

Universidade de Ribeirão Preto
Mestrado profissional em Tecnologia Ambiental

GABRIELA MARCOMINI DE LIMA

DESENVOLVIMENTO DE CORRELAÇÃO DE FORMAÇÃO DE ÁCIDOS
HALOACÉTICOS EM ÁGUA CONTENDO SUBSTÂNCIA HÚMICA
OXIDADA COM CLORO

RIBEIRÃO PRETO
2014

Gabriela Marcomini de Lima

DESENVOLVIMENTO DE CORRELAÇÃO DE FORMAÇÃO DE ÁCIDOS
HALOACÉTICOS EM ÁGUA CONTENDO SUBSTÂNCIA HÚMICA
OXIDADA COM CLORO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação *stricto sensu* em Tecnologia Ambiental da Universidade de Ribeirão Preto, como requisito para a obtenção do título de mestre.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Cristina Filomêna Pereira Rosa Paschoalato.

Ribeirão Preto
2014

Ficha catalográfica preparada pelo Centro de Processamento Técnico
da Biblioteca Central da UNAERP

- Universidade de Ribeirão Preto -

L732d Lima, Gabriela Marcomini de, 1986-
Desenvolvimento de correlação de formação de ácidos
haloacéticos em água contendo substância húmica oxidada com
cloro / Gabriela Marcomini de Lima. - - Ribeirão Preto, 2014.
108 f.: il. color.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Cristina Filomêna P. R. Paschoalato.

Dissertação (mestrado) - universidade de ribeirão preto,
UNAERP, Tecnologia ambiental. Ribeirão Preto, 2014.

1. Ácido húmico. 2. Correlação. 3. Potencial de formação.
I. Título.

CDD 628

Gabriela Marcomini de Lima

**“ Desenvolvimento de Correlação da Formação de Ácidos Haloacéticos
em Água Contendo Substância Húmica Oxidada com Cloro”.**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre pelo programa de Mestrado Profissionalizante em Tecnologia Ambiental do Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnologias da Universidade de Ribeirão Preto.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Cristina
Filomena Pereira Rosa
Paschoalato

Área de concentração: Tecnologia Ambiental

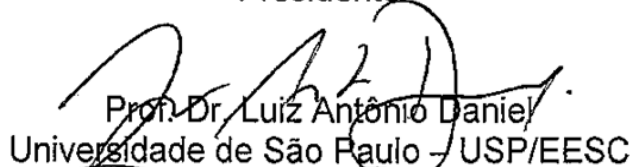
Data de defesa: 31 de julho de 2014

Resultado: A P R O V A D A

BANCA EXAMINADORA



Prof^ª. Dr^ª. Cristina Filomena Pereira Rosa Paschoalato
Universidade de Ribeirão Preto - UNAERP
Presidente



Prof. Dr. Luiz Antônio Daniel
Universidade de São Paulo - USP/EESC



Prof. Dr. Reinaldo Pisani Junior
Universidade de Ribeirão Preto - UNAERP

Ribeirão Preto
2014

DEDICATÓRIA

À minha mãe Elaine, aos meus avós Luiz (*in memoriam*) e Dalva e às irmãs Daniela e Isabela, por todo apoio e amor incondicional, que me fortaleceu nos momentos mais difíceis.

AGRADECIMENTOS

À orientadora Cristina Paschoalato, pela paciência em nossos encontros e dedicação em sua orientação. Sinto-me profundamente grata pela experiência de tê-la como orientadora.

Aos estagiários e funcionários do Laboratório de Recursos Hídricos da Universidade de Ribeirão Preto, especialmente ao Bruno, por toda a ajuda prestada.

Aos professores do curso de mestrado em Tecnologia Ambiental, que não mediram esforços para compartilhar seus conhecimentos.

Aos amigos e colegas que torceram por essa conquista.

RESUMO

LIMA, Gabriela M. Desenvolvimento de correlação da formação de ácidos haloacéticos em água contendo substância húmica oxidada com cloro. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental. Centro de Ciências Exatas Naturais e Tecnologias. Universidade de Ribeirão Preto, 2014.

Os riscos à saúde humana relacionados à presença de subprodutos orgânicos halogenados (SOH) em água potável, foram estudados pela primeira vez na década de 1970, sendo citado principalmente o clorofórmio. Diversos SOH podem ser formados durante o tratamento de água destinada ao abastecimento, dentre eles destacam-se os ácidos haloacéticos (AHA). Somente em 2011 os AHA passaram a ser regulamentados pela Portaria MS nº 2914, padrão de potabilidade brasileiro, que prevê o valor máximo permitido de AHA em $0,08 \text{ mg.L}^{-1}$. Nas Estações de Tratamento de Água (ETA) são aplicadas substâncias oxidantes, sendo o cloro normalmente o principal produto utilizado. Os AHA são formados quando o cloro adicionado reage com a matéria orgânica natural presente na água. A aplicação do cloro como oxidante na etapa final do tratamento tem por objetivo a desinfecção, porém é comum a sua utilização em outras etapas do processo, tal como na captação ou na etapa inicial do tratamento, denominada etapa de pré-oxidação, com o intuito de remover matéria orgânica dissolvida e compostos que causam sabores e odores ou até mesmo para auxiliar na desinfecção. O objetivo do presente trabalho foi propor uma equação para previsão do potencial de formação de ácidos haloacéticos totais em água bruta contendo de matéria orgânica dissolvida obtida pela adição de ácido húmico, considerando as variáveis: carbono orgânico total, absorvância em $UV_{254\text{nm}}$ e a demanda de cloro. Para tal, foram realizados ensaios de demanda de cloro e ensaios de potencial de formação de AHA de 7 dias, quantificado pela técnica analítica de cromatografia a gás com detector de captura de elétrons. O modelo foi calculado utilizando a aplicação Solver do Microsoft Excel e os ajustes foram obtidos pelo método dos mínimos quadrados, gerando a equação $AHA_{t_{PF}} = 153,991 \times COT^{0,598} \times UV^{0,428} \times Cl_2^{-0,738}$ cujo coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,65 e RMSE de 2,46, indicando ajuste do modelo aos resultados obtidos, confirmando a aplicabilidade da equação para previsão do potencial de formação de AHA em água contendo matéria orgânica dissolvida em sistemas de tratamento de água, para as agências responsáveis pela regulamentação dos padrões de potabilidade da água e laboratórios de pesquisas. Recomenda-se que a correlação desenvolvida seja aplicada em águas naturais, a fim de que seja feita a sua validação.

Palavras-chave: Ácidos haloacéticos totais. Ácido húmico. Correlação. Potencial de formação.

ABSTRACT

LIMA, Gabriela M. Development of empirical correlation to predict the haloacetic acids formation in chlorination water containing oxidized humic substance. Dissertation in Environmental Technology. Center for Science Technology and Natural. University of Ribeirão Preto, 2014.

Risks to human health related to the presence of halogenated organic byproducts (SOH) in drinking water were studied for the first time in the 1970s, mostly quoted chloroform. Several HOB can be formed during the treatment of water intended for supplying, among them stands the haloacetic acids (HAA). Only in 2011 HAA became regulated by Ministry of Health Ordinance No. 2914, Brazilian potability standard, which provides the maximum allowable value of HAA 0.08 mg.L⁻¹. In Water Treatment Plants (WTP) oxidizing substances are applied, chlorine is usually the main product used. The HAA is formed when chlorine reacts with the added organic matter present in natural water. Chlorine is used as the oxidant in the final treatment step for the purpose of disinfection, however it's common the use of chlorine in other stages of the process, such as the borrowing or the initial stage of treatment, called pre-oxidation step, with the order to remove compounds that cause tastes and odors, removing organic matter dissolved or even to aid disinfection. The aim of this study was to propose a equation for the formation potential prediction of total haloacetic acids in raw water containing dissolved organic matter obtained by the addition of humic acid, considering the variables of total organic carbon, UV absorbance at 254nm and chlorine demand. For such tests chlorine demand tests and potential formation of HAA 7 days, quantified by the analytical technique of gas chromatography with electron capture detector were performed. The model was calculated using the Microsoft Excel Solver application and adjustments were obtained by the method of least squares, generating the equation $HAA_{t_{PF}} = 153,991 \times COT^{0,598} \times UV^{0,428} \times Cl_2^{-0,738}$ which correlation coefficient (R^2) was 0,65 and RMSE was 2,46, indicating the model fit to the results obtained, confirming the applicability of equation to prediction of the potential formation of HAA in water containing dissolved organic matter in the water treatment systems for the agencies responsible for the regulation of drinking water quality standards and research laboratories organic matter. It is recommended that the correlation developed is applied in natural waters for validation.

Keywords: Total haloacetic acids. Humic acid. Correlation. Formation potential.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	11
LISTA DE TABELAS	15
LISTA DE QUADROS	17
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	18
LISTA DE SÍMBOLOS	19
1 INTRODUÇÃO.....	20
2 OBJETIVOS.....	22
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	23
3.1 RISCOS À SAÚDE	23
3.1.1 Indução de Tumores e Citogenotoxicidade.....	24
3.1.2 Efeitos Adversos na Reprodução e Desenvolvimento Fetal	25
3.1.3 Alterações Morfológicas e Fisiológicas	27
3.2 LEGISLAÇÃO	28
3.3 O PROCESSO DE OXIDAÇÃO COM CLORO NO TRATAMENTO DE ÁGUA.....	31
3.4 SUBPRODUTOS ORGÂNICOS HALOGENADOS	33
3.4.1 Ácidos Haloacéticos.....	33
3.5 FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS.....	35
3.5.1 Precursores	36
3.5.2 Potencial Hidrogênio-iônico	38
3.5.3 Temperatura	38
3.5.4 Dosagem e Tipo de Oxidante	39
3.5.5 Tempo de Contato	40
3.5.6 Íon Brometo.....	40
3.6 POTENCIAL DE FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS	41
3.7 EQUAÇÕES DE PREVISÃO DA FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS.....	42

3.8 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE A LITERATURA.....	44
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
4.1 ÁGUAS DE ESTUDO.....	46
4.2 DETERMINAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL	47
4.3 DETERMINAÇÃO DE UV _{254NM}	47
4.4 ENSAIOS DE DEMANDA DE CLORO	47
4.5 QUANTIFICAÇÃO DOS ÁCIDOS HALOACÉTICOS	48
4.5.1 Curva de Calibração	48
4.6 ENSAIO PARA ESCOLHA DO AGENTE DESCOLORANTE	51
4.7 POTENCIAL DE FORMAÇÃO DE ÁCIDOS HALOACÉTICOS DE 7 DIAS.....	51
4.8 CORRELAÇÕES EMPÍRICAS	55
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
6 CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES.....	75
REFERÊNCIAS	76

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura de ácido acético.....	33
Figura 2 - Água de estudo (a) preparada a partir da adição de ácido húmico Aldrich (b).	46
Figura 3 - Cromatograma de um ponto da curva de calibração, com o sinal de nove ácidos haloacéticos, presentes no padrão Supelco.	49
Figura 4 - Fluxograma do procedimento experimental, até a etapa de extração	52
Figura 5- Fluxograma do procedimento experimental de extração de ácidos haloacéticos	54
Figura 6 - Cromatograma de um branco da água de COT de 2,080 mg.L⁻¹ (cor aparente aproximada de 100 uH).....	54
Figura 7 - Valores de cloro residual livre das águas de estudo, representadas pelo COT, após 7 dias de contato com diferentes dosagens de cloro e o valor de referência de 3,5 mgCl₂.L⁻¹.....	58
Figura 8 - Relação entre potencial de formação de ácidos haloacéticos e carbono orgânico total das águas de estudo.....	69
Figura 9 - Relação entre o potencial de formação de ácidos haloacéticos totais e a demanda de cloro.....	70
Figura 10 - Comparação entre os dados experimentais e a correlação contruída.	71
Figura 11 - Amostra 1 da água de COT 1,362 mg.L⁻¹ (cor aparente aproximada de 60 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.	85
Figura 12 - Amostra 2 da água de COT 1,362 mg.L⁻¹ (cor aparente aproximada de 60 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.	85
Figura 13 - Amostra 3 da água de COT 1,362 mg.L⁻¹ (cor aparente aproximada de 60 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.	86
Figura 14 - Amostra 4 da água de COT 1,362 mg.L⁻¹ (cor aparente aproximada de 60 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.	86
Figura 15 - Amostra 5 da água de COT 1,362 mg.L⁻¹ (cor aparente aproximada de 60 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.	87
Figura 16 - Amostra 1 da água de COT 1,362 mg.L⁻¹ (cor aparente aproximada de 60 uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.	87

Figura 17 - Amostra 2 da água de COT 1,362 mg.L⁻¹ (cor aparente aproximada de 60 uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.	88
Figura 18 - Amostra 3 da água de COT 1,362 mg.L⁻¹ (cor aparente aproximada de 60 uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.	88
Figura 19 - Amostra 4 da água de COT 1,362 mg.L⁻¹ (cor aparente aproximada de 60 uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.	89
Figura 20 - Amostra 5 da água de COT 1,362 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 60 uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.	89
Figura 21 - Amostra 1 da água de COT de 2,234 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 100 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.	90
Figura 22 - Amostra 2 da água de COT de 2,234 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 100 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.	90
Figura 23 - Amostra 3 da água de COT de 2,234 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 100 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.	91
Figura 24 - Amostra 4da água de COT de 2,234 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 100 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.	91
Figura 25 - Amostra 5 da água de COT de 2,234 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 100 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.	92
Figura 26 - Amostra 1 da água de COT de 2,234 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 100uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.	92
Figura 27 - Amostra 2 da água de COT de 2,234 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 100uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.	93
Figura 28 - Amostra 3 da água de COT de 2,234 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 100 uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.	93
Figura 29 - Amostra 4 da água de COT de 2,234 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 100 uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.	94
Figura 30 - Amostra 5 da água de COT de 2,234 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 100 uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.	94
Figura 31 - Amostra 1 da água de COT de 5,587 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 200 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.	95
Figura 32 - Amostra 2 da água de COT de 5,587 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 200 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.	95
Figura 33 - Amostra 3 da água de COT de 5,587 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 200 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.	96

