção, obtenção de residual e eficácia (Connell, 2002), a cloração traz consigo um sério inconveniente à qualidade das águas cloradas, pois é capaz de gerar uma série de subprodutos. A primeira demonstração da ocorrência desses subprodutos foi realizada em 1974 nas águas de Amsterdã por Rook com a identificação de clorofórmio (Fawell *et al.*, 1995; AWWA, 1990).

A geração dos subprodutos de desinfecção (SPD) ocorre pela reação do cloro, diretamente ou após sua hidrólise, com precursores naturais ou sintéticos presentes na água. Os precursores orgânicos equivalem à matéria orgânica presente, como os ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e derivados das algas. Já o íon brometo caracteriza uma fonte precursora inorgânica (Lee *et al.*, 2004).

O grande problema associado aos subprodutos da cloração (SPC) é o fato de que, mesmo ocorrendo em pequenas concentrações na água potável, são potencialmente tóxicos à população e ao meio ambiente. Os subprodutos gerados são potencialmente cancerígenos, mutagênicos, podendo ser bioacumulados nas cadeias tróficas (De Luca *et al.*, 2003). Devido a potencial ameaça à saúde humana causada por esses compostos, países de todo o mundo

estão dando ênfase especial a essa questão e estudos objetivando a minimização dos SPC tem crescido (Chang *et al.*, 2000a).

Além disso, a poluição intensa das águas urbanas pelas atividades humanas tem induzido a elevação das dosagens de cloro durante seu tratamento. E, com esse aumento, a produção de muitos subprodutos também tem aumentado, incluindo os trihalometanos, considerados os mais importantes subprodutos da cloração (Chang *et al.*, 2000a).

## 2.4 TRIHALOMETANOS: OS MAIS IMPORTANTES SUBPRODUTOS DA CLORAÇÃO

As reações entre cloro e precursores orgânicos são complexas, envolvendo usualmente, muitas vias de produção e gerando uma série de subprodutos (Adin *et al.*, 1991). Segundo Clark (1996) *apud* Clark (2001), já foram identificados mais de quinhentos subprodutos de desinfecção em águas tratadas. Os principais subprodutos gerados podem ser classificados, segundo Daniel *et al.* (2001) em:

- Compostos orgânicos halogenados: trihalometanos, ácidos haloacéticos, halocetonas e outros, resultantes da cloração;
- Outros compostos orgânicos: aldeídos, cetonas, carbono orgânico assimilável e carbono orgânico biodegradável, estando associados ao ozônio, cloro e processos de oxidação avançada;
- Compostos inorgânicos: cloritos e cloratos, associados ao dióxido de cloro, gerados pela exposição desse à luz solar, e ao bromato associado à ozonização;

Dentre os três grupos, os compostos orgânicos halogenados são os mais conhecidos, podendo este grupo ser classificado em dois grandes subgrupos:

- Compostos orgânicos halogenados voláteis, onde os constituintes mais importantes são os trihalometanos, representando 20,1% dos subprodutos da cloração (Richardson, 2003);
- Compostos orgânicos halogenados não-voláteis, como os ácidos tricloroacéticos e dicloroacéticos, representando de 17 a 25% dos subprodutos da cloração (Norwood *et al.*, 1983 *apud* Jimenez *et al.*, 1993);

Dentre os componentes do grupo mais conhecido, ou seja, dos compostos orgânicos halogenados, são os trihalometanos (THMs) os subprodutos da cloração considerados os mais importantes, conhecidos e encontrados (Westerhoff *et al.*, 2004; Oliveira & Ferreira Filho, 2002; Fawell *et al.*, 1995; Pereira, 1989).

Conforme estudos da ocorrência de subprodutos da cloração em trinta e cinco estações de tratamento de águas superficiais nos Estados Unidos da América, realizados por Krasner *et al.* (1989), os trihalometanos (principalmente clorofórmio, bromodiclorometano e dibromoclorometano) corresponderam a 50% do total de subprodutos formados, com média total de 39  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

Trihalometanos são definidos como compostos orgânicos halogenados, com moléculas de grande peso molecular, sendo formados em processos de potabilização com substâncias húmicas presentes nas águas naturais. Os THMs são classificados como 38% (Fiessinger *et al.*, 1985 *apud* Fernandez *et al.*, 1989) a 20,1% (Richardson, 2003) do total de halogenados orgânicos formados na cloração. Estes compostos são usualmente utilizados como indicadores da formação de outros compostos orgânicos halogenados tão ou mais complexos e perigosos.

Adin *et al.* (1991) propõem a produção de THMs como um processo de múltiplos estágios, caracterizado por um primeiro estágio reacional rápido do cloro com seus precursores, gerando intermediários organoclorados. Após essa primeira etapa serão formados, através de reações lentas e de vários caminhos, os THMs ou então, outros subprodutos. Westerhoff *et al.* (2004) também verificaram a existência desses dois estágios, um inicial e rápido e outro secundário e lento.

Novotny (2003) define os trihalometanos como compostos químicos orgânicos derivados do metano ( $\text{CH}_4$ ), ou seja, hidrocarbonetos alifáticos (compostos de cadeias abertas de carbono e hidrogênio) halogenados pela substituição de três hidrogênios por íons de bromo, iodo, cloro ou flúor.

Deste modo, são formados por um átomo de carbono, um átomo de hidrogênio e três átomos iguais ou diferentes de halogênios (bromo, iodo, cloro ou flúor). De todos os compostos de THMs, os quatro que ocorrem com maior frequência são o triclorometano ou clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ), bromodiclorometano ( $\text{CBrCl}_2\text{H}$ ), dibromoclorometano ( $\text{CBr}_2\text{ClH}$ ), e tribromometano ou bromofórmio ( $\text{CHBr}_3$ ) (Fawell *et al.*, 1995).

Os mais frequentes THMs são pertencentes à categoria de poluentes prioritários voláteis, possuindo pouca ou nenhuma afinidade por sorção e a evaporação (volatilização) é o seu mecanismo primário de perda (Novotny, 2003). Devido a essas características, esses

compostos são de difícil análise. A Figura 2.1 apresenta a estrutura molecular dos quatro principais THMs.

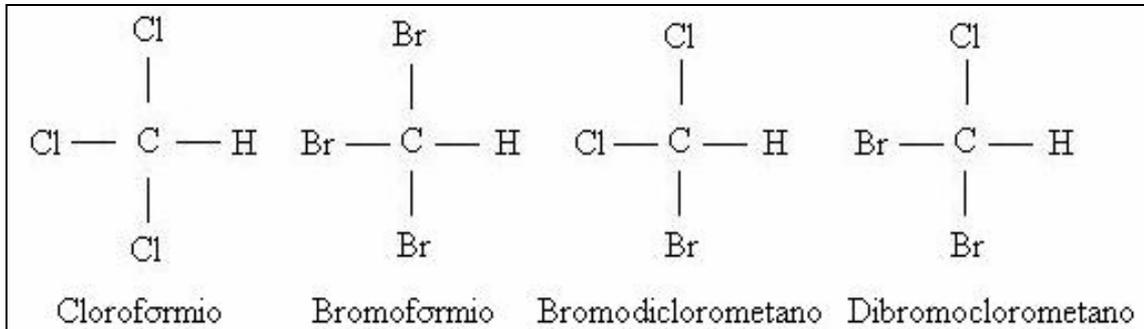


Figura 2.1: Estrutura molecular dos quatro principais trihalometanos.

A soma aritmética das concentrações dos quatro principais THMs corresponde à concentração total de trihalometanos, enquanto que os trihalometanos instantâneos correspondem à concentração de THMs no momento da amostragem. Já os THMs terminais equivalem à quantidade presente após determinado período.

O potencial de formação de THM é o aumento que ocorre entre a concentração instantânea e terminal, ou seja, o aumento de concentração após determinado período.

## 2.5 OS EFEITOS POTENCIAIS DOS TRIHALOMETANOS NA SAÚDE HUMANA

Alguns dos subprodutos da cloração mostram-se carcinogênicos a animais de laboratório. Existem evidências epidemiológicas mostrando associação desses compostos com alguns tipos de câncer na população humana exposta por longos períodos à água superficial clorada (Fawell *et al.*, 1995), sendo considerados potencialmente carcinogênicos (Craun *et al.*, 1994 *apud* Chang *et al.*, 2000a).

O efeito da exposição aos subprodutos da desinfecção é assumido estar relacionado à concentração e à natureza do subproduto na água consumida (Clark *et al.*, 2001).

Portanto, os THMs são considerados carcinogênicos e têm sido reconhecidos como potencialmente perigosos à saúde humana, por apresentarem associação positiva entre a exposição através de consumo de água clorada e câncer de reto, pulmão, bexiga e rim (Yang

*et al.*, 1998). Outros estudos relatam abortos espontâneos (Kramer *et al.*, 1992 *apud* Lee *et al.*, 2004). Estudos de Vincenti *et al.* (2004) sugerem aumento do risco de melanoma e possivelmente aos tipos de câncer associados com dependências hormonais (próstata, mama e ovários) quando do consumo de água com altas concentrações de THMs.

A USEPA classifica o clorofórmio e bromodiclorometano como pertencentes à categoria de prováveis causadores de câncer humano, já o dibromoclorometano e bromofórmio são classificados como possivelmente carcinogênicos ao homem (USEPA, 1999 *apud* Lee *et al.*, 2004). A Tabela 2.1 apresenta o risco de câncer associado às concentrações dos principais THMs.

Tabela 2.1: Risco de câncer associado às concentrações dos principais trihalometanos.

THM	Nível Máximo de Contaminante Desejável $\mu\text{g.L}^{-1}$	Excesso Teórico		
		Nível de Risco de Câncer - $\mu\text{g.L}^{-1}$		
		$10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-6}$
$\text{CHCl}_3$	0	600	60	6
$\text{CHCl}_2\text{Br}$	0	60	6	0.6
$\text{CHClBr}_2$	60	NA*	NA*	NA*
$\text{CHBr}_3$	0	400	40	4

(Fonte: Krasner *et al.*, 1994) \*NA – não avaliado;

Como a água é utilizada para diversos fins domésticos como banho, preparo de alimentos e limpeza, a exposição potencial aos compostos orgânicos presentes na água pode dar-se não somente na ingestão, mas também na inalação e absorção da pele.

Tokmak *et al.* (2004) verificaram que dentre as três possíveis vias de contaminação de THMs, a ingestão oral foi classificada como a de maior risco, e o menor risco foi por absorção da pele. Em pesquisa realizada por Lee *et al.* (2004), a maior contribuição relativa ao risco de câncer via exposição oral e absorção entre os compostos foi pelo bromodiclorometano seguido do clorofórmio. Já pela exposição por inalação, que ocorre quando compostos volatilizam durante o uso da água, como durante o banho, o maior contribuinte foi o clorofórmio.

Devido a fatores que geram confusões e, na maioria das pesquisas não são levados em conta, como tabagismo, dieta, situação sócio-econômica, ocupação, e alcoolismo (Fawell *et al.*, 1995) além de dados obtidos por registros públicos de complicada individualização, não há definições conclusivas nesses estudos. Assim, os resultados das avaliações dos riscos dos subprodutos da desinfecção possuem muitas incertezas.

Segundo Regli *et al. apud* Castro (1998):

- O risco de morte por agentes patogênicos é de pelo menos 100 a 1000 vezes maior que o risco de câncer por subprodutos da desinfecção;
- O risco de enfermidade por agentes patogênicos é de pelo menos 10.000 a 1.000.000 de vezes maior que o risco de câncer por subprodutos da desinfecção;
- As taxas de mortalidade e enfermidade causadas por agentes patogênicos quando comparadas com as dos SPD, podem ser muitíssimo maiores nos países em desenvolvimento, onde a situação sanitária e de higiene não é satisfatória;

Com todas as limitações relacionadas aos riscos de exposição aos subprodutos de desinfecção, cria-se um dilema sobre seus limites, sem que haja comprometimento da saúde pública (Fawell *et al.*, 1995) Além disso, pode haver subestimação da verdadeira concentração de risco.

### **2.5.1 Clorofórmio**

O clorofórmio (triclorometano) é o trihalometano que ocorre em maior concentração (Dojlido *et al.*, 1999; Pereira, 1989; Krasner *et al.*, 1989). É caracterizado como um composto volátil, levemente solúvel, formado pela reação de cloro com vários orgânicos durante o tratamento da água, sendo um solvente comum para pesticidas, graxas, óleos e resinas (Sawyer, 1994; AWWA, 1990).

Os testes de toxicidade crônica com uso de clorofórmio realizados em porcos da índia demonstraram decréscimos de albumina e atividades de catálise no sangue e algumas mortes. Testes similares com ratos conduziram somente à caracterização de danos nos reflexos. (National Academy of Science Safe Drinking Water Committee, 1980 *apud* AWWA, 1990).

Outras pesquisas sobre a carcinogênese do clorofórmio têm sido conduzidas em ratos e camundongos, demonstrando que altas doses em ratos machos aumentam a incidência de

adenomas e adenocarcinomas do tubo renal (Jorgenson *et al.*, 1985 *apud* AWWA, 1990). Outro estudo verificou o aumento na incidência de tumores renais em ratos e significativo aumento em carcinomas hepatocelulares. Portanto, o clorofórmio tem se mostrado eficiente no aumento do número de tumores de animais de laboratório sob longos períodos de dosagens (Fawell *et al.*, 1995).

Em humanos, 30 a 100 mL de ingestão de clorofórmio resultam em sérias complicações não fatais, ao contrário de ingestões de 200 mL, já fatais (AWWA, 1990). Pelos dados de Jorgenson, foi calculado o risco carcinogênico para exposição humana ao clorofórmio na água potável, com nível de confiança acima de 95%. Assumindo um consumo diário de 1 L de água com concentração de  $1 \mu\text{g.L}^{-1}$  de clorofórmio para uma pessoa com 70 kg durante 70 anos, o risco carcinogênico corresponde a  $8,9 \times 10^{-8}$  (Viessman Jr. & Hammer, 1998).

### **2.5.2 Bromodiclorometano**

O bromodiclorometano é considerado um composto insolúvel em água sendo também formado no processo de desinfecção.

Exposições subagudas em camundongos conduziram a hemorragias com mesmos efeitos notados para o dibromoclorometano (National Academy of Science Safe Drinking Water Committee, 1980 *apud* AWWA, 1990). Análise carcinogênica em camundongos por períodos superiores há oito semanas, com dose acumulativa de  $2400 \text{ mg.kg}^{-1}$ , não produziram tumores pulmonares. Estudos de carcinogênese e suas estimativas de risco têm sido desenvolvidos.

### **2.5.3 Dibromoclorometano**

O dibromoclorometano é usualmente produzido com menor frequência e concentração durante a cloração das águas em relação ao clorofórmio. O composto é utilizado na manufatura de agentes de extinção de incêndios, refrigerantes e pesticidas (AWWA, 1990).

Testes em ratos e camundongos foram conduzidos com exposição a dibromoclorometano por 104 a 105 semanas com doses de 0 a  $80 \text{ mg.kg}^{-1}$  para ratos e 0 a 100

mg.kg<sup>-1</sup> para camundongos. Os ratos manifestaram toxicidade e os camundongos machos um significativo aumento nos carcinomas ocorridos enquanto que nas fêmeas, houve significativo aumento na ocorrência de adenomas.

Apesar das limitações desses estudos, o risco carcinogênico à exposição humana ao dibromoclorometano na água potável foi calculado como  $8.3 \times 10^{-7}$  para um nível de confiança acima de 95%, assumindo consumo de 1 L.dia<sup>-1</sup> contendo 1 µg.L<sup>-1</sup> de dibromoclorometano (AWWA, 1988 *apud* AWWA, 1990).

#### **2.5.4 Bromofórmio**

Bromofórmio (tribromometano) é o trihalometano menos formado, considerado não biodegradável e pouco solúvel. É comercialmente utilizado na indústria farmacêutica, em produtos resistentes ao fogo e como solvente de óleos, graxas e ceras.

Efeitos agudos em camundongos e porcos da índia pela exposição ao bromofórmio incluem desordens de fígado e rins. Já os efeitos crônicos avaliados pela exposição por inalação em ratos também incluem desordens nas funções dos rins e fígado. Bromofórmio foi fracamente positivo em testes de mutagenicidade usando Salmonella (National Academy of Science Safe Drinking Water Committee, 1977 *apud* AWWA, 1990).

Testes de carcinogenia do bromofórmio têm sido realizados em ratos através de estudos com injeções três vezes por semana durante sete semanas e meia, resultando em um aumento estatístico significativo nos tumores pulmonares (National Academy of Science Safe Drinking Water Committee, 1980 *apud* AWWA, 1990).

### **2.6 FATORES INFLUENTES NAS FORMAÇÕES DE TRIHALOMETANOS**

Segundo Daniel *et al.* (2001), a geração de diferentes tipos e concentrações de subprodutos de desinfecção depende principalmente do tipo de desinfetante, da qualidade da água, da seqüência de tratamento na estação de tratamento de água (ETA), do tempo de contato e de fatores ambientais como alcalinidade, pH, temperatura, força iônica e catalisadores naturais.

### 2.6.1 Precursores de Trihalometanos

A presença de precursores na água está relacionada à sua qualidade, estando a maioria dos precursores associados a processos biológicos naturais. Como os SPC são formados pela reação de precursores com o desinfetante (cloro), águas com elevadas concentrações de precursores terão maiores probabilidades de formarem esses produtos. Assim, o tipo e a concentração do precursor também influenciará na formação destes compostos. Tokmak *et al.* (2004) definem a formação de trihalometanos, pela cloração, mais elevada nas águas superficiais em relação às subterrâneas.

Variações nas formações de THM ao longo do ano são observadas devido às variações nas concentrações de precursores, podendo ser mais elevadas durante a lavagem da crosta terrestre nos períodos mais quentes (primavera e início do verão), ou ainda, no outono, pela queda das folhas (Castro, 1998). Diversos estudos reportam as variações sazonais de THMs, como Golfinopoulos (2000) que retrata maiores concentrações de THMs no verão e outono devido à necessidade do aumento das dosagens de cloro, combinadas às altas temperaturas.

Estudos de Krasner *et al.* (1989) em trinta e cinco estações de tratamento nos Estados Unidos encontraram a maior média da concentração de trihalometanos no verão com  $44 \mu\text{g.L}^{-1}$ , seguido do outono com  $40 \mu\text{g.L}^{-1}$  e primavera com  $34 \mu\text{g.L}^{-1}$  e a menor concentração no inverno com  $30 \mu\text{g.L}^{-1}$ .

Os constituintes orgânicos presentes na água, cuja magnitude é freqüentemente medida sob a forma de carbono orgânico total (COT), derivam de três fontes principais: quebra da matéria orgânica naturalmente presente, atividades domésticas e industriais e reações que ocorrem durante o tratamento e o sistema de distribuição de águas tratadas (AWWA, 1990).

Como a formação de subprodutos depende da composição da matéria orgânica (Kim *et al.*, 2002) é importante sua caracterização, devido a grande variedade, como os ácidos húmicos e fúlvicos, clorofila e outros compostos metabólitos de algas e bactérias que crescem em águas de abastecimento municipais (Jolley *et al.*, 1985 *apud* AWWA, 1990).

### **2.6.1.1 Ácidos Húmicos e Ácidos Fúlvicos**

Os ácidos húmicos têm peso molecular muito mais elevado que os ácidos fúlvicos, que variam seu peso molecular de 100 a 1.000 enquanto que, o peso molecular dos ácidos húmicos, provavelmente seja maior que 100.000 (Trussell & Umphres, 1978 *apud* Pereira, 1989).

Rook (1974) *apud* Gonzalez *et al.* (1989) apresenta os ácidos húmicos e fúlvicos como maiores precursores de THMs. Porém, diversos pesquisadores tem encontrado maior potencial de formação de THMs por unidade de COT das substâncias húmicas em relação às substâncias fúlvicas (Graham *et al.*, 1998 *apud* Cheng & Chi, 2003; Jimenez *et al.*, 1993; Morrow *et al.*, 1987 *apud* Adin *et al.*, 1991).

Deste modo, dos microcontaminantes orgânicos presentes em águas superficiais, o grupo de maior importância quantitativa são as substâncias húmicas. Esses compostos são classificados como um dos principais precursores dos compostos organohalogenados em processos de cloração por reagirem com maior rapidez com o cloro. Embora estudos como de Chang *et al.* (2001c) e Imai *et al.* (2003) em lagos eutrofizados tenham encontrado que orgânicos com baixo peso molecular são tão ou mais importantes na formação de subprodutos da cloração quanto às substâncias húmicas.

Como a maioria das águas subterrâneas possuem menor concentração de COT, o potencial de formação de THMs são menores nessas águas em comparação às superficiais (Golfínopoulos, 2000). Conclui-se, assim, que a origem da água é importante determinante da total e relativa proporção de subprodutos de desinfecção a serem formados (Kim *et al.*, 2002).

### **2.6.1.2 Algas**

O crescente aumento na geração de efluentes tanto industriais quanto domésticos, somado ao problema da falta de seu tratamento adequado, acaba por introduzir nutrientes nos sistemas aquáticos, tanto na coluna de água quanto nos sedimentos. Este aumento da concentração de nutrientes presentes nas águas pode gerar um aumento exagerado da biomassa algal.

As algas e cianobactérias presentes nas águas de lagos e reservatórios podem interferir no seu consumo, uso recreacional e das próprias espécies aquáticas. Mananciais contendo florações de algas, que forem aduzidos às estações de tratamento de águas, acabam gerando problemas operacionais às estações como dificuldades na coagulação e floculação, baixa eficiência na sedimentação, colmatação de filtros e aumento da necessidade de produtos de desinfecção (Plummer & Edzwald, 1998). Todos esses problemas acarretam redução da qualidade no tratamento da água, podendo ocorrer a presença de algas, cianobactérias e seus subprodutos extracelulares na água de abastecimento causando problemas como sabor, odor e presença de toxinas.

Além disso, os subprodutos extracelulares contribuem para o aumento do carbono orgânico dissolvido na água e também as próprias células podem ser precursoras orgânicas de subprodutos da desinfecção (Plummer & Edzwald, 1998). Segundo a Fundação Nacional de Saúde (FUNASA, 1998), as primeiras observações publicadas quanto à possibilidade da biomassa algal ser precursora de THMs durante os processos de desinfecção, pela produção de clorofórmio, foram realizadas por Morris e Baum em 1978.

Conforme Graham *et al.* (1998), pesquisas indicam que algas são tão potencialmente precursoras na formação de trihalometanos quanto os ácidos húmicos e fúlvicos. Bactérias associadas às algas também são precursoras de THMs, mas com menor grau de contribuição. A formação de trihalometanos a partir da biomassa algal e seus produtos extracelulares dependente do pH, razão cloro/carbono, tempo de contato e temperatura, aumentando a formação com o aumento destas variáveis (Graham *et al.*, 1998).

Estudos de Hoehn *et al.* (1980) constataram que tanto as células quanto à matéria orgânica extracelular (MOE) das algas são importantes precursores de THMs nas águas tratadas, sendo a maior contribuição gerada pela MOE (FUNASA, 2003). Pesquisas de Graham *et al.* (1998) demonstraram que a produção de THMs a partir de microalgas e cianobactérias depende da espécie e da fase do ciclo de vida da cultura, cuja maior contribuição ocorre durante sua fase de crescimento exponencial e de morte.

Processos de tratamento convencionais removem as algas mas, durante florações, a remoção é dificultada pela penetração da biomassa nos filtros. Além disso, seus produtos extracelulares, com dificuldade de remoção na coagulação-filtração, podem reagir posteriormente durante a cloração. A pré-oxidação de águas com florações de cianobactérias pode trazer benefícios sobre a efetividade da filtração direta e da flotação por ar dissolvido.

Porém, no caso de pré-cloração, as células das algas irão romper liberando substâncias que não serão retidas no tratamento, havendo formação de precursores (Graham *et al.*, 1998).

### 2.6.2 Desinfetante

O tipo de desinfetante e suas respectivas concentrações irão influenciar na geração de trihalometanos. A desinfecção com cloro é a mais comumente utilizada em estações de tratamento de água, gerando uma série de subprodutos. Segundo Carlson & Hardy (1998), há aumento da produção de subprodutos com o aumento da dosagem de cloro.

Entretanto, desinfetantes alternativos também formam subprodutos. Richardson (2003) ressalta que o uso de desinfetantes alternativos pode minimizar a produção dos quatro principais THMs mas outros subprodutos podem ser encontrados em concentrações significantes. Como o uso de ozônio, que poderá reduzir a formação de THMs mas poderá levar a formação de outros subprodutos como o bromato.

A cloração das águas pode gerar uma grande variedade de subprodutos porém seu potencial de formação é também função do tipo de residual presente, ou seja, cloro residual livre ou combinado.

As cloraminas competem com os hipocloritos em eficiência de desinfecção, mantendo residuais na rede de água potável (Daniel *et al.*, 2001). Residuais combinados reduzem a formação de trihalometanos, pois possuem menor capacidade reativa e maior estabilidade, propiciando maior duração desinfetante. Assim, a amônia-cloração tem ganhado popularidade pela minimização na formação de subprodutos orgânicos como os THMs (von Gunten *et al.*, 2001). Já a ação do cloro residual livre sobre os precursores para a formação de trihalometanos é mais efetiva (Norman, 1980 *apud* Pardo *et al.*, 1997).

### 2.6.3 Pré e Pós-cloração

Um dos principais processos na estação de tratamento de água que propiciará maior contribuição na produção de trihalometanos é a aplicação de pré-cloração. Isso se deve ao fato de a aplicação do cloro estar ocorrendo em águas com maior concentração de matéria

orgânica, produzindo maiores concentrações de THMs em relação à pós-cloração (Macêdo *et al.*, 2002).

Assim, devido à maior formação de subprodutos, a pré-cloração está sendo substituída pelo uso de outros agentes oxidantes químicos como o ozônio e o íon permanganato (AWWA, 1990).

#### 2.6.4 Tempo de Reação

O tempo que a água permanecerá reagindo com o cloro, ou seja, o tempo de contato também é fator relevante. Clark & Adams (1993) *apud* Clark *et al.* (2001) afirmam que a concentração dos subprodutos varia no tempo e espaço dentro do sistema de distribuição de águas, apresentando variações significativas no curso de um dia a um ano.

Essas variações podem estar relacionadas às variações da qualidade da água bruta ou da eficiência do processo de tratamento, podendo também ocorrer devido à natureza dinâmica da formação de subprodutos durante a distribuição.

Clark (1998) define três fatores principais no consumo de cloro no sistema de distribuição. Sendo eles, as reações com substâncias orgânicas e inorgânicas (amônia, sulfeto, ferro, manganês, material húmico), as reações com biofilmes da parede da tubulação e o consumo por processos corrosivos.

Portanto, como há o aumento na produção de THMs em função do tempo de contato (Tokmak *et al.*, 2004), o tempo que a água permanece dentro do sistema de distribuição é fator relevante. El-Shafy & Grünwald (2000) encontraram que a formação de THMs na ETA foi de apenas 45% do total de THMs encontrados no final do sistema de distribuição. Estudo do tempo de residência no sistema de distribuição em relação à produção de THMs também foi realizado por Brett & Calverley, (1979) *apud* Chen & Weisel (1998) na Inglaterra, verificando aumento constante de 40-60% de THMs formados na rede de distribuição em relação à distância à ETA.

Carlson & Hardy (1998) verificaram que mais da metade da produção de THMs ocorre nos primeiros 20 minutos. Já Rav-Acha *et al.* (1983) *apud* Adin *et al.* (1991) indicam que 85-95% dos THMs são produzidos durante as primeiras 24 horas, com pequeno aumento posterior. Muitas pesquisas são realizadas com esse período de contato (24 horas) como os

trabalhos de Westerhoff *et al.* (2004), Kim *et al.* (2002), Rossman *et al.* (2001), Chang *et al.* (2001b).

### 2.6.5 pH

O pH da água também é importante na produção de trihalometanos. Com o aumento do pH a taxa de formação de THMs e sua concentração terminal aumentam. Estes aumentos ocorrem devido a mudanças nos grupos ativos na superfície da molécula dos precursores, ou em sua forma estrutural, tornando-os mais reativos (Pereira, 1989). Já Carlson & Hardy (1998) verificaram que o aumento do pH até 7, produz aumento constante de THMs e possivelmente decréscimo em pH acima de 9 (pH máximo).

Já Kim *et al.* (2002) definem o aumento da formação de trihalometanos com o pH pelo aumento da solubilidade dos ácidos húmicos, decorrente do aumento de hidroxilas em solução. Uma vez mais solúveis em solução, haverá maior superfície molecular apta a reagir com o desinfetante.

Portanto, a maioria dos estudos define que o aumento do pH aumenta a formação de trihalometanos, embora outros subprodutos de desinfecção possam diminuir sua concentração pela ocorrência de degradação ou hidrolização (Krasner *et al.*, 1989).