Figura 34 - Amostra 4 da água de COT de 5,587 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 200 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.	96
Figura 35 - Amostra 5 da água de COT de 5,587 mg.L⁻¹ (cor aparente aproximada de 200uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.	97
Figura 36 - Amostra 1 da água de COT de 5,587 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 200uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.	97
Figura 37 - Amostra 2 da água de COT de 5,587 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 200uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.	98
Figura 38 - Amostra 3 da água de COT de 5,587 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 200uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.	98
Figura 39 - Amostra 4 da água de COT de 5,587 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 200uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.	99
Figura 40 - Amostra 5 da água de COT de 5,587 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 200uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.	99
Figura 41 - Amostra 1 da água de COT de 6,217 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 300 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.	100
Figura 42 - Amostra 2 da água de COT de 6,217 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 300 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.	100
Figura 43 - Amostra 3 da água de COT de 6,217 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 300 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.	101
Figura 44 - Amostra 4 da água de COT de 6,217 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 300 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.	101
Figura 45 - Amostra 5 da água de COT de 6,217 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 300 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.	102
Figura 46 - Amostra 1 da água de COT de 6,217 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 300uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.	102
Figura 47 - Amostra 2 da água de COT de 6,217 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 300 uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.	103
Figura 48 - Amostra 3 da água de COT de 6,217 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 300 uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.	103
Figura 49 - Amostra 4 da água de COT de 6,217 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 300 uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.	104
Figura 50 - Amostra 5 da água de COT de 6,217 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 300 uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.	104

Figura 51 - Amostra 1 da água de COT de 6,477 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 400 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.	105
Figura 52 - Amostra 2 da água de COT de 6,477 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 400 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.	105
Figura 53 - Amostra 3 da água de COT de 6,477 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 400uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.	106
Figura 54 - Amostra 4 da água de COT de 6,477 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 400uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.	106
Figura 55 - Amostra 5 da água de COT de 6,477 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 400 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.	107
Figura 56 - Amostra 1 da água de COT de 6,477 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 400 uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.	107
Figura 57 - Amostra 2 da água de COT de 6,477 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 400 uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.	108
Figura 58 - Amostra 3 da água de COT de 6,477 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 400 uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.	108
Figura 59 - Amostra 4 da água de COT de 6,477 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 400 uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.	109
Figura 60 - Amostra 5 da água de COT de 6,477 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 400 uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valor guia expresso em concentração para de trialometanos e alguns ácidos haloacéticos.	29
Tabela 2 - Valores de concentração, tempo de retenção e coeficiente de regressão linear da curva de calibração.	50
Tabela 3 - Carbono orgânico total e concentração de ácido húmico das águas de estudo obtidas em laboratório a partir da dissolução de diferentes massas de ácido húmico comercial em 6 L de água deionizada.	57
Tabela 4 - Resultados obtidos de cor aparente, carbono orgânico e UV_{254nm} das águas de estudo.	57
Tabela 5 - Resultados do COT, COP e CONP obtidos nos ensaios utilizando a água D, para determinação do desclorante a ser utilizado na extração de ácidos haloacéticos.	59
Tabela 6 - Resultados da quantificação de ácidos haloacéticos na água D, oxidada com 20 mgCl₂.L⁻¹, após tempo de contato de 30 minutos e posterior adição de desclorante.	60
Tabela 7 - Resultados de ácidos haloacéticos na água D, oxidada com 20 mgCl₂.L⁻¹, após tempo de contato de 7 dias e posterior adição de desclorante.	60
Tabela 8 - Resultados da concentração de AHA obtidos por cromatografia para a água A, oxidada com 5 mgCl₂.L⁻¹.	61
Tabela 9 - Resultados de concentração de AHA obtidos por cromatografia para a água B, oxidada com 10 mgCl₂.L⁻¹.	61
Tabela 10 - Resultados de concentração de AHA obtidos por cromatografia para a água C, oxidada com 17 mgCl₂.L⁻¹.	62
Tabela 11 - Resultados de concentração de AHA obtidos por cromatografia para a água D, oxidada com 20 mgCl₂.L⁻¹.	62
Tabela 12 - Resultados de concentração de AHA obtidos por cromatografia para a água E, após oxidação com 30 mgCl₂.L⁻¹.	63
Tabela 13 - Resultados do COT (COP e CONP), cloro residual livre, pH e cor aparente, após oxidação da água de estudo A, com 5 mgCl₂.L⁻¹, nos tempos de contato de 30 min. e 7 dias.	65
Tabela 14 - Resultados do COT (COP e CONP), cloro residual livre, pH e cor aparente, após oxidação da água de estudo B com 10 mgCl₂.L⁻¹, nos tempos de contato de 30 min. e 7 dias.	65

Tabela 15 - Resultados do COT (COP e CONP), cloro residual livre, pH e cor aparente, após oxidação da água de estudo C com $17 \text{ mgCl}_2\text{L}^{-1}$, nos tempos 30 min. e 7 dias.....	66
Tabela 16 - Resultados do COT (COP e CONP), cloro residual livre, pH e cor aparente, após oxidação da água de estudo D com $20 \text{ mgCl}_2\text{L}^{-1}$, nos tempos 30 minutos e 7 dias..	66
Tabela 17 - Resultados do COT (COP e CONP), cloro residual livre, pH e cor aparente, após oxidação da água de estudo E com $30 \text{ mgCl}_2\text{L}^{-1}$, nos tempos 30 minutos e 7 dias..	67
Tabela 18 - Resultados de COP, CONP e COT da água bruta e PF de AHA totais obtidos para cada água de estudo.	68
Tabela 19- Resultados dos parâmetros de controle (COT, UV_{254} e dosagem de cloro aplicada) e AHA totais para cinco águas de estudo.....	68
Tabela 20 - Resultados dos valores obtidos nos experimentos, valores obtidos a partir dos ajustes, cálculos do erro ao quadrado e os valores dos coeficientes a, b, c e d utilizados no modelo de potencial de formação de AHA totais.	71

LISTA DE QUADROS

Quadro 1- Principais ácidos haloacéticos, fórmula química e estrutura molecular. 34

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AHA	Ácido haloacético
BCAA	<i>Bromochloroacetic acid</i> (ácido bromocloroacético)
BDCAA	<i>Bromodichloroacetic acid</i> (ácido bromodicloroacético)
CDBAA	<i>Chlorodibromoacetic acid</i> (ácido clorodibromoacético)
COD	Carbono orgânico dissolvido
CONP	<i>Non-purgeable organic carbon</i> (carbono orgânico não purgável)
COP	<i>Purgeable organic carbon</i> (carbono orgânico purgável)
COT	Carbono orgânico total
DALAPON	2,2 dicloropropiônico
DBAA	<i>Dibromoacetic acid</i> (ácido dibromoacético)
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DCAA	<i>Dichloroacetic acid</i> (ácido dicloroacético)
DCE	Detector de captura de elétrons
DNA	<i>Deoxyribonucleic acid</i> (ácido desoxirribonucleico)
DPD	N,N-Dietil-P-Phenilenodiamina
ETA	Estação de tratamento de água
MS	Ministério da Saúde
MBAA	<i>Monobromoacetic acid</i> (ácido monobromoacético)
MCAA	<i>Monochloroacetic acid</i> (ácido monocloroacético)
MTBE	Metil éter terc-butílico
NCOP	<i>Non-Purgeable organic carbon</i>
OMS	Organização Mundial de Saúde
PF	Potencial de Formação
pH	Potencial hidrogeno – iônico
R ²	Coefficiente de determinação
SOH	Subproduto orgânico halogenado
TBAA	<i>Tribromoacetic acid</i> (ácido tribromoacético)
TCAA	<i>Trichloroacetic acid</i> (ácido tricloroacético)
THM	Trihalometano
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
UV	Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	Grau Celsius
<	Menor que
≥	Maior ou igual que
atm	Atmosfera
Ca(OCl) ₂	Hipoclorito de cálcio
Cl ⁻	Cloreto
Cl ₂	Cloro
g	Gramas
h	Hora
HOCl	Ácido hipocloroso
mgCl ₂ .L ⁻¹	Miligramas de cloro por litro
mg.kg ⁻¹	Miligramas por quilograma
mg.L ⁻¹	Miligramas por litro
mL	Mililitro
mL.kg ⁻¹	Mililitro por quilograma
mM	Milimolar
µg.L ⁻¹	Microgramas por litro
µmol.kg ⁻¹	Micromol por quilograma
µM	Micromolar
NaOCl	Hipoclorito de sódio
nm	Nanômetro
OCl ⁻	Íon hipoclorito
OH ⁻	Hidroxila
p/p	Peso por peso
psi	Libra por polegada quadrada
rpm	Rotação por minuto
uH	Unidade Hazen internacional de cor
UV ₂₅₄	Absorbância na região ultravioleta em comprimento de onda 254 nanômetros

1 INTRODUÇÃO

A água é utilizada pelo homem para a realização das mais diversas atividades e, para os usos mais nobres, é necessário que sejam atendidos padrões de potabilidade, que no Brasil são estabelecidos pela Portaria MS nº 2914 (2011) do Ministério da Saúde e recomenda, além de outras ações, a desinfecção da água destinada ao consumo.

A matéria orgânica, seja ela de origem artificial ou natural, é facilmente encontrada na água de mananciais de superfície e um dos problemas associados à presença destas substâncias é o incremento da cor. Os restos de vegetais e animais mortos constituem uma fonte natural de matéria orgânica e entre as fontes sintéticas de interesse estão os efluentes industriais e domésticos, lançados diretamente nos corpos hídricos e compostos químicos de uso agrícola, que são utilizados no solo e podem ser carregados para os mananciais por escoamento superficial após uma chuva.

Um dos grandes problemas associados ao uso do cloro livre como agente oxidante e desinfetante é que ele reage com compostos orgânicos naturais e sintéticos presentes na água, formando os subprodutos orgânicos halogenados, cuja formação sofre influência do tipo de desinfetante utilizado e de sua dosagem aplicada, da temperatura, do tempo de contato com o oxidante, do pH da água e da natureza da matéria orgânica.

Desde que os subprodutos da desinfecção foram descobertos, na década de 1970, eles passaram a ser amplamente estudados devido, principalmente, aos riscos que representam para a saúde humana, já que são substâncias com alto potencial de provocar efeitos carcinogênicos e mutagênicos.

Dentre os subprodutos formados durante o processo de oxidação, estão os ácidos haloacéticos (AHA), grupo que inclui nove substâncias de interesse, sendo elas: ácido monocloraacético (MCAA), ácido dicloraacético (DCAA) e ácido tricloroacético (TCAA); ácido monobromoacético (MBAA), ácido dibromoacético (DBAA) e ácido tribromoacético (TBAA); ácido bromocloroacético (BCAA), ácido bromodicloroacético (BDCAA) e ácido dibromocloroacético (DBCAA).

Recentemente os AHA na água de abastecimento passaram a ser controlados pelo Ministério da Saúde. Em dezembro de 2011 entrou em vigor a Portaria MS nº 2914, que dispõe sobre o padrão de potabilidade da água para consumo humano e os procedimentos para o controle e vigilância de sua qualidade. A referida Portaria substituiu a nº 518 (2004) e

apresenta algumas inovações, dentre elas, a inclusão do valor máximo permitido de 0,08 mg.L⁻¹ de ácidos haloacéticos totais.

Levando em consideração os riscos potenciais à saúde que a ingestão de ácidos haloacéticos pode provocar e, mais recentemente, visando atender aos padrões de potabilidade da água, é importante que o potencial de formação deste grupo de subprodutos possa ser previsto por meio de equações que correlacionem diversas variáveis como concentração de carbono orgânico total, pH, temperatura, dosagem de cloro e tempo de contato com o oxidante, envolvidos na formação e especiação dos ácidos haloacéticos.

Na literatura foram propostas equações para previsão da formação de AHA em águas da rede de distribuição de água potável, ou seja, que já passaram pelo tratamento e que já formaram os subprodutos indesejáveis. O enfoque do presente trabalho é a água bruta que será submetida a uma pré-oxidação, ou seja, a água que chega dos mananciais à estação de tratamento de água e recebe adição de cloro como pré-oxidante. Neste sentido, o trabalho visa contribuir na proposição de correlação para prever o potencial de formação de ácidos haloacéticos considerando as características da água bruta do manancial (afluente à ETA).

2 OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho foi desenvolver uma correlação para prever o potencial de formação de ácidos haloacéticos totais em água bruta, contendo de matéria orgânica dissolvida, obtida pela adição de ácido húmico, considerando as variáveis concentração de carbono orgânico total, absorvância em UV_{254nm} e a demanda de cloro após tempo de contato de 7 dias.

Para atender o objetivo pretendido, foram necessários os seguintes objetivos específicos:

- sintetizar águas contendo diferentes concentrações de ácidos húmicos e caracterizá-las quanto a concentração de carbono orgânico total (carbono orgânico purgável - COP e carbono orgânico não-purgável - CONP) e absorvância em UV_{254nm};
- avaliar diferentes agentes químico desclorantes para selecionar um a ser empregado nos ensaios de potencial de formação de ácidos haloacéticos;
- realizar ensaios de potencial de formação de AHA em tempo de contato de 7 dias para as diferentes águas brutas sintetizadas;
- propor uma equação de correlação, combinando as características das águas de estudo com o potencial de formação de ácidos haloacéticos de 7 dias.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Em meados da década de 1970, surgiram os primeiros trabalhos relacionando a presença de subprodutos orgânicos halogenados (SOH) na água e os riscos à saúde. Dentre os trabalhos, destacam-se os desenvolvidos por Rook (1974) e Bellar *et al.* (1974), pioneiros na demonstração da presença de trihalometanos (THM) nas águas de abastecimento público e as publicações do *National Cancer Institute* (1976) destacaram que o clorofórmio administrado em ratos induziu a formação de tumores.

Desde então, diversas pesquisas foram desenvolvidas visando compreender o mecanismo de formação desses subprodutos e propor medidas para a sua minimização. Paralelamente a isto, medidas regulatórias foram propostas na legislação de diversos países, exigindo que as ETA se adequassem aos novos padrões de potabilidade da água.

Os tópicos a seguir foram escritos a partir da revisão da literatura, e enfocam os riscos à saúde, advindos da presença de SOH na água destinada ao abastecimento público; a legislação referente aos padrões de potabilidade; o processo de oxidação da matéria orgânica dissolvida presente na água e consequente formação de subprodutos orgânicos halogenados, em especial os AHA e suas diferentes espécies; os fatores que influenciam a formação de AHA, destacando-se a presença de precursores (matéria orgânica natural e algácea); pH; temperatura; tipo, dosagem e tempo de contato com o oxidante e o relato de alguns modelos de previsão da formação de AHA.

3.1 RISCOS À SAÚDE

Os primeiros trabalhos que relatam a presença de compostos orgânicos halogenados na água e sua associação com efeitos adversos à saúde datam da década de 1970. Desde então, diversos estudos têm sido realizados em todo o mundo no sentido de comprovar a presença desses subprodutos na água tratada e seus malefícios.