### 2.6.6 Temperatura

Altas temperaturas também aumentam a taxa de formação e concentração de THMs terminal, uma vez que as reações cinéticas ocorrem com maior rapidez.

Kohei *et al.* (1983), Peters *et al.* (1980) *apud* Abdullah *et al.* (2003) e Carlson & Hardy (1998) encontraram razão constante entre a produção de THMs e o aumento da temperatura. Ao contrário, Garcia-Villanova *et al.* (1997) não verificaram relação linear e sim, uma temperatura crítica de 18.97°C, acima da qual houve redução na formação de THMs. O estudo explica que o aumento da temperatura ocasionaria o aumento na geração de THMs até a temperatura crítica, a partir da qual sua remoção por volatilização seria maior que a razão de formação.

Assim, elevadas concentrações de trihalometanos durante o verão são verificadas, sendo as altas temperaturas um dos fatores desse aumento sazonal.

### **2.6.7 Presença do Íon Brometo e Iodeto**

Os íons brometo e iodeto, quando presentes na água bruta, formam trihalometanos bromados e iodados pela oxidação do brometo e iodeto pelo cloro livre. A presença do íon brometo produzirá tanto mais espécies químicas distintas quanto maior for sua concentração presente, estando as espécies bromadas entre os quatro principais THMs.

Durante a cloração, o brometo é oxidado a ácido hipobromoso (HOBr), reagindo mais efetivamente com precursores orgânicos em relação ao ácido hipocloroso (HOCl) (Symons *et al.*, 1993). A reação é preferencial, uma vez que o ácido hipobromoso é um oxidante mais poderoso que o ácido hipocloroso, formando trihalometanos principalmente bromados.

Assim, a razão molar entre o cloro aplicado e o brometo presente ( $\text{Cl}_2/\text{Br}^-$ ) é importante fator na formação de SPC. Chang *et al.* (2001b) verificaram que aumentando essa razão, o único trihalometano a diminuir sua concentração é o bromofórmio.

## **2.7 RESERVATÓRIOS E ESTADO TRÓFICO**

Reservatórios são considerados corpos d'água intermediários entre rios e lagos. Esses ambientes aquáticos podem ter diversos usos, como o suprimento de água municipal e industrial, geração de energia elétrica, irrigação ou como reguladores de fluxos (Chapman, 1996). A utilização de reservatórios como fonte de captação de água vêm crescendo, sendo considerados como principal fonte de captação em diversos locais.

Salas & Martino (1991) expõem claramente o aumento elevado na construção de reservatórios artificiais na América Latina nas últimas décadas. Os pesquisadores explicam esse aumento como decorrente da explosão demográfica e conseqüente aumento da demanda de água potável doméstica, industrial, para irrigação e geração de energia elétrica.

Esses ambientes são extremamente suscetíveis às atividades humanas realizadas em sua bacia hidrográfica, podendo ser contaminados por atividades agrícolas, descargas de

efluentes domésticos e industriais, drenagem urbana. Todas essas formas de poluição podem levar à eutrofização desses ambientes, como é o caso da maioria dos reservatórios tropicais estudados por Salas & Martino (1991). Novotny (2003) também ressalta esse problema, localizando-o principalmente na Europa Oriental, Europa Central e nos países em desenvolvimento de clima tropical e subtropical.

Eutrofização é o termo que denomina o aumento da concentração de nutrientes em ecossistemas aquáticos, decorrente de diversas formas de poluição, levando ao aumento de suas produtividades (Esteves, 1998).

Os nutrientes possuem grande importância no processo de eutrofização, pois é através de suas concentrações no ambiente aquático que haverá a limitação, ou não, da produtividade desses ambientes. Isso se deve ao fato da estequiometria das plantas aquáticas, limitada pelos nutrientes disponíveis em quantidade mínima relativa às suas necessidades de crescimento e reprodução. Esses nutrientes são denominados nutrientes limitantes. Portanto, o nutriente limitante é o controlador da máxima quantidade de biomassa vegetal, sendo o primeiro a ser consumido ou a alcançar concentrações mínimas (Salas & Martino, 2001).

Os principais nutrientes limitantes são o nitrogênio e o fósforo. Vollenweider (1983) propõe a relação de Nitrogênio Total (Nt)/Fósforo Total (Pt) como sendo 9:1. Deste modo, relações maiores que nove significam que o nutriente limitante do ambiente aquático em estudo é o fósforo, já para valores menores que nove, o limitante é o nitrogênio.

A eutrofização poderá ocorrer de maneira natural ou artificial, também denominada cultural. Eutrofizações naturais são processos lentos e contínuos, gerados pelo aumento de nutrientes oriundos da erosão provocada pelas águas das chuvas e escoamentos superficiais. Estes processos associam-se a períodos de tempo geológicos. Ao contrário da eutrofização natural, a eutrofização artificial é considerada um processo dinâmico, provocando profundas alterações qualitativas e quantitativas nas comunidades aquáticas, nas condições físicas e químicas do meio e no nível de produção do sistema (Esteves, 1998).

Toledo *et al.* (1983) retratam a eutrofização como um dos principais processos comprometedores da qualidade das águas de lagos e reservatórios, podendo desequilibrar as cadeias tróficas, levando a alterações profundas nos ciclos químicos desses ambientes.

Com a eutrofização, o aumento da produtividade dos ecossistemas causa as denominadas florações. O processo de fotossíntese dessas algas e macrófitas pode ser verificado pelas conseqüentes flutuações do oxigênio dissolvido (OD) na zona eufótica dos

lagos/reservatórios. O oxigênio é produzido durante o dia, podendo chegar à supersaturação, sendo consumido à noite pela respiração endógena (Novotny, 2003).

Em épocas de verão e início de outono em reservatórios eutrofizados nos quais ocorrem estratificações, as trocas entre a água do hipolímnio e epilímnio e seus constituintes dissolvidos são fortemente reduzidas a razões de difusão moleculares. Portanto, o hipolímnio fica desprovido da fonte superficial de oxigênio, sendo também limitada sua luminosidade. Por isso, as algas dessa região apenas demandam oxigênio, além das bactérias decompositoras, podendo o hipolímnio tornar-se isento de oxigênio. Sob condições anóxicas no hipolímnio haverá a dissolução de metais como ferro e manganês, bem como o fosfato, liberado de suas ligações com os sedimentos de fundo.

O pH também é afetado pela eutrofização, havendo a diminuição de seus valores na região do hipolímnio pelo aumento da concentração de CO<sub>2</sub> (ácido fraco), produto final da decomposição da matéria orgânica. Já na região do epilímnio haverá o aumento das concentrações dessa variável, provocado pelo consumo de CO<sub>2</sub> realizado pelas algas.

Todas essas mudanças físico-químicas e biológicas (variações pH, flutuações OD, falta OD hipolímnio, produtos de excreções das algas) causadas pela eutrofização das águas interferem em seus usos recreacionais e de abastecimento, devido a problemas de odor e sabor causados pelas algas. Além de ocasionar mortandade de peixes pela falta de oxigênio dissolvido em determinadas áreas (Novotny, 2003).

Os reservatórios podem ser classificados quanto ao momento em que se encontram dentro do processo de eutrofização. Esse momento recebe a denominação de estado trófico, classificado em cinco categorias por Vollenweider (1983). A Tabela 2.2 apresenta as principais características dessa classificação.

A fim de propiciar a utilização de um sistema de classificação do estado trófico em ambientes tropicais, Salas & Martino (1991) realizaram estudo abrangendo lagos e reservatórios desde os Estados Unidos da América à Argentina. O modelo é baseado em condições de lagos/reservatórios com temperaturas mínimas de 10°C sob condições normais e médias mínimas anuais de 15°C, sendo excluídos lagos com altitudes acima de 3000 m do nível do mar.

Segundo esse modelo de classificação, os estados tróficos variam de oligotróficos a hipereutróficos, sendo um modelo de classificação probabilística e não de valores absolutos. Abaixo são apresentadas as figuras relativas à classificação proposta, onde a classificação da categoria do estado trófico está relacionada à sua distribuição de probabilidade. A Figura 2.2

apresenta a classificação relacionada à concentração de fósforo total e a Figura 2.3, baseada na concentração de clorofila *a*. Assim, utilizando-se essas figuras, pode-se determinar a probabilidade percentual do estado trófico de um lago/reservatório tropical.

Salas & Martino (1991) ressaltam a importância da classificação do estado trófico de lagos/reservatórios uma vez que os diferentes usos destas águas são dependentes desse estado, que é consequência da sua qualidade.

Tabela 2.2: Caracterização trófica de lagos e reservatórios.

Categorias	Caracterização Limnológica				
	Ultra-Oligotrófica	Oligotrófica	Mesotrófica	Eutrófica	Hipereutrófica
Biomassa	Muito baixa	Baixa	Mediana	Alta	Muito alta
Fração de algas verdes e/ou Verdes-azuis	Baixa	Baixa	Variável	Alta	Muito alta
Macrófitas	Baixa ou ausente	Baixa	Variável	Alta ou baixa	Baixa
Dinâmica de Produção	Muito baixa	Baixa	Mediana	Alta	Alta, instável
Dinâmica de Oxigênio Epilímnio	Normalmente saturado	Normalmente saturado	Variável Sobressaturada	Freqüentemente Sobressaturada	Muito instável
Hipolímnio	Normalmente saturado	Normalmente saturado	Variável Subsaturada	Subsaturada à esgotamento completo	Variando desde altamente sobressaturada à falta completa
Deterioração dos Múltiplos usos	Baixa	Baixa	Variável	Alta	Muito alta

(Fonte: Vollenweider (1983) *apud* Salas & Martino (1991))

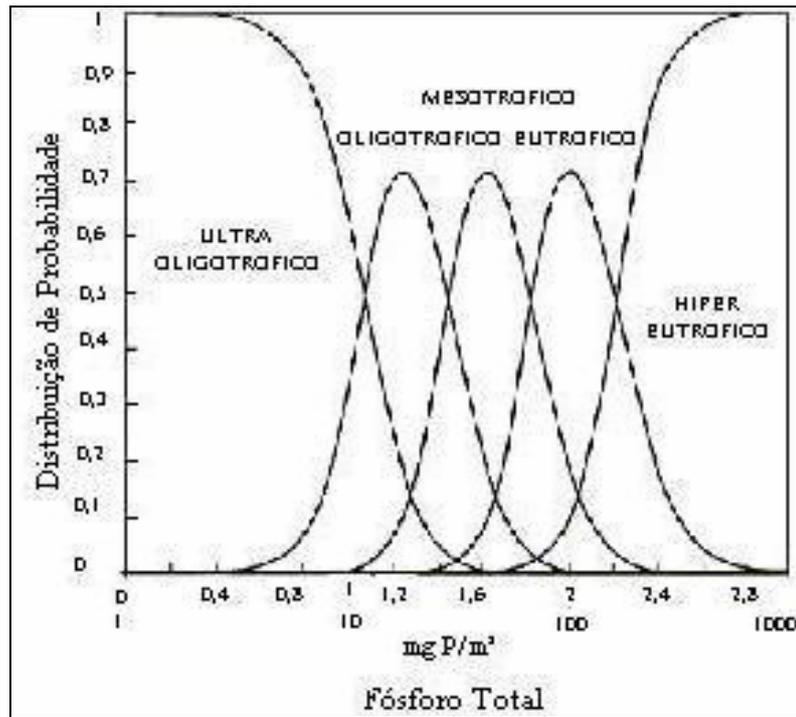


Figura 2.2: Distribuição de probabilidade do nível trófico baseado no fósforo total.

(Fonte: Salas & Martino, 1991 - Adaptado de Vollenweider & Kerekes (1981) com dados de lagos quentes tropicais)

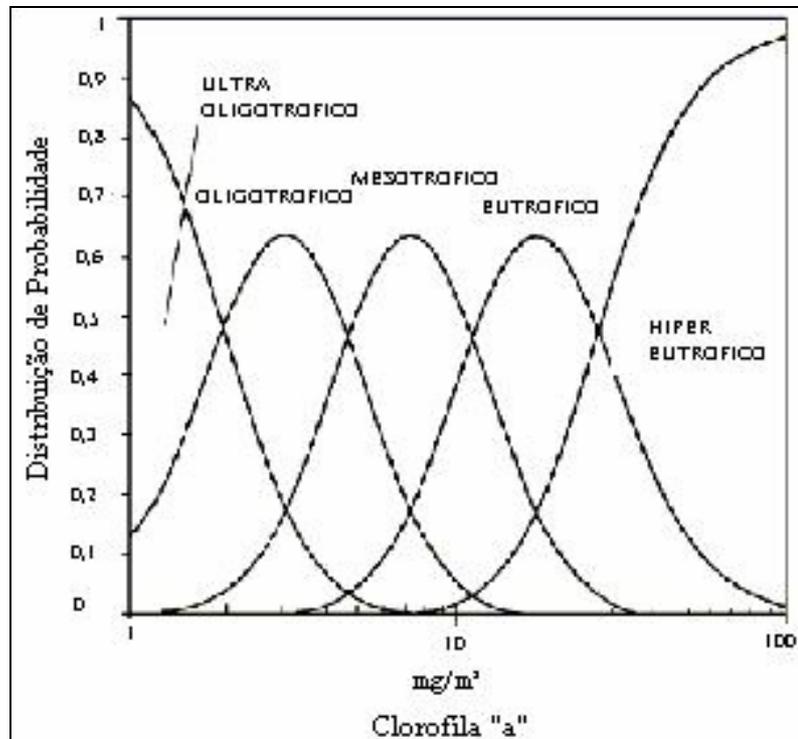


Figura 2.3: Distribuição de probabilidade do nível trófico baseado na clorofila *a*.

(Fonte: Salas & Martino, 1991 - Adaptado de Vollenweider & Kerekes (1981) com dados de lagos quentes tropicais)

### 2.7.1 Eutrofização de reservatórios e relação com a geração de Trihalometanos

A eutrofização em lagos e reservatórios tem relação primária com a formação de trihalometanos pelo aumento da concentração de matéria orgânica dissolvida (Cheng & Chi, 2003). Palmstrom *et al.* (1992) relatam que reservatórios eutrofizados já foram verificados como possuindo cerca de 30% dos precursores de THMs presentes oriundos de fontes internas, relacionadas à sua produtividade biológica.

Além dessa relação direta, com o aumento da biomassa o oxigênio do hipolímnio torna-se escasso, ou até mesmo, causando condições anaeróbias. Sob tais condições, há liberação de possíveis nutrientes (ortofosfato) e metais (ferro e manganês) associados aos sedimentos de fundo, estimulando o crescimento da biomassa algal. Somada à redução ou incompleta decomposição da matéria orgânica presente (Palmstrom *et al.*, 1992), fonte de consumo de oxigênio.

Quando o ecossistema aquático encontra-se eutrofizado, as mudanças em sua qualidade dificultam também seu tratamento, diminuindo a eficiência das estações de tratamento de águas.

A diminuição da eficiência no tratamento ocorre, principalmente, devido a variações nas frações da matéria orgânica presente. Quando reservatórios encontram-se eutrofizados, a razão entre as moléculas de tamanho maior e menor diminui. Isso ocorre uma vez que a eutrofização provoca o aumento da biomassa algal, aumentando as moléculas pequenas, como as substâncias orgânicas extracelulares e contaminantes presentes no sistema. Cheng & Chi (2003) definem moléculas típicas de ambientes eutrofizados como aquelas com tamanho menor que 5000 Da.

O principal problema acarretado pela variação das frações constituintes do carbono orgânico total, principal indicador da matéria orgânica (Sérodes *et al.*, 2003), relaciona-se à etapa de coagulação-floculação na ETA. Moléculas maiores, como os ácidos húmicos, são mais facilmente removidas por coagulação (Amy *et al.*, 1992 *apud* Cheng & Chi, 2003). Ao contrário das substâncias orgânicas extracelulares e dos contaminantes de moléculas pequenas, resultado da propagação das algas, que são de difícil remoção pelos métodos de tratamento convencional. A dificuldade de remoção dessas moléculas durante a coagulação ocorre devido as suas altas características de polaridade (Chang *et al.*, 2001c).

Pesquisa realizada por Cheng & Chi (2003) verificou que quando a porcentagem de carbono orgânico total (COT) com pequenas moléculas excretadas pelas algas aumenta em 1%, sua eficiência de remoção diminui 1%. O estudo utilizou duas dosagens de coagulante (sulfato de alumínio) em águas de reservatórios eutrofizados. Uma concentração baixa ( $20 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e outra elevada ( $120 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Ao contrário da turbidez, a remoção de COT não foi eficaz para ambas dosagens. Portanto, o incremento da dosagem de coagulante não foi capaz de remover as moléculas conseqüentes da eutrofização.

Chang *et al.* (2001c) explicam que o processo de coagulação tem aumento de eficiência na remoção de COT proporcional ao peso molecular de suas moléculas. Volk *et al.* (2000) citam a otimização da coagulação apenas na remoção de moléculas orgânicas de elevado peso molecular e hidrofóbicas, e não para aquelas caracterizadas por seu baixo peso molecular e hidrofílicas. A coagulação tradicional também é vista como eficiente apenas para a remoção de moléculas grandes como as de peso molecular maior que 5.000 Da. Estudo de Collins *et al.* (1986) *apud* Chang *et al.* (2001c) sobre a eficiência de remoção de COT em águas de rios, subterrâneas e reservatórios pelo processo de tratamento convencional, verificou que para moléculas com peso molecular menor que 500 Da, a coagulação foi insignificante. A máxima remoção observada foi para a faixa de 1.000-10.000 Da. Gonzalez *et al.* (1989) verificaram que a maioria dos precursores não pode ser eliminada por floculação/sedimentação e processos de filtração em filtros de areia.

Além do problema relacionado a mudanças na fração molecular, o processo de eutrofização acarreta outras variações que podem gerar menores eficiências na etapa de coagulação. Babcock & Singer (1979) *apud* Palmstrom *et al.* (1992) relatam esse efeito secundário da eutrofização, o aumento do pH. Durante a eutrofização, há o aumento do pH do epilímnio do reservatório, causando problemas de coagulação com sulfato de alumínio, uma vez que sua operação é otimizada a  $\text{pH} < 7,0$ .

Deste modo, as pesquisas sugerem que as mudanças de qualidade das águas, devido à eutrofização, dificultam seu tratamento, diminuindo a eficiência das estações de tratamento de água. Visto que a coagulação é considerada a etapa de maior remoção de COD em toda a ETA (Chang *et al.*, 2001c), esta etapa não está mais atendendo à remoção da fração de moléculas precursoras, o total de desinfetante aumenta, aumentando o potencial de formação de THMs e levando à deterioração da qualidade dessas águas.

## 2.8 VARIÁVEIS DA QUALIDADE DA ÁGUA

Reservatórios possuem características físicas, químicas e biológicas próprias, determinadas pelas condições climáticas, geomorfológicas e geoquímicas predominantes na bacia de drenagem e no aquífero subterrâneo.

Os impactos antrópicos sobre os recursos hídricos são diversos, também afetando as características da água. Os reservatórios, em especial os urbanos, estão freqüentemente submetidos a esses impactos, como os efeitos de ocupações desordenadas, usos inadequados do solo e poluição ambiental. Ao interceptar o fluxo de água de um rio, os reservatórios podem ser denominados “coletores de eventos” (Henry *et al.*, 1999). Portanto, como coletores de eventos, os reservatórios podem fornecer informações sobre suas bacias hidrográficas como seus usos, aspectos econômicos e sociais através de suas variáveis de qualidade.

As características físicas estão associadas à presença de sólidos nas águas e as características químicas à classificação orgânica ou inorgânica. Já as características biológicas retratam os seres presentes nas águas.

Kim *et al.* (2002) retratam que as características da água bruta influenciam a quantidade de subprodutos de desinfecção formados. Assim, os próximos itens abordam variáveis de qualidade de água utilizadas no presente estudo.

### 2.8.1 Turbidez

A turbidez refere-se ao grau de interferência da passagem de luz pela água, provocada por partículas em suspensão causando aparência turva à água. A unidade da turbidez é a Unidade de Turbidez (uT). Do ponto de vista de abastecimento público, Sawyer (1994) ressalta a importância da água estar livre de turbidez para ser aceita pelos consumidores.

Segundo Chapman (1996), o tipo e a concentração do material suspenso controla a turbidez da água. Quando a turbidez está associada a fontes naturais, não traduz preocupações sanitárias diretas, podendo sim, diminuir a eficiência da desinfecção pelo abrigo proporcionado aos patogênicos. Uma vez associada a origens antropogênicas, como esgotos domésticos e certos esgotos industriais, pode estar associada a organismos patogênicos e compostos tóxicos.

Portanto, esgotos domésticos e certos esgotos industriais contribuem com grande quantidade de material orgânico e inorgânico para o aumento da turbidez. Sawyer (1994) também ressalta que a eutrofização é contribuinte do aumento de turbidez, uma vez que estimula o crescimento de algas, consideradas contribuintes.

### **2.8.2 Temperatura**

Esta variável consiste na medição da intensidade de calor, cuja unidade é o ° C. Possui origem na transferência de calor por radiação, condução e convecção (atmosfera e solo). Sendo suas origens antropogênicas as águas oriundas de torres de resfriamento e despejos industriais.

Os corpos d'água sofrem naturalmente variações de temperaturas, juntamente com as flutuações climáticas normais, sazonais ou diárias (Chapman, 1996). A temperatura da superfície das águas é influenciada pela latitude, altitude, estação do ano, hora do dia, circulação do ar, cobertura de nuvens, vazão e profundidade do corpo d'água.

A temperatura afeta os processos químicos, físicos e biológicos do corpo d'água. Aumentos de temperatura ocasionam aumentos das reações químicas, da evaporação e da volatilização de substâncias presentes nas águas. Ao contrário desses fatores, a solubilidade de gases dissolvidos (oxigênio) diminui com o aumento da temperatura. As condições críticas de concentração de oxigênio dissolvido ocorrem nos meses de verão, quando as temperaturas são mais elevadas (Sawyer, 1994). Sob essas condições, o ambiente poderá apresentar odores desagradáveis, mortalidade da vida aquática, crescimento indesejável de plantas aquáticas e aumento da turbidez.

Para análises mais minuciosas dos processos biológicos e químicos em lagos e reservatórios, Chapman (1996) sugere a necessidade da avaliação mais detalhada das temperaturas ao longo da coluna d'água. Essa necessidade surge devido a possíveis estratificações térmicas existentes, acentuadas nas estações mais quentes. As águas superficiais possuem temperaturas que variam de 0 a 30°C.

### 2.8.3 Condutividade

Condutividade, também denominada condutividade específica, é uma medida da capacidade da água em conduzir corrente elétrica. Esta capacidade se deve à presença de substâncias dissolvidas na água, que se dissociam em ânions e cátions. A unidade de medida é microSiemens/cm ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

Em águas doces, a condutividade elétrica varia de 10 a 1000  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Condutividades iguais ou maiores a 1000  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  englobam águas poluídas, como aquelas que recebem grande escoamento superficial agrícola (Chapman, 1996).

### 2.8.4 Potencial Redox

O potencial redox (Eh) caracteriza o estado de oxidação-redução de águas naturais, sendo íons do mesmo elemento, mas diferente estado de oxidação que formam o sistema redox (Chapman, 1996). Compostos orgânicos também podem formar sistemas redox.

O potencial redox pode variar em águas naturais de -500 mV a +700 mV e as águas superficiais contendo oxigênio dissolvido possuem, geralmente, faixas de +100 a +500 mV. (Chapman, 1996).

### 2.8.5 pH

O pH (potencial hidrogeniônico) é utilizado para expressar a intensidade da condição ácida ou alcalina de uma solução. A definição do pH corresponde ao negativo do logaritmo de base 10 da concentração de íons hidrogênio, expressando a concentração do íon hidrogênio, como representado pela expressão:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

Sua escala varia de 0 a 14, retratando as condições de acidez ( $\text{pH}<7$ ), neutralidade ( $\text{pH}=7$ ) e alcalinidade ( $\text{pH}>7$ ) da água (Sawyer, 1994).

O pH pode ser considerado uma das variáveis ambientais mais importantes (Esteves, 1998), uma vez que influencia muitos processos biológicos e químicos nos corpos d'água e em seus processos de tratamento e abastecimento (Chapman, 1996).

O pH é influenciado por grande número de fatores, tornando seu valor de difícil interpretação. Sendo controlado, principalmente, pelo balanço entre dióxido de carbono, carbonato, íons carbonato e por compostos naturais como os ácidos húmicos e fúlvicos (Chapman, 1996). O pH pode ser afetado por efluentes industriais e deposições atmosféricas de substâncias formadoras de ácidos.

Em reservatórios eutrofizados ocorrem mudanças do pH nas diferentes zonas de estratificações térmicas, devido às florações de algas. Durante a eutrofização, há aumento do pH do epilímnio do reservatório, causando problemas de coagulação com sulfato de alumínio, uma vez que sua operação é otimizada a  $\text{pH} < 7,0$  (Babcock & Singer, 1979 *apud* Palmstrom *et al.*, 1992) e, além disso, o aumento do pH aumenta a formação de trihalometanos (Krasner *et al.*, 1989).

### **2.8.6 Sólidos**

A denominação de sólidos é utilizada para a maioria dos compostos presentes em águas naturais, permanecendo em estado sólido após evaporação ( $103-105^{\circ}\text{C}$ ) até manutenção de peso constante, representando o somatório dos sólidos suspensos e dissolvidos.

Este material particulado é derivado, principalmente, de processos de intemperismo atuante sobre as rochas, uma vez que a erosão atua como o mecanismo de transferência de sedimentos e partículas do solo, do ponto de origem ao corpo d'água receptor.

Sólidos suspensos (sólidos não filtráveis) são aqueles cujas partículas são retidas por filtro padronizado ( $0,45 \mu\text{m}$ ), possuindo dimensões maiores de  $10^0 \mu\text{m}$  de diâmetro. Esses sólidos são provenientes de processos naturais de detritos orgânicos, plâncton e sedimentos de erosão. A presença desses sólidos produz efeitos indiretos nas águas, como o impedimento de penetração da luz, redução do oxigênio dissolvido e seu aquecimento.

Sólidos dissolvidos (sólidos filtráveis) são aqueles cujas partículas não são retidas por filtro de tamanho padronizado ( $0,45 \mu\text{m}$ ), possuindo dimensões menores de  $10^{-3} \mu\text{m}$  de diâmetro. Em águas naturais, os sólidos dissolvidos, demonstram as taxas de desgaste das rochas por intemperismo.

A classificação dos sólidos quanto a sua característica orgânica e inorgânica, é caracterizado pela submissão dos sólidos a processo de combustão à temperatura padronizada. Durante a ignição, a matéria orgânica (sólidos voláteis) é convertida à dióxido de carbono e água. Assim, podendo-se verificar a volatilização da matéria orgânica e a permanência somente da matéria inorgânica (sólidos fixos) após a combustão.

### **2.8.7 Oxigênio Dissolvido**

O oxigênio é considerado um dos mais importantes gases dissolvidos presentes na água, com extrema importância na dinâmica e na caracterização dos ecossistemas aquáticos (Esteves, 1998).

O oxigênio dissolvido (OD) está envolvido ou influencia grande número de processos químicos e biológicos, variando com a temperatura, salinidade, turbulência, pressão atmosférica e atividade fotossintética de algas e plantas (Chapman, 1996).

A atmosfera e a fotossíntese são fontes de oxigênio para as águas. Já a decomposição da matéria orgânica, as perdas para a atmosfera, a respiração de organismos aquáticos e a oxidação de íons metálicos representam os meios de perdas do gás pela água (Esteves, 1998).

Durante a respiração biológica, inclusive nos processos de decomposição, há redução das concentrações de OD. Assim, descargas de efluentes e nutrientes podem levar a diminuição de oxigênio pela atividade microbiana de degradação da matéria orgânica. Em casos de baixas concentrações de OD, podem formar-se condições anaeróbias (Chapman, 1996). Além disso, águas poluídas possuem solubilidade menor do oxigênio (Sawyer, 1994), agravando ainda mais esse quadro.

Em águas doces, o oxigênio dissolvido varia de  $15 \text{ mg.L}^{-1}$  (a  $0^\circ\text{C}$ ) a  $8 \text{ mg.L}^{-1}$  (a  $25^\circ\text{C}$ ). Em águas não poluídas, a concentração de OD encontra-se por volta de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  (Chapman, 1996).

### **2.8.8 Matéria Orgânica**

A matéria orgânica é formada por inúmeros compostos que podem estar em diferentes graus de decomposição como carboidratos, proteínas, lipídeos e compostos húmicos (Esteves, 1998).

Normalmente, utilizam-se métodos indiretos para a quantificação da matéria orgânica ou de seu potencial poluidor. Assim, a matéria orgânica pode ser quantificada através da medição do consumo de oxigênio pela demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e pela demanda química de oxigênio (DQO) ou através da medição do carbono orgânico total (COT).

Uma vez que a absorvância ultravioleta a 254 nm também é definida como um dos principais indicadores da matéria orgânica (Sérodes *et al.*, 2003), sendo muito utilizada em estudos relacionados aos subprodutos de desinfecção, também será abordada nesse item.

#### ***2.8.8.1 Demanda Química de Oxigênio***

A demanda química de oxigênio (DQO) é uma medida do oxigênio total requerido na oxidação, por um oxidante químico forte, da matéria orgânica contida na amostra à dióxido de carbono. A utilização da DQO permite obter a oxidação de toda a matéria orgânica, independente de sua biodegradabilidade.

O teste da DQO é muito utilizado como medida do nível de poluição de esgotos domésticos e industriais (Sawyer, 1994). Águas superficiais não poluídas possuem aproximadamente  $20 \text{ mg.L}^{-1} \text{ O}_2$ , podendo chegar a concentrações maiores que  $200 \text{ mg.L}^{-1} \text{ O}_2$  em corpos d'água receptores de efluentes (Chapman, 1996).

#### ***2.8.8.2 Carbono Orgânico Total***

A matéria orgânica naturalmente presente nas águas, como as substâncias húmicas, fúlvicas e a matéria orgânica derivada das algas, é comumente medida sob a forma de carbono orgânico total (COT). O carbono orgânico total consiste em material particulado e dissolvido.

Estudos de Collins *et al.* (1985) *apud* Gonzalez *et al.* (1989) verificaram que os ácidos húmicos e fúlvicos representam cerca de 30-50% do carbono orgânico dissolvido em fontes de águas naturais.

Essa variável pode ser um indicador de poluição provocada por descargas de efluentes industriais ou domésticos, uma vez que o carbono orgânico é originário dos constituintes desses efluentes e também da decomposição e dos produtos de excreção de plantas e animais.

Portanto, diferentes contaminantes podem conduzir a diferentes composições do COT de lagos, reservatórios. Nitrogênio e fosfato presentes nos contaminantes podem promover a eutrofização, ocasionando florações de algas. Assim, a eutrofização levará ao acúmulo de COT (Cheng & Chi, 2003). Chapman (1996) define as concentrações de COT em águas superficiais como usualmente menores que  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , podendo chegar a valores de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  em águas poluídas.

### **2.8.8.3 Absorbância Ultravioleta 254 nm e Absorbância Ultravioleta Específica 254 nm**

Sérodes *et al.* (2003) definem o carbono orgânico total e a absorbância ultravioleta a 254 nm (UV254) como sendo os principais indicadores da matéria orgânica.

Usualmente, as estruturas aromáticas medidas por absorbância ultravioleta (UV) na faixa de 250-280 nm tem sido sugeridas como preditoras à formação de subprodutos da cloração. Sendo as reações de halogênios com a matéria orgânica reportadas como modificadoras dessa região do espectro de absorbância ultravioleta.

Os ácidos húmicos, principais precursores de trihalometanos por unidade de COT (Cheng & Chi, 2003), contém muitos compostos aromáticos, consistindo a absorbância ultravioleta a 254 nm método altamente sensível à sua medição quali-quantitativa. As substâncias hidrofóbicas possuem moléculas maiores e mais ligações insaturadas, com estruturas em forma de anéis em relação às substâncias hidrofílicas. Devido a essas características, possuem a necessidade de maiores dosagens de desinfetantes para reagir com seus grupos funcionais insaturados e, conseqüentemente, produzindo maiores concentrações de subprodutos. Quanto mais ligações insaturadas nas substâncias orgânicas maior será a absorção a UV254. A água bruta contém diferentes espécies de matéria orgânica, sendo essas, dependentes da condição geográfica e da natureza específica (Chang *et al.*, 2001a).

Em reservatórios eutrofizados estudados durante a primavera/verão por Cheng & Chi (2003), foi verificado que as concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD) foram proporcionais às concentrações de clorofila *a*, ao contrário dos valores de UV254. Isso ocorre devido aos contaminantes com pequenas moléculas e aos produtos extracelulares das algas aumentarem suas frações em relação ao carbono orgânico dissolvido. Com essa variação, surge conseqüentemente, a diminuição da fração de moléculas orgânicas maiores, como as substâncias húmicas.

Devido a essas variações, os resultados a serem obtidos pela medição de UV254, diminuem com a eutrofização, devido ao aumento da fração de matéria orgânica com baixos pesos moleculares. Portanto, essa variável pode ser utilizada como indicadora da extensão da eutrofização (Cheng & Chi, 2003). Variações na concentração de COT podem ser verificadas pela continuada medição da absorvância ultravioleta da água (von Gunten *et al.*, 2001).

Já a absorvância ultravioleta específica (SUVA), segundo Edzwald & Van Benschoten (1990) *apud* Cheng & Chi (2003), relata a relação entre o total de matéria orgânica aromática dissolvida e removível na água bruta (ácidos húmicos). Assim, define-se a absorvância ultravioleta específica 254 como sendo a absorvância ultravioleta a 254 nm por massa de carbono (COD) em mg.L<sup>-1</sup>, ou seja:

$$\text{SUVA (L.mg}^{-1}.\text{M}^{-1}) = (\text{UV254 (cm}^{-1}) / \text{COD (mg.L}^{-1}) \times 100 \text{ (cm.M}^{-1}) \text{ (EPA, 2003)}$$

Valores de SUVA na faixa de 4 a 5 descrevem o COD como relativamente hidrofóbico, contendo principalmente material aquático húmico, caracterizado por seu alto peso molecular e pela fácil remoção por coagulação. Já valores menores que 3 indicam COD hidrofílico, caracterizado por seu baixo peso molecular e pela dificuldade de sua remoção por coagulação (Edzwald, 1994 *apud* Volk *et al.*, 2000).

### 2.8.9 Fósforo

Na maioria das águas continentais, o fósforo é o principal fator limitante de produtividade, sendo apontado como o principal responsável pela eutrofização artificial destes

ecossistemas (Esteves, 1998). Assim como é o caso da maioria dos lagos/reservatórios tropicais estudados por Salas & Martino (1991) na América.

O fósforo pode ter origem natural ou artificial, sendo os maiores contribuintes naturais originários da desagregação de rochas da bacia de drenagem através de intemperismo. Já as fontes artificiais de fosfato são os esgotos domésticos, industriais e o material particulado de origem industrial contido na atmosfera (Esteves, 1998).

Em sistemas aquáticos, o fósforo ocorre nas formas orgânicas e inorgânicas de fosfato ( $PO_4^{3-}$ ), podendo o fosfato tanto inorgânico quanto orgânico estar dissolvidos ou em suspensão, ligados a partículas na coluna de água.

Na maioria das águas superficiais naturais, a concentração de fósforo se encontra entre 0,005 a 0,020 mg.L<sup>-1</sup>  $PO_4^{3-}$  - P (Chapman, 1996) e altas concentrações de fósforo podem indicar poluição. A forma de ortofosfato ligada aos sedimentos pode ser disponibilizada sob condições anóxicas, típicas do hipolímnio de ambientes eutrofizados.

#### **2.8.10 Nitrogênio**

O nitrogênio pode ser encontrado em meio aquático nas formas de nitrogênio molecular ( $N_2$ ) que pode escapar para a atmosfera, nitrogênio orgânico (dissolvidos e em suspensão), amônia, nitrito ( $NO_2^-$ ) e nitrato ( $NO_3^-$ ).

Sawyer (1994) define a química do nitrogênio no ambiente aquático como complexa, devido aos vários estados de oxidação possíveis, onde os organismos presentes também atuam nessa troca de estado de oxidação. O nitrogênio é um dos elementos mais importantes no metabolismo de ecossistemas aquáticos (Esteves, 1998), sendo convertido de nitrogênio inorgânico a orgânico pelas plantas e microorganismos.

O ciclo do nitrogênio engloba transformações biológicas e não-biológicas. As transformações biológicas consistem na assimilação das suas formas inorgânicas (amônia e nitrato) em formas orgânicas, redução do gás nitrogênio à amônia e do nitrogênio orgânico por microorganismos. Também engloba conversões complexas heterotróficas entre organismos, nitrificação, produção de amônia durante a decomposição da matéria orgânica e desnitrificação (Chapman, 1996).

É considerado um nutriente indispensável para o crescimento de algas e microorganismos responsáveis pelo tratamento biológico de esgotos. Altas concentrações podem levar à eutrofização de lagos e represas. Quando há oxidação de nitrito a nitrato, há grande consumo de oxigênio dissolvido, afetando a vida aquática. O estágio de poluição em que o corpo d'água se encontra pode ser identificado pela forma predominante do nitrogênio presente.

#### **2.8.10.1 Amônia**

A amônia ocorre naturalmente nos corpos d'água, proveniente da quebra da matéria nitrogenada orgânica e inorgânica em solos e na água, excreções da biota, redução de nitrogênio gasoso na água por microorganismos e pela troca de gases com a atmosfera. Também pode ser proveniente de efluentes domésticos e de alguns processos industriais (Chapman, 1996).

A concentração total de amônia é a soma das suas duas formas, ou seja, íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) e amônia ( $\text{NH}_3$ ). A concentração equivalente entre amônia e íon amônio é dependente de temperatura, pH e da concentração total de amônia. Concentrações altas de amônia podem indicar a presença de poluição orgânica como efluentes domésticos, industriais e escoamento de áreas agrícolas que utilizam fertilizantes (Chapman, 1996).

#### **2.8.10.2 Nitrato e Nitrito**

O nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) é a forma comum do nitrogênio combinado encontrado em corpos d'água, podendo ser reduzido a nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) pelo processo de desnitrificação. As fontes naturais de nitrato nas águas provêm de rochas ígneas, drenagem do solo e decomposição de animais e plantas, sendo um nutriente essencial para plantas aquáticas.

Concentrações de nitrato acima de  $0,1 \text{ mg.L}^{-1} \text{ NO}_3^- - \text{N}$ , indicam poluição de efluentes domésticos ou industriais. Em lagos, concentrações maiores de  $0,2 \text{ mg.L}^{-1} \text{ NO}_3^- - \text{N}$  estimulam o crescimento de algas, indicando possíveis condições eutróficas (Chapman, 1996).

Para o nitrito, as concentrações de águas doces são usualmente muito baixas como  $0,001 \text{ mg.L}^{-1} \text{ NO}_2 - \text{N}$  e raramente acima de  $1 \text{ mg.L}^{-1} \text{ NO}_2 - \text{N}$ . Concentrações mais elevadas indicam possível contaminação por efluentes industriais.

### **2.8.11 Cloreto**

O cloro em solução encontra-se em sua maior parte sob a forma de cloreto ( $\text{Cl}^-$ ). Assim, são os sólidos dissolvidos os constituintes responsáveis dessa variável, podendo produzir sabor salgado à água sob determinadas concentrações.

Cloretos são íons resultantes da dissolução de minerais de rochas sedimentares podendo também ser oriundos de efluentes domésticos, industriais e escoamentos agrícolas e de rodovias. Usualmente utilizado como indicador de contaminações fecais e como medida da extensão da contaminação por efluentes (Chapman, 1996).

### **2.8.12 Fluoreto**

O fluoreto ( $\text{F}^-$ ) origina-se do intemperismo de minerais que o contenham e de certos processos industriais que liberam emissões gasosas e líquidas do mesmo.

A utilização desta variável é de extrema importância, principalmente em águas de abastecimento, pois em altas concentrações, o fluoreto é tóxico a humanos e animais. A concentração deste íon nas águas naturais varia de  $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  encontrando-se na maioria com valores menores de  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$  (Chapman, 1996).

### **2.8.13 Fitoplâncton**

O fitoplâncton é um termo utilizado para designar a comunidade de algas microscópicas flutuantes existentes em um corpo de água, composto por muitas espécies, grupos. A predominância de determinada espécie é função das características predominantes do meio (Esteves, 1998).

As espécies do fitoplâncton necessitam de aproximadamente 20 elementos para seu crescimento embora, de maneira geral, somente o carbono, nitrogênio e fósforo podem ser considerados limitantes (Moss, 1998).

Em águas eutrofizadas o fitoplâncton poderá estar, no verão, em concentrações tão elevadas que a zona eufótica seja muito mais rasa que o epilímnio. Sob essas condições, espécies do fitoplâncton submetidas a condições de baixa luminosidade tendem a deslocar-se à superfície (Moss, 1998). Outros estudos avaliam este deslocamento como sendo função da variação do pH nas zonas do ambiente aquático. Com altas concentrações na superfície, podem ser visualizadas as florações de algas, típicas de ambientes eutrofizados.

O aumento da densidade do fitoplâncton poderá causar problemas de ordem recreacional. Além disso, o tratamento convencional dessas águas é menos eficiente, podendo causar efeitos tóxicos aos consumidores somados a problemas de sabor e odor.

### **2.8.13.1 Clorofila**

A clorofila encontra-se presente na maioria dos organismos fotossintetizantes sob três formas: clorofila *a*, *b* e *c*. Segundo Chapman (1996), em corpos d'água com pequeno aporte de sedimentos e com pouca ressuspensão, esta variável poderá ser indicadora da quantidade de material suspenso na coluna d'água. As variações de clorofila *a* podem ser sazonais, diárias e na coluna d'água, uma vez dependentes de algas cuja biomassa varia em função da presença de nutrientes, temperatura e luz.

A clorofila *a* pode ser utilizada como indicadora do efeito da eutrofização na concentração da matéria orgânica, principalmente em lagos e reservatórios, uma vez que o total da matéria orgânica aumenta significativamente com a propagação das algas (Cheng & Chi, 2003).

Segundo a classificação de Chapman (1996), em lagos oligotróficos os níveis de clorofila são menores que  $2,5 \mu\text{g.L}^{-1}$  enquanto que em lagos eutróficos essas concentrações vão de  $5 \mu\text{g.L}^{-1}$  a  $140 \mu\text{g.L}^{-1}$ , podendo chegar a valores maiores que  $300 \mu\text{g.L}^{-1}$ .

## **3 OBJETIVOS**

### **3.1 OBJETIVO GERAL**

O objetivo geral deste trabalho foi estabelecer uma relação entre o estado trófico de uma cascata de reservatórios em ambiente urbano e o potencial de formação de trihalometanos durante a cloração destas águas.

### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Analisar três diferentes tratamentos de cloração quanto a suas contribuições na geração de trihalometanos.
- Analisar a variação sazonal quanto a sua contribuição na geração de trihalometanos.
- Encontrar, através da análise estatística de variáveis rotineiras de qualidade da água bruta, uma equação que relacionasse estas variáveis e os respectivos trihalometanos gerados pelos diferentes tratamentos aplicados aos reservatórios.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 ÁREA DE ESTUDO

#### 4.1.1 A cascata de Reservatórios

A cascata de reservatórios que foi palco do estudo é pertencente ao denominado Complexo Dal Bó. O complexo localiza-se em área urbana, na cidade de Caxias do Sul, Estado do Rio Grande do Sul (Fig. 4.1).

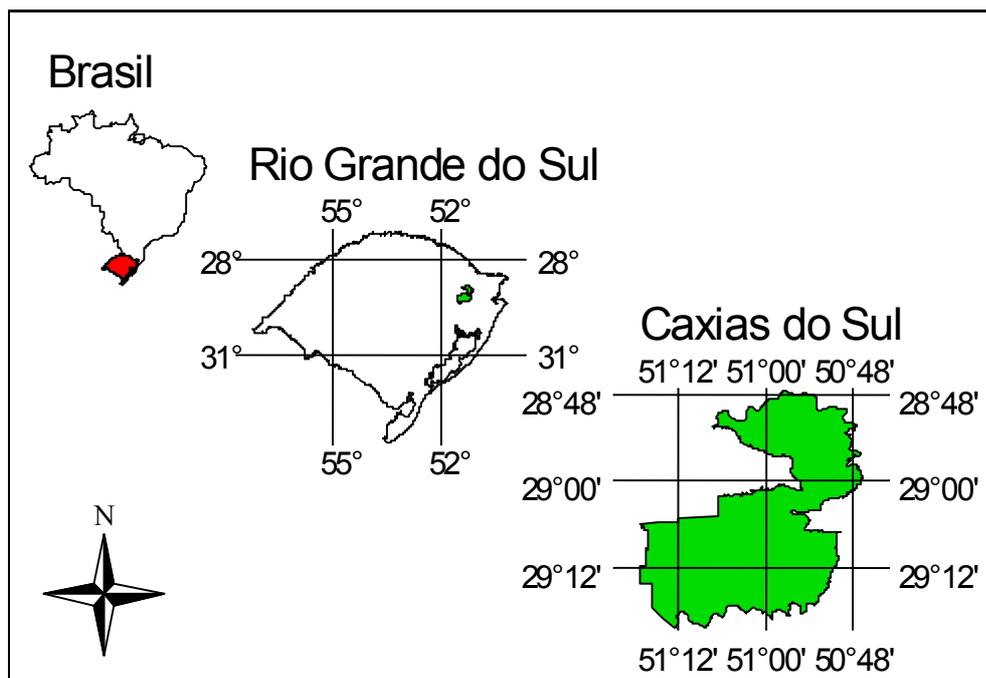


Figura 4.1: Localização e Situação de Caxias do Sul no Brasil e no Estado do Rio Grande do Sul.

O complexo é formado por três reservatórios em série, denominados de montante para jusante como Reservatório São Paulo (R1), São Pedro (R2) e São Miguel (R3).

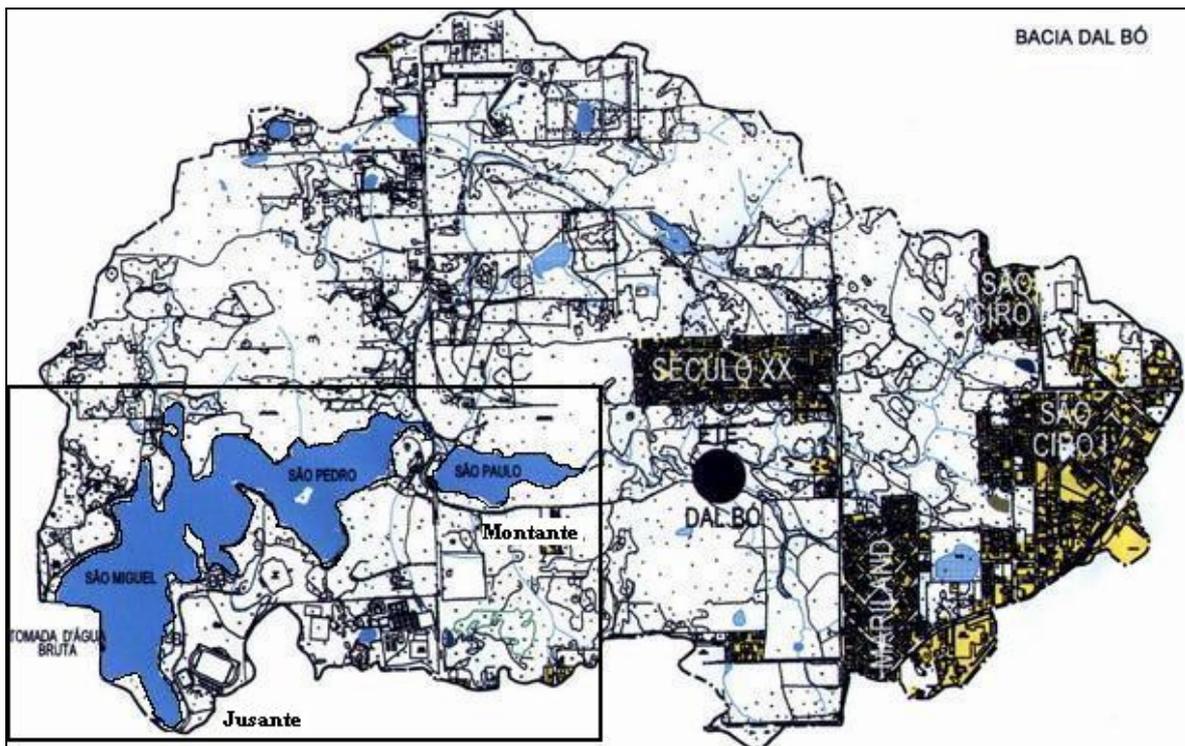


Figura 4.2: Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.

O início da construção do Complexo Dal Bó deu-se em 1925, com a construção do Reservatório São Miguel. Em 1942, foi iniciada a construção do Reservatório São Pedro e, entre 1952 e 1955, o Reservatório São Paulo foi construído (SAMAE, 2004).

A área da bacia de captação é de 800 hectares (8.000.000 m<sup>2</sup>), com área alagada de 47,76 hectares (477.600 m<sup>2</sup>). O volume acumulado pelos reservatórios é de 1.770.000 m<sup>3</sup> sendo a profundidade máxima de 17 metros.

#### 4.1.2 Estação de tratamento de esgoto

O primeiro reservatório da cascata (Reservatório São Paulo) recebe a carga efluente da Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) Dal Bó. A ETE Dal Bó, inaugurada em agosto de 2003, possui pré-tratamento composto por gradeamento e caixa de areia, seguido de digestor anaeróbio de fluxo ascendente (UASB), filtro biológico, banhados construídos e leitos de secagem.

Atualmente, dois bairros estão sendo tratados pela ETE (cerca de 3000 habitantes) com as ligações ainda sendo realizadas, uma vez que um desses bairros teve sua rede

concluída em agosto de 2004. Outros bairros encontram-se em fase de licitação para futura implantação da rede coletora de esgotos. Assim, a vazão atual de esgotos tratados é de  $5 \text{ L.s}^{-1}$ , sendo a vazão média de projeto  $31 \text{ L.s}^{-1}$ , projetada para cerca de 10.600 habitantes.

#### **4.1.3 Estação de tratamento de água**

Já o último dos reservatórios da cascata, localizado a jusante (Reservatório São Miguel) é ponto de captação de água bruta da Estação de Tratamento de Água Borges de Medeiros, operada pelo Serviço Autônomo Municipal de Água e Esgoto (SAMAE).

A estação trata volume médio diário de  $6.699 \text{ m}^3$ , aproximadamente  $77 \text{ L.s}^{-1}$ , abastecendo cerca de 6% da população caxiense. A ETA Borges de Medeiros é do tipo convencional, com as etapas de coagulação-floculação, sedimentação, filtração e pós-cloração.

O sulfato de alumínio é utilizado como coagulante em dosagem típica de  $18 \text{ mg.L}^{-1}$ . O cloro é o único desinfetante utilizado, sendo a cloração aplicada com dosagem de 1,20 a  $3,00 \text{ mg.L}^{-1}$ , dependendo da qualidade da água bruta. O cloro livre mantém-se na faixa de 1,0 a  $1,2 \text{ mg.L}^{-1}$ , com valor aproximado de  $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$  na rede de distribuição. O cloro total não é quantificado rotineiramente, sendo geralmente muito próximo ao valor encontrado para o cloro livre, a não ser quando ocorrem intensas florações de algas, quando o cloro combinado chega próximo ao valor do cloro livre. A pré-cloração não é utilizada e também não é realizada correção do pH, que geralmente chega à estação com valor de 6,5 a 7. O tempo de retenção médio da água na estação corresponde à cerca de 4 horas.

#### **4.1.4 Florações de algas no Complexo Dal Bó**

Os reservatórios do Complexo Dal Bó possuem históricos de florações de algas. Segundo registros do SAMAE, no reservatório São Paulo ainda não foram obtidos registros de cianobactérias potencialmente nocivas. O reservatório São Pedro apresentou altas densidades de contagem de células de cianobactérias no outono de 2002, 2003. Em 2004, somente houve floração no outono, com menores densidades em relação aos anos anteriores. No reservatório São Miguel houve florações de alta densidade de células no outono de 2002 e

2003. Em 2004 não houve registro de cianobactérias potencialmente nocivas nesse manancial. Assim, as florações com maiores densidades aconteceram nos períodos de outono no Complexo Dal Bó.

## 4.2 COLETA DE AMOSTRAS

As amostras de água bruta foram coletadas em três diferentes pontos na cascata de reservatórios, ou seja, um ponto em cada reservatório, localizado junto ao vertedor. As amostras, coletadas superficialmente em duplicatas, foram devidamente armazenadas e preservadas em seus respectivos frascos de preservação.

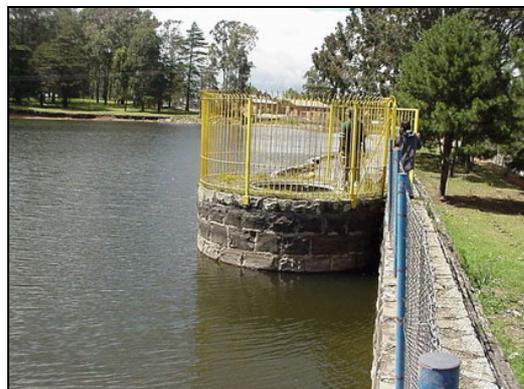
O período de amostragem do experimento ocorreu de maio de 2004 a janeiro de 2005, totalizando treze coletas durante nove meses.



Reservatório São Paulo



Reservatório São Pedro



Reservatório São Miguel

Figura 4.3: Reservatórios São Paulo, São Pedro e São Miguel, pertencentes ao Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.

### 4.3 ANÁLISES REALIZADAS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA BRUTA

As amostras em duplicatas coletadas em cada reservatório foram avaliadas em campo com o uso da sonda multiparâmetros Hydrolab Quanta Water Quality Monitoring System, quanto ao oxigênio dissolvido (OD), temperatura (T), potencial hidrogeniônico (pH), condutividade, salinidade e potencial de oxi-redução (Eh). A Figura 4.4 demonstra a utilização da sonda durante as coletas.



Figura 4.4: Medições sendo realizadas durante a coleta no Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.

Outra parcela das amostras em duplicata de água bruta foi devidamente preservada e analisada em laboratório segundo o “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”, edição 1995 e segundo a metodologia da EPA métodos 446.0 (1997) e 415.3 (2003) para a clorofila *a* e absorvância ultravioleta 254 nm, respectivamente. As seguintes variáveis foram analisadas: turbidez, demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico dissolvido (COD), nitrogênio total (Nt), amônia (N-  $\text{NH}_4^+$ ), fósforo total (Pt), fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), sólidos totais (ST), sólidos suspensos totais (SST), sólidos dissolvidos totais (SDT), sólidos suspensos fixos (SSF), sólidos suspensos voláteis (SSV), densidade de fitoplâncton, clorofila *a* (Chl *a*), absorvância ultravioleta 254 nm (UV254), cloro residual livre e combinado e trihalometanos (THMs).

## 4.4 CLORAÇÃO DAS ÁGUAS

Os próximos subitens descreverão as etapas realizadas nas dependências do Laboratório de Saneamento Ambiental da UFRGS para realização das três formas de cloração aplicadas às amostras de água bruta coletadas: pré-cloração, pré-cloração seguida de pós-cloração e pós-cloração.

### 4.4.1 Simulação das etapas da ETA Convencional: Coagulação-Floculação, Sedimentação e Filtração

No intuito de melhor estimar a produção de trihalometanos durante a cloração das águas, foi realizada uma simulação, em laboratório, das etapas do tratamento aplicadas à água.

A estação Borges de Medeiros é do tipo convencional, não realizando ajuste do pH da água bruta, que chega ao sistema com valores na faixa de 6,5-7. A única técnica de desinfecção aplicada é a cloração. A água permanece na estação por um período aproximado de 4 horas, sem estimativas para o período que permanece no sistema de distribuição.

O teste de jarros foi utilizado para realização da simulação das etapas de coagulação-floculação e sedimentação, sendo então realizada filtração dessas águas em filtros qualitativos.

O pH da água em todos os procedimentos do teste de jarros foi monitorado e, caso necessário, ajustado para encontrar-se no início da simulação com seus valores na faixa de 6,5 a 7, valores em que a água chega à estação Borges de Medeiros.

A coagulação-floculação foi realizada nas seguintes condições: aplicação de  $18 \text{ mg.L}^{-1}$  do coagulante sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) sob a forma de solução 4%. Essa concentração é a mesma adotada usualmente pela ETA.

Após a adição do coagulante, a água permanecia sob agitação de 120 rpm por um período de 1 minuto (mistura rápida), seguida de 30 rpm por 10 minutos e consecutivamente a 15 rpm por um período de 20 minutos (mistura lenta).



Figura 4.5: Teste de jarros sendo aplicado nas amostras em duplicata do Reservatório São Paulo (R1), pertencente ao Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.