Além do clorofórmio, Bellar e colaboradores (1974) encontraram bromodiclorometano e dibromoclorometano em quantidades mais elevadas na água superficial que em água subterrânea, quando ambas são utilizadas para abastecimento público.

Em 2008, o Centro Nacional de Colaboração à Saúde Ambiental do Canadá publicou um trabalho de revisão de 30 anos de pesquisas relacionadas aos subprodutos da cloração e

seus efeitos adversos à saúde. Dos mais de 130 trabalhos publicados, a maior parte refere-se aos trihalometanos e sua relação com a ocorrência de câncer, abortos espontâneos, partos prematuros, anomalias e defeitos congênitos, entre outros (PHAC, 2008).

Poucos ensaios de longo prazo relacionando os ácidos haloacéticos ao câncer foram realizados até o momento, entretanto, foram suficientes para comprovar a suscetibilidade dos ácidos dicloroacético e tricloroacético na ocorrência de tumores malignos em cobaias (USEPA, 2012). Apesar das limitadas comprovações científicas, algumas contribuições importantes podem ser relatadas, já que além do câncer, alguns ácidos haloacéticos demonstraram apresentar efeitos toxicológicos em cobaias, interferindo na reprodução e no desenvolvimento fetal (PHAC, 2008).

3.1.1 Indução de Tumores e Citogenotoxicidade

O efeito carcinogênico dos subprodutos foi relatado por Cantor *et al.* (1998), em estudos realizados no decorrer de 15 anos (1981 a 1996). Na revisão realizada pelos autores, a maior parte dos estudos relacionando a presença de subprodutos na água e o aumento da incidência de câncer, trata-se de casos de câncer de bexiga seguidos por câncer de cólon, reto, pâncreas, rins e cérebro. A incidência desses tipos de câncer foi também relatada em um estudo de Koivusalo *et al.* (1997), que avaliaram a exposição de 621.431 habitantes de 56 cidades diferentes na Finlândia à agentes mutagênicos presentes na água. Após analisar dados sobre o tratamento de água, obituários e questionários aplicados aos moradores, os autores verificaram considerável incidência de câncer de bexiga, reto, esôfago e pulmão.

Com foco exclusivamente aos ácidos haloacéticos, grande parte dos estudos relacionando a ocorrência de tumores e a exposição a estes subprodutos orgânicos halogenados é decorrente de exposição *in vivo* e *in vitro* de cobaias a dosagens agudas.

A ocorrência de lesões hepatoproliferativas decorrentes da administração de dicloroacetatos e tricloroacetatos em ratos foi demonstrada por Bull *et al.* (1990). A administração de doses crescentes desses compostos resultou na formação de nódulos, adenomas e carcinomas no fígado, confirmando a potencialidade dos tricloroacetatos e dicloroacetatos na indução de tumores. O mecanismo de formação dos tumores no fígado foi diferente para os dois acetatos e pode depender da estimulação da divisão celular ao dano hepático (BULL *et al.*, 1990).

O desenvolvimento de tumores hepáticos em ratos também foi estudado por Pereira e Phelps (1996). Os ácidos dicloroacético e tricloroacético foram administrados na água de ratos fêmea durante 4 a 7 semanas. Os ensaios demonstraram a formação de focos de tumores com características diferentes para cada um dos ácidos haloacéticos estudados.

Segundo National Toxicology Program (NTP), em um estudo com duração de dois anos onde grupos de ratos e camundongos machos e fêmeas foram expostos a diferentes dosagens de ácido dibromoacético na água, verificou-se que houve evidência de atividades carcinogênicas, com tendência a leucemia de células mononucleares. Também foi observado um aumento da incidência de neoplasias de pulmão, hiperplasia epitelial alveolar e degeneração cística no fígado (NTP, 2007).

Um estudo de curta duração conduzido na China, onde ratos foram expostos ao ácido dibromoacético, foram observadas alterações nucleares nas células da medula óssea, sendo o ácido dibromoacético responsável pela indução de alterações nos cromossomos dessas células (FANG *et al.*, 2001).

Os ácidos haloacéticos bromados e clorados também foram estudados quanto a sua genotoxicidade, ou seja, a capacidade de provocar alterações no DNA celular. Plewa *et al.* (2010) estudaram as alterações a nível genético em células ovarianas de hamster chinês provocadas pelos cinco AHA regulamentados nos Estados Unidos (bromoacético, dibromoacético, cloroacético, dicloroacético e tricloroacético), além dos ácidos iodoacético, diiodoacético, bromoiodoacético, tribromoacético, clorodibromoacético, bromodicloroacético e bromocloroacético. Este estudo indicou que esses ácidos foram citotóxicos e genotóxicos para as células ovarianas, sendo que os iodados foram os que apresentaram maior genotoxicidade, seguido pelos bromados e por último, os clorados.

De acordo com International Agency for Research on Câncer (IARC), o mecanismo no qual os ácidos dibromoacéticos provocam tumores ainda não foi bem elucidado. Sabe-se que após ingestão, esse subproduto é rapidamente absorvido no trato gastrointestinal e sofre o processo de biotransformação dependente de enzimas no fígado, transformando-se em um metabólito, o glioxilato, que demonstrou ser tóxico às bactérias e aos hepatócitos de ratos (IARC, 2012).

3.1.2 Efeitos Adversos na Reprodução e Desenvolvimento Fetal

Alterações nos mecanismos de reprodução, provocadas pela exposição a ácidos haloacéticos, foram relatadas em diversos estudos. Lesões testiculares e influência na espermatogênese foram observadas por Linder *et al.* (1997) ao administrar diferentes doses orais de ácido dicloroacético a ratos machos adultos. Alterações observadas nos espermatozoides incluíram cabeças distorcidas e diminuição da mobilidade.

Os ácidos monobromoacéticos e dibromoacéticos também se mostraram tóxicos à espermatogênese em estudos com ratos machos adultos. As principais alterações observadas foram diminuição da concentração de testosterona no sangue e alterações morfológicas na cauda e cabeça dos espermatozoides. Alterações no comportamento de acasalamento na exposição a dosagens baixas de ácido dibromoacético também foram demonstradas (LINDER *et al.* 1994; LINDER *et al.*, 1995).

A malformação congênita e os problemas na gestação foram observados em estudos utilizando ratos como cobaias. Em pesquisa realizada por Smith *et al.* (1989), verificou-se que ao administrar diferentes dosagens orais de ácido tricloroacético em ratas prenhas, foram observadas alterações morfológicas e fisiológicas maternas e fetais em dosagens acima de 330 mg.kg⁻¹. A rata preta apresentou redução no ganho de peso e alterações no baço e rins, enquanto o feto mostrou redução no peso, retardo no crescimento e malformação do sistema cardiovascular.

Interrupção da gestação e malformação nos olhos da prole foram resultados da exposição à mistura dos cinco principais ácidos haloacéticos (monocloroacético, dicloroacético, tricloroacético, monobromoacético e dibromoacético). Ratas prenhas foram expostas a doses diárias de 1 mL.kg⁻¹ de peso corporal da mistura e posteriormente, pesadas e examinadas para possíveis sinais clínicos de toxicidade. Os efeitos adversos se tornaram evidentes em dosagens a partir de 615 µmol.kg⁻¹, na qual se observou perda de peso e em dosagens médias e altas, interrupção da gravidez e malformação nos olhos da prole. (NAROTSKY *et al.*, 2011).

Em estudos com mulheres gestantes no início da gravidez (<19 semanas) foi detectado que a presença de ácido tricloroacético na urina materna nas primeiras semanas de gestação está associada ao aumento do risco de restrição do crescimento fetal. A presença do ácido tricloroacético na urina indica a exposição materna a outros ácidos haloacéticos e SOH, uma vez que neste estudo, o ácido tricloroacético foi utilizado como um marcador biológico de exposição crônica (COSTET *et al.*, 2011).

Os ácidos bromocloroacético, bromodicloroacético e dibromocloroacético foram estudados quanto aos efeitos em embriões de ratos cultivados *in vitro*. Após exposição dos

embriões a diferentes dosagens de cada um desses ácidos, verificou-se hipoplasia no proencéfalo ($\geq 100 \mu\text{M}$ de BCAA; $\geq 1500 \mu\text{M}$ de DBCAA e $\geq 1200 \mu\text{M}$ de BDCA), alterações no coração, defeito nos olhos e outras anormalidades (HUNTER III *et al.*, 1996).

3.1.3 Alterações Morfológicas e Fisiológicas

Estudo conduzido por Davis (1986) consistiu na exposição de ratos fêmeas e machos a doses diárias de ácidos dicloroacético e tricloroacético, que variaram entre 10 a 600 mg/kg de peso corporal, durante 14 dias. Observou-se que em altas concentrações, algumas cobaias exibiram redução no ganho de peso e no consumo de alimento, ambas as consequências creditadas à redução do consumo de água. Nas concentrações mais elevadas de ácidos, houve um aumento na atividade da enzima glutaminase fosfato-dependente e concentração elevada de amônia urinária, resultado de uma adaptação renal às altas doses dos ácidos dicloroacético e tricloroacético.

Os efeitos tóxicos dos ácidos monocloroacético (MCAA), dicloroacético (DCAA) e tricloroacético (TCAA) foram estudados por Baht *et al.* (1991). Neste estudo, com duração de 90 dias, três grupos de ratos receberam diariamente água contendo solução dos ácidos haloacéticos nas concentrações de 1,9 mM de MCAA; 80 mM de DCAA e 45,8 mM de TCAA, sendo cada grupo submetido à ingestão de um dos três ácidos. Transcorrido o tempo de exposição, os ratos sofreram eutanásia e órgãos importantes foram analisados para a constatação de possíveis alterações morfológicas. As análises microscópicas mostraram que fígado e pulmão foram os órgãos afetados nos três grupos, ao passo que no fígado, observou-se edema, fibrose e focos de inflamação, que afetaram principalmente a veia porta e os ductos biliares. Nos pulmões encontraram-se apenas pequenos focos de inflamação em veias pulmonares. Alterações morfológicas no cérebro e testículos foram observadas apenas no grupo exposto ao ácido dicloroacético.

Akhtar *et al.* (2012) estudaram as alterações histopatológicas em ratos albinos após exposição ao ácido monocloroacético, preparado em água destilada na dose de 0,24 mg/100g de peso corporal e injetado diariamente via intraperitoneal. Após sete dias de exposição, as cobaias sofriam eutanásia e os tecidos do rim, baço, fígado, cérebro e testículos eram analisados microscopicamente. Os resultados mostraram que os ratos expostos à dosagem aguda de ácido monocloroacético apresentaram edema cerebral e degeneração neural, além de fibrose no fígado, necrose pulmonar, hemorragia renal e degeneração testicular.

A toxicidade aguda após a exposição de ratos ao ácido monocloroacético também foi estudada. Cobaias pesando entre 290 a 320 g receberam injeção subcutaneamente com 0,2 ml de MCAA, em solução com concentração de 243 mg.ml⁻¹ em pH 3.0 e 99% de pureza. Após 2 horas o sangue foi coletado e analisado quanto a glicemia, ácidos graxos, corpos cetônicos, carnitina, concentração de amônia plasmática, cortisol, glucagon, insulina e catecolamina. Como consequência da injeção de ácido monocloroacético, houve diminuição da glicose no sangue, aumento dos ácidos graxos livres, redução dos corpos cetônicos e da carnitina. Houve elevação da concentração de amônia e dos hormônios adrenalina, noradrenalina, cortisol e glucagon. Cerca de três horas após a exposição, todos os ratos morreram, pois a dose injetada corresponde à toxicidade aguda letal (TOMINAGA *et al.*, 2003).

Trabalho semelhante ao de Tominaga *et al.* (2003) foi realizado por Demir e Çelik (2006), buscando investigar os efeitos agudos do ácido tricloroacético em enzimas hepáticas e atividade da anidrase carbônica nos eritrócitos de ratos. Cinco ratos albinos machos com cerca de 8 semanas de idade e pesando entre 150-200 g foram expostos a uma dose de 200 mg.kg⁻¹ de ácido tricloroacético, injetado intraperitonealmente. Amostras de sangue foram obtidas após 1, 3 e 6 horas de contato, para que os níveis de enzima do soro fossem obtidos. A análise do soro mostrou que houve aumento significativo das enzimas lactato desidrogenase, creatina fosfoquinase e asparato aminotransferase, indicando uma possível toxicidade nos hepatócitos e células musculares. Não houve diferença significativa de alanina aminotransferase e anidrase carbônica nos eritrócitos entre o grupo controle e o exposto ao TCAA.

Em 1976, o *Nacional Cancer Institute* (NCI) realizando experimentos envolvendo administração de clorofórmio em ratos, verificou a indução de carcinoma hepatocelular nas cobaias de ambos os sexos e tumor epitelial renal nos ratos machos (NCI, 1976). Estes e outros estudos foram o ponto de partida para a proposição de padrões regulamentando os limites máximos permitidos de alguns subprodutos na água.

3.2 LEGISLAÇÃO

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S. Environmental Protection Agency, USEPA) estabeleceu, em 1979, o limite máximo permitido de trihalometano total (clorofórmio; bromodiodorometano; dibromodiodorometano e bromofórmio) na água potável em 100 µg.L⁻¹. Este valor foi alterado para 80 µg.L⁻¹ em 1998, com base em

novas evidências de carcinogenicidade desses compostos e levando-se em consideração avaliações de risco de exposição (USEPA, 1998; RICHARDSON, 2005).

Os ácidos haloacéticos tiveram o seu valor máximo permitido regulamentado pela USEPA em 1998, com a publicação da *National Primary Drinking Water Regulations: Disinfectants and Disinfection Byproducts*. O limite para os ácidos haloacéticos totais, resultado da somatória de cinco dos compostos dessa classe (monocloroacético, dicloroacético, tricloroacético, monobromoacético e dibromoacético) foi estabelecido em $60 \mu\text{g.L}^{-1}$, mesmo valor considerado atualmente (USEPA, 1998 a).

A Organização Mundial de Saúde (World Health Organization, WHO), na quarta edição de seu Guia de Qualidade para a Água Potável, sugere valores máximos permitidos individuais para alguns trihalometanos e ácidos haloacéticos, conforme apresentado na Tabela 1. Recomenda-se que as concentrações desses subprodutos sejam mantidas abaixo dos valores de referência, porém, sem comprometer a desinfecção da água para consumo humano (WHO, 2011).

Tabela 1- Valor guia expresso em concentração para de trihalometanos e alguns ácidos haloacéticos.