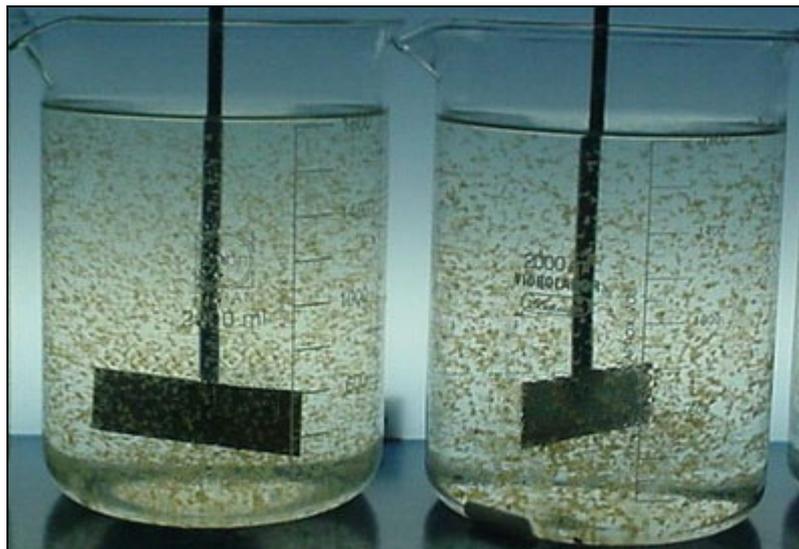


Figura 4.6: Teste de jarros sendo aplicado nas amostras em duplicata do Reservatório São Pedro (R2), pertencente ao Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.

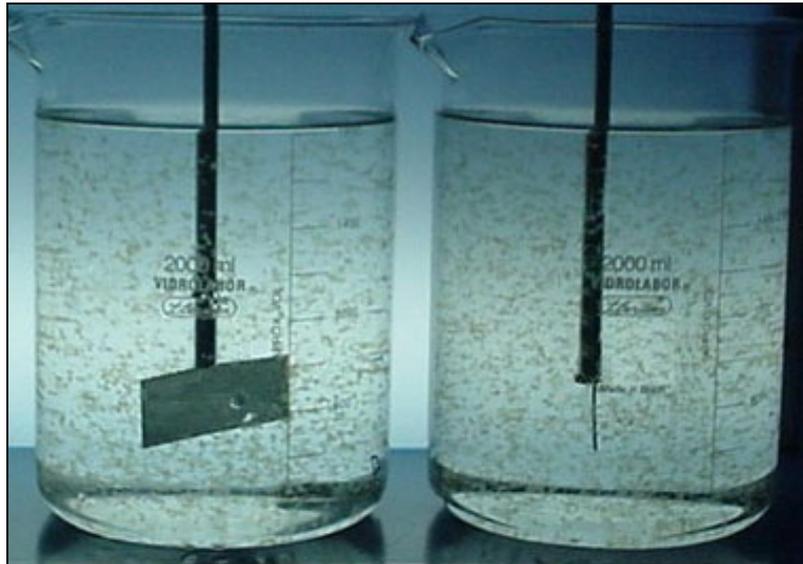


Figura 4.7: Teste de jarros sendo aplicado nas amostras em duplicata do Reservatório São Miguel (R3), pertencente ao Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.

Após o período destinado a coagulação-floculação, as amostras permanecem sedimentando por 30 minutos, sem agitação nenhuma. Decorrido o período de sedimentação, o sobrenadante foi submetido à filtração em filtros qualitativos.

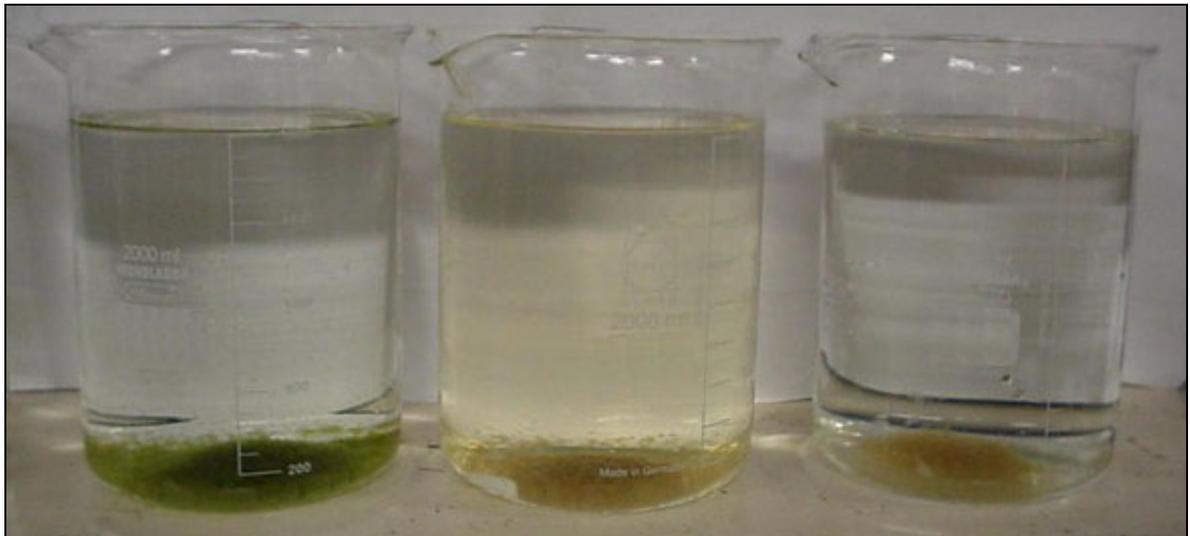


Figura 4.8: Material sedimentado nas amostras dos reservatórios pertencentes ao Complexo Dal Bó, Caxias do Sul - RS.

#### 4.4.2 Simulação da etapa da ETA Convencional: Cloração

Todas as amostras foram submetidas a três tratamentos de cloração: pré-cloração, pré-cloração seguida de pós-cloração e simples pós-cloração. A dosagem de cloro estabelecida para a pré-cloração foi de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cl}_2$  com tempo de contato de 4 horas, com subsequente pós-cloração a  $2 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cl}_2$  e tempo de contato de 24 horas para o tratamento de pré-cloração seguida de pós-cloração. Amostras também foram submetidas a pós-cloração simples, a  $2 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cl}_2$ , com respectivo tempo de contato de 24 horas.

A dosagem de aplicação de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cl}_2$  foi estabelecida como valor usual utilizado em pesquisas de pré-cloração, como El-Dib & Ali (1995). O tempo de contato de 4 horas foi estabelecido uma vez que corresponde ao período que a água permanece dentro da estação. Assim, a parcela das amostras que foi pré-clorada representa o potencial de formação de trihalometanos pela pré-cloração com tempo de permanência de 4 horas dentro da ETA.

Para a pós-cloração, a dosagem de  $2 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cl}_2$  foi utilizada uma vez que é similar à utilizada na cloração da ETA Borges de Medeiros, abastecida pelo Complexo Dal Bó. Já o tempo de contato de 24 horas foi estabelecido como tempo de permanência na rede de distribuição, por ser o tempo em que a maioria dos THMs é formada (Rav-Acha *et al.*, 1983 *apud* Adin *et al.*, 1991). Assim, a parcela das amostras pós-cloradas representa o potencial de formação de trihalometanos pela pós-cloração com tempo de contato de 24 horas na rede de distribuição de águas.

Já o tratamento de pré-cloração seguida de pós-cloração representa a utilização de pré-cloração à dosagem de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cl}_2$  em uma ETA com tempo de permanência de 4 horas, seguida de pós-cloração à dosagem de  $2 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cl}_2$  com tempo de permanência de 24 horas na rede de distribuição, até a chegada da água ao consumidor.

Para a cloração das amostras foi utilizado hipoclorito de sódio. Em razão da sua grande instabilidade em solução, o hipoclorito de sódio na forma líquida foi titulado para verificação do teor ativo real de cloro presente em solução em todas as coletas.

Para realização da pré-cloração, as amostras foram cloradas à dosagem de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$ . Logo após a aplicação do cloro realizava-se o monitoramento e ajuste do pH das amostras, para que se encontrasse na faixa de 6,5 a 7 antes do início da coagulação-floculação. Essa etapa de monitoramento era realizada uma vez que o hipoclorito de sódio (forma de cloro utilizada) eleva o valor do pH, pois ao hidrolisar há formação de hidróxido de sódio (NaOH).

Após o tempo de contato de 4 horas, parte da amostra era analisada e parte era pós-clorada, para ter-se também, o tratamento de pré-cloração seguida de pós-cloração.

Para a realização da pós-cloração toda a simulação das etapas da estação de tratamento eram realizadas até a filtração, última etapa, e então, realizada a aplicação do cloro a uma dosagem de  $2 \text{ mg.L}^{-1}$ . Esse mesmo procedimento também coube à segunda etapa do tratamento de pré-cloração seguida de pós-cloração, a única diferença entre esse tratamento e a simples pós-cloração é que o primeiro, já havia sido submetido à pré-cloração.

Logo após a cloração, as amostras permaneciam em frascos reatores de 300 mL, devidamente fechados e com selos hídricos. Esses frascos permaneciam sob constante agitação dentro de uma incubadora a  $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ , até finalizarem seus respectivos tempos de contato.



Figura 4.9: Frascos reatores utilizados.

#### 4.5 ANÁLISES REALIZADAS NAS AMOSTRAS CLORADAS

Após seus respectivos períodos de reação, as amostras cloradas foram analisadas conforme a Figura 4.10. As análises realizadas nas águas cloradas foram as seguintes: cloro residual livre e combinado, absorvância ultravioleta 254 nm (UV254), trihalometanos (THMs) e carbono orgânico dissolvido (COD).

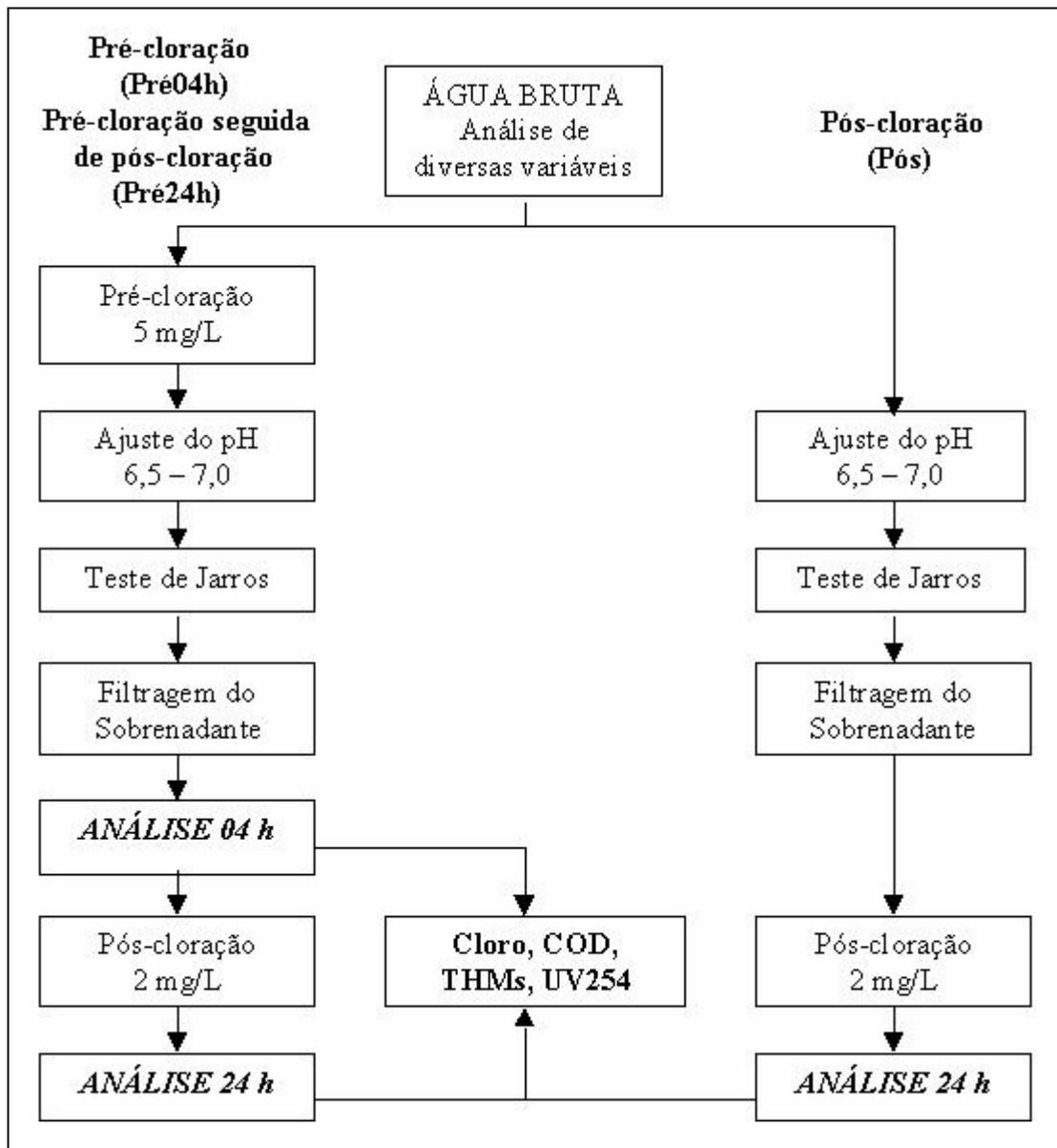


Figura 4.10: Esquema representativo da metodologia da pré-cloração, pré-cloração seguida de pós-cloração e pós-cloração.

Nota: pH (potencial hidrogeniônico); Cloro (Cloro Residual Livre e Cloro Residual Combinado); COD (Carbono Orgânico Dissolvido); THMs (Trihalometanos); UV254 (Absorbância Ultravioleta a 254 nm).

Para interromper a reação do cloro foi utilizado tiosulfato de sódio a 2,2:1 mg de cloro (Connell, 2002) e adicionado ácido ascórbico a 25 mg para cada 5 mg.L<sup>-1</sup> de cloro residual (De Luca *et al.*, 2003) para a preservação dos compostos voláteis presentes na amostra.

## 4.6 MÉTODOS ANALÍTICOS

Todas as amostras foram coletadas, preservadas e analisadas segundo o “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”, edição 1995, com exceção da clorofila *a* e absorvância ultravioleta 254 nm que seguiram metodologia da EPA, métodos 446.0 (1997) e 415.3 (2003), respectivamente.

As análises de OD, T, pH, condutividade, Eh e salinidade foram realizadas em campo com o uso de sonda multiparâmetros. As análises de turbidez, Chl *a*, UV254, DQO, cloro residual livre e combinado e THMs foram realizadas no Laboratório de Saneamento Ambiental do IPH/UFRGS. O Laboratório de Análises do Departamento de Solos da Faculdade de Agronomia/UFRGS realizou as análises de sólidos, Nt, N-  $\text{NH}_4^+$ , Pt e  $\text{PO}_4^{3-}$ . O Laboratório de Biogeoquímica Ambiental do Departamento de Solos da Faculdade de Agronomia/UFRGS analisou as concentrações de COD. As análises de densidade de fitoplâncton foram realizadas por profissionais contratadas, estando as amostras depositadas no Herbário Dr. Alarich R. H. Schultz (HAS) do Museu de Ciências Naturais da Fundação Zoobotânica do Rio Grande do Sul (MCN/FZB).

A sonda utilizada nas análises em campo foi a sonda multiparâmetros Hydrolab Quanta Water Quality Monitoring System. A turbidez foi analisada com o turbidímetro Modelo 250, Micronal. Os THMs foram verificados com a utilização de um Cromatógrafo Gasoso com detector Seletivo de Massas (GC/MSD Varian Saturn 2000R) e Concentrador Purge & Trap (Tekmar 3000). As análises de UV254 realizaram-se com uso de espectrofotômetro Varian Cary 1E em células de 10 mm. A Tabela 4.1 apresenta os métodos utilizados nas análises físico-químicas e biológicas.

Tabela 4.1: Métodos utilizados nas análises.

Análise	Método	Análise	Método
Oxigênio Dissolvido	Potenciométrico	Sólidos	Gravimétrico
Temperatura	Potenciométrico	Absorbância Ultravioleta a 254 nm	Espectrofotométrico
Potencial Hidrogeniônico	Potenciométrico	Carbono Orgânico Dissolvido	Combustão Catalítica e Detecção por Infravermelho
Condutividade	Potenciométrico	Demanda Química de Oxigênio	Método Merck
Potencial de oxidação-redução	Potenciométrico	Cloro Residual Livre e Combinado	Titulométrico
Salinidade	Potenciométrico	Nitrogênio Total	Titulométrico
Turbidez	Nefelométrico	Nitrogênio Amoniacal	Titulométrico
Densidade de Fitoplâncton	Contagem de campos Aleatórios	Fósforo Total	Método do Ácido Ascórbico
Clorofila <i>a</i>	Espectrofotométrico	Fosfato	Método do Ácido Ascórbico
		Trihalometanos	GC/MS Purge & Trap

## 4.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

### 4.7.1 Comparação de diferenças

A verificação da diferença entre os trihalometanos presentes nas amostras de águas brutas e os trihalometanos formados nas amostras cloradas dos reservatórios foi realizada através do teste “t”.

As diferenças entre estados tróficos (reservatórios), tratamentos (pré-cloração, pré-cloração seguida de pós-cloração e pós-cloração) e meses foram verificadas por Análise de Variância (ANOVA). A ANOVA adotada foi sob a forma de parcelas subdivididas (repeated measures). A utilização da ANOVA sob essa forma foi reconhecida como a melhor representação estatística do experimento, uma vez que foram realizadas repetições ao longo

do tempo (meses) nos mesmos reservatórios pelos tratamentos. Assim, a ANOVA fornece dados sobre as interações dos tratamentos e reservatórios com o período de amostragem.

Para a comparação da significância aos pares daqueles grupos que apresentaram diferença significativa entre suas médias, foi utilizada a comparação por diferença mínima significativa (DMS) entre as diferenças das médias dos grupos, ao nível de 5%. Portanto, na comparação por DMS, as médias dos reservatórios foram formadas por 27 dados (3 tratamentos x 9 meses), as médias dos tratamentos por 27 dados (3 reservatórios x 9 meses) e as médias dos meses por 9 dados (3 reservatórios x 3 tratamentos).

Para a análise de variância, todas as séries foram compostas por nove dados, referentes ao número de meses da pesquisa (maio de 2004 a janeiro de 2005). Deste modo, para os meses nos quais realizaram-se duas coletas foram calculados seus valores médios.

#### **4.7.2 Ajuste do modelo**

Após a análise de variância, foi construído um modelo para a formação de trihalometanos a partir das variáveis de qualidade da água bruta dos reservatórios. Foram ajustados modelos para os diferentes tratamentos aplicados aos reservatórios da cascata. As séries utilizadas para a construção desses modelos foram compostas por 13 dados, referentes ao número total de coletas realizadas durante os meses de maio de 2004 a janeiro de 2005.

O primeiro passo para o ajuste de um modelo para a estimativa da produção de trihalometanos, foi a verificação da normalidade das séries de trihalometanos gerados e das variáveis de qualidade da água bruta. Para isso, as séries referentes a cada uma das variáveis de qualidade e trihalometanos foram verificadas pelo teste de Kolmogorov-Smirnov. Caso a normalidade não estivesse presente em alguma das séries, realizava-se sua normalização através da transformação ( $\ln(x)$ ,  $\exp(x)$ ,  $x^2$ ,  $1/x$ ) desses dados. No caso de não ser alcançada a normalização de alguma das séries, seguiu-se sua exclusão. Portanto, nesse caso, toda a série da variável foi excluída, não sendo realizada correlação entre a série da variável e a série de THMs formados.

Para a escolha das séries de variáveis de qualidade que melhor representaram a produção de trihalometanos, foi utilizado o coeficiente de correlação. Foram utilizados dois coeficientes de correlação, o coeficiente de correlação linear de momento produto de Pearson e o coeficiente de correlação ordinal de Spearman. Optou-se em obter essas duas correlações,

uma vez que a primeira é extremamente sensível à linearidade e a segunda uma medida mais robusta, indicada para séries com poucos dados. Uma vez encontradas as correlações com seus correspondentes níveis de significância, foram adotadas como possíveis variáveis preditoras aquelas com significância estatística ( $P < 5\%$ ). Após a seleção preliminar das variáveis independentes da regressão linear, algumas ainda foram excluídas por apresentarem colinearidade. Após essa seleção preliminar, foram realizadas várias combinações entre essas variáveis, obtendo-se mais de um modelo (modelos preliminares) para cada tratamento aplicado aos diferentes reservatórios.

Assim, foram encontradas regressões lineares múltiplas e simples para estimativa da concentração de trihalometanos gerados a partir de variáveis de qualidade da água bruta nos diferentes tratamentos e reservatórios, com seus respectivos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e nível de significância ( $P$ ).

De posse dessas regressões, foram realizadas suas validações. Como as séries estudadas são compostas por poucos dados experimentais (treze dados), optou-se pela validação das regressões através do sistema de validação cruzada (cross-validation). Este sistema de validação consiste na resguarda do primeiro dado da série ( $n=1$ ) e conseqüente geração de uma regressão com os demais dados da série ( $n=12$ ). Após encontrada essa regressão, sua validação é realizada com os dados ( $n=1$ ) que não haviam entrado na geração da regressão e assim sucessivamente. Como a série deste estudo foi formada por 13 dados, obtiveram-se 13 regressões a partir de 12 dados ( $n=12$ ) e validadas com o dado que havia sido reservado. Assim, a partir dos dados de trihalometanos conhecidos e estimados (pela validação) pode-se obter a validação do modelo gerado a partir de 13 dados ( $n=13$ ) através de seu erro quadrático médio (MSE) e coeficiente de determinação ( $R^2$ ).

Após a validação de todos os modelos preliminares que haviam sido encontrados para os tratamentos aplicados aos reservatórios da cascata, aqueles com melhores validações, ou seja, aqueles que apresentaram os melhores coeficientes de determinação ( $R^2$ ) foram adotados como os modelos de predição.

Para realização das análises estatísticas foi utilizado o programa SigmaStat 2.0 (Jandel Software).

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 INTRODUÇÃO**

Este capítulo apresenta os resultados e a discussão resultante do experimento, estando subdividido em cinco etapas, conforme a seqüência da análise estatística e seus resultados obtidos.

Assim, o capítulo 5 relata a classificação do estado trófico dos reservatórios e sua contribuição na formação de trihalometanos, bem como o comportamento apresentado pelos diferentes tratamentos de cloração aplicados às águas (pré-cloração, pré-cloração seguida de pós-cloração e simples pós-cloração) e pelos meses na geração desses subprodutos. As variáveis da qualidade da água bruta e suas relações na formação de trihalometanos também foram analisadas, onde um modelo de regressão linear foi ajustado.

### **5.2 CLASSIFICAÇÃO DO ESTADO TRÓFICO DOS RESERVATÓRIOS**

Os três reservatórios estudados, denominados de montante para jusante como São Paulo (R1), São Pedro (R2) e São Miguel (R3) foram classificados quanto ao seu estado trófico segundo a classificação proposta por Salas & Martino (1991) para reservatórios tropicais.

Foi verificado que os três reservatórios obtiveram razões médias de concentração nitrogênio total/fósforo total (Nt/Pt) com valores maiores que nove. Conforme a classificação de Vollenweider (1983), também utilizada por Salas & Martino (1991), estes valores indicam que o nutriente limitante desses ecossistemas é o fósforo.

Na Tabela 5.1 encontram-se as razões médias obtidas nos três reservatórios. Pode ser percebido que ao longo da cascata há aumento da relação Nt/Pt, uma vez que as águas do reservatório à montante possuem as maiores concentrações de fósforo em relação ao nitrogênio presente.

Tabela 5.1: Razão entre as médias de Nitrogênio Total (Nt) e Fósforo Total (Pt) encontradas de maio de 2004 a janeiro de 2005 no Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.

Reservatório	Relação entre Nt/Pt	Nutriente Limitante
Reservatório São Paulo (R1)	11,51	Fósforo
Reservatório São Pedro (R2)	15,78	Fósforo
Reservatório São Miguel (R3)	31,56	Fósforo

A obtenção do fósforo como nutriente limitante está em conformidade com os estudos de Salas & Martino (1991), que encontraram a maioria dos lagos/reservatórios tropicais estudados desde os Estados Unidos da América à Argentina como limitados pela concentração de fósforo.

Após verificado o fator limitante, o estado trófico dos reservatórios foi avaliado. Para realização dessa classificação foram utilizados dois critérios propostos por Salas & Martino (1991), onde o estado trófico, segundo sua distribuição de probabilidade, é classificado em cinco categorias: ultraoligotrófico, oligotrófico, mesotrófico, eutrófico e hipereutrófico. O primeiro critério possui como base de classificação a concentração de fósforo total e o segundo critério baseia-se na concentração de clorofila *a*.

Para avaliação dos estados tróficos segundo os critérios anteriormente citados, foram utilizadas as médias de Pt e Chl *a* obtidas durante as treze coletas realizadas durante os meses de maio de 2004 a janeiro de 2005. Os valores médios encontrados para os reservatórios e as respectivas classificações do estado trófico com seus percentuais de probabilidade estão expostos na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Classificação do Estado Trófico dos Reservatórios do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.

Probabilidade do Estado Trófico		
Reservatório	Fósforo Total (mg.L <sup>-1</sup> )	Clorofila <i>a</i> (µg.L <sup>-1</sup> )
Reservatório	0,23 – <b>Hipereutrófico (63,8%)</b>	177,99 – <b>Hipereutrófico (100%)</b>
São Paulo - R1	0,11 Eutrófico (21,5%)	93,03
Reservatório	0,08 – <b>Mesotrófico (31,5%)</b>	55,33 - <b>Hipereutrófico (78%)</b>
São Pedro - R2	0,03 Eutrófico (27,7%)	27,00 Eutrófico (10%)
	Hipereutrófico (2,3%)	
	Oligotrófico (1,5%)	
Reservatório	0,02 – <b>Mesotrófico (32,3%)</b>	17,84 – <b>Eutrófico (45,4%)</b>
São Miguel - R3	0,01 Oligotrófico (20,8%)	9,74 Hipereutrófico (15,6%)
	Ultraoligotrófico (5,45)	Mesotrófico (2,8%)

Nota: Medidas e desvio padrão de Fósforo Total e Clorofila *a*, maio - 2004 a janeiro – 2005.

A classificação do R1 tanto através da concentração de Pt quanto pela concentração de clorofila *a* identifica o reservatório como hipereutrófico. Já o R2 foi classificado como hipereutrófico em nível de probabilidade de 78% segundo a concentração de Chl *a*. Segundo a classificação baseada na concentração de fósforo total houve uma distribuição de probabilidade muito próxima, classificando o reservatório como mesotrófico (31,5%) e eutrófico (27,7%), como apenas 3,8% de diferença entre ambas classificações. A classificação do R3 segundo a concentração de Chl *a* estabeleceu esse ambiente como eutrófico (45,4%) e segundo a concentração de Pt houve pequena probabilidade (11,5%) a favor de sua classificação como mesotrófico (32,3%) em relação à oligotrófico (20,8%).

Segundo a caracterização limnológica proposta por Vollenweider em 1983 (Tabela 2.2), a biomassa de um ambiente hipereutrófico (R1) é muito alta e o OD do epilímnio é bastante instável. Essas características estão de acordo com as Figuras 5.1 e 5.2 que apresentam a concentração de clorofila *a*, representando a biomassa fitoplanctônica nos reservatórios e a concentração de oxigênio dissolvido. Como pode ser visualizado nestas figuras, o R1 apresentou-se muito instável em suas concentrações de OD, notando-se que seus

maiores valores equivaleram aos meses com maior concentração de biomassa. Sabe-se que os valores de OD possuem variações sazonais, diárias e através da coluna d'água, pois a biomassa varia em função dos nutrientes, temperatura e luz presentes. Como as coletas foram efetuadas pela parte da manhã e com amostras superficiais, pode-se verificar que a produção de OD ao longo dos meses de temperaturas mais elevadas foi maior.

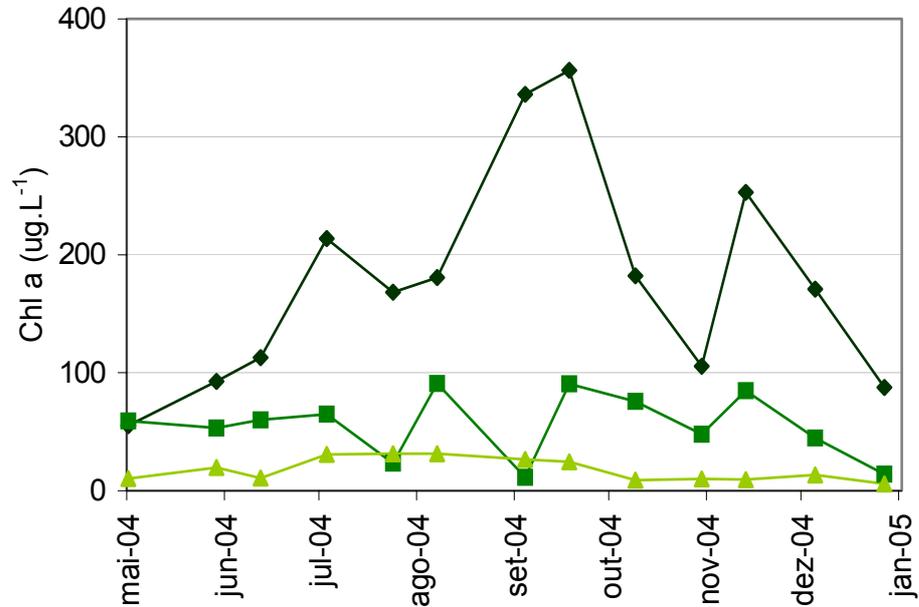


Figura 5.1: Clorofila *a* (Chl *a*) nos Reservatórios — São Paulo (R1), — São Pedro (R2) e — São Miguel (R3) do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.