Subproduto		Valor guia ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Trihalometanos	Bromodiclorometano	60
	Dibromoclorometano	100
	Bromofórmio	100
	Clorofórmio	300
Ácidos haloacéticos	Dicloroacético	50
	Monocloroacético	20
	Tricloroacético	200

Fonte: Adaptado de WHO, 2011.

Não são mencionados valores guia para os ácidos monobromoacético e dibromoacético por considerar-se que os dados disponíveis atualmente sobre a toxicidade e carcinogenicidade desses compostos ainda são insuficientes para propor valores de referência (WHO, 2011).

A concentração máxima permitida de alguns subprodutos é regulamentada em outros países além dos Estados Unidos. No Canadá, as diretrizes para qualidade da água potável, estabelecem o valor máximo permitido para trihalometanos totais de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$. Para os ácidos

haloacéticos totais, o valor é de $80 \mu\text{g.L}^{-1}$, considerando o somatório de cinco espécies: monocloroacético, dicloroacético, tricloroacético, monobromoacético, e dibromoacético (HEALTH CANADA, 2012).

No Japão, o valor máximo permitido para trialometanos na água é de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ e para os ácidos haloacéticos, considera-se individualmente os valores dos ácidos monocloroacético ($20 \mu\text{g.L}^{-1}$), dicloroacético ($40 \mu\text{g.L}^{-1}$) e tricloroacético ($200 \mu\text{g.L}^{-1}$) (JAPAN WATER WORKS ASSOCIATION, 2009).

A Austrália regulamenta a concentração máxima permitida de trialometanos totais na água em $250 \mu\text{g.L}^{-1}$, no entanto, para ácidos haloacéticos, considera-se apenas os valores para os ácidos cloroacéticos (monocloroacético ($150 \mu\text{g.L}^{-1}$); dicloroacético ($100 \mu\text{g.L}^{-1}$) e tricloroacético ($100 \mu\text{g.L}^{-1}$)) (NATIONAL HEALTH AND MEDICAL RESEARCH COUNCIL, 2011).

A Diretiva 98/83/CE da União Européia sobre a qualidade da água destinada ao consumo humano estabelece o valor máximo permitido para trialometanos totais em $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ (COMUNIDADE EUROPEIA, 1998). No entanto, na atual diretriz sobre a qualidade da água destinada ao consumo humano, não constam valores referência para controle de ácidos haloacéticos, embora o relatório sobre a revisão da legislação publicado em 2008, sugeriu a inclusão de um valor máximo permitido para os ácidos haloacéticos totais de $80 \mu\text{g.L}^{-1}$. Novos trabalhos estão sendo realizados em países europeus visando à comprovação da ocorrência desses subprodutos na água e a definitiva inclusão de um parâmetro na diretriz (HARMAN *et al.*, 2011).

No Brasil, o Ministério da Saúde estabelece através de portarias os padrões de potabilidade da água, onde são definidos os valores máximos permitidos para substâncias de natureza química, física e microbiológica, que devem ser rigorosamente obedecidos pelos órgãos e empresas responsáveis pelo tratamento, armazenamento e distribuição de água potável para população.

Desde o surgimento da primeira portaria de potabilidade da água, a nº 56 de 1977, outras quatro portarias vigoraram no Brasil e atualmente os padrões são definidos pela MS nº 2914 (2011). As revisões periódicas destes documentos são reflexos da evolução do conhecimento técnico-científico e do contexto político e socioeconômico brasileiro.

Segundo Libânio (2008), antes do estabelecimento da portaria nº 56 (1977), as recomendações para o padrão de potabilidade eram do Serviço Norte-Americano de Saúde Pública. Após intensa revisão e um longo período de espera, a Portaria 56/77 foi revogada e

deu lugar à Portaria nº 36 (1990), mas que só foi implementada em 1992, para que as administradoras dos serviços de abastecimento de água se adequassem aos novos padrões.

Dez anos depois, em dezembro de 2000, uma nova Portaria de potabilidade, a MS nº 1469, foi proposta, revogando a nº36 (1990). Em 2004 entrou em vigor a Portaria nº 518, trazendo algumas modificações com relação à Portaria anterior. Em dezembro de 2011, foi publicada no Diário Oficial da União a Portaria nº 2914 (2011) do Ministério da Saúde, que estabelece os padrões de potabilidade da água para consumo humano.

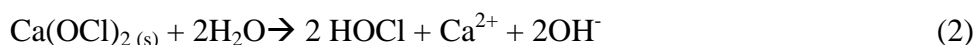
Em seu escopo, a Portaria 36 (1990) citava o valor máximo permitido de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ para trihalometanos totais na água de abastecimento público; tal valor foi mantido nas revisões das Portarias posteriores, mas foi alterado para $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ na Portaria 2914 (BRASIL, 1990; BRASIL, 2000; BRASIL, 2004; BRASIL, 2011).

Os AHA foram regulamentados pela primeira vez na Portaria MS nº 2914 (2011), com valor máximo permitido para ácidos haloacéticos totais na água destinada ao abastecimento público de $0,08 \text{ mg.L}^{-1}$ e deve ser obtido pelo somatório dos ácidos monocloroacéticos (MCAA), monobromoacético (MBAA), dicloroacético (DCAA), 2,2 - dicloropropiônico (DALAPON), tricloroacético (TCAA), bromocloroacético (BCAA), dibromoacético (DBAA) e bromodicloroacético (BDCAA) (BRASIL, 2011).

3.3 O PROCESSO DE OXIDAÇÃO COM CLORO NO TRATAMENTO DE ÁGUA

A oxidação é um processo importante no tratamento de água, pois objetiva inativar ou eliminar organismos patogênicos, causadores de graves enfermidades ao homem, garantindo boas condições sanitárias para a água, além de remover a matéria orgânica dissolvida causadora de cor, odor e sabor na água.

O cloro é o principal agente oxidante utilizado, sendo aplicado principalmente na etapa de desinfecção da água nas estações de tratamento de água, podendo estar na forma gasosa ou como hipoclorito de cálcio ou de sódio (DANIEL, 2001). Em contato com a água, forma-se o ácido hipocloroso (HOCl), como descrito nas equações 1, 2 e 3:



Uma vez formado na água, o ácido hipocloroso sofre dissociação, formando o íon hipoclorito e hidrogênio (equação 4):



Tanto o ácido hipocloroso quanto o íon hipoclorito atuam como desinfetantes, no entanto, o HOCl apresenta maior eficiência como biocida por ter baixo peso molecular e não possuir carga, características que facilitam a sua penetração nas células dos microrganismos (HAAS; ENGELBRECHT, 1980; PINTO, 2005; GUNTEN; DEBORDE, 2007; PEREIRA *et al.*, 2013).

De acordo com Daniel (2001), a inativação de microrganismos por agentes desinfetantes químicos pode ocorrer por meio de ataque aos constituintes celulares, alterando a estrutura e organização das células, além de promover a inativação de enzimas importantes para o metabolismo do microrganismo, interferindo na biossíntese de macromoléculas, como ácidos nucleicos e proteínas.

Para garantir a proteção da água em uma possível recontaminação com microrganismos, devido ao decaimento do cloro residual, a Portaria MS nº 2914 (2011) torna obrigatória a manutenção de um residual de cloro livre mínimo de 0,2 mg.L⁻¹ ao longo de todo o sistema de distribuição. Para que a portaria seja atendida quanto a este parâmetro, as estações de tratamento de água, levando em consideração a demanda de cloro, devem aplicar uma dosagem considerável deste oxidante na etapa de desinfecção (WESTERHOFF *et al.*, 2004).

Em alguns sistemas de tratamento de água há a necessidade de inserção de uma etapa de pré-oxidação que habitualmente é realizada com o cloro devido à disponibilidade deste produto na ETA, para uso na etapa de desinfecção, onde o ácido hipocloroso ou o íon hipoclorito podem reagir com compostos orgânicos presentes na água bruta e formar os indesejados SOH (PASCHOALATO, 2005).

A pré-oxidação é praticada por muitas estações de tratamento de água no Brasil; ela consiste em adicionar um oxidante à água, antes que a mesma seja submetida a processos físico-químicos e químicos de tratamento. Normalmente ela é utilizada para oxidar metais (ferro e manganês), matéria orgânica e inativar microrganismos por meio de uma desinfecção preliminar. Além disso, objetiva reduzir cor e compostos que causam sabor e odor na água (MONDARDO, 2004).

Matsumoto e Cesco (2006) estudaram os efeitos da pré-oxidação da água bruta em uma estação de tratamento de água de pequeno porte e constataram que na água bruta pré-oxidada houve uma maior formação de subproduto que em água que passou por coagulação e filtração. Segundo os autores, esses resultados decorrem de uma maior quantidade de matéria orgânica natural na água bruta que na água filtrada.

3.4 SUBPRODUTOS ORGÂNICOS HALOGENADOS

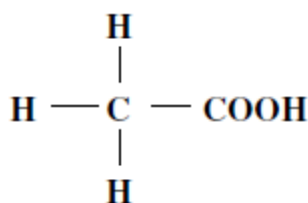
O termo subprodutos orgânicos halogenados (SOH) é utilizado para descrever um grupo de compostos orgânicos formados a partir da reação entre a matéria orgânica presente na água em contato com agentes oxidantes, tanto na etapa de oxidação quanto na desinfecção (XIE, 2004).

Diversos autores têm descrito os trialometanos e os ácidos haloacéticos como os principais grupos de SOH, no entanto, devido aos riscos potenciais à saúde, outros compostos originados a partir do contato entre o agente oxidante e a matéria orgânica são monitorados em diversos países. Os halopropanos, haloacetoneitrilas, haloacetonas, cloridratos e cloropicrinas fazem parte deste grupo (XIE, 2004; WHO, 2004). Acredita-se que atualmente mais de 600 subprodutos podem ser encontrados na água (MOLNAR *et al.*, 2012).

3.4.1 Ácidos Haloacéticos

Os ácidos haloacéticos são considerados o segundo maior grupo de SOH, atrás apenas dos trialometanos (XIE, 2004; PASCHOALATO, 2005; ZHANG *et al.*, 2010). Eles são formados a partir de uma molécula de ácido acético (Figura 1) que sofreu substituição de um ou mais de seus átomos de hidrogênio por halogênio.

Figura 1 - Estrutura de ácido acético



No Quadro 1 estão apresentados os principais ácidos haloacéticos, distribuídos em três grupos distintos.

- Mono-haloacéticos: representados pelos ácidos monocloroacético e monobromoacético, com uma molécula de cloro ou bromo, ligada ao carbono;
- Di-haloacéticos: possuem dois halogênios, sendo eles cloro e/ou bromo, formando os ácidos dicloroacético, dibromoacético e bromocloroacético;
- Tri-haloacéticos: são formados por três halogênios em sua composição, podendo ser cloro, bromo ou uma combinação entre ambos. São eles: ácido tricloroacético, tribromoacético, bromodicloroacético e clorodibromoacético.

Quadro 1- Principais ácidos haloacéticos, fórmula química e estrutura molecular.

Ácido haloacético	Fórmula química	Estrutura molecular
Monocloroacético (MCAA)	CH_2ClCOOH	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{Cl} - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Monobromoacético (MBAA)	CH_2BrCOOH	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{Br} - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Dicloroacético (DCAA)	CHCl_2COOH	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
Dibromoacético (DBAA)	CHBr_2COOH	$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{Br} \end{array}$
Bromocloroacético (BCAA)	CHBrClCOOH	$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
Tricloroacético (TCAA)	CCl_3COOH	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
Tribromoacético (TBAA)	CBr_3COOH	$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{Br} - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{Br} \end{array}$
Bromodicloroacético (BDCAA)	$\text{CBrCl}_2\text{COOH}$	$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{Cl} - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
Clorodibromoacético (CDBAA)	$\text{CBr}_2\text{ClCOOH}$	$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{Cl} - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{Br} \end{array}$

Fonte: Adaptado de Xie (2004).

3.5 FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS

A formação de subprodutos orgânicos halogenados na água tem sido alvo de investigações desde a sua descoberta e relação com a ocorrência de câncer na década de 1970. Sabe-se que os compostos orgânicos presentes na água podem reagir com cloro, iodo e bromo livres e formar os SOH.

Reações que envolvem a formação de subprodutos podem ocorrer durante o tratamento de água nas etapas de pré-oxidação, de desinfecção e ao longo da rede de distribuição. A presença de precursores como matéria orgânica dissolvida, ferro, manganês e algas na água pode favorecer a formação dos subprodutos, uma vez que o cloro é utilizado na oxidação desses compostos no início do tratamento, prática comum em muitas ETA brasileiras (ET-ATY *et al.*, 2009; ALVARENGA, 2010).

Os trihalometanos e os ácidos haloacéticos são os principais subprodutos orgânicos halogenados formados nas etapas de cloração do tratamento de água. Trabalhos revelam que a formação de ácidos haloacéticos pode inclusive superar a formação de trihalometanos em algumas situações (PASCHOALATO *et al.*, 2008; HONG *et al.*, 2008; ALVARENGA, 2010).

A formação dos SOH ocorre através de complexas reações de oxidação e substituição, em que moléculas orgânicas são quebradas e moléculas halogenadas as substituem ou são introduzidas em sua estrutura molecular (FERREIRA FILHO; SAKAGUTI, 2008).

Este processo pode ser influenciado pelas características da água, como pH, temperatura, carbono orgânico total, presença de íons inorgânicos (brometos e iodetos) e condições do tratamento, com destaque para o tipo de desinfetante utilizado, a dosagem e o tempo de contato (HELLER-GROSSMAN *et al.*, 1993; WHO, 2000; CLARK *et al.*, 2001; SEKHAR; UBER, 2001; KIM *et al.*, 2002; SINGER *et al.*, 2005; ATES *et al.*, 2007; HONG *et al.*, 2008; LI *et al.*, 2008 b; MOLNAR *et al.*, 2012).

A formação de subprodutos sofre a influência de alguns fatores relacionados às características da água bruta e do desinfetante utilizado. Entre os principais fatores, destacam-se a presença de precursores dos subprodutos; pH do meio; temperatura; dosagem, tipo e tempo de contato com o oxidante e a presença de íon brometo.

3.5.1 Precursores

A matéria orgânica natural (MON) é um dos principais precursores na formação e especiação dos subprodutos da desinfecção. Sua concentração e composição na água podem variar de acordo com as características da MON (terrestre ou aquática), diferenças climáticas entre regiões, fatores geológicos, geográficos, presença de descargas de efluentes na água e intensidade das atividades bioquímicas (SEELEN *et al.*, 2005; MARHABA; VAN, 2000).