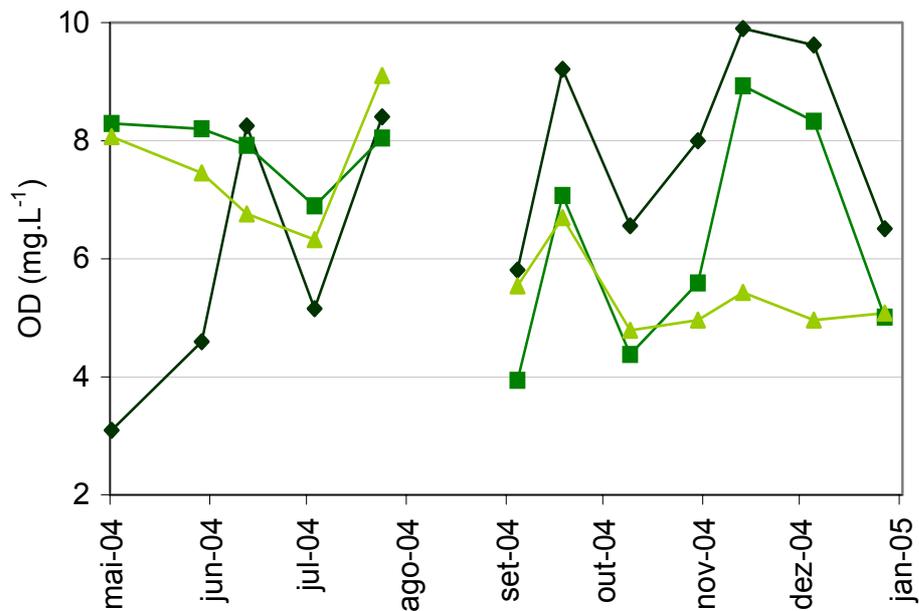


Figura 5.2: Oxigênio Dissolvido (OD) nos Reservatórios — São Paulo (R1), — São Pedro (R2) e — São Miguel (R3) do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.

A mesma Tabela (2.2) caracteriza ambientes mesotróficos como aqueles com concentração mediana de biomassa e concentrações de OD variáveis a sobressaturadas. A classificação de Salas & Martino (1991) classifica o R2 como mesotrófico através do estudo do Pt e como hipereutrófico avaliando a Chl *a* presente. Analisando-se essa classificação proposta com auxílio das Figuras 5.1 e 5.2, verifica-se que a classificação pela análise de fósforo encontra-se de acordo com a Tabela 2.2, uma vez que os valores de biomassa do R2 foram muito menores que o R1 (hipereutrófico), com valores medianos a altos. Esses valores encontram-se de acordo com o proposto pelos dois estados tróficos de maior contribuição na distribuição de probabilidade pela classificação da concentração de Pt. A concentração de OD também foi menor no R2 em relação ao R1, adaptando-se melhor à classificação baseada no fósforo total.

Já o R3, mesotrófico pela classificação utilizando Pt e eutrófico pela concentração de Chl *a*, também se adaptou melhor à primeira proposta, pois a biomassa e o OD foram menores que o R2, assim não caberia classificá-lo como eutrófico.

Portanto, comparando as duas classificações dos reservatórios utilizando Salas & Martino (1991), a classificação baseada na concentração de fósforo total foi a classificação mais consistente. Por outro lado, no R2, devido a pequena diferença na distribuição de probabilidade (mesotrófico com 31,5% e eutrófico com 27,7%) não foi propiciada uma classificação mais avançada ao R2 em relação ao R3, que possui menores concentrações de clorofila *a*, Pt e OD. Porém, devido a essa pequena diferença, o R2 pode ser denominado como mesotrófico avançado. Assim, os estados tróficos dos reservatórios foram enquadrados pela classificação de Salas & Martino (1991) baseada na concentração de fósforo total.

O avançado estado de eutrofização no qual se encontram os dois primeiros reservatórios da cascata (R1 e R2) está relacionado com a ocupação urbana desordenada naquele ambiente, uma vez que a implantação das redes coletoras de esgotos ainda encontra-se em fase de implantação. Assim, os reservatórios ainda recebendo cargas poluidoras ricas em fósforo, classificado como o nutriente limitante, como os esgotos não tratados, ricas fontes de fósforo, adicionadas às concentrações de detergentes, são potencialmente os causadores deste processo avançado de eutrofização cultural em que se encontram, principalmente, os dois reservatórios à montante.

O processo de eutrofização destes ambientes lênticos tende a diminuir, pois a ETE destinada a tratar o esgoto produzido na área pertencente a esta bacia já se encontra em operação. Atualmente a estação trata aproximadamente 3.000 habitantes ( $5 \text{ L.s}^{-1}$ ) e está

projetada a receber a carga gerada por uma população total de 10.600 habitantes ( $31 \text{ L. s}^{-1}$ ), contribuindo em longo prazo, para a melhora da qualidade das águas da cascata de reservatórios. Como os ambientes aquáticos, principalmente em ambientes urbanos, encontram-se extremamente expostos à eutrofização cultural, o tratamento terciário nas estações de tratamento de esgoto tem se tornado de fundamental importância para a minimização dos problemas relacionados à esse processo.

Verifica-se ao longo da cascata, que há melhora na qualidade da água de montante à jusante, passando do estado hipereutrófico a mesotrófico. Esse fato deve-se à melhora de qualidade da água que ocorre de montante à jusante em uma cascata de reservatórios. Reservatórios em cascata podem ser vistos como pré-reservatórios, onde o aumento da qualidade ao longo do percurso é resultado de vários processos físico-químicos e bioquímicos. A primeira etapa do processo de remoção de nutrientes envolve a conversão bioquímica do material dissolvido à forma particulada, principalmente fitoplâncton e posterior sedimentação dessas e outras partículas materiais (Pütz & Benndorf, 1998).

### **5.3 INFLUÊNCIA DO ESTADO TRÓFICO NA FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS**

Uma vez estabelecidos os estados tróficos de cada reservatório, verificou-se através da análise da variância a diferença entre esses estados na formação de trihalometanos. Com a análise de variância verificou-se diferença significativa ( $P < 5\%$ ) entre as médias de trihalometanos formados nos diferentes estados tróficos (R1 – hipereutrófico, R2 – mesotrófico avançado e R3 - mesotrófico).

A Tabela 5.3 apresenta as médias e os desvios padrões obtidos para o total de trihalometanos formados nos diferentes reservatórios.

Tabela 5.3: Média e desvio padrão dos trihalometanos formados nos Reservatórios do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.

Reservatório – Estado Trófico	Trihalometanos Formados	
	Média ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Desvio Padrão ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )
R1 – Hipereutrófico	16,053	13,573
R2 – Mesotrófico Avançado	18,492	13,301
R3 – Mesotrófico	13,884	11,425

Nota: Reservatório São Paulo (R1), Reservatório São Pedro (R2) e Reservatório São Miguel (R3) - maio de 2004 a janeiro de 2005.

Para comparação e verificação do nível de significância entre os estados tróficos foi utilizada a comparação por diferença mínima significativa (DMS). Neste teste é calculada a diferença mínima significativa e o módulo das diferenças entre médias de trihalometanos dos reservatórios, em comparações aos pares. Assim, calculando-se a DMS a um nível de significância de 5%, quando o módulo das diferenças entre as médias das comparações dos diferentes estados tróficos for superior ao valor encontrado para a DMS há indicação de que os reservatórios diferiam significativamente ( $P < 5\%$ ) na produção de trihalometanos. A Tabela 5.4 fornece os valores encontrados para as diferenças mínimas significativas bem como o módulo das diferenças entre as médias de THMs formados nos diferentes estados tróficos.

Tabela 5.4: Diferença Mínima Significativa (DMS) e módulo das diferenças entre as médias dos trihalometanos formados nos Reservatórios do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.

Reservatório – Estado Trófico	DMS	Módulo das Diferenças	P
R1 x R2 – Hipereutrófico x Mesotrófico Avançado	2,144	2,439	<5%
R2 x R3 – Mesotrófico Avançado x Mesotrófico	2,144	4,607	<5%
R1 x R3 – Hipereutrófico x Mesotrófico	2,144	2,168	<5%

Nota: Reservatório São Paulo (R1), Reservatório São Pedro (R2) e Reservatório São Miguel (R3) - maio de 2004 a janeiro de 2005.

Analisando-se a comparação pela diferença mínima significativa, verificou-se que o módulo das diferenças entre médias de todas as comparações apresentou valores superiores à diferença mínima significativa. Assim, sabe-se que todos os reservatórios diferiram ( $P < 5\%$ ) na geração de trihalometanos.

Deste modo, conclui-se que o Reservatório 2 (mesotrófico avançado) foi o estado trófico com maior contribuição na formação de trihalometanos, seguido do Reservatório 1 (hipereutrófico) e, com menor contribuição, o Reservatório 3 (mesotrófico).

A eutrofização de lagos e reservatórios tem sido relatada como um processo que possui relação direta com a formação de trihalometanos (Cheng & Chi, 2003), pois acarreta o aumento da concentração de matéria orgânica dissolvida. Assim, os resultados encontrados nesta pesquisa estão de acordo com este embasamento, pois o R1 classificado como hipereutrófico e R2 como mesotrófico (31,5%), que possui também grande distribuição de probabilidade (27,7%) para sua classificação como eutrófico, foram maiores contribuintes na geração desses subprodutos. Porém, na cascata de reservatórios estudada, houve a particularidade do reservatório São Pedro (R2), classificado como pertencente a um estágio menos avançado de eutrofização (mesotrófico avançado) em relação ao reservatório localizado a seu montante (hipereutrófico), possuir maior contribuição na formação de trihalometanos.

A resposta para este fenômeno pode ser encontrada analisando-se o gráfico que expõe a variação ocorrida ao longo do tempo na absorvância ultravioleta a 254 nm dos reservatórios. Segundo Cheng & Chi (2003), essa variável é extremamente sensível às substâncias húmicas, consideradas como as principais precursoras de THMs por unidade de carbono orgânico total.

Através dos valores de UV254 observados ao longo do tempo (Fig. 5.3) nos três diferentes estados tróficos, é possível visualizar claramente a maior contribuição da matéria orgânica na forma de ácidos húmicos detectados por esse comprimento de onda no R2 (mesotrófico avançado) seguido do R1 (hipereutrófico) e com menor contribuição no R3 (mesotrófico).

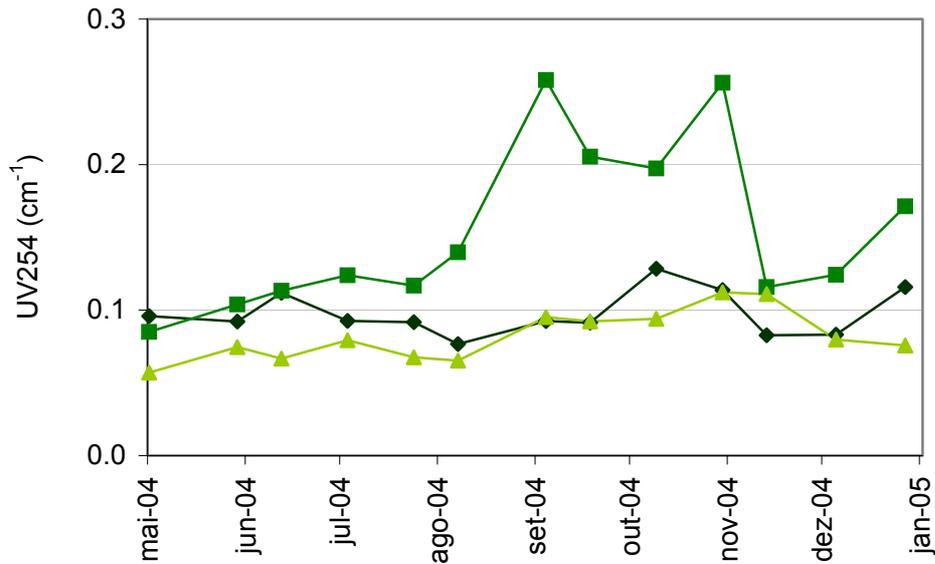


Figura 5.3: Absorbância Ultravioleta a 254 nm (UV254) da água bruta dos Reservatórios   
 ◆ São Paulo (R1), ■ São Pedro (R2) e ▲ São Miguel (R3) do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.

Por outro lado, a concentração de clorofila *a* ao longo do tempo (Fig. 5.1), não possui como reservatório de maiores valores o R2 e sim o R1 seguido de R2 e então R3, que possui os menores valores de clorofila *a*. Assim, percebeu-se que a matéria orgânica sob a forma de substâncias húmicas atuou de maneira mais intensa na formação de trihalometanos em relação aquela convertida à biomassa, sob a forma de clorofila *a*.

Portanto, como o R2 foi o reservatório com maior contribuição na formação de trihalometanos e com maiores valores de absorbância ultravioleta a 254 nm, conclui-se que as substâncias hidrofóbicas estão presentes em fração maior do total de COD no R2 em relação ao R1, no qual as substâncias hidrofílicas estão presentes em frações maiores. Deste modo, os resultados indicam que o material hidrofóbico, entre o qual se encontram as substâncias húmicas, está contribuindo de maneira mais intensa na geração de trihalometanos em relação às substâncias hidrofílicas, características de ambientes eutrofizados. Mas é importante ressaltar que essas substâncias características de ambientes eutrofizados também são precursoras na formação de THMs, uma vez que o R1 foi o segundo reservatório contribuinte na maior formação de THMs. Já as substâncias hidrofóbicas devido a características como ligações insaturadas e estruturas na forma de anéis, necessitam maiores dosagens de desinfetantes, produzindo maiores concentrações de subprodutos (Chang *et al.*, 2001a).

Este fenômeno de variação na fração constituinte da matéria orgânica está de acordo com os estudos realizados em reservatórios eutrofizados durante a primavera e o verão por Cheng & Chi (2003) que verificaram que o aumento na concentração de COD foi acompanhado pelo aumento de clorofila *a*, ao contrário do que ocorreu com o UV254. Esse fato é explicado pelo aumento da fração de COD por contaminantes externos e produtos extracelulares de algas com pequenas moléculas (baixo peso molecular) em ambientes eutrofizados, diminuindo a proporção de moléculas orgânicas maiores como as substâncias húmicas (elevado peso molecular).

Edzwald (1994) *apud* Volk *et al.* (2000) propôs uma relação entre a absorvância ultravioleta específica e a fração típica constituinte do COD. A SUVA foi calculada para verificação segundo essa classificação. Na Tabela 5.5 encontram-se as médias obtidas aos reservatórios:

Tabela 5.5: Médias da absorvância ultravioleta específica (SUVA) a 254 nm dos Reservatórios do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.

Reservatório – Estado Trófico	Médias SUVA (L.mg <sup>-1</sup> M <sup>-1</sup> )
Reservatório São Paulo (R1) – Hipereutrófico	1,10
Reservatório São Pedro (R2) – Mesotrófico Avançado	1,92
Reservatório São Miguel (R3) – Mesotrófico	1,02

Nota: Médias encontradas para o período de junho de 2004 a janeiro de 2005.

Como todas as médias resultaram em valores menores que três (Tab. 5.5), a classificação proposta por Edzwald (1994) caracteriza o COD destes reservatórios como sendo formado por material hidrofílico, caracterizado por seu baixo peso molecular. Embora o R2, com maior potencial de formação de trihalometanos, não tenha sido classificado como pertencente à categoria de COD constituído por material hidrofóbico (SUVA:4-5), os resultados indicaram ser o reservatório com maior média encontrada de SUVA, seguida pelo R1 e com menor média o R3. Esta seqüência encontrada também está de acordo com os resultados da análise estatística que indicaram a mesma seqüência de reservatórios quanto à contribuição na geração de THMs.

Outra variável de qualidade que foi extremamente sensível à formação de THMs ao longo do gradiente trófico, foi a turbidez. A turbidez está relacionada com as partículas em suspensão presentes no ambiente aquático, gerando aparência turva às águas. Sawyer (1994) ressalta que a eutrofização é contribuinte do aumento de turbidez, pelo crescimento de algas nas águas. Os esgotos domésticos também são contribuintes diretos, uma vez que possuem grande quantidade de material orgânico e inorgânico. Segundo Chapman (1996), o tipo e a concentração do material suspenso controlam a turbidez da água.

Como pode ser visto na Figura 5.4, o reservatório R2 possuiu maiores valores de turbidez ao longo do tempo, seguido do R1 e com menores valores o R3. Assim, pode-se concluir que o material em suspensão, proporcionando maiores valores de turbidez seguiu a mesma ordem de formação de THMs obtida pelos reservatórios.

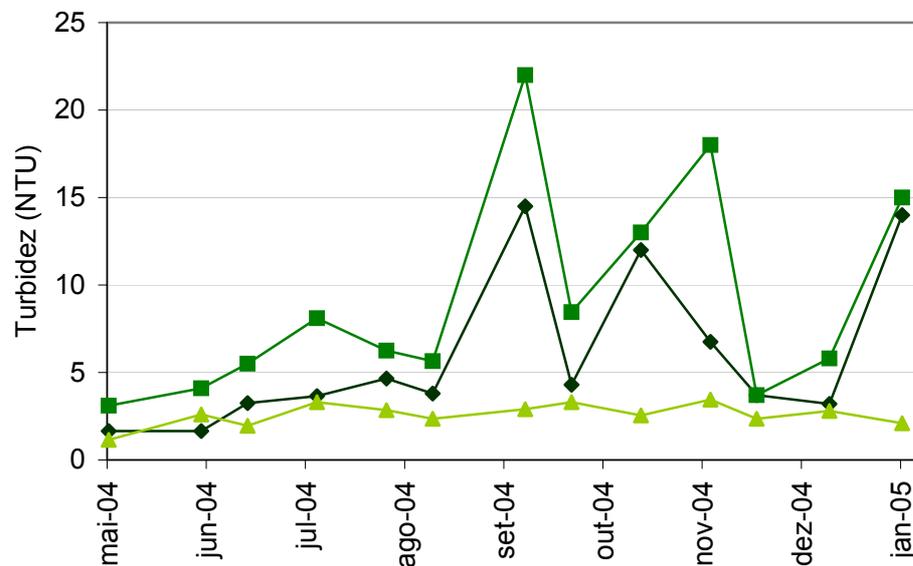


Figura 5.4: Turbidez da água bruta dos Reservatórios —◆— São Paulo (R1), —■— São Pedro (R2) e —▲— São Miguel (R3) do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.

Já pela análise dos sólidos dissolvidos totais (Fig. 5.5) não foi possível verificar o maior potencial de formação de trihalometanos pelo R2, apresentando os sólidos dissolvidos totais maior valores na seqüência: R1 (hipereutrófico), R2 (mesotrófico avançado) e com menor concentração o R3 (mesotrófico). Deste modo, como os sólidos dissolvidos não apresentam diferenciação entre as frações de suas partículas constituintes, não foi possível diferenciar o maior potencial de formação de THMs dos reservatórios.

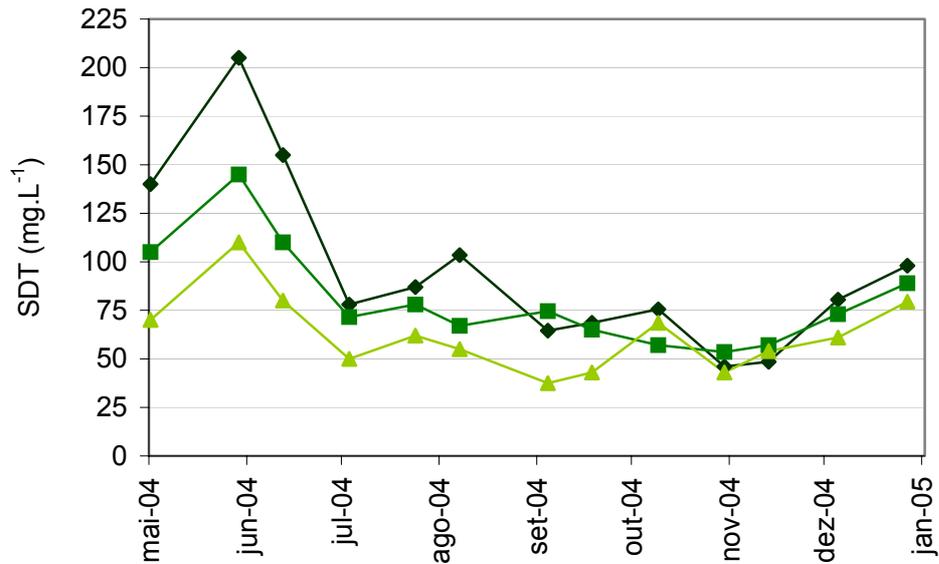


Figura 5.5: Sólidos Dissolvidos Totais (SDT) da água bruta dos Reservatórios ◆ São Paulo (R1), ■ São Pedro (R2) e ▲ São Miguel (R3) do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.

A demanda química de oxigênio, representativa da medida do oxigênio total requerido na oxidação, por um oxidante químico forte, da matéria orgânica à dióxido de carbono, também não apresentou a seqüência potencialmente formadora de THMs da cascata de reservatórios.

Chapman (1996) define a DQO de águas superficiais não poluídas com valores de até 20 mg.L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>. Observa-se na Figura 5.6 que os valores de DQO do R3 (mesotrófico) encontram-se em grande parte do tempo abaixo desse valor, ao contrário dos demais reservatórios. Por outro lado, como a DQO também não fornece nenhuma diferenciação entre constituintes da matéria orgânica dos reservatórios com processo de eutrofização mais avançado, também não propiciou a devida relação para o potencial de formação de trihalometanos.

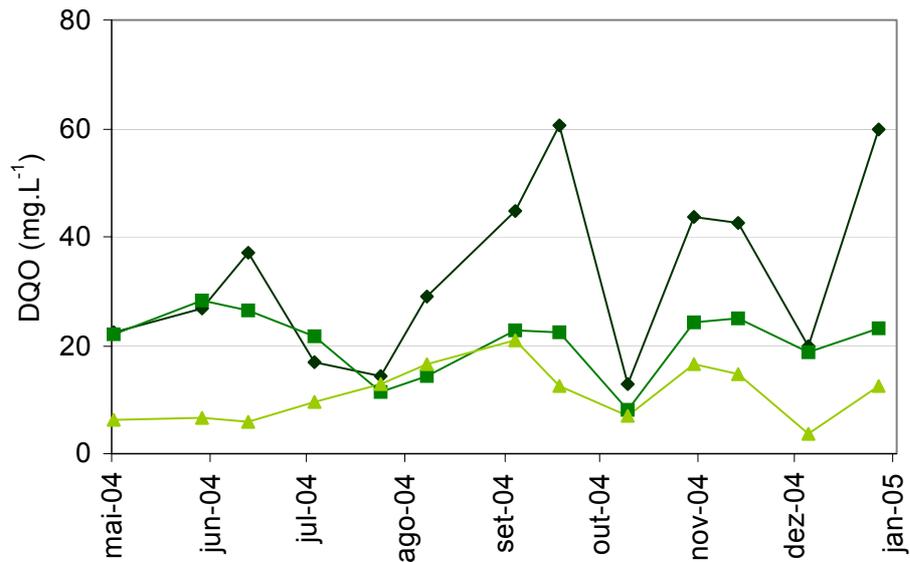


Figura 5.6: Demanda Química de Oxigênio (DQO) da água bruta dos Reservatórios —◆— São Paulo (R1), —■— São Pedro (R2) e —▲— São Miguel (R3) do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.

Assim, analisaram-se as variáveis de qualidade da água descritoras do estado trófico pelo aumento da matéria orgânica, como UV254, Chl *a*, turbidez, SDT e DQO. Concluiu-se que a UV254 e a turbidez foram as variáveis que melhor descreveram o potencial de formação de THMs encontrado para a cascata de reservatórios. Porém, todas as variáveis indicaram menores valores ao longo do tempo para o R3 (mesotrófico), com menor potencial de formação de THMs. O problema foi quanto à diferenciação entre os dois reservatórios com processos de eutrofização mais avançados, como anteriormente esclarecido: R2 (mesotrófico avançado) e R1 (hipereutrófico).

Deste modo, quando ambientes aquáticos encontram-se em classes de eutrofização mais avançadas, a absorvância ultravioleta a 254 nm e a turbidez tornam-se variáveis de importante auxílio na verificação do potencial de formação de trihalometanos pelas mudanças decorrentes do processo de eutrofização. Ao contrário da comparação entre ambientes com estados tróficos bem distintos, como foi o caso do R1 e R3, onde a Chl *a*, SDT e DQO também forneceram a correta relação entre concentração de matéria orgânica e formação de trihalometanos obtidas estatisticamente aos diferentes estados tróficos.

## 5.4 INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS DE CLORAÇÃO NA FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS

A análise da variância também foi utilizada para verificação das diferenças na formação de THMs pelos três tratamentos de cloração aplicados no experimento: pré-cloração (pré04h), pré-cloração seguida de pós-cloração (pré24h) e simples pós-cloração (pós). Com a análise de variância verificou-se diferença altamente significativa ( $P < 0,1\%$ ) entre tratamentos na formação de trihalometanos. A Tabela 5.6 apresenta as médias e os desvios padrões obtidos para o total de trihalometanos formados nos diferentes tratamentos.

Tabela 5.6: Média e desvio padrão dos trihalometanos formados nos Tratamentos aplicados aos Reservatórios do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.

Tratamentos	Trihalometanos Formados	
	Média ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Desvio Padrão ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )
Pré-cloração (Pré04h)	10,456	6,544
Pré-cloração seguida de Pós-cloração (Pré24h)	28,085	13,283
Pós-cloração (Pós)	9,888	7,819

Nota: Médias encontradas para o período de maio de 2004 a janeiro de 2005.

Para verificação isolada de quais tratamentos diferem, foi utilizada a comparação por diferença mínima significativa entre as médias dos tratamentos ao nível de significância de 5%. A Tabela 5.7 fornece os valores encontrados para as diferenças mínimas significativas bem como o módulo das diferenças entre as médias de THMs formados nos diferentes tratamentos.

Tabela 5.7: Diferença Mínima Significativa (DMS) e módulo das diferenças entre as médias dos Tratamentos aplicados aos Reservatórios do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.

Tratamentos	DMS	Módulo das Diferenças	P
Pré04h x Pré24h	2,144	17,629	<5%
Pré24h x Pós	2,144	18,198	<5%
Pré04h x Pós	2,144	0,569	N.S.

Nota: Pré-cloração (Pré04h), Pré-cloração seguida de Pós-cloração (Pré24h) e Pós-cloração (Pós) - maio de 2004 a janeiro de 2005.

Pode-se verificar que para as comparações entre pré-cloração e pré-cloração seguida de pós-cloração e entre pré-cloração seguida de pós-cloração e pós-cloração houve diferença significativa de 5% ( $P < 5\%$ ) na geração de trihalometanos. No caso da comparação entre a pré-cloração e pós-cloração não houve nível de significância entre suas médias, ou seja, não houve diferença significativa na formação de trihalometanos entre estes dois tratamentos.

A partir das médias (Tab. 5.6) conclui-se que a pré-cloração seguida de pós-cloração foi o tratamento com maior contribuição na formação de trihalometanos. A pré-cloração corresponde à aplicação de cloro às águas que ainda não passaram pela coagulação-floculação, sedimentação e filtração. Portanto, a pré-cloração adiciona cloro a águas ricas em matéria orgânica, principalmente quando captadas em ambientes eutrofizados. Já a pós-cloração mesmo sendo caracterizada como a aplicação de cloro após a passagem da água por todos os tratamentos da ETA, também forma trihalometanos, uma vez que as ETAs podem não eliminar os precursores pelo método convencional de tratamento (Gonzalez *et al.*, 1989). Assim, o tratamento de cloração que foi o maior contribuinte ( $P < 5\%$ ) na geração de THMs foi a soma de ambos, a pré-cloração seguida de pós-cloração, sendo os subprodutos da cloração formados desde a entrada da ETA até o último ponto do sistema de distribuição de água tratada. As próximas figuras apresentam os gráficos da formação de trihalometanos pelos diferentes tratamentos aplicados aos reservatórios da cascata ao longo do tempo.

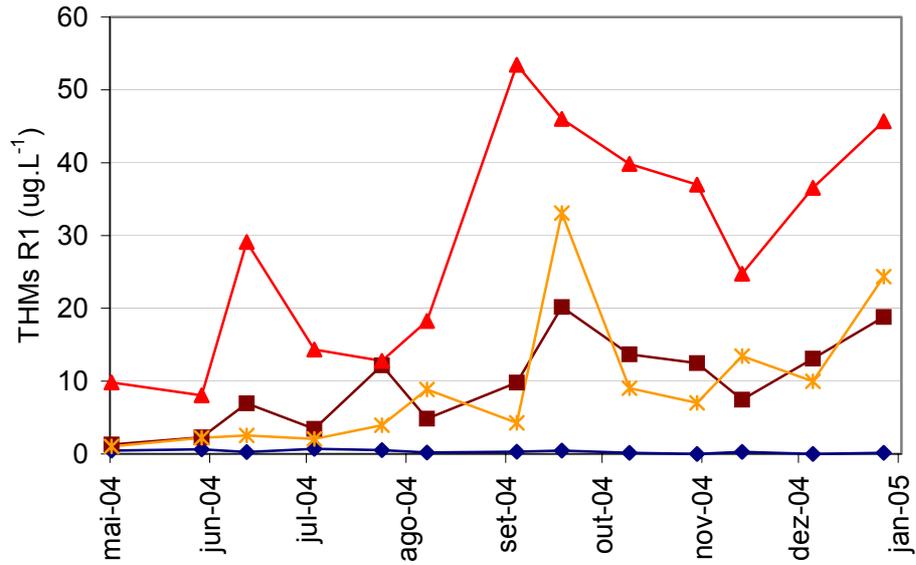


Figura 5.7: Formação de trihalometanos (THMs) na amostras de água ◆ bruta, ■ pré-cloradas, ▲ pré-cloradas seguidas de pós-cloração e ✱ pós-cloradas do Reservatório São Paulo (R1) pertencente ao Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.

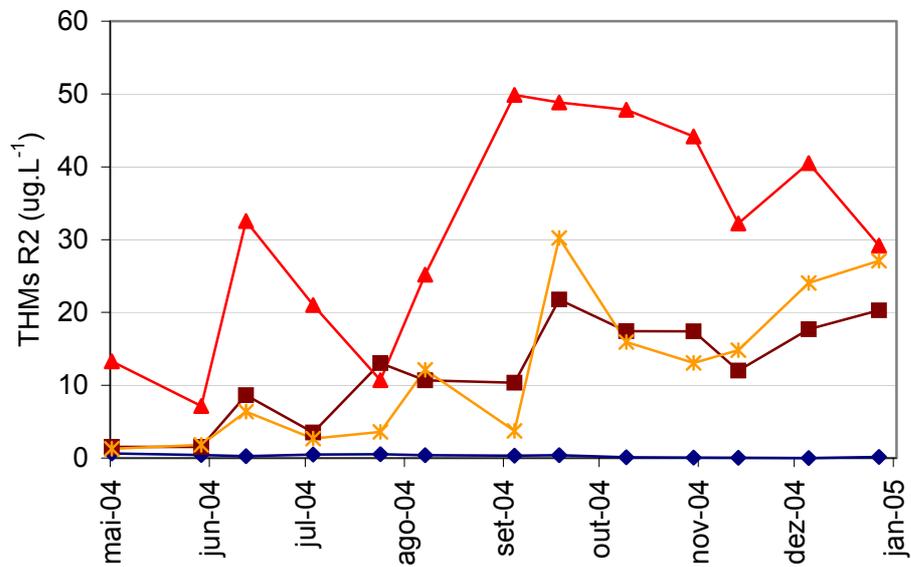


Figura 5.8: Formação de trihalometanos (THMs) na amostras de água ◆ bruta, ■ pré-cloradas, ▲ pré-cloradas seguidas de pós-cloração e ✱ pós-cloradas do Reservatório São Pedro (R2) pertencente ao Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.

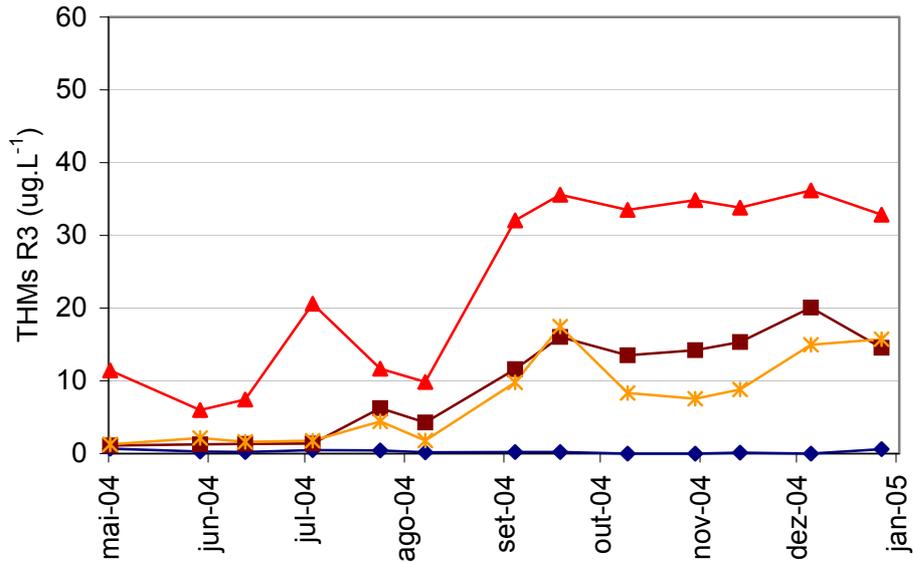


Figura 5.9: Formação de trihalometanos (THMs) na amostras de água ◆ bruta, ■ pré-cloradas, ▲ pré-cloradas seguidas de pós-cloração e ✱ pós-cloradas do Reservatório São Miguel (R3) pertencente ao Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.

Verificou-se (Fig. 5.7, Fig. 5.8 e Fig. 5.9) que o tratamento de cloração no qual formaram-se as maiores concentrações de trihalometanos foi a pré-cloração seguida de pós-cloração.

Uma vez adicionado à água há produção de cloro sob a forma de residuais, compostos inertes, podendo também haver a produção de uma série de subprodutos, incluindo os trihalometanos pela reação com precursores. O cloro utilizado por todas essas reações é denominado demanda de cloro. Assim, o resultado significativo ( $P < 5\%$ ) de maior contribuição da pré-cloração seguida de pós-cloração entre os tratamentos pode ser relacionada com a demanda de cloro (Tab. 5.8). A demanda de cloro foi calculada segundo a equação:

$$\text{Demanda de cloro (mg.L}^{-1}\text{)} = \text{Dosagem de cloro do tratamento (mg.L}^{-1}\text{)} - (\text{Cloro Residual Total após o tratamento} - \text{Cloro Residual Total da água bruta}) \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$$

Tabela 5.8: Médias das Demanda de Cloro nos diferentes Tratamentos aplicados aos Reservatórios do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.

Tratamentos	R1 (mg.L <sup>-1</sup> )	R2 (mg.L <sup>-1</sup> )	R3 (mg.L <sup>-1</sup> )
Pré-cloração	3,87	2,82	2,00
Pré-cloração seguida de Pós-cloração	5,56	4,25	3,07
Pós-cloração	1,47	1,23	0,78

Nota: Reservatório São Paulo (R1), Reservatório São Pedro (R2) e Reservatório São Miguel (R3). Médias encontradas para o período de maio de 2004 a janeiro de 2005.

Portanto, o tratamento com maior demanda de cloro foi a pré-cloração seguida de pós-cloração. Assim, nesse tratamento houve maior concentração de cloro demandado que pôde vir a reagir potencialmente com os precursores de THMs presentes, formando maiores concentrações de trihalometanos. As médias apresentadas também fornecem o resultado de que houve elevada demanda de cloro pelo tratamento de pré-cloração, onde os precursores estavam em maiores concentrações, sendo os menores valores encontrados na pós-cloração, por se tratar do tratamento aplicado a águas já tratadas pela ETA.

Ao contrário do esperado, os tratamentos da pré-cloração e pós-cloração não demonstraram diferença significativa, uma vez que a pré-cloração foi aplicada à maior concentração de matéria orgânica (precursores) e à maior dosagem de cloro (5 mg.L<sup>-1</sup>) em relação à pós cloração (2 mg.L<sup>-1</sup>), observando-se, conseqüentemente maior demanda de cloro (Tab. 5.8).

Para elucidar essa contradição, analisou-se separadamente a formação de cloro residual combinado (cloraminas) nos diferentes tratamentos. A formação de cloro residual combinado minimiza a formação de trihalometanos em relação ao cloro residual livre (von Gunten *et al.*, 2001). Isso ocorre pelo fato das cloraminas serem residuais de menor reatividade e maior estabilidade em relação aos compostos pertencentes ao cloro residual livre.

Pela análise dos gráficos de cloro residual combinado (Fig. 5.10, Fig. 5.11 e Fig. 5.12) nos três reservatórios com aplicação dos diferentes tratamentos de cloração é possível verificar que o cloro residual combinado esteve presente em maiores concentrações na pré-cloração em relação à pós-cloração. Como a pré-cloração é a aplicação do cloro antes da passagem da água pelas etapas de tratamento da estação, a concentração de amônia neste

ponto estava maior. Assim, o cloro residual combinado formou-se em maior concentração na pré-cloração, contribuindo na minimização da formação de trihalometanos neste tratamento, ao contrário do que ocorreu na pós-cloração, onde a formação de cloraminas ocorreu em concentrações menores.

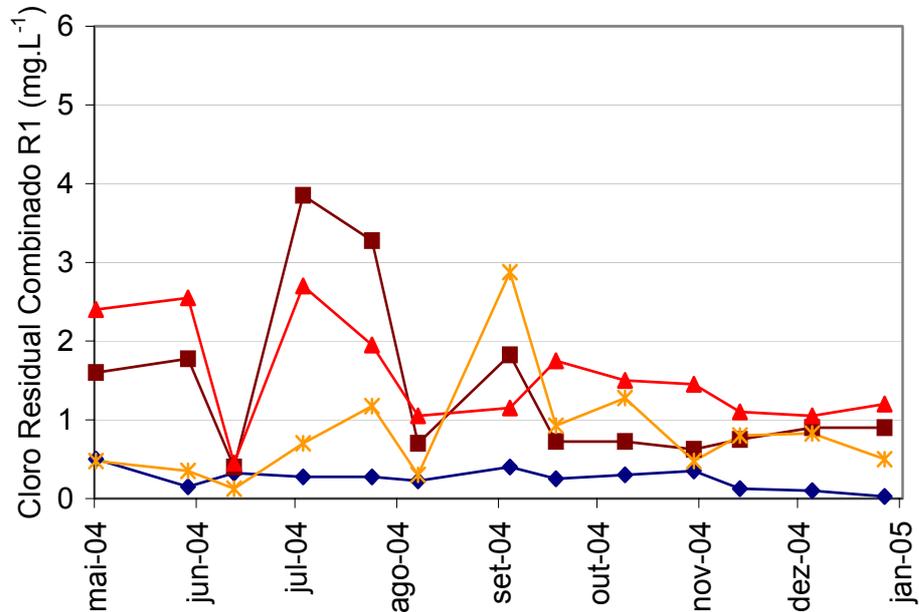


Figura 5.10: Cloro Residual Combinado na amostras de água ◆ bruta, ■ pré-cloradas, ▲ pré-cloradas seguidas de pós-cloração e ✱ pós-cloradas do Reservatório São Paulo (R1) pertencente ao Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.

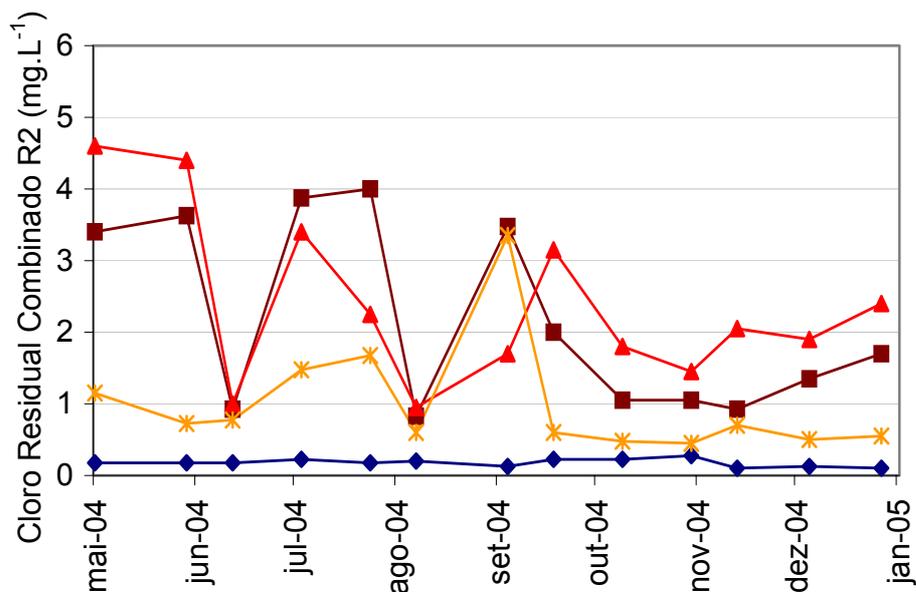


Figura 5.11: Cloro Residual Combinado na amostras de água ◆ bruta, ■ pré-cloradas, ▲ pré-cloradas seguidas de pós-cloração e ✱ pós-cloradas do Reservatório São Pedro (R2) pertencente ao Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.

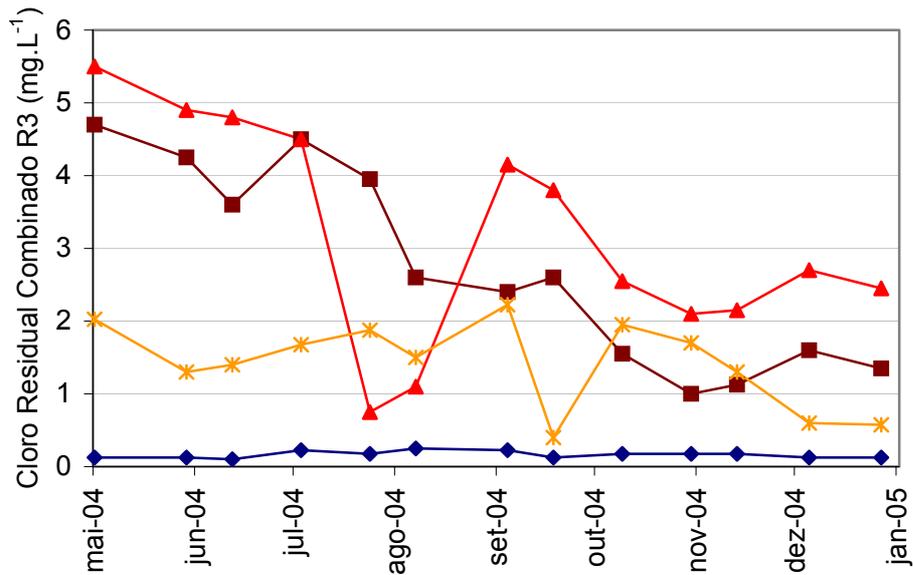


Figura 5.12: Cloro Residual Combinado na amostras de água —♦— bruta, —■— pré-cloradas, —▲— pré-cloradas seguidas de pós-cloração e —\*— pós-cloradas do Reservatório São Miguel (R3) pertencente ao Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.

Assim, a pré-cloração seguida da pós-cloração foi dentre os tratamentos de cloração aplicados o maior produtor de trihalometanos ( $P < 5\%$ ). Já o cloro residual combinado produzido na pré-cloração foi, possivelmente, o grande minimizador na geração de trihalometanos nesse tratamento de cloração. Não havendo, assim, a ocorrência de uma diferença significativa entre pré-cloração e pós-cloração na formação desses compostos.

## 5.5 INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO SAZONAL NA FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS

A análise da variância também foi utilizada para verificação das diferenças na formação de THMs pelos meses de duração do experimento. A análise de variância verificou diferença altamente significativa ( $P < 0,1\%$ ) entre os meses na formação de trihalometanos (Fig. 5.13; Tab. 5.9).

A interação entre os meses e reservatórios não apresentou evidência de interação significativa, mostrando que ao longo dos meses nos quais realizou-se o experimento, houve variação simultânea entre os reservatórios pertencentes à cascata. Isso quer dizer que

ocorreram sim variações sazonais, pois os meses mostraram-se significativamente diferentes, porém os três reservatórios acompanharam em conjunto essa variação, não ocorrendo maiores contribuições de nenhum reservatório sem que o mesmo ocorresse com os demais.

Já na interação entre meses e tratamentos houve evidência de uma interação altamente significativa ( $P < 0,1\%$ ). Esse resultado indica que houve diferenças significativas entre o efeito dos tratamentos ao longo dos meses, ou seja, ao longo das variações sazonais.

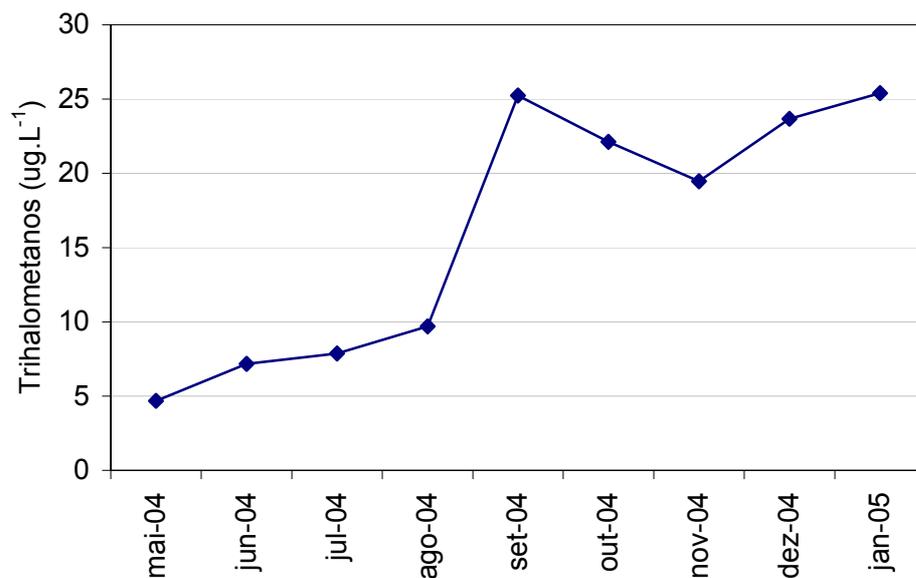


Figura 5.13: Formação de trihalometanos ao longo dos meses no Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.

Observou-se claramente o aumento na geração de trihalometanos durante a primavera e o verão, alcançando valor máximo no mês de janeiro ( $25,396 \mu\text{g.L}^{-1}$ ). Vários pesquisadores também encontraram valores mais elevados na concentração de trihalometanos nos meses mais quentes, como estudo de Tokmak *et al.* (2004) e Krasner *et al.* (1989), em uma pesquisa realizada em trinta e cinco estações de tratamento nos Estados Unidos.

Tabela 5.9: Médias mensais de trihalometanos formados no Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.

Meses	Médias de THMs ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )
Maio/2004	4,675
Junho/2004	7,168
Julho/2004	7,866
Agosto/2004	9,691
Setembro/2004	25,231
Outubro/2004	22,122
Novembro/2004	19,467
Dezembro/2004	23,673
Janeiro/2005	25,396

A formação de maiores concentrações de trihalometanos nos meses de primavera e verão está relacionada com uma série de fatores, sendo um deles o aumento da concentração de matéria orgânica, precursora de trihalometanos. A matéria orgânica além de apresentar diferentes contribuições aos reservatórios, como verificado no item 5.3 deste capítulo, também sofreu influência sazonal, como pode ser verificado nas Figuras 5.1, 5.3, 5.4 e 5.6 correspondentes a Chl *a*, UV254, turbidez e DQO, indicadoras de MO. Observou-se pico acentuado no início da primavera, com decaimento no final desta estação e posterior aumento das concentrações de matéria orgânica no verão. Imai *et al.* (2003) em pesquisa realizada em um lago eutrofizado também encontraram tendência de aumento da concentração de matéria orgânica dissolvida da primavera ao verão e com posterior declínio em sua concentração.

A temperatura também é um fator correlacionado diretamente com a geração de THMs, atuando no aumento das taxas de formação desses compostos (Fig. 5.14). Golfopoulos (2000) retrata maiores concentrações de THMs no verão devido às elevadas dosagens de cloro necessárias, combinadas à alta temperatura. A variação da temperatura da água ao longo do estudo, apresentou valores mínimos no mês de julho, com média mensal de 11,43°C e máxima no mês de janeiro com média mensal de 25,43°C.

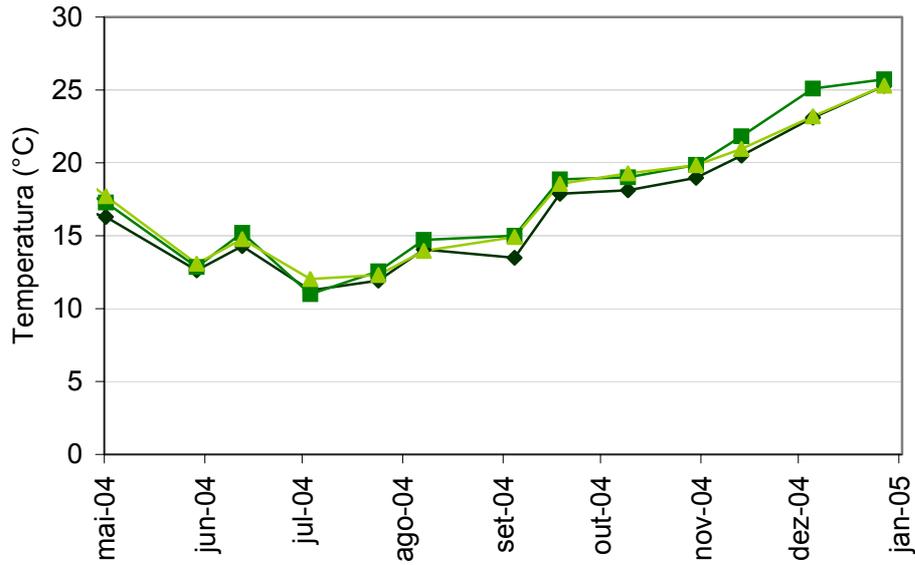


Figura 5.14: Variação da Temperatura ao longo dos meses nos Reservatórios ◆ São Paulo (R1), ■ São Pedro (R2) e ▲ São Miguel (R3) do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.

O pH da água bruta também sofreu influência da variação sazonal (Fig. 5.15), com menores valores nos meses de inverno, elevando seus valores no início da primavera. Seus maiores valores ocorreram nos últimos meses de pesquisa, com maior média em dezembro (8,55). A elevação do pH nos meses mais quentes está relacionada com o processo de eutrofização, provocando o aumento da biomassa algal nos meses mais quentes que, utilizando o dióxido de carbono presente, proporcionam o aumento do pH da coluna de água superior.

No âmbito desta pesquisa, o pH foi controlado na entrada da estação de tratamento, permanecendo na faixa de 6,5 a 7. Entretanto, foi realizada essa análise no intuito de elucidar a contribuição do pH na formação de THMs. O aumento do pH, além de aumentar a formação desses subprodutos, uma vez que aumenta a solubilização dos ácidos húmicos, proporcionando o aumento de suas reações com o cloro (Kim *et al.*, 2002), também interfere na coagulação-floculação da ETA. Sob condições de altos valores de pH, a coagulação-floculação utilizando o sulfato de alumínio possui menor eficiência na remoção de matéria orgânica, pois o aumento do pH diminui a eficiência desse coagulante. Assim, a diminuição de eficiência desta etapa, considerada a de maior eficiência na remoção de COD na ETA

(Chang *et al.*, 2001c), acarretará no aumento da dosagem de cloro, aumentando o potencial de formação de subprodutos.

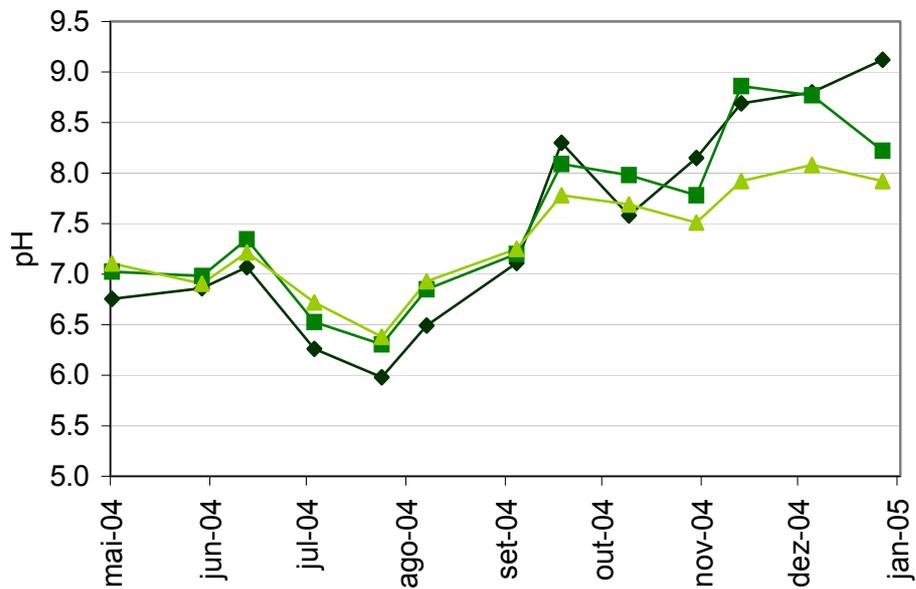


Figura 5.15: Variação do pH ao longo dos meses nos Reservatórios —◆— São Paulo (R1), —■— São Pedro (R2) e —▲— São Miguel (R3) do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.

Outra variável que sofreu influência sazonal foi o cloro residual livre e combinado nos reservatórios pelos diferentes tratamentos. As figuras indicam (Fig. 5.16, Fig. 5.17 e Fig. 5.18) a influência sazonal na formação de cloro residual combinado, com maior formação de cloraminas nas estações de outono e inverno. A formação desse resíduo encontra-se de acordo com a menor formação de trihalometanos nesse período, desse modo, as cloraminas contribuíram para o menor potencial de formação de THMs nesses meses (Fig. 5.13).

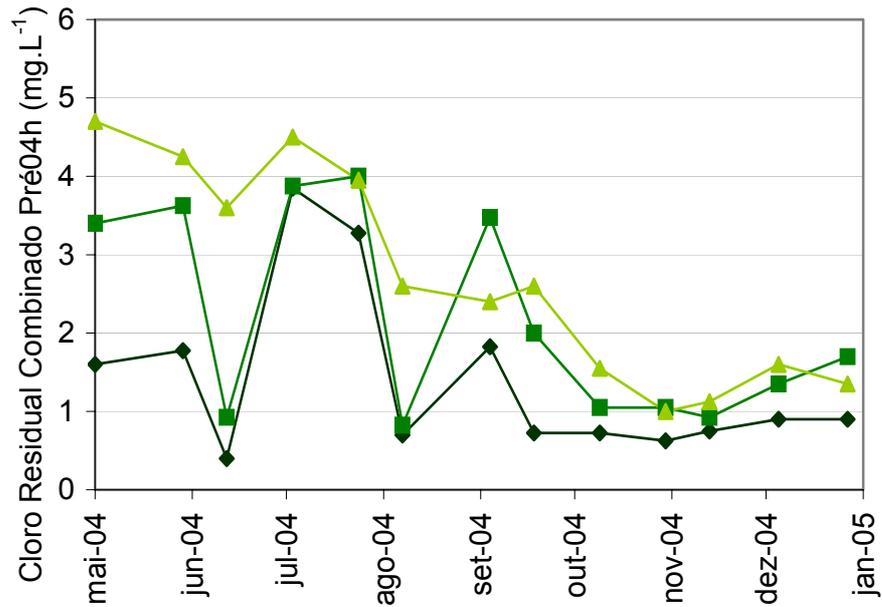


Figura 5.16: Variação do cloro residual combinado na pré-cloração (Pré04h) ao longo dos meses nos Reservatórios  $\blacklozenge$  São Paulo (R1),  $\blacksquare$  São Pedro (R2) e  $\blacktriangle$  São Miguel (R3) do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.