As consequências da presença da matéria orgânica na água ganharam repercussão mundial após a constatação de que ela diminui a eficácia de algumas etapas do processo de tratamento de água, como a oxidação, coagulação, adsorção e desinfecção, reagindo com agentes desinfetantes e formando compostos halogenados (CLARK *et al.*, 2001; SHANG *et al.*, 2004; MOLNAR *et al.*, 2012). Além disso, podem complexar metais por adsorção, causando contaminação de águas naturais por aumentar o tempo de residência dessas substâncias na água e tornar o tratamento de água mais difícil. (WEBER; WILSON, 1975; DAVIS, 1986; PAOLIS; KUKKONEN, 1997; DI BERDARDO; DANTAS; 2005).

O aumento da matéria orgânica na água também proporciona aumento dos SOH. Demandas de cloro elevadas exigem a aplicação de dosagens elevadas do desinfetante para que um residual adequado seja mantido na rede, aumentando as chances de formação de SOH (XIE, 2004).

O incremento da matéria orgânica também pode ocorrer pela presença de microalgas e cianobactérias, cujos compostos orgânicos podem ser intracelular ou extracelular, ambos com contribuição significativa para a formação de subprodutos (PLUMMER; EDZWALD, 2001; NGUYEN *et al.*, 2005; EL ATY, 2009).

A matéria orgânica dissolvida presente na água é formada por substâncias húmicas (hidrofóbicas) e não húmicas (hidrofílicas), formando uma mistura de compostos com diferentes estruturas e composição química. Tanto a porção hidrofílica quanto a hidrofóbica subdivide-se em ácidas, básicas e neutras. A contribuição destas frações na formação de ácidos haloacéticos varia de acordo com a fonte da matéria orgânica natural. Marhaba *et al.* (2006) constataram que a fração hidrofóbica básica, embora encontrada na água de estudo em menor quantidade, foi mais reativa com o cloro na formação de AHA específicos e as frações hidrofóbicas ácidas e neutras são mais abundantes e contribuíram para maior formação de AHA totais. Já Marhaba e Van (2000) verificaram que a fração hidrofóbica neutra foi mais reativa na formação de ácidos haloacéticos, no entanto, concluíram que todas as frações estão envolvidas na formação de subprodutos.

A composição das substâncias húmicas é, essencialmente, carbono, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, fósforo e enxofre, sendo a massa de carbono seguida pela de oxigênio, as mais abundantes. A quantidade dos elementos pode variar de acordo com a fonte da matéria orgânica e com as condições ambientais (SIERRA *et al.*, 2002).

Genericamente, o termo substâncias húmicas refere-se aos ácidos húmicos, fúlvicos e humina, que representam a maior parte da composição da matéria orgânica. Eles se diferenciam quanto à quantidade de grupos funcionais, solubilidade e peso molecular: os ácidos fúlvicos são solúveis em meio ácido e alcalino e são moléculas de pequeno porte, envolvidas na coloração da água; os ácidos húmicos possuem alto peso molecular e são solúveis em meio alcalino, mas insolúveis em meio ácido (ROOK, 1974; DI BERNARDO, DANTAS, 2005; MARHABA *et al.*, 2006).

A maior parte dos subprodutos da desinfecção é formada a partir de uma reação de oxidação e/ou substituição, entre o cloro e a fração ácida da matéria orgânica, em que as ligações entre o carbono são quebradas e um grupo funcional é substituído por um halogênio (WESTERHOFF *et al.*, 2004; YANG *et al.*, 2008).

A matéria orgânica natural presente na água é normalmente mensurada na forma de carbono orgânico total (COT) e carbono orgânico dissolvido (COD) (CLARCK *et al.*, 2001; XIE, 2004; PINTO, 2005). Uma opção tecnológica pode ser obtida pela mensuração de carbono orgânico purgável (COP) e carbono orgânico não purgável (CONP), onde é possível avaliar a fração de carbono volátil, representada pelo COP.

O carbono orgânico total (COT) representa uma medida direta da presença de matéria orgânica em uma amostra de água, pois resulta da quantificação do carbono em diferentes estágios de oxidação. O COT pode ser dividido em frações, entre elas, o carbono orgânico volátil ou carbono orgânico purgável (COP) e o carbono orgânico não volátil ou não purgável (CONP).

De acordo com Parron *et al.* (2011) o carbono orgânico purgável é a fração do COT que pode ser extraída de uma solução aquosa por eliminação de gases, sob certas condições; já o carbono orgânico não-purgável não pode ser extraído por eliminação de gases.

Sierra e colaboradores (2002) realizaram uma pesquisa em que o ácido húmico Aldrich foi empregado e analisado quanto à porcentagem de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre de sua composição. Os resultados obtidos foram comparados aos resultados de porcentagem de carbono de uma água superficial contendo substância húmica natural, verificando-se que a porcentagem desses elementos no ácido húmico comercial e no obtido pelos autores de fonte natural, tiveram percentuais próximos, sendo que o carbono, elemento

mais abundante, representa cerca de 51,6% no ácido húmico comercial e foram encontrados em porcentagem de 51,4% e 48,7% nas águas estudadas.

Sabe-se que o ácido húmico representa apenas uma parcela dos compostos orgânicos presentes na matéria orgânica encontrada na água, portanto, uma limitação às equações empíricas utilizadas em modelos de previsão.

A absorção no comprimento de onda 254 nm (UV_{254} nm) também pode ser um parâmetro empregado para estimar os valores de carbono orgânico dissolvido (PINTO, 2005).

3.5.2 Potencial Hidrogênio-iônico

O potencial hidrogênio-iônico (pH) é um dos parâmetros de grande importância na formação e especiação dos SOH, já que a variação pode alterar a eficiência de remoção do COT na água, atuar na hidrólise de precursores dos subprodutos e afetar a especiação do cloro (FREDERICO *et al.*, 1999; CLARCK *et al.*, 2001; XIE, 2004; MOLNAR *et al.*, 2012).

Os pesquisadores HONG *et al.* (2013) realizaram estudo sobre a influência do pH e outros fatores na formação dos SOH e verificaram que em condições básicas, ocorre baixa formação de ácidos haloacéticos, independente da quantidade de precursores presentes na água.

A especiação de ácidos haloacéticos também é fortemente influenciada pelo pH. Alguns estudos indicam que a formação do ácido dicloroacético é independente dos valores de pH da água, enquanto valores de pH mais baixos favorecem a formação de ácido tricloroacético (HUTCHISON *et al.*, 1993; CLARCK *et al.*, 2001; XIE, 2004; LI *et al.*, 2008 a).

3.5.3 Temperatura

A temperatura é um parâmetro que pode influenciar indiretamente na formação de ácidos haloacéticos, pois pode atuar alterando o pH, o residual de cloro e a concentração de matéria orgânica na água (RODRIGUEZ; SADIQ, 2004).

As concentrações de ácidos haloacéticos podem variar em condições sazonais de temperatura de acordo com as características da água e do processo de tratamento utilizado na ETA. Williams *et al.* (1997) e Lebel *et al.* (1997) obtiveram concentrações maiores de ácidos

haloacéticos no verão em comparação ao inverno em estações de tratamento de água que utilizam o cloro como oxidante.

Adams *et al.* (2005) e Parvez *et al.* (2011) verificaram a diminuição da concentração de DCAA em temperaturas elevadas devido à sua degradação por atividade microbológica, favorecida em temperaturas mais elevadas.

3.5.4 Dosagem e Tipo de Oxidante

A dosagem de oxidante, principalmente o cloro, é um dos principais fatores que afeta a formação de SOH. O acréscimo no residual de cloro livre ocasiona um aumento na formação de subprodutos (SEKHAR; UBE, 2001; KIM *et al.*, 2002; RODRIGUEZ *et al.*, 2004; XIE, 2004; LU *et al.*, 2009).

Dois fatores principais relacionam a alteração na dosagem de cloro e a formação de ácidos haloacéticos: na presença de precursores, quanto maior a dosagem de cloro maior será o número de reações de oxidação e de substituição que ocorrerão (RODRIGUEZ *et al.*, 2007), além disso, baixas concentrações de cloro residual favorecem a formação de colônias heterotróficas que degradam ácidos haloacéticos. Altas dosagens de cloro além de inibirem a ação do biofilme, favorecem a formação de AHA (CHUANG *et al.*, 2011).

Singer *et al.* (2005) e Graham *et al.* (2009) verificaram que para uma determinada concentração de cloro ocorreu diminuição na concentração de ácidos haloacéticos devido à degradação por atividade microbiana. Com residual de cloro constante, a formação de AHA também permanece constante.

De acordo com Hutchinson *et al.* (1993), os níveis de DCAA e TCAA são dependentes da dosagem de cloro aplicada. Com o aumento da dosagem de cloro, também houve maiores formações de DCAA e TCAA, sendo que com 5 a 10 mgCl₂.L⁻¹ a formação de DCAA superou a de TCAA, provavelmente porque a formação de TCAA é mais complexa e necessita de dosagem maior de cloro para a sua formação.

Paschoalato (2005) realizou pesquisa sobre o potencial de formação de SOH (AHA, THM, cloro hidratado, cloropicrina e halocetonas) em água bruta contaminada com extrato de substância húmica e oxidada com diferentes tipos de oxidante: cloro; dióxido de cloro; permanganato de potássio; peróxido de hidrogênio; ozônio e peróxido de hidrogênio combinado ao ozônio. Os resultados foram evidentes na influência do tipo de oxidante quanto

a formação de SOH, com destaque para o dióxido de cloro com menor formação de THM e maior formação para AHA.

3.5.5 Tempo de Contato

Os SOH são formados a partir de uma série de reações e sua concentração tende a aumentar com o aumento do tempo de contato com o cloro; no entanto, a partir de determinado período, a formação de subprodutos se mantém estável e decai, já que a quantidade de precursores diminui devido ao processo de oxidação pelo cloro (XIE, 2004; RODRIGUEZ *et al.*, 2004; LU *et al.*, 2009).

Para alguns autores, o decaimento na formação de ácidos haloacéticos ocorre pela indisponibilidade de precursores e pela degradação microbológica realizada por colônias de bactérias heterotróficas, que se proliferam à medida que os valores de residual de cloro se tornam mais baixos (SEKHAR; UBE, 2001; SINGER *et al.*, 2005).

A variação temporal na formação de ácidos haloacéticos em água clorada pode ser diferente para determinados compostos. Dalvi *et al.* (2000) verificaram que com o decorrer do tempo de contato com o cloro, a concentração de TCAA aumentou seguido de um decréscimo, enquanto a concentração de DCAA se manteve constante. Já Rodriguez *et al.* (2004) observaram que a concentração de DCAA decaiu mais rapidamente que a de TCAA.

Hutchinson *et al.* (1993) estudaram a influência do tempo de cloração na formação de subprodutos em água superficial e constataram que após 5 minutos de tempo de contato, os AHA foram formados. Com o aumento do tempo de contato, as concentrações de TCAA e DCAA aumentaram em período de 5 minutos a 24 horas. De acordo com os autores, os ácidos haloacéticos se formam devido à presença de uma série de produtos intermediários. A concentração de TCAA aumentou no período de tempo de contato entre 6 e 24h, indicando que algumas reações de formação do TCAA são lentas.

3.5.6 Íon Brometo

A presença do íon brometo na água favorece a formação de subprodutos bromados, que em determinadas situações podem ser formados mais rapidamente que os compostos

clorados, contribuindo para o aumento de subprodutos na água (CLARCK *et al.*, 2001; XIE, 2004; WESTERHOFF *et al.*, 2004; ATES *et al.*, 2007).

Ates *et al.* (2007) estudaram o impacto da combinação de brometo e matéria orgânica natural em água oxidada com cloro e verificaram que a adição de brometo aumentou a concentração de ácidos haloacéticos, sendo o ácido dibromoacético o principal composto formado. A especiação e a quantidade de subprodutos bromados passíveis de serem formados na água contendo cloro sofrem influência do tempo de contato e do pH (Li *et al.*, 2008 b; HONG *et al.*, 2013).

Li *et al.* (2008 b) observaram que para o tempo de contato de 24h, o ácido dibromoacético e o ácido monobromoacético apareceram entre as principais espécies de ácidos haloacéticos formadas. Os autores sugeriram também que a decomposição dos ácidos bromodichloroacético e dibromochloroacético formados nas primeiras horas de contato é uma das vias de formação do ácido monochloroacético.

A reação do bromo com a matéria orgânica não ocorre de forma direta. Este composto é oxidado pelo cloro, formando o ácido hipobromoso ou hipobromito, dependendo dos valores de pH da água. Essas espécies formadas, por sua vez, reagem com a matéria orgânica presente na água, formando os subprodutos bromados (XIE, 2004).

3.6 POTENCIAL DE FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS

Segundo APHA *et al.* (1998) o teste de potencial de formação de subprodutos é útil para a verificação da capacidade que uma determinada água apresenta quanto à possível formação desses compostos. Ele pode ser aplicado na água tratada, ou seja, da rede de abastecimento, sendo, neste caso, denominado potencial de formação de 24 horas ou na água bruta, onde o teste é denominado potencial de formação de 7 dias.

O potencial de 7 dias é uma proposta para auxiliar a operação das estações de tratamento de água na previsão da formação de subprodutos. Ele é obtido pela diferença entre a quantidade de subprodutos formados no tempo inicial e ao final de 7 dias de contato.

Para evitar interferência de pH e temperatura, o ensaio é realizado com adição de uma solução tampão de fosfato para manutenção do pH em 7,0 e durante 7 dias, é mantido em temperatura constante de 25° C.

A dosagem de cloro empregada deve ser tal que após 7 dias resulte um teor de cloro residual superior a 3,5 mgCl₂.L⁻¹, devendo ser estabelecido por meio de ensaio de demanda.

3.7 EQUAÇÕES DE PREVISÃO DA FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS

As equações matemáticas para previsão da formação de SOH são importante ferramenta para as ETA, já que possibilitam estimar a quantidade de subprodutos formados na água destinada ao abastecimento público. Um modelo preciso de previsão de formação de subprodutos pode também facilitar a avaliação da utilização de desinfetantes, com o intuito de não exceder os limites previstos nos padrões de potabilidade (USEPA, 2002).

Grande parte dos modelos disponíveis para a formação de subprodutos é empírica e incorporam algumas variáveis, como COT, absorvância UV_{254} , dosagem de Cl_2 , tempo de contato com o desinfetante, temperatura e presença de íons brometo (USEPA, 2002).

Vários autores têm propostos diferentes modelos matemáticos de previsão de formação de subprodutos totais ou de suas espécies predominantes. Clark *et al.* (2001) criaram equações para a formação de trihalometanos e um modelo geral para a formação de subprodutos levando em consideração modelos cinéticos de decaimento do cloro e outros parâmetros, como pH, concentração inicial de cloro, concentração de íon brometo e tempo de reação.

Entre os diversos trabalhos citados estão o de Montgomery (1992)¹ *apud* Singer (1994), que desenvolveu modelo de previsão para 5 AHA a partir de estudos em escala laboratorial, levando em consideração COT, presença de brometo, pH, absorvância UV_{254} dosagem de cloro e tempo de contato. As equações foram desenvolvidas para MCAA, DCAA, TCAA, MBAA e DBAA, conforme as equações 5 a 9:

$$MCAA = 1.634(COT)^{0,753}(Br^- + 0,01)^{-0,085}(pH)^{-1,124}(D)^{0,509}(t)^{0,300} \quad (5)$$

$$DCAA = 0,606(COT)^{0,291}(UV_{254})^{0,726}(Br^- + 0,01)^{-0,568}(D)^{0,48}(t)^{0,239}(T)^{0,665} \quad (6)$$

$$TCAA = 87,182(COT)^{0,355}(UV_{254})^{0,901}(Br^- + 0,01)^{0,679}(pH)^{1,732}(D)^{0,881}(t)^{0,264} \quad (7)$$

¹MONTGOMERY, J. M (1992). Mathematical Modeling of the Formation of THM and HAAs in Chlorinated Natural Waters. AWWA, Denver, Colorado.

$$MBAA = 0,176(COT)^{1,664}(UV254)^{-0,624}(Br^-)^{-0,795}(pH)^{-0,927}(t)^{0,145}(T)^{0,45} \quad (8)$$

$$DBAA = 84,945(COT)^{-0,62}(UV254)^{0,651}(Br^-)^{1,073}(D)^{-0,2}(t)^{0,12}(T)^{0,657} \quad (9)$$

Em que:

MCAA = concentração de ácido monocloroacético ($\mu\text{g/L}$)

DCAA = concentração de ácido dicloroacético ($\mu\text{g/L}$)

TCAA = concentração de ácido tricloroacético ($\mu\text{g/L}$)

MBAA = concentração de ácido monobromoacético ($\mu\text{g/L}$)

DBAA = concentração de ácido dibromoacético ($\mu\text{g/L}$)

COT = concentração de carbono orgânico total (mg/L)

Br^- = concentração de íon brometo (mg/L)

D = dosagem de cloro (mg/L)

T = temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

t = tempo (h)

UV_{254} = absorvância em ultravioleta à 254 nm (cm^{-1})

O intervalo de validade dos modelos propostos por Montgomery (1992) não foi mencionado no trabalho de Singer (1994).

Nikolaou e Lekkas (2004) utilizaram *software* para desenvolver modelos de múltipla regressão para previsão de formação de AHA totais (incluindo nove espécies). As variáveis utilizadas pelos autores foram: pH, tempo de contato, dosagem de cloro e presença de brometo, já que estatisticamente, estas variáveis mostraram-se significantes para a formação de AHA.

Rodriguez e Sadiq (2003) e Chowdhury *et al.* (2009) publicaram uma revisão bibliográfica de modelos para previsão de formação de subprodutos criados nas últimas décadas. Sohn *et al.* (2004) criaram sete modelos matemáticos para formação de AHA em águas naturais cloradas e em águas coaguladas, utilizando como variáveis COD, UV_{254} , dosagem de cloro, presença de brometo, temperatura e tempo de contato com o cloro.

Alguns modelos matemáticos empíricos de formação de THM e AHA foram descritos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 1998 b) a partir dos estudos desenvolvidos ao longo dos anos por diversos pesquisadores. Em 2002, a USEPA lançou um documento intitulado *Mechanistic-based Disinfectant and disinfectant by-product*

Models, que traz como resultado final da verificação e validação de diversos modelos matemáticos, um software capaz de prever a formação de SOH em água potável.

3.8 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE A LITERATURA

Os ácidos haloacéticos formam um grupo composto por nove substâncias de interesse para os gerenciadores das estações de tratamento de água e comunidade científica, visto sua relação com vários efeitos adversos à saúde, entre eles, a indução de tumores, toxicidade às células, interferências na reprodução, problemas no desenvolvimento fetal, entre outros, relatados em inúmeros trabalhos presentes na literatura.

A formação desses subprodutos ocorre quando a matéria orgânica presente na água que chega às estações de tratamento e sofre oxidação por um agente halogenado (cloro). De acordo com estudos propostos por vários autores, com o intuito de elucidar a formação dos SOH, fatores como o pH, a temperatura, a presença de precursores, dosagem, tipo e tempo de contato com o oxidante podem influenciar na formação e especiação dos AHA.

O cloro, ainda utilizado por muitas ETA como agente oxidante, se destaca como principal fator na formação dos SOH, quando reage com a matéria orgânica presente na água. Ele pode ser aplicado nas estações de tratamento de água na etapa inicial do tratamento, chamada pré-oxidação e/ou nas etapas finais, com o objetivo de desinfecção. Na pré-oxidação a água bruta sofre a ação do agente oxidante e nesse caso, a evidente presença de matéria orgânica presente na água reage com o cloro e formar subprodutos indesejados, já que a água bruta não passou por nenhuma etapa de remoção de compostos orgânicos antes da oxidação. Neste caso, espera-se que ocorra uma maior formação de subprodutos.

Diversos países possuem em sua legislação de padrões de potabilidade da água, valores máximos permitidos para ácidos haloacéticos. No Brasil, esse parâmetro foi inserido na Portaria MS nº 2914 (2011) que estabelece um VMP de $0,08 \text{ mg.L}^{-1}$.

Visando auxiliar as ETA no atendimento aos padrões de potabilidade e assegurar que uma água de qualidade chegue à população, autores têm proposto modelos matemáticos com o objetivo de prever a formação ou o potencial de formação de AHA em águas contendo substâncias húmicas. Muitos desses trabalhos foram desenvolvidos em escala laboratorial, já que é desejável o controle de variáveis como COT, temperatura, pH, tempo de contato com o oxidante e outras substâncias que eventualmente possam interferir na formação de AHA, para a melhor compreensão dos modelos propostos.

Neste contexto este trabalho visa contribuir com estudo sobre a previsão do potencial de formação de AHA em água bruta contendo ácido húmico, oxidado com cloro por meio de uma proposta de modelo matemático considerando as variáveis carbono orgânico total, absorbância em UV_{254nm} e demanda de cloro.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os ensaios e determinações analíticas foram realizados no laboratório de Recursos Hídricos da UNAERP.

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

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

4.1 ÁGUAS DE ESTUDO

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

Figura 2 - Água de estudo (a) preparada a partir da adição de ácido húmico Aldrich (b).



4.2 DETERMINAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL

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

4.3 DETERMINAÇÃO DE UV_{254nm}

Cada água de estudo foi submetida à leitura da absorvância no ultravioleta, no comprimento de onda de 254nm, em espectrofotômetro UV, modelo Cary 1E da marca Varian. As medidas foram feitas em triplicata, resultando em um valor médio e desvio padrão para cada água. A metodologia analítica empregada está descrita em APHA (2005).

4.4 ENSAIOS DE DEMANDA DE CLORO

O conhecimento da demanda de cloro é importante para a realização dos ensaios de potencial de formação (PF) de ácidos haloacéticos de 7 dias, pois auxilia na determinação da dosagem de cloro a ser aplicada nas águas de estudo para resultar cloro residual superior a 3,5 $mgCl_2.L^{-1}$ após 7 dias de tempo de contato (APHA, 1998).

Estes ensaios foram realizados com 6 L da água de estudo contendo quantidade conhecida de ácido húmico comercial, que resultasse nas cores de 60 uH a 400 uH (conforme experimentos do preparo da água de estudo) e acrescidos 12 mL de solução tampão de fosfato para a obtenção do valor de pH de 7,0, medido em pH-metro Orion, modelo 230 A.

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

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

4.5 QUANTIFICAÇÃO DOS ÁCIDOS HALOACÉTICOS

A quantificação dos ácidos haloacéticos na água de estudo ocorreu por meio de extração líquido-líquido e cromatografia a gás com detecção de captura de elétrons.

A extração dos ácidos haloacéticos envolveu uma reação de derivatização por metilação ácida, com o objetivo de transformar os ácidos em ésteres. Tal método foi adaptado de USEPA 552.2 (1995) e 552.3 (2003).

4.5.1 Curva de Calibração

Para a realização do ensaio da curva de calibração, foram preparados 8 balões de concentrações crescentes para cada composto, conforme descrito na Tabela 2. Acrescentou-se em cada balão volumétrico, 1 mL de ácido sulfúrico concentrado, 2 g de sulfato de cobre e 16 g de sulfato de sódio anidro. Os balões foram tampados e agitado por 10 min. e em seguida resfriou-se até temperatura de 4°C. Após a dissolução completa dos sais e resfriamento da amostra, foi adicionado 4 mL de metil éter terc-butílico (MTBE) gelado e manteve-se uma agitação por 30 minutos a 100 rpm, seguida de repouso para separação das fases.

Utilizando-se uma pipeta automática, transferiu-se 2 mL da fase orgânica para um tubo de vidro com tampa rosqueável de 10 mL, no qual foi adicionado 1 mL de solução de metanol ácido sulfúrico (10% de H₂SO₄). Após fechamento do tubo, o mesmo foi aquecido em banho de água à 50°C por 2 h, fase experimental em que ocorre a derivatização por metilação ácida.

Decorrido o tempo de 2h, o tubo foi resfriado, e adicionou-se 4 mL de solução saturada de bicarbonato de sódio em incrementos de 1 mL. Um volume de 1 µL da fase orgânica foi injetado em cromatógrafo e os resultados obtidos geraram curvas analíticas para quantificação dos ácidos haloacéticos.

Na Figura 3 visualiza-se o cromatograma de um ponto da curva de calibração, com o sinal de nove ácidos haloacéticos, presentes no padrão Supelco. Na Tabela 2 estão os valores da curva de calibração.

Figura 3 - Cromatograma de um ponto da curva de calibração, com o sinal de nove ácidos haloacéticos, presentes no padrão Supelco.

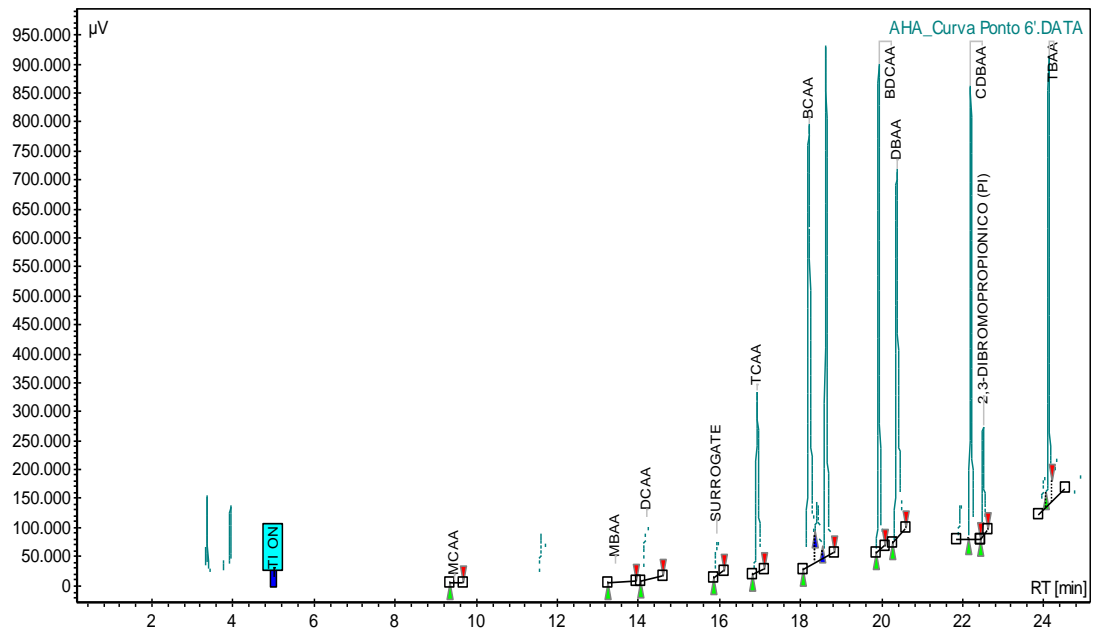


Tabela 2 - Valores de concentração, tempo de retenção e coeficiente de regressão linear da curva de calibração.

Nome	Tempo (min)	Ponto 1 ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Ponto 2 ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Ponto 3 ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Ponto 4 ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Ponto 5 ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Ponto 6 ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Ponto 7 ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Ponto 8 ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	R
MCAA	9,34	0,6	1,2	2,4	4,8	7,2	9,6	12,0	18,0	0,9997
MBAA	13,38	0,4	0,8	1,6	3,2	4,8	6,4	8,0	12,0	0,9977
DCAA	14,14	0,6	1,2	2,4	4,8	7,2	9,6	12,0	18,0	0,9965
TCAA	16,98	0,2	0,4	0,8	1,6	2,4	3,2	4,0	6,0	0,9964
BCAA	18,24	0,4	0,8	1,6	3,2	4,8	6,4	8,0	12,0	0,9966
BDCAA	19,97	0,4	0,8	1,6	3,2	4,8	6,4	8,0	12,0	0,9990
DBAA	20,40	0,2	0,4	0,8	1,6	2,4	3,2	4,0	6,0	0,9974
CDBAA	22,24	1,0	2,0	4,0	8,0	12,0	16,0	20,0	30,0	0,9995
2,3 Dibromopropiônico	22,53	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	-
TBAA	24,14	2,0	4,0	8,0	16,0	24,0	32,0	40,0	60,0	0,9995
DALAPÓN	13,57	2,0	4,0	8,0	16,0	24,0	32,0	40,0	60,0	0,9970

4.6 ENSAIO PARA ESCOLHA DO AGENTE DESCLORANTE

A USEPA 552.3 (2005) recomenda a utilização do cloreto de amônia como agente desclorante, no entanto, com o intuito de comprovar que o mesmo não traria interferências na quantidade de carbono orgânico e consequente quantificação de AHA, foi realizado um ensaio com três desclorantes típicos: ácido ascórbico, tiosulfato de sódio e cloreto de amônio. Utilizou-se nos ensaios 0,5 g do desclorante.

Para a realização do experimento, foi utilizada a água de cor aparente de 300 uH, que recebeu adição de 20 mg.L⁻¹ de cloro e permaneceu lacrada pelos tempos de 30 minutos e 7 dias. Para ambos os tempos, realizou-se extração de ácidos haloacéticos (conforme descrito no item 4.7), utilizando os três tipos diferentes de desclorante, além de um branco.