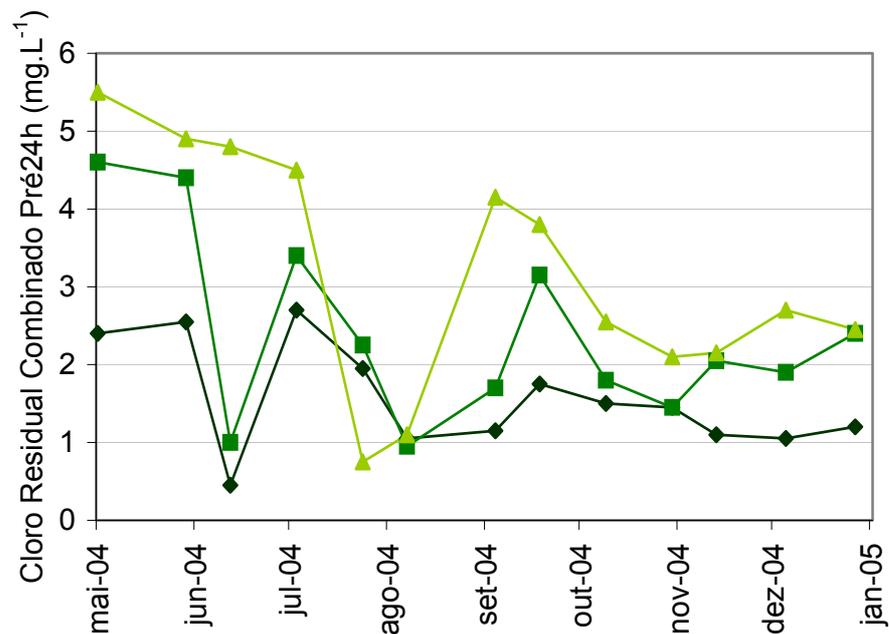


Figura 5.17: Variação do cloro residual combinado na pré-cloração seguida pós-cloração (Pré24h) ao longo dos meses nos Reservatórios  $\blacklozenge$  São Paulo (R1),  $\blacksquare$  São Pedro (R2) e  $\blacktriangle$  São Miguel (R3) do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.

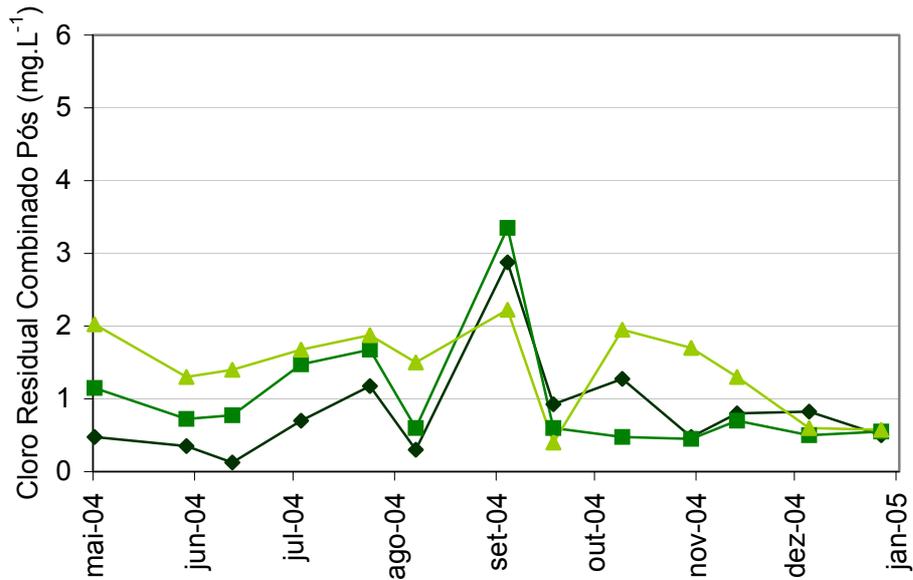


Figura 5.18: Variação do cloro residual combinado na pós-cloração (Pós) ao longo dos meses nos Reservatórios  $\blacklozenge$  São Paulo (R1),  $\blacksquare$  São Pedro (R2) e  $\blacktriangle$  São Miguel (R3) do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.

Ao contrário do ocorrido com a formação de cloramínas, a formação de cloro residual livre (Fig. 5.19, Fig. 5.20 e Fig. 5.21) foi mais pronunciada nos meses finais do experimento, equivalendo à primavera e verão, exatamente os meses de maiores formações de trihalometanos. Como a presença de cloro residual livre implica na produção linear de trihalometanos com a concentração de COT presente (Urano *et al.*, 1983), a maior ocorrência deste residual, mais reativo e instável, possui relação direta com a maior produção de THMs ocorrida na primavera e verão.

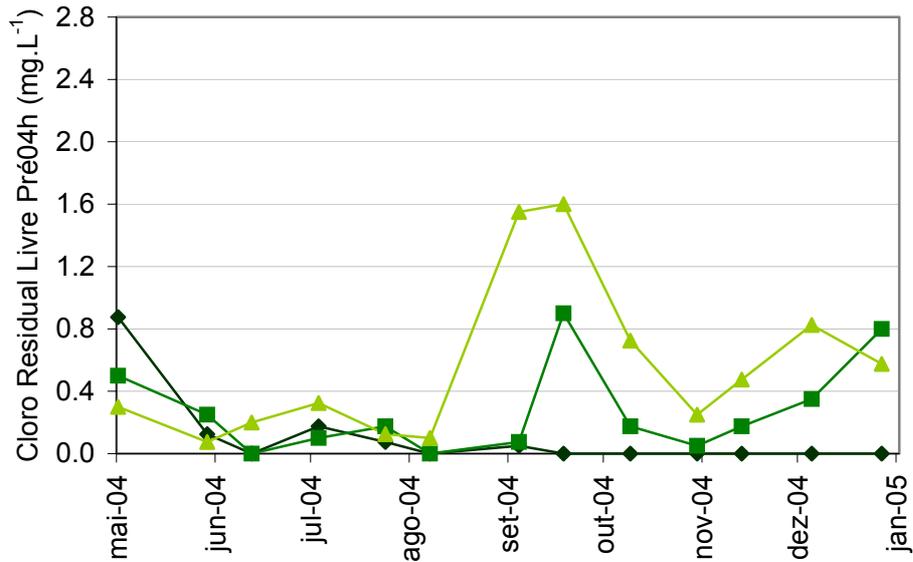


Figura 5.19: Variação do cloro residual livre na pré-cloração (Pré04h) ao longo dos meses nos Reservatórios  $\blacklozenge$  São Paulo (R1),  $\blacksquare$  São Pedro (R2) e  $\blacktriangle$  São Miguel (R3) do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.

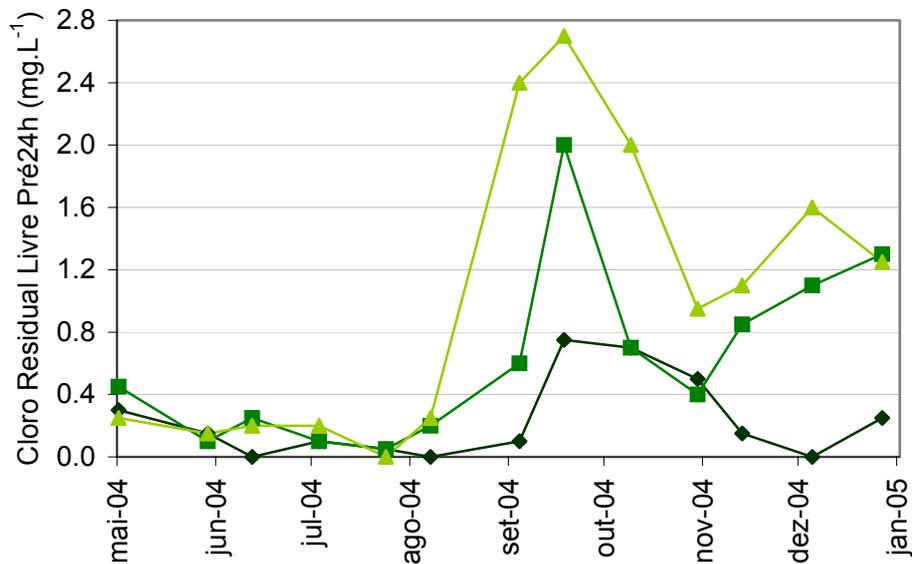


Figura 5.20: Variação do cloro residual livre na pré-cloração seguida de pós-cloração (Pré24h) ao longo dos meses nos Reservatórios  $\blacklozenge$  São Paulo (R1),  $\blacksquare$  São Pedro (R2) e  $\blacktriangle$  São Miguel (R3) do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.

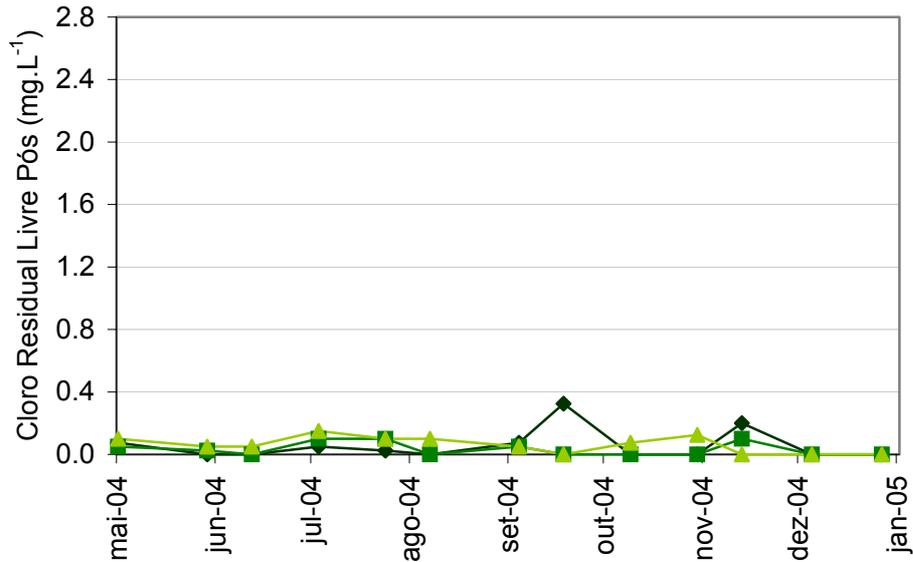


Figura 5.21: Variação do cloro residual livre na pós-cloração (Pós) ao longo dos meses nos Reservatórios  $\blacklozenge$  São Paulo (R1),  $\blacksquare$  São Pedro (R2) e  $\blacktriangle$  São Miguel (R3) do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.

Portanto, as variáveis de qualidade que sofreram variação sazonal implicando na maior produção de trihalometanos nos meses da primavera e verão, foram a matéria orgânica, a temperatura, o pH e as formas de cloro residual livre e combinado. Essa variação sazonal das variáveis de qualidade está diretamente relacionada aos problemas gerados pelo processo de eutrofização, que torna-se mais atuante nos meses quentes. Assim, são exatamente esses períodos que aumentam o potencial de risco à saúde da população consumidora dessas águas, pela formação de maiores concentrações de subprodutos de cloração, potencialmente perigosos à saúde humana.

## **5.6 INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE QUALIDADE DE ÁGUA BRUTA NA FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS: MODELOS DE PREDIÇÃO**

Para realizar a estimativa dos trihalometanos gerados a partir dos diferentes tratamentos de cloração aplicados aos estados tróficos, um modelo de formação de THMs a partir de variáveis de qualidade da água bruta foi desenvolvido. Estes modelos podem ser úteis para a definição de limites das variáveis independentes (variáveis de qualidade) para que a formação de THMs (variável dependente) esteja dentro dos limites impostos pela Legislação Brasileira, bem como para o controle na diminuição de THMs formados.

O primeiro passo para desenvolvimento destes modelos a partir das variáveis de qualidade da água bruta dos reservatórios, foi a obtenção das correlações destas variáveis com a série de trihalometanos gerados. A partir das correlações obtidas, as possíveis variáveis preditoras da formação de THMs foram selecionadas em função de sua significância estatística ( $P < 5\%$ ). As próximas Tabelas (5.10 a 5.12) apresentam as médias obtidas pelas diversas variáveis, os coeficientes de correlação de Pearson e Spearman, além de seus respectivos níveis de significância. Todas as séries foram normalizadas, como descrito na metodologia da análise estatística, item 4.7 no capítulo quatro.

Tabela 5.10: Correlações entre os THMs e as variáveis de qualidade da água bruta no Reservatório São Paulo (R1) do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.

Variáveis de Qualidade	R1						
	Médias	Pré04h		Pré24h		Pós	
	R1	r Pearson Spearman	P	r Pearson Spearman	P	r Pearson Spearman	P
Potencial hidrogeniônico	7,47	<b>0,640</b> <b>0,676</b>	<b>0,0186</b> <b>0,0103</b>	<b>0,644</b> <b>0,665</b>	<b>0,0175</b> <b>0,0122</b>	<b>0,748</b> <b>0,786</b>	<b>0,00329</b> <b>0,000</b>
Temperatura (°C)	16,75	<b>0,603</b> <b>0,593</b>	<b>0,0293</b> <b>0,0307</b>	0,533 0,495	0,0609 0,0813	<b>0,682</b> <b>0,720</b>	<b>0,0103</b> <b>0,00473</b>
Potencial de oxidação-redução (mV)	338,3	0,252 0,0549	0,406 0,849	0,467 0,220	0,108 0,458	0,275 0,159	0,362 0,591
Condutividade (mS.cm <sup>-1</sup> )	0,121	-0,407 -0,514	0,167 0,0670	-0,244 -0,314	0,421 0,286	-0,514 <b>-0,666</b>	0,0727 <b>0,0122</b>
Turbidez (NTU)	5,93	<b>0,645</b> <b>0,652</b>	<b>0,0173</b> <b>0,0143</b>	<b>0,788</b> <b>0,740</b>	<b>0,00139</b> <b>0,00287</b>	0,450 0,479	0,123 0,0934
Salinidade (PPS)	0,06	-0,333 -0,382	0,266 0,186	-0,142 -0,118	0,644 0,696	-0,451 -0,529	0,122 0,0605
Clorofila <i>a</i> (µg.L <sup>-1</sup> )	177,99	0,338 0,291	0,259 0,323	0,480 0,456	0,0966 0,111	0,427 0,396	0,146 0,173
Cloro Residual Livre (mg.L <sup>-1</sup> )	0,102	-0,420 -0,461	0,153 0,107	-0,366 -0,337	0,219 0,252	-0,439 -0,473	0,134 0,0977
Cloro Residual Combinado (mg.L <sup>-1</sup> )	0,254	-0,353 -0,294	0,237 0,313	-0,106 0,0138	0,730 0,949	<b>-0,576</b> <b>-0,586</b>	<b>0,0395</b> <b>0,0327</b>
Cloro Residual Total (mg.L <sup>-1</sup> )	0,356	-0,404 -0,298	0,170 0,313	-0,191 -0,0994	0,531 0,737	<b>-0,591</b> <b>-0,619</b>	<b>0,0333</b> <b>0,0222</b>
Absorbância Ultravioleta a 254 nm (cm <sup>-1</sup> )	0,0976	0,345 0,170	0,249 0,565	0,361 0,247	0,226 0,403	0,0199 -0,0203	0,949 0,493
Demanda Química de Oxigênio(mg.L <sup>-1</sup> )	33,16	0,523 0,319	0,0668 0,278	<b>0,615</b> <b>0,577</b>	<b>0,0252</b> <b>0,0369</b>	<b>0,660</b> 0,478	<b>0,0141</b> 0,0934
Nitrogênio Total (mg.L <sup>-1</sup> )	2,70	-0,315 -0,319	0,294 0,278	-0,0766 -0,154	0,804 0,603	-0,296 -0,253	0,326 0,392
Fósforo Total (mg.L <sup>-1</sup> )	0,23	0,104 0,00550	0,735 0,978	0,183 0,198	0,549 0,504	0,0128 -0,0633	0,967 0,821
Sólidos Dissolvidos Totais (mg.L <sup>-1</sup> )	96,2	-0,524 -0,5	0,0660 0,0776	-0,540 <b>-0,588</b>	0,0565 <b>0,0327</b>	-0,0496 -0,0467	0,0844 0,102
Densidade de Fitoplâncton. (ind. mL <sup>-1</sup> )	50466	0,304 0,462	0,313 0,107	0,3 0,462	0,320 0,107	0,527 <b>0,588</b>	0,0641 <b>0,0327</b>

Nota: Pré-cloração (Pré04h), pré-cloração seguida de pós-cloração (Pré24h) e pós-cloração (Pós). Maio de 2004 a janeiro de 2005.

Pela verificação dos coeficientes de correlação obtidos na Tabela 5.10, verificou-se que o pH, a temperatura e a turbidez foram as variáveis com melhores correlações com a produção de THMs no R1 pela aplicação da pré-cloração. Como esperado, essas variáveis tiveram coeficientes de correlações positivos com a formação de THMs.

Na geração de trihalometanos a partir da pré-cloração seguida de pós-cloração foi verificada melhor correlação com o pH, turbidez e DQO, apresentando correlações positivas, também conhecidas fisicamente como atuantes na formação desses subprodutos.

No caso da pós-cloração, as variáveis que melhor correlação obtiveram foram o pH, temperatura, cloro combinado, cloro total, DQO e densidade de fitoplâncton. Apenas o cloro residual combinado e o cloro residual total apresentaram correlações negativas. O fato da concentração de cloro residual combinado estar inversamente relacionado à formação de subprodutos é conhecido pela menor reatividade e maior estabilidade desse residual. Já a ocorrência do cloro residual total com correlação negativa também foi encontrada por Abdulah *et al.* (2003), pela diminuição da concentração das formas de cloro dominantes a pH na faixa de 6 a 9, utilizadas para formação de THMs. Ainda que no caso deste estudo, provavelmente à pequena concentração de cloro residual livre encontrado na água bruta, faça com que o cloro residual total acompanhe o cloro residual combinado.

A partir destas variáveis foram estabelecidos os modelos preliminares de formação de trihalometanos. Algumas dessas variáveis apresentaram colinearidade, como foi o caso das séries de temperatura e pH, sendo excluída aquela com menor nível de significância estatística.

Tabela 5.11: Correlações entre os THMs e as variáveis de qualidade da água bruta no Reservatório São Pedro (R2) do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.

Variáveis de Qualidade	R2						
	Médias	Pré04h		Pré24h		Pós	
	R2	r Pearson Spearman	P	r Pearson Spearman	P	R Pearson Spearman	P
Potencial hidrogeniônico	7,53	<b>0,630</b> <b>0,621</b>	<b>0,0210</b> <b>0,0222</b>	<b>0,598</b> <b>0,577</b>	<b>0,0309</b> <b>0,0369</b>	<b>0,769</b> <b>0,791</b>	<b>0,00214</b> <b>0,000</b>
Temperatura (°C)	17,61	<b>0,684</b> <b>0,643</b>	<b>0,00995</b> <b>0,0167</b>	0,467 0,473	0,108 0,0977	<b>0,795</b> <b>0,753</b>	<b>0,00116</b> <b>0,00214</b>
Potencial de oxidação-redução (mV)	329,6	0,0604	0,835	0,346	0,236	0,225	0,447
Condutividade (mS.cm <sup>-1</sup> )	0,085	<b>-0,663</b> <b>-0,646</b>	<b>0,0134</b> <b>0,0155</b>	-0,238 -0,140	0,434 0,629	<b>-0,608</b> <b>-0,602</b>	<b>0,0274</b> <b>0,0271</b>
Turbidez (NTU)	9,13	0,538 <b>0,632</b>	0,0580 <b>0,0193</b>	<b>0,655</b> <b>0,621</b>	<b>0,0150</b> <b>0,0222</b>	0,266 0,412	0,381 0,154
Clorofila <i>a</i> (µg.L <sup>-1</sup> )	55,33	-0,0497 -0,0330	0,872 0,906	0,0812 0,0165	0,792 0,949	0,168 0,154	0,582 0,603
Cloro Residual Combinado (mg.L <sup>-1</sup> )	0,177	0,00460 0,0112	0,988 0,964	0,108 0,126	0,725 0,669	-0,121 -0,0674	0,693 0,821
Cloro Residual Total (mg.L <sup>-1</sup> )	0,263	-0,0356 -0,0724	0,908 0,806	0,0173 -0,0446	0,955 0,878	-0,120 -0,137	0,696 0,643
Absorbância Ultravioleta a 254 nm (cm <sup>-1</sup> )	0,1547	<b>0,644</b> <b>0,632</b>	<b>0,0175</b> <b>0,0193</b>	<b>0,806</b> <b>0,780</b>	<b>0,000889</b> <b>0,000</b>	0,404 <b>0,577</b>	0,171 <b>0,0369</b>
Demanda Química de Oxigênio(mg.L <sup>-1</sup> )	20,64	-0,323 -0,264	0,281 0,372	-0,102 -0,0275	0,741 0,921	-0,125 -0,0934	0,684 0,751
Nitrogênio Total (mg.L <sup>-1</sup> )	1,24	-0,122 -0,0440	0,691 0,878	-0,268 -0,0853	0,377 0,764	-0,197 -0,127	0,519 0,669
Fósforo Total (mg.L <sup>-1</sup> )	0,08	0,328 0,195	0,273 0,504	<b>0,646</b> <b>0,647</b>	<b>0,0170</b> <b>0,0155</b>	0,122 0,165	0,690 0,578
Sólidos Dissolvidos Totais (mg.L <sup>-1</sup> )	80,4	<b>-0,619</b> -0,503	<b>0,0241</b> 0,0739	<b>-0,637</b> -0,539	<b>0,0191</b> 0,0545	-0,435 -0,520	0,137 0,0637
Densidade de Fitoplâncton (ind. mL <sup>-1</sup> )	19631	0,129 0,154	0,675 0,603	-0,0258 -0,0220	0,933 0,935	0,349 0,319	0,243 0,278

Nota: Pré-cloração (Pré04h), pré-cloração seguida de pós-cloração (Pré24h) e pós-cloração (Pós). Maio de 2004 a janeiro de 2005.

Pela verificação dos coeficientes de correlação (Tab. 5.11), verificou-se que o pH, a temperatura, a condutividade, a turbidez e UV254 foram as variáveis com melhores correlações com a produção de THMs no R2 pela aplicação da pré-cloração. Como esperado,

essas variáveis tiveram coeficientes de correlações positivos com a formação de THMs, exceto a condutividade. Como a condutividade está associada à presença de substâncias dissolvidas que se dissociam em ânions e cátions, essas substâncias podem estar contribuindo para a formação de outros subprodutos da cloração, suprimindo a formação de THMs.

Na geração de trihalometanos a partir da pré-cloração seguida de pós-cloração foi verificada melhor correlação com o pH, turbidez, UV254 e Pt, também conhecidas como atuantes na formação desses subprodutos.

Para a pós-cloração, as variáveis que melhor correlação obtiveram foram o pH, temperatura, condutividade e UV254, onde a condutividade também demonstrou correlação negativa.

A partir destas variáveis foram estabelecidos os modelos preliminares de formação de trihalometanos. Algumas dessas variáveis apresentaram colinearidade, como foi o caso das séries de temperatura e pH, e também entre a turbidez e UV254, sendo excluídas aquelas com menor nível de significância.

Pela verificação dos coeficientes de correlação (Tab. 5.12), verificou-se que o pH, a temperatura, e UV254 foram as variáveis com melhores correlações com a produção de THMs no R3 pela aplicação da pré-cloração. Como esperado, essas variáveis tiveram coeficientes de correlações positivos com a formação de THMs.

Na geração de trihalometanos a partir da pré-cloração seguida de pós-cloração foi verificada melhor correlação com o pH, temperatura, UV254, Nt e SDT, também conhecidas fisicamente como atuantes na formação desses subprodutos. Os SDT apresentaram coeficiente de correlação negativo, podendo estar acontecendo o mesmo caso da condutividade, onde esses sólidos dissolvidos podem ser formadores de outros subprodutos, minimizando a formação de THMs.

Para a pós-cloração, as variáveis que melhor correlação obtiveram foram o pH, a temperatura e UV254, todas com coeficientes de correlação positivos.

A partir destas variáveis foram estabelecidos os modelos preliminares de formação de trihalometanos. Algumas dessas variáveis apresentaram colinearidade, como foi o caso das séries de temperatura e pH, sendo excluída aquela com menor nível de significância.

Tabela 5.12: Correlações entre os THMs e as variáveis de qualidade da água bruta no Reservatório São Miguel (R3) no Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.

Variáveis de Qualidade	R3						
	Médias	Pré04h		Pré24h		Pós	
	R3	r Pearson Spearman	P	r Pearson Spearman	P	r Pearson Spearman	P
Potencial hidrogeniônico	7,34	<b>0,829</b> <b>0,823</b>	<b>0,000463</b> <b>0,000</b>	<b>0,791</b> <b>0,776</b>	<b>0,00129</b> <b>0,000</b>	<b>0,787</b> <b>0,746</b>	<b>0,00143</b> <b>0,00249</b>
Temperatura (°C)	17,38	<b>0,786</b> <b>0,736</b>	<b>0,00144</b> <b>0,00329</b>	<b>0,725</b> <b>0,720</b>	<b>0,00504</b> <b>0,00473</b>	<b>0,750</b> <b>0,654</b>	<b>0,00318</b> <b>0,0143</b>
Potencial de oxidação-redução (mV)	339,3	0,170	0,565	0,0824	0,778	0,308	0,295
Condutividade (mS.cm <sup>-1</sup> )	0,071	0,193 -0,0112	0,527 0,964	0,354 0,100	0,235 0,737	0,143 -0,00837	0,641 0,964
Turbidez (NTU)	2,59	0,373 0,347	0,210 0,236	0,445 0,460	0,128 0,107	0,321 0,344	0,285 0,236
Clorofila <i>a</i> (µg.L <sup>-1</sup> )	17,84	-0,352 -0,291	0,239 0,323	-0,337 -0,346	0,261 0,236	-0,263 -0,253	0,385 0,392
Cloro Residual Livre (mg.L <sup>-1</sup> )	0,098	-0,285 -0,169	0,346 0,565	-0,297 -0,192	0,324 0,516	-0,207 -0,155	0,498 0,603
Cloro Residual Total (mg.L <sup>-1</sup> )	0,262	-0,0432 0,0526	0,888 0,849	0,00258 0,108	0,993 0,709	-0,194 -0,0166	0,525 0,949
Absorbância Ultravioleta a 254 nm (cm <sup>-1</sup> )	0,0823	<b>0,664</b> <b>0,676</b>	<b>0,0133</b> <b>0,0103</b>	<b>0,770</b> <b>0,747</b>	<b>0,00208</b> <b>0,00249</b>	0,456 <b>0,626</b>	0,118 <b>0,0207</b>
Demanda Química de Oxigênio(mg.L <sup>-1</sup> )	11,19	0,208 0,192	0,496 0,516	0,268 0,0989	0,375 0,737	0,146 0,247	0,634 0,403
Nitrogênio Total (mg.L <sup>-1</sup> )	0,78	-0,420 -0,168	0,153 0,565	<b>-0,647</b> -0,407	<b>0,0169</b> 0,160	-0,330 -0,220	0,271 0,458
Fósforo Total (mg.L <sup>-1</sup> )	0,02	0,0681 0,170	0,825 0,565	-0,0183 0,0921	0,953 0,751	-0,00434 -0,00863	0,989 0,964
Sólidos Dissolvidos Totais (mg.L <sup>-1</sup> )	62,6	-0,422 -0,459	0,151 0,107	<b>-0,554</b> <b>-0,569</b>	<b>0,0494</b> <b>0,0391</b>	-0,305 -0,374	0,311 0,199
Densidade de Fitoplâncton (ind. mL <sup>-1</sup> )	6899	-0,0731 0,0440	0,812 0,878	-0,180 -0,0165	0,557 0,949	-0,135 -0,115	0,661 0,696

Nota: Pré-cloração (Pré04h), pré-cloração seguida de pós-cloração (Pré24h) e pós-cloração (Pós). Maio de 2004 a janeiro de 2005.

Em algumas variáveis de qualidade apenas o coeficiente de correlação de Spearman esteve correlacionado com nível de significância ( $P < 5\%$ ), uma vez que a série estudada foi formada por 13 dados, sendo menos sensível à linearidade e a pontos extremos. Ao contrário

de outras séries, onde apenas o coeficiente de Pearson, mais sensível à linearidade, obteve correlações significativas ( $P < 5\%$ ).

Assim, optou-se pela verificação desses dois coeficientes para obtenção dos modelos preliminares mais adequados para a predição de trihalometanos. Uma vez obtidos esses modelos, os mesmos foram validados pela validação cruzada e aqueles com melhor coeficiente de determinação e erro quadrático médio, foram adotados como os modelos de predição de THMs. Todos os modelos obtidos foram sob a forma de regressões lineares múltiplas exceto um modelo, obtido sob a forma de regressão linear simples.

A Tabela 5.13 apresenta as regressões lineares obtidas para os tratamentos aplicados aos reservatórios, juntamente com seu coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e nível de significância ( $P$ ). A tabela também apresenta os respectivos valores de  $R^2$  e erros quadráticos médios (MSE) encontrados pela validação cruzada (cross-validation) utilizada para validação destes modelos.

Verificando-se os modelos obtidos, as variáveis de qualidade que apresentaram correlações significativas e permaneceram nos melhores modelos obtidos (Tab. 5.13) através de suas validações foram: pH, T, turbidez, UV254, DQO, condutividade, Pt. Essas variáveis estão associadas a variações ocasionadas tanto pelas variações sazonais quanto por variações provocadas pelo processo de eutrofização.

Tabela 5.13: Regressões obtidas para os Tratamentos aplicados à cascata de reservatórios do Complexo Dal Bó, Caxias do Sul – RS.