Após a extração, procedeu-se análise cromatográfica em equipamento a gás com captura de elétrons para quantificar os ácidos haloacéticos formados e comparar os resultados obtidos para cada desclorante.

Foram mensurados o CONP, o COP e o COT das amostras, a fim de verificar interferências na concentração de carbono orgânico em virtude da presença dos desclorantes.

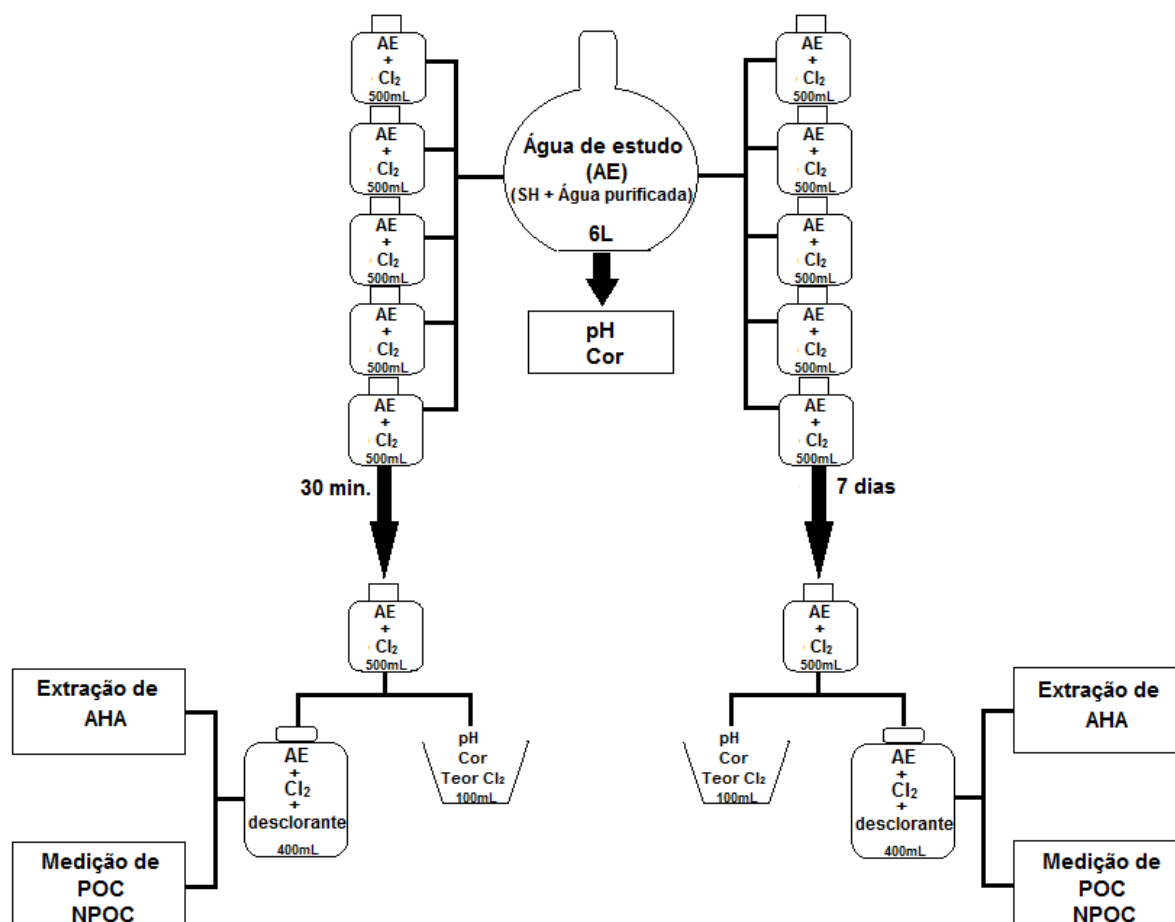
4.7 POTENCIAL DE FORMAÇÃO DE ÁCIDOS HALOACÉTICOS DE 7 DIAS

O procedimento experimental para determinação do potencial de formação (PF) de ácidos haloacéticos de 7 dias (Figura 4) envolveu a preparação de 6 L de água de estudo (cujo pH e carbono orgânico foram medidos), distribuída em alíquotas de 500 mL em 10 frascos, acrescidos de dosagem definida de cloro.

Cinco dos frascos foram mantidos em estufa de DBO em temperatura controlada de 25°C, por 7 dias, enquanto para os cinco restantes o tempo de contato foi de 30 minutos.

Após o tempo de reação com o cloro, uma alíquota de 100 mL de cada frasco foi retirada para medição de pH, cor e cloro residual. Os 400 mL restantes receberam a adição de desclorante (cloreto de amônio) e posteriormente, duas alíquotas de 50 mL foram retiradas, sendo uma destinada à medição do carbono orgânico e a outra para o procedimento de extração de AHA. O experimento foi realizado em quintuplicada e a extração dos AHA e a medição dos parâmetros de controle foram realizados nas águas de estudo com cloro e em um branco. Na Figura 4 está apresentado um fluxograma com o resumo do procedimento experimental até a etapa de extração.

Figura 4 - Fluxograma do procedimento experimental, até a etapa de extração



A etapa de extração de AHA foi feita com derivatização por metilação ácida (Figura 5), em 50 mL de amostra, contida em balão volumétrico aferido de 50 mL, com gargalo longo para comportar o volume excedente de reagentes. Todo o experimento (com exceção da fase de aquecimento) foi realizado em banho-maria refrigerado à 4°C, para evitar perda de material volátil; em seguida aos 50 mL de amostra refrigerada, foram acrescentados:

- 10 µL de padrão interno (2,3 dibromopropiônico);
- Sulfato de sódio (2 gramas);
- Sulfato de cobre (2 gramas);
- 1 mL de ácido sulfúrico concentrado;
- 6 mL de MTBE.

Os balões foram devidamente lacrados e levados para agitação à 100 rpm por 30 minutos em agitador orbital com incubadora e em seguida, foram resfriados em banho-maria. Com o auxílio de uma pipeta automática, transferiu-se 2 mL da fase orgânica para tubo de

vidro com tampa rosqueável de 10 mL de capacidade e adicionou-se 1 mL de solução metanol-ácido sulfúrico.

As amostras foram levadas para aquecimento em banho-maria, em temperatura de 50°C por duas horas e posteriormente foram resfriadas em geladeira e receberam a adição de 4 mL de solução saturada de bicarbonato de sódio, em incrementos de 1 mL. Finalmente, 1 µL da fase orgânica foi injetado em cromatógrafo para a quantificação dos ácidos haloacéticos formados.

Para a etapa de quantificação dos AHA, foi utilizado um cromatógrafo a gás, modelo 3600 CX da marca Varian, com detector de captura de elétrons (DCE) e coluna capilar DB-1701, da marca Agilent-HP, com 30 m de comprimento, 0,32 mm diâmetro interno e 0,25 µm de filme. O equipamento operou nas seguintes condições:

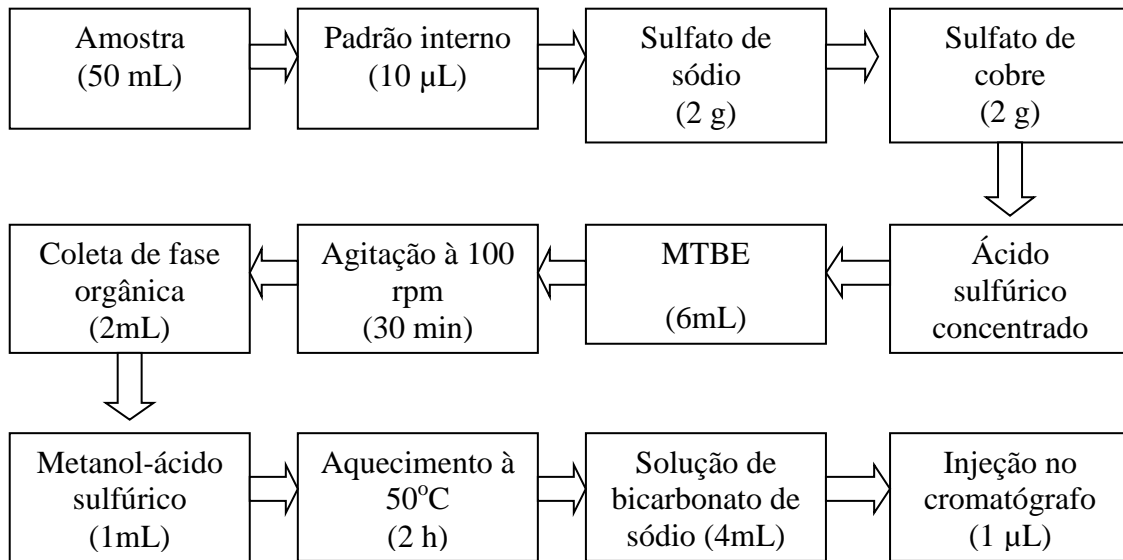
- temperatura do injetor: 250 °C;
- temperatura do detector: 300 °C;
- fluxo de gás de arraste nitrogênio: 1,4 mL.min.⁻¹;
- velocidade: 29 cm.s⁻¹ em 6 psi (0,428 atm);
- sem divisão de amostras.

O tempo total de cada corrida analítica foi de aproximadamente 32 min e 25 s obedecendo à seguinte rampa de aquecimento:

- temperatura isoterma de 40 °C por 8 min;
- aquecimento a 50 °C numa razão de 4 °C.min⁻¹, por 4 min;
- aquecimento a 125 °C numa razão de 12 °C.min⁻¹, por 2 min;
- aquecimento a 200 °C numa razão de 30 °C.min⁻¹, por 7 min.

A Figura 5 é um fluxograma que esquematiza as etapas que envolveram a extração de ácidos haloacéticos por metilação ácida.

Figura 5- Fluxograma do procedimento experimental de extração de ácidos haloacéticos

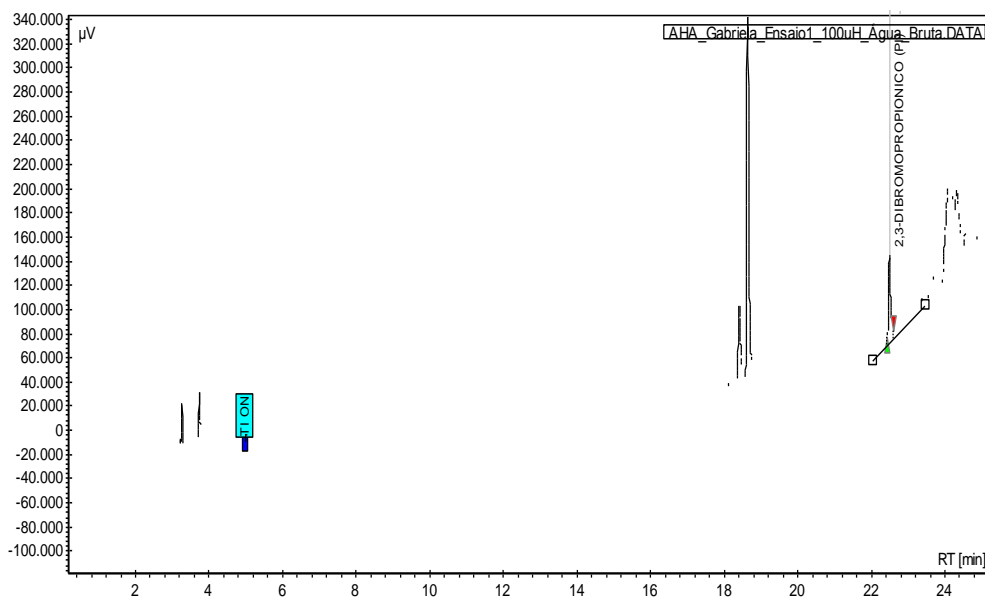


O PF de 7 dias dos AHA foi obtido pela diferença entre a quantidade de ácidos haloacéticos formados após tempo de contato de 7 dias e 30 minutos, conforme equação 10.

$$PF_{AHA} = AHA_{7\text{dias}} - AHA_{30\text{min}} \quad (10)$$

Na Figura 6 visualiza-se o cromatograma de uma água de COT de 2,080 mg.L⁻¹, sem a adição de hipoclorito de cálcio (branco).

Figura 6 - Cromatograma de um branco da água de COT de 2,080 mg.L⁻¹ (cor aparente aproximada de 100 uH)



4.8 CORRELAÇÕES EMPÍRICAS

O estudo das equações dos modelos lineares dos dados experimentais, foi baseado na raiz quadrada da somatória dos erros ao quadrado *Root-Mean-Square Error* (RMSE) e no coeficiente de determinação (R^2), de acordo com as equações 11 e 12. Para o ajuste das equações, utilizou-se o Solver do Software Microsoft Excel (2010), seguindo o método dos mínimos quadrados.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [\ln(PF_{AHA} exp_i) - \ln(PF_{AHA} calc_i)]^2}{n}} \quad (11)$$

Em que:

$PF_{AHA} exp_i$ = potencial de formação de ácidos haloacéticos experimental inicial.

$PF_{AHA} calc_i$ = potencial de formação de ácidos haloacéticos calculado inicial.

$$R^2 = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (PF_{AHA} exp_i - \overline{PF_{AHA} exp_{médio}})(PF_{AHA} calc_i - \overline{PF_{AHA} calc_{médio}})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (PF_{AHA} exp_i - \overline{PF_{AHA} exp_{médio}})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (PF_{AHA} calc_i - \overline{PF_{AHA} calc_{médio}})^2}} \right]^2 \quad (12)$$

Em que:

$PF_{AHA} exp_i$ = potencial de formação de ácidos haloacéticos experimental inicial.

$PF_{AHA} exp_{médio}$ = potencial de formação de ácidos haloacéticos experimental médio.

$PF_{AHA} calc_i$ = potencial de formação de ácidos haloacéticos calculado inicial.

$PF_{AHA} calc_{médio}$ = potencial de formação de ácidos haloacéticos calculado médio.

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

A equação 13 descreve a equação matemática usada no cálculo da formação de AHA totais:

$$PF_{AHA} = a \times COT^b \times UV^c \times Cl_2^d \quad (13)$$

Em que:

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

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

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

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

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir estão apresentados os resultados obtidos dos procedimentos experimentais. Os dados coletados foram ajustados para obtenção da correlação de previsão do potencial de formação de ácidos haloacéticos totais, já que algumas das variáveis obtidas influenciam a formação de subprodutos organoclorados.