Reservatório/ Tratamento	Regressão Linear Múltipla/Simples	Modelo		Validação	
		R <sup>2</sup>	P	R <sup>2</sup>	MSE
R1Pré04h	$THMsPré04hR1 = -17,355 + (2,778 * pH_{R1}) + (4,109 * \ln(\text{turbidez}_{R1}))$	0,788	0,008	0,371	21,04
R1Pré24h	$THMsPré24hR1 = -40,080 + (6,376 * pH_{R1}) + (13,868 * \ln(\text{turbidez}_{R1}))$	0,887	<0,001	0,605	85,85
R1Pós	$THMsPósR1 = (-1,092 + (0,344 * pH_{R1}) + (0,0130 * DQO))^3$	0,791	0,007	0,414	48,98
R2Pre04h	$THMsPré04hR2 = 14,319 + (0,539 * TR2) - (251,062 * \text{Cond.}R2) + (4,700 * \ln(\text{turbidez}_{R2}))$	0,835	0,010	0,459	23,44
R2Pré24h	$THMsPré24hR2 = -16,824 + (9,186 * pH_{R2}) + (18,687 * \ln(UV254)_{R2}) + (185,628 * Pt_{R2})$	0,959	<0,001	0,849	30,96
R2Pós	$THMsPósR2 = -17,217 + (7,610 * pH_{R2}) - (329,806 * \text{Cond.}R2)$	0,809	0,005	0,456	50,53
R3Pré04h	$THMsPré04hR3 = -64,624 + (8,666 * pH_{R3}) + (125,340 * UV254_{R3})$	0,872	<0,001	0,525	20,63
R3Pré24h	$THMsPré24hR3 = -98,063 + (12,636 * pH_{R3}) + (350,202 * UV254_{R3})$	0,894	<0,001	0,671	46,76
R3Pós	$THMsPósR3 = -56,733 + (8,732 * pH_{R3})$	0,787	0,001	0,422	18,07

Nota: Reservatório São Paulo (R1), Reservatório São Pedro (R2) e Reservatório São Miguel (R3). Pré-cloração (Pré04h), pré-cloração seguida de pós-cloração (Pré24h) e pós-cloração (Pós). THMs (Trihalometanos em  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ); pH (potencial hidrogeniônico); turbidez (NTU); DQO (Demanda Química de Oxigênio em  $\text{mg.L}^{-1}$ ); T (Temperatura em  $^{\circ}\text{C}$ ); Cond. (Condutividade em  $\text{mS.cm}^{-1}$ ); UV254 (Absorbância Ultravioleta a 254 nm em  $\text{cm}^{-1}$ ); Pt (Fósforo Total em  $\text{mg.L}^{-1}$ ). Modelos ajustados a partir de dados de Maio de 2004 a janeiro de 2005.

É importante a realização da validação dos modelos propostos, pois a partir da análise de seus coeficientes de determinação, que possuem valores bastante elevados (0,787 a 0,959), todos esses modelos são identificados como excelentes preditores da formação de

trihalometanos. Por outro lado, uma vez que é realizada a validação desses modelos, esse coeficiente diminui, em alguns casos, substancialmente seu valor, demonstrando que o modelo quando aplicado não é tão adequado.

Embora alguns dos modelos não mostraram muita eficiência, alguns obtiveram boas predições, como foi o caso da pré-cloração seguida de pós-cloração para os três reservatórios. Nos modelos propostos para esse tratamento foram alcançados bons resultados em suas validações, chegando a obter-se um coeficiente de determinação de 0,849 para o Reservatório São Pedro ( $R^2$ ). Os demais modelos obtiveram coeficientes de determinação na ordem de 0,4 a 0,5.

A partir da análise dos coeficientes de determinação encontrados para os tratamentos de cloração aplicados aos reservatórios, percebeu-se que a Pré24h foi o tratamento que obteve as melhores validações em todos os reservatórios. A Pré04h foi o segundo tratamento com melhores validações, seguido da Pós (Tab. 5.13). Esse comportamento das regressões, pode estar associado ao fato da Pré24h ser caracterizado como um tratamento no qual as características da água quando adicionado o cloro (Pré04h) estão bem associadas aquelas da água bruta, pois o cloro é adicionado à água sem ela ter percorrido todas as etapas de clarificação da ETA. Ao mesmo tempo, com longo período para a formação mais completa dos THMs, por se tratar do tratamento de cloração que soma Pré04h à Pós. Já a Pré04h possui menor período de contato para a formação de THMs. E a Pós, sendo caracterizada como o tratamento com menores relações entre as características da água no qual o cloro é adicionado com aquelas da água bruta, uma vez que o cloro foi aplicado à água clarificada pelas etapas da ETA.

Ao contrário do conhecido, o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) obtido através da validação cruzada pode fornecer valores negativos, uma vez que é calculado a partir de dados de variáveis independentes que não foram utilizados para determinação das regressões de validação. Assim, o coeficiente de determinação da validação cruzada pode apresentar valores negativos, que são demonstrativos de regressões não bem sucedidas.

Como os meses apresentaram diferença altamente significativa ( $P < 0,1\%$ ) na formação de trihalometanos, verificou-se que a variação sazonal foi extremamente sensível à formação desses compostos. A baixa predição de alguns dos modelos verificada por suas validações, certamente está associada a grande variação ocorrida na geração de THMs durante as estações do ano. Como os modelos foram gerados a partir de treze observações (maio a janeiro), a validação foi profundamente afetada, uma vez que possuía mais dados nos meses de menor

produção de THMs (inverno). Certamente o melhor modelo para a geração de trihalometanos seria um modelo específico para cada estação do ano, como realizado por Morrow *et al.* (1987) com maior número de observações, podendo assim, também ser validado.

Embora alguns modelos tenham fornecido coeficientes de determinação aceitáveis, a predição da evolução dos THMs durante o processo de potabilização não é tarefa de fácil realização, uma vez que os precursores poderão estar associados a sólidos suspensos, dissolvidos ou partículas coloidais, como já afirmado por (Gonzalez *et al.*, 1989), estando também intimamente relacionados com as variações sazonais.

## 6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Pela classificação do estado trófico proposta por Salas & Martino (1991), a cascata de reservatórios enquadrou-se de montante a jusante em estado hipereutrófico, mesotrófico avançado e mesotrófico (Tab. 5.2). A classificação adotada está baseada na concentração de fósforo total, pois proporcionou melhores resultados em relação à classificação suportada pela concentração de clorofila *a*.

O reservatório classificado como mesotrófico avançado foi o maior contribuinte na formação de trihalometanos ( $P < 5\%$ ), seguido do reservatório hipereutrófico e, com menor contribuição o reservatório mesotrófico (Tab. 5.4 e Tab. 5.3). Embora os reservatórios em processos de eutrofização mais avançados produziram maiores concentrações de trihalometanos, a fração constituinte da matéria orgânica demonstrou papel fundamental na formação desses compostos. A importância das frações de substâncias húmicas (Fig. 5.3) foi verificada pela presença de maiores concentrações exatamente na mesma seqüência de contribuição dos estados tróficos na formação de trihalometanos encontrada pela análise estatística.

Portanto, a captação de águas em ambientes eutrofizados merece atenção especial. Esforços devem ser aplicados no intuito de evitar o avanço do processo de eutrofização nos sistemas aquáticos. A eutrofização merece atenção ainda mais especial nos ambientes urbanos, onde a prática da captação de águas eutrofizadas tem se tornado rotineira, pois os mananciais encontram-se extremamente expostos a ocupações desordenadas e os pontos de captação alternativos são, muitas vezes, inexistentes.

Dentre os tratamentos aplicados, houve diferença significativa ( $P < 5\%$ ) entre a pré-cloração seguida de pós-cloração e os demais tratamentos (Tab. 5.7 e Tab. 5.6), sendo esse tratamento o maior contribuinte para a geração de trihalometanos. Portanto, mesmo as concentrações de trihalometanos formados encontrando-se abaixo da concentração recomendada ( $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) pela legislação brasileira (Brasil, 2004), o presente estudo apresenta a prática da pré-cloração seguida de pós-cloração como o tratamento mais propício à geração desses subprodutos. Assim, a prática da pré-cloração que deve ser seguida de pós-cloração para manutenção de cloro residual na rede de distribuição, mostrou-se com maior potencial de danos à saúde dos consumidores, devendo esta prática ser substituída, quando ainda utilizada.

As diferenças observadas entre meses são altamente significativas ( $P < 0,1\%$ ) entre si (item 5.5), observando-se claramente (Fig. 5.13) o aumento na geração de trihalometanos no início da primavera (setembro), com leve declínio ao longo desta estação. Já no início do verão (dezembro) houve novo aumento chegando à concentração máxima de trihalometanos formados no mês de janeiro ( $25,396 \mu\text{g.L}^{-1}$ ). Além disso, na interação entre meses e tratamentos houve evidência de uma interação altamente significativa ( $P < 0,1\%$ ), indicando haver diferenças significativas entre o efeito dos tratamentos ao longo dos meses, ou seja, ao longo das variações sazonais.

Portanto, percebe-se que os meses mais afetados pelo processo de eutrofização (verão) são aqueles onde há maior formação de subprodutos da cloração, uma vez que a formação desses compostos está relacionada a uma série de fatores ligados à eutrofização e as variações sazonais. Assim sendo, são exatamente esses períodos onde há o aumento do potencial de risco à saúde da população consumidora dessas águas.

Verificando-se os modelos obtidos (Tab. 5.13), as variáveis de qualidade que apresentaram correlações significativas e permaneceram nos melhores modelos obtidos através de suas validações foram o pH, T, turbidez, UV254, DQO, condutividade, Pt. Essas variáveis estão associadas a variações ocasionadas tanto pelas variações sazonais quanto por variações provocadas pelo processo de eutrofização.

Todos os modelos gerados para os diferentes tratamentos aplicados à cascata de reservatórios (Tab. 5.13) foram validados através da validação cruzada, propiciando bons coeficientes de correlação no caso da pré-cloração seguida de pós-cloração (0,605 a 0,849) e demais modelos com coeficientes na ordem de 0,4 a 0,5. Verificou-se a importância da validação dos modelos propostos, pois a partir da análise de seus coeficientes de determinação, com valores bastante elevados (0,787 a 0,959), todos os modelos foram identificados como excelentes preditores da formação de trihalometanos. Por outro lado, uma vez que é realizada a validação desses modelos, esse coeficiente diminui, em alguns casos, substancialmente seu valor (0,371 a 0,849), demonstrando que o modelo quando aplicado não é tão adequado. A diminuição dos coeficientes de determinação dos modelos validados está, certamente, relacionada ao número de dados das séries utilizadas e ao fato dos modelos não terem sido modelados sazonalmente.

É importante ressaltar que o período de coletas (maio de 2004 a janeiro de 2005) foi realizado durante verão atípico, devido a forte estiagem que atingiu o estado e durante inverno caracterizado como curto e rigoroso. Portanto, embora os resultados encontrados sobre a

dependência sazonal com maior influência da primavera e verão na formação de trihalometanos estejam de acordo com outros estudos (Imai *et al.*, 2003; Golfinopoulos, 2000), os resultados encontrados sofreram influência das características atípicas deste período de amostragem.

Para pesquisas posteriores, com enfoque em subprodutos de cloração, verifica-se a necessidade da abrangência sazonal, com séries que possuam todos os meses do ano, uma vez que os mesmos mostraram diferença altamente significativa na formação de trihalometanos (item 5.5). Assim, com séries sazonais, poderiam ser encontradas regressões para diferentes estações de ano, possuindo essas, certamente, melhores validações.

Além disso, outro fator que apresentou fundamental importância para entendimento da geração desses subprodutos, foi a composição da matéria orgânica presente e sua relação com o estado trófico (item 5.3). Assim, conclui-se que certas variáveis como a salinidade, o potencial de oxi-redução e os sólidos dissolvidos totais, que não apresentaram boas correlações com a formação de trihalometanos (Tab. 5.10, Tab. 5.11 e Tab. 5.12) poderiam ter suas análises suprimidas. Análises mais complexas, como o fracionamento da matéria orgânica hidrofóbica e hidrofílica e análises de ácidos húmicos e fúlvicos possibilitariam estudo mais aprofundado sobre a composição da matéria orgânica e sua relação com a eficiência das etapas da estação de tratamento de água e conseqüente formação de trihalometanos.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAH, P.; YEW, C. H.; RAMLI, M. S. B. 2003. Formation, modeling and validation of trihalomethanes (THM) in Malasyan drinking water: a case study in the districts of Tampin, Negeri Sembilan and Sabak Bernam, Selangor, Malasya. **Water Research**, New York, v. 37, p. 4637-4644.

ADIN, A.; KATZHENDLER, J.; ALKASLASSY, D.; RAV-ACHA, Ch. 1991. Trihalomethane formation in chlorinated drinking water: a kinetic model. **Water Research**, New York, v. 25, n. 7, p. 797-805.

ARORA, Harish; LeCHEVALLIER, Mark W.; DIXON, Kevin L. 1997. DBP occurrence survey. **Journal of the American Water Works Association**, New York, v. 89, n. 6, p. 60-68.

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. 1990. **Water quality and treatment: a handbook of community water supplies**. 4th ed. New York: McGraw-Hill. 1194 p.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria n. 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 26 mar. 2004. Seção 1, p. 266.

CARLSON, M.; HARDY, D. 1998. Controlling DBPs with monochloramine. **Journal of the American Water Works Association**, New York, v. 90, n. 2, p. 95-106.

CASTRO, Carmen Maria Barros de. 1998. **A formação de subprodutos nos processos de desinfecção**. Porto Alegre: Instituto de Pesquisas Hidráulicas da UFRGS. 30 f.

CHANG, C-Y.; HSIEH, Y-H.; HSU, S-S.; HU, P-Y.; WANG, K-H. 2000a. The formation of disinfection by-products in water treated with chlorine dioxide. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, B79, p. 89-102.

CHANG, C-Y.; HSIEH, Y-H.; SHIH, I-C.; HSU, S-S.; WANG, K-H. 2000b. The formation and control of disinfection by-products using chlorine dioxide. **Chemosphere**, Oxford, v. 41, p. 1181-1186.

CHANG, C-Y.; HSIEH, Y-H.; LIN, Y-M.; HU, P-Y.; LIU, C-C.; WANG, K-H. 2001a. The organic precursors affecting the formation of disinfection by-products with chlorine dioxide. **Chemosphere**, Oxford, v. 44, p. 1153-1158.

CHANG, E. E.; LIN, Y. P.; CHIANG, P. C. 2001b. Effects of bromide on the formation of THMs and HAAs. **Chemosphere**, Oxford, v. 43, p. 1029-1034.

CHANG, E. E.; CHIANG, P-C.; KO, Y-W.; LAN, W-H. 2001c. Characteristics of organic precursors and their relationship with disinfection by-products. **Chemosphere**, Oxford, v. 44, p. 1231-1236.

CHAPMAN, Deborah (Ed.). 1996. **Water quality assessments**. 2<sup>nd</sup> ed. New York: E & FN Spon. 626 p.

CHEN, W. J.; WEISEL, C. P. 1998. Halogenated DBP concentrations in a distribution system. **Journal of the American Water Works Association**, New York, v. 90, n. 4, p. 151-163.

CHENG, W. P.; CHI, F-H. 2003. Influence of eutrophication on the coagulation efficiency in reservoir water. **Chemosphere**, Oxford, v. 53, p. 773-778.

CLARK, R. M. 1998. Chlorine demand and TTHM formation kinetics: a second-order model. **Journal of Environmental Engineering**, New York, v. 124, n. 1, p. 16-24.

CLARK, Robert M.; THURNAU, Robert C.; SIVAGANESAN, Mano; RINGHAND, Paul. 2001. Predicting the formation of chlorinated and brominated by-products. **Journal of Environmental Engineering**, New York, v. 127, n. 6, p. 493-501.

COMPLEXO DAL BÓ. 2004. Disponível em: <<http://www.samaecaxias.com.br>>. Acesso em: 25 out. 2004.

CONNELL, Gerald F. 2002. **The chlorination dechlorination handbook**. Alexandria: Water Environment Federation. 192 p.

DANIEL, Luiz Antônio (Coord.). 2001. **Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável**. São Carlos: ABES. 139 p.

DE LUCA, Sérgio J.; SCHUCK, Carla; SCHIFINO, Lúcia C.; RÉGIO, Everton. 2003. **Desinfecção de efluentes biologicamente tratados com hipoclorito de sódio: subprodutos e toxicidade a alevinos de Tilápia do Nilo (Oreochromis niloticus)**. Relatório Técnico de Pesquisa. PROSAB 3. Tema 2.

DOJLIDO, J.; ZBIEC, E.; SWIETLIK, R. 1999. Formation of the haloacetic acids during ozonation and chlorination of water in Warsaw waterworks (Poland). **Water Research**, New York, v. 33, n. 14, p. 3111-3118.

EL-DIB, M. A.; ALI, R. K. 1995. THMs formation during chlorination of raw Nile River water. **Water Research**, New York, v. 29, n. 1, p. 375-378.

EL-SHAFY, M.; GRÜNWARD, A. 2000. THM formation in water supply in South Bohemia, Czech Republic. **Water Research**, New York, v. 34, n. 13, p. 3453-3459.

ESPIGARES, M.; LARDELLI, P.; ORTEGA, P. 2003. Evaluating trihalomethane content in drinking water on the basis of common monitoring parameters: regression models. **Journal of Environmental Health**, Denver, v. 66, n. 3, p. 9-13.

ESTADOS UNIDOS. Environmental Protection Agency. 1997. **In vitro determination of chlorophylls a, b, c1 + c2 and pheopigments in marine and freshwater algae by visible spectrophotometry: method 446.0, revision 1.2.** Cincinnati.

ESTADOS UNIDOS. Environmental Protection Agency. 2003. **Determination of total organic carbon and specific UV absorbance at 254 nm in source water and drinking water: method 415.3, revision 1.0.** Cincinnati.

ESTEVEZ, Francisco de Assis. 1998. **Fundamentos de limnologia.** 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência. 602 p.

FAWELL, John; O'NEILL, G.; YOUNG, W. 1995. Regulation of disinfection by-products-a need for careful consideration. In: ROME SYMPOSIUM, 1994. **Assessing and managing health risks from drinking water contamination: approaches and applications.** Wallingford: IAHS. p.15-21. (International Association of Hydrological Sciences. Publication n. 233).

FERNANDEZ, L. A.; BATALLER, M.; GONZALEZ, L.; MOLERIO, J.; GOMEZ, M.; ALVAREZ, C.; LORENZO, M. 1989. Humic substances removal through surface water potabilization processes. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 81/82, p. 271-278.

FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE. 2003. **Cianobactérias tóxicas na água para consumo humano na saúde pública e processos de remoção em água para consumo humano.** Brasília. 51 p.

GARCIA-VILLANOVA, R. J.; GARCIA, C.; GOMEZ, J. A.; GARCIA, M. P.; ARDANUY, R. 1997. Formation, evolution and modeling of trihalomethanes in the drinking water of a town: I. at the municipal treatment utilities. **Water Research**, New York, v. 31, n. 6, p. 1299-1308.

GOLFINOPOULOS, S. K. 2000. The occurrence of trihalomethanes in the drinking water in Greece. **Chemosphere**, Oxford, v. 41, p. 1761-1767.

GONZALEZ, L.; LORENZO, M.; VALDES, L. 1989. The trace analysis of volatile chlorination byproducts of aquatic humic substances: THMs in treated water. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 81/82, p. 257-270.

GRAHAM, Nigel J. D.; WARDLAW, Valerie E.; PERRY, Roger; JIANG, Jia-Qian. 1998. The significance of algae as trihalomethane precursors. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 37, n. 2, p. 83-89.

HALD, A. 1970. **Statistical tables and formulas.** New York: John Wiley. 97 p.

HENRY, Raoul. 1999. **Ecologia de reservatórios: estrutura, função e aspectos sociais.** Botucatu: FAPESP. 799 p.

IMAI, A.; MATSUSHIGE, K.; NAGAI, T. 2003. Trihalomethane formation potential of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake. **Water Research**, New York, v. 37, p. 4284-4294.

ISHIKAWA, T.; SATO, T.; OSE, Y.; NAGASE, H. 1986. Reaction of chlorine and bromine with humic substance. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 54, p. 185-194.

JIMENEZ, M. C.; DOMINGUEZ, A. P.; SILVERIO, J. M. 1993. Reaction kinetics of humic acid with sodium hypochlorite. **Water Research**, New York, v. 27, n. 5, p. 815-820.

KIM, H.; SHIM, J.; LEE, S. 2002. Formation of disinfection by-products in chlorinated swimming pool water. **Chemosphere**, Oxford, v. 46, p. 123-130.

KIM, J.; CHUNG, Y.; SHIN, D.; KIM, M.; LEE, Y.; LIM, Y.; LEE, D. 2002. Chlorination by-products in surface water treatment process. **Desalination**, Amsterdam, v. 151, p. 1-9.

KRASNER, Stuart W.; MCGUIRE, Michael J.; JACANGELO, Joseph G.; PATANIA, Nancy L.; REAGAN, Kevin M.; AIETA, E. Marco. 1989. The occurrence of disinfection by-products in US drinking water. **Journal of the American Water Works Association**, New York, v. 81, n. 8, p. 41-53.

KRASNER, Stuart W.; SCLIMENTI, Michael J.; MEANS, Edward G. 1994. Quality degradation: implications for DBP formation. **Journal of the American Water Works Association**, New York, v. 86, n. 6, p. 34-47.

LEE, S. C.; GUO, H.; LAM, S. M. J.; LAU, S. L. A. 2004. Multipathway risk assessment on disinfection by-products of drinking water in Hong Kong. **Environmental Research**, San Diego, v. 94, p. 47-56.

MACÊDO, J. A. B.; ANDRADE, N. J.; CHAVES, J. B. P.; ARAÚJO, J. M. A.; SILVA, M. T. C.; JORDÃO, C. P. 2002. Formação de Trihalometanos em soluções sanitizantes utilizadas no processo de desinfecção de indústrias de alimentação. **Revista Técnica da Sanepar**, v. 17, n. 17, p. 31-48.

MORROW, C. M.; MINEAR, R. A. 1987. Use of regression models to link raw water characteristics to trihalomethane concentrations in drinking water. **Water Research**, New York, v. 21, n. 1, p. 41-48.

MOSS, Brian. 1998. **Ecology of fresh waters: man and medium, past to future**. 3rd ed. Oxford: Blackwell Science. 557 p.

NOVOTNY, Vladimir. 2003. **Water quality: diffuse pollution and watershed management**. 2nd ed. Hoboken: John Wiley. 864 p.

OLIVEIRA, Adriana Cristina de; FERREIRA FILHO, Sidney Seckler. 2002. **Minimização da formação de trihalometanos no tratamento de águas de abastecimento**. São Paulo: Epusp. 15 p.

PALMSTROM, N. S.; CARLSON, R. E.; COOKE, G. D. 1992. Potential links between the eutrophication of surface water supplies and the formation of carcinogens in drinking water. In: GILBERT, C. E.; CALABRESE, E. J. **Regulation drinking water quality**. Chelsea: Lewis. p. 175-190.

PARDO, Sanin Dario Aguilera; FIGUEIREDO, Roberto Feijó de; CORAUCCI FILHO, Bruno. 1997. Formação de trihalometanos em sistemas de abastecimento de água – caso de Campinas, SP. In: SIMPOSIO INTERNAZIONALE DI INGEGNERIA SANITARIA AMBIENTALE, 1997, Ravello. **Atti**. Ravello: Associazione Nazionale di Ingegneria Sanitaria-Ambientale. p. 766-773.

PEREIRA, Adriene Maria Sampaio. 1989. **Detecção espectrofotométrica de trihalometanos em águas de abastecimento**. 141 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.

PLUMMER, Jeanine D.; EDZWALD, James K. 1998. Effect of ozone on disinfection by-products formation of algae. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 37, n. 2, p. 49-55.

PUTNAM, Susan W.; GRAHAM, John D. 1993. Chemical versus microbials in drinking water: a decision sciences perspective. **Journal of the American Water Works Association**, New York, v. 85, n. 3, p. 57-61.

PÜTZ, K.; BENNDORF, J. 1998. The importance of pre-reservoirs for the control of eutrophication of reservoirs. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 37, n. 2, p. 317-324.

QUAGHEBEUR, D.; WULF, E. de. 1980. Volatile halogenated hydrocarbons in Belgian drinking waters. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 14, p. 43-52.

REIFF, Fred M. 1995. Balancing the chemical and microbial risks in the disinfection of drinking water supplies in developing countries. In: ROME SYMPOSIUM, 1994. **Assessing and managing health risks from drinking water contamination: approaches and applications**. Wallingford: IAHS. p. 23-30. (International Association of Hydrological Sciences. Publication n. 233).

RICHARDSON, S. D. 2003. Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 22, n. 10, p. 666-684.

ROSSMAN, L. A.; BROWN, R. A.; SINGER, P. C.; NUCKOLS, J. R. 2001. DBP formation kinetics in a simulated distribution system. **Water Research**, Oxford, v. 35, n. 14, p. 3483-3489.

SALAS, H. J.; MARTINO, P. 1991. A simplified phosphorus trophic state model for warm-water tropical lakes. **Water Research**, Oxford, v. 25, n. 3, p. 341-350.

SALAS, H. J.; MARTINO, P. 2001. **Metodologías simplificadas para la evaluación de eutroficación en lagos cálidos tropicais**. CEPIS. 63 p. Disponível em: <<http://www.cepis.ops-oms.org/bvsaca/e/fulltext/eutrof/eutrof.pdf>>. Acesso em: 25 out. 2004.

- SAWYER, Clair N. 1994. **Chemistry for environmental engineering**. 4<sup>th</sup> ed. New York: McGraw-Hill. 658 p.
- SCHIFINO, L. C.; DE LUCA, S. J. [2005?]. Desinfecção de drenagem pluvial urbana para fins de reuso. In: TUCCI, C.E.M.; MARQUES, D.M.M. (Org.). **Avaliação e controle da drenagem urbana**. v. 3. No prelo.
- SÉRODES, J.-B.; RODRIGUEZ, M. J.; LI, H.; BOUCHARD, C. 2003. Occurrence of THMs and HAAs in experimental chlorinated waters of the Quebec City area (Canada). **Chemosphere**, Oxford, v. 51, p. 253-263.
- SYMONS, J. M.; KRASNER, S. W.; SIMMS, L. A.; SCLIMENTI, M. 1993. Measurement of THM and precursor concentrations revisited: the effect of bromide ion. **Research & Technology**, Cleveland, v. 85, n. 1, p. 51-62.
- STANDARD Methods for the Examination of Water and Wastewater. 1995. 19<sup>th</sup> ed. Washington: American Public Health Association. Paginação irregular.
- TOKMAK, B.; CAPAR, G.; DILEK, F. B.; YETIS, U. 2004. Trihalomethanes and associated potential cancer risks in the water supply in Ankara, Turkey. **Environmental Research**, San Diego. In press.
- TOLEDO JUNIOR, A. P. de; AGUDO, E. G.; TALARICO, M.; CHINEZ, S. J. 1983. **A aplicação de modelos simplificados para a avaliação do processo da eutrofização em lagos e reservatórios tropicais**. 57 f. Trabalho apresentado no 12. Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Balneário Camboriu, SC.
- URANO, K.; WADA, H.; TAKEMASA, T. 1983. Empirical rate equation for trihalomethane formation with chlorination of humic substances in water. **Water Research**, Oxford, v. 17, p. 1797-1802.
- VISSMAN, Warren, Jr.; HAMMER, Mark J. 1998. **Water supply and pollution control**. 6<sup>th</sup> ed. Menlo Park: Addison-Wesley. 827 p.
- VINCENTI, M.; FANTUZZI, G.; MONICI, L.; CASSINADRI, M.; PREDIERI, G.; AGGAZZOTTI, G. 2004. A retrospective cohort study of trihalomethane exposure through drinking water and cancer mortality in northern Italy. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam. In press.
- VOLK, C.; BELL, K.; IBRAHIM, E.; VERGES, D.; AMY, G.; LECHEVALLIER, M. 2000. Impact of enhanced and optimized coagulation on removal of organic matter and its biodegradable fraction in drinking water. **Water Research**, New York, v. 34, n.12, p. 3247-3257.
- VON GUTEN, U.; DRIEDGER, A.; GALLARD, H.; SALHI, E. 2001. By-products formation during drinking water disinfection: a tool to assess disinfection efficiency? **Water Research**, New York, v. 35, n. 8, p. 2095-2099.

WESTERHOFF, P.; CHAO, P.; MASH, H. 2004. Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromine. **Water Research**, New York, v. 38, p. 1502-1513.

YANG, C-Y.; CHIU, H-F.; CHENG, M-F.; TSAI, S-S. 1998. Chlorination of drinking water and cancer mortality in Taiwan. **Environmental Research**, San Diego, Seção A, v. 78, p. 1-6.