A primeira etapa experimental envolveu um teste para a obtenção das águas de estudo com cor aparente de aproximadamente 60, 100, 200, 300 e 400 uH, pela adição de diferentes massas de ácido húmico comercial em água deionizada. As massas pesadas e respectivos valores de COT medidos em cada água de estudo e a concentração de ácido húmico estão representados na Tabela 3.

Tabela 3 - Carbono orgânico total e concentração de ácido húmico das águas de estudo obtidas em laboratório a partir da dissolução de diferentes massas de ácido húmico comercial em 6 L de água deionizada.

Concentração de ácido húmico Aldrich (mg.L ⁻¹)	Massa total Ácido húmico (mg) em 6L	COT (mg.L ⁻¹)
3,5	21	1,362
6,5	39	2,080
13,0	78	5,587
19,0	114	6,217
25,0	150	6,477

A massa pesada para a obtenção de cada cor obedeceu a uma relação proporcional, onde o dobro da cor aparente foi praticamente o dobro da massa pesada. O parâmetro cor aparente foi utilizado apenas como um indicativo, uma vez que os parâmetros utilizados na representação de matéria orgânica na formulação das equações foram carbono orgânico e absorvância UV_{254nm}, cujos resultados para cada água de estudo estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados obtidos de cor aparente, carbono orgânico e UV_{254nm} das águas de estudo.

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

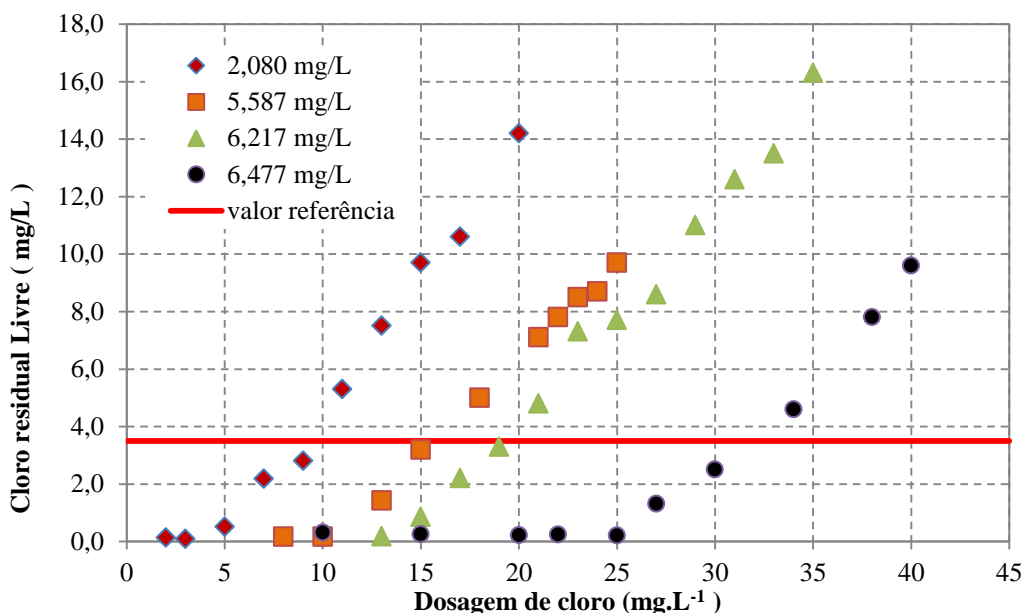
Como esperado, os valores de COP e CONP das águas aumentaram com o aumento da massa de ácido húmico adicionada. O mesmo comportamento foi observado para o parâmetro UV_{254} .

As águas de estudo de carbono orgânico total de 1,362, 2,080, 5,587, 6,217 e 6,477 $mg.L^{-1}$ foram denominadas, respectivamente, A, B, C, D e E a fim de simplificar a descrição dos resultados.

A APHA (2005) recomenda que para a realização dos ensaios de PF de AHA de 7 dias, um teor de cloro residual livre acima de $3,5 mgCl_2.L^{-1}$ seja mantido após o tempo de contato com o agente oxidante. Para que este residual seja atendido, foi necessária a realização de ensaios de demanda de cloro para cada água de estudo.

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

Figura 7 - Valores de cloro residual livre das águas de estudo, representadas pelo COT, após 7 dias de contato com diferentes dosagens de cloro e o valor de referência de $3,5 mgCl_2.L^{-1}$.



Na Figura 7 observa-se que para a água B, o primeiro ponto acima do valor de referência ocorreu a partir da dosagem de $11 mgCl_2.L^{-1}$, resultando em cloro residual livre de $5,3 mgCl_2.L^{-1}$ após 7 dias de tempo de contato. Para a água C, a primeira dosagem que

resultou em um residual de cloro de $5,0 \text{ mgCl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ foi de $18 \text{ mgCl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$. A água D teve o cloro residual livre de $4,8 \text{ mgCl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ ao receber uma dosagem de $21 \text{ mgCl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, enquanto para a água E, a aplicação da dosagem de cloro de $34 \text{ mgCl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ resultou em um residual de $4,6 \text{ mgCl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, acima do valor de referência.

Buscando seguir as recomendações da APHA (2005) de manutenção do cloro residual livre acima de $3,5 \text{ mgCl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, foram adotados, para os ensaios de PF de 7 dias, os valores de dosagem de cloro que mais se aproximaram das recomendações: para as águas B, C, D e E, utilizou-se, respectivamente, $10 \text{ mgCl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, $17 \text{ mgCl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, $20 \text{ mgCl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ e $30 \text{ mgCl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$. Para a água A, baseando-se nos resultados obtidos para as demais águas de estudo, definiu-se uma dosagem de $5 \text{ mgCl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ para os ensaios de PF de 7 dias.

Outra etapa experimental envolveu ensaio para a escolha do agente desclorante utilizado nos experimentos de extração de AHA. Os resultados de COP, CONP e COT de tais ensaios são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados do COT, COP e CONP obtidos nos ensaios utilizando a água D, para determinação do desclorante a ser utilizado na extração de ácidos haloacéticos.

Tipo de desclorante	COP ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		CONP ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		COT ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	
	30 min	7 dias	30 min	7 dias	30 min	7 dias
Sem desclorante	0,020	1,062	4,951	5,797	4,971	6,859
Ácido ascórbico	0,008	1,146	179,9	607,5	180,0	608,7
Tiosulfato de sódio	0,019	1,134	5,614	6,847	5,633	7,981
Cloreto de amônio	0,019	1,210	5,902	6,885	5,920	8,095
Água bruta	0,005		5,452		5,457	

Comparando-se os resultados de COP, CONP e COT da água de estudo enriquecida com cada um dos desclorantes com as amostras de água bruta e água sem desclorante, constatou-se que os menores incrementos no carbono orgânico da água ocorreram com a utilização de tiosulfato de sódio e de cloreto de amônio. O ácido ascórbico, por se tratar de um composto orgânico, resultou as maiores interferências, já que aumentou em aproximadamente 100 vezes o COT da água desclorada e em mais de 100 vezes se comparado ao COT da água bruta. Os ácidos haloacéticos foram mensurados e os valores para cada espécie de AHA foi quantificada na cromatografia. Tais dados estão apresentados nas Tabelas 6 e 7, para os tempos de contato com o desinfetante de 30 minutos e 7 dias, respectivamente.

Para todos os desclorantes utilizados, houve a detecção de ácidos haloacéticos na água de estudo após o tempo de contato de 30 minutos e 7 dias com o oxidante, sendo que a formação para 30 minutos foi inferior àquela detectada para o tempo de 7 dias. Em ambos os

tempos, foi detectada a presença de ácido monocloroacético apenas quando utilizado o cloreto de amônio como desclorante.

Tabela 6 - Resultados da quantificação de ácidos haloacéticos na água D, oxidada com 20 mgCl₂.L⁻¹, após tempo de contato de 30 minutos e posterior adição de desclorante.

Tipo desclorante	AHA (µg.L ⁻¹)					Total
	MCAA	DCAA	TCAA	BDCAA	TBAA	
Acido ascórbico	<0,01	21,52	8,77	<0,01	<0,01	30,29
Tiosulfato de sódio	<0,01	10,25	21,88	<0,01	<0,01	32,13
Cloreto de amônio	9,90	9,83	20,10	0,16	<0,01	39,99

O cloreto de amônio foi o desclorante escolhido para os ensaios de PF de AHA, pois os resultados de medição de COT da água de estudo utilizando o referido desclorante, resultou valores de COT aproximados da água bruta e a formação de ácidos haloacéticos após tempo de 7 dias de contato com o oxidante foi inferior à da água sem desclorante. Além disso, o cloreto de amônio é o desclorante recomendado pela APHA (2005).

Tabela 7 - Resultados de ácidos haloacéticos na água D, oxidada com 20 mgCl₂.L⁻¹, após tempo de contato de 7 dias e posterior adição de desclorante.

Tipo desclorante	AHA (µg.L ⁻¹)					Total
	MCAA	DCAA	TCAA	BDCAA	TBAA	
Sem desclorante	<0,01	42,09	38,87	<0,01	<0,01	80,96
Ácido ascórbico	<0,01	53,63	34,76	<0,01	<0,01	88,39
Tiosulfato de sódio	<0,01	45,80	37,07	<0,01	<0,01	82,87
Cloreto de amônio	8,89	35,24	33,69	<0,01	<0,01	77,82

Os ensaios de PF de AHA foram realizados em quintuplicata para cada água de estudo. Os resultados dos ácidos haloacéticos detectados na etapa experimental encontram-se nas Tabelas de 8 a 12.

Na Tabela 8 estão os resultados de concentração dos AHA detectados na água de estudo A após 30 minutos e 7 dias de tempo de contato com 5 mgCl₂.L⁻¹.

Tabela 8 - Resultados da concentração de AHA obtidos por cromatografia para a água A, oxidada com 5 mgCl₂.L⁻¹.

		AHA (µg.L ⁻¹)								
	Amostra	AHA total	MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	BCAA	BDCAA	CDBAA	TBAA
30 minutos	T0 1	6,67	<0,01	<0,01	<0,01	3,18	2,53	0,96	<0,01	<0,01
	T0 2	5,85	<0,01	<0,01	<0,01	2,76	2,25	0,84	<0,01	<0,01
	T0 3	4,34	<0,01	<0,01	<0,01	2,45	1,39	0,50	<0,01	<0,01
	T0 4	4,50	<0,01	<0,01	<0,01	2,62	1,88	<0,01	<0,01	<0,01
	T0 5	4,36	<0,01	<0,01	<0,01	2,33	1,48	0,55	<0,01	<0,01
	Média	5,14	<0,01	<0,01	<0,01	2,67	1,91	0,57	<0,01	<0,01
	DP	1,19	<0,01	<0,01	<0,01	0,33	0,49	0,37	<0,01	<0,01
7 dias	T7 1	54,54	<0,01	<0,01	9,52	17,31	25,65	1,01	1,05	<0,01
	T7 2	46,68	<0,01	<0,01	9,59	18,44	17,47	1,18	<0,01	<0,01
	T7 3	45,74	<0,01	<0,01	10,71	19,11	14,85	1,07	<0,01	<0,01
	T7 4	31,02	<0,01	<0,01	<0,01	17,76	12,27	0,99	<0,01	<0,01
	T7 5	33,40	<0,01	<0,01	<0,01	18,26	13,92	1,22	<0,01	<0,01
	Média	42,28	<0,01	<0,01	5,96	18,18	16,83	1,09	0,21	<0,01
	DP	12,00	<0,01	<0,01	5,46	0,68	5,28	0,10	0,47	<0,01
PF 7 dias		37,13	<0,01	<0,01	5,96	15,51	14,93	0,52	0,21	<0,01

Na Tabela 9 encontram-se os resultados da concentração de AHA obtidos por cromatografia, na água B, após oxidação com 10 mgCl₂.L⁻¹ em tempo de contato de 30 minutos e 7 dias.

Tabela 9 - Resultados de concentração de AHA obtidos por cromatografia para a água B, oxidada com 10 mgCl₂.L⁻¹.

		AHA (µg.L ⁻¹)								
	Amostra	AHA total	MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	BCAA	BDCAA	CDBAA	TBAA
30 minutos	T0 1	7,51	<0,01	<0,01	1,04	5,35	0,60	0,52	<0,01	<0,01
	T0 2	6,09	<0,01	<0,01	0,91	4,67	<0,01	0,51	<0,01	<0,01
	T0 3	5,01	<0,01	<0,01	0,25	4,44	0,04	0,28	<0,01	<0,01
	T0 4	5,24	<0,01	<0,01	0,66	4,58	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	T0 5	6,56	<0,01	<0,01	1,07	5,49	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	Média	6,08	<0,01	<0,01	0,79	4,91	0,13	0,26	<0,01	<0,01
	DP	1,34	<0,01	<0,01	0,34	0,48	0,26	0,26	<0,01	<0,01
7 dias	T7 1	58,17	<0,01	<0,01	26,61	28,84	2,72	<0,01	<0,01	<0,01
	T7 2	51,12	<0,01	<0,01	21,02	28,24	1,56	0,30	<0,01	<0,01
	T7 3	51,33	<0,01	<0,01	20,49	25,59	5,25	<0,01	<0,01	<0,01
	T7 4	51,97	<0,01	<0,01	23,33	25,99	2,65	<0,01	<0,01	<0,01
	T7 5	52,54	<0,01	<0,01	23,76	26,40	1,87	0,51	<0,01	<0,01
	Média	53,03	<0,01	<0,01	23,04	27,01	2,81	0,16	<0,01	<0,01
	DP	5,57	<0,01	<0,01	2,45	1,44	1,45	0,23	<0,01	<0,01
PF 7 dias		46,94	<0,01	<0,01	22,26	22,11	2,68	-0,10	<0,01	<0,01

Os resultados apresentados na Tabela 10 detalham as espécies de AHA detectadas na água C, oxidada com $17 \text{ mgCl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, após tempo de contato de 30 minutos e 7 dias.

Tabela 10 - Resultados de concentração de AHA obtidos por cromatografia para a água C, oxidada com $17 \text{ mgCl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$.

		AHA ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)								
Amostra		AHA total	MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	BCAA	BDCAA	CDBAA	TBAA
30 minutos	T0 1	17,14	<0,01	<0,01	4,66	12,48	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	T0 2	14,74	<0,01	<0,01	4,14	10,60	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	T0 3	17,00	<0,01	<0,01	4,84	12,16	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	T0 4	17,68	<0,01	<0,01	5,05	12,63	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	T0 5	16,46	<0,01	<0,01	4,23	12,23	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	Média	16,60	<0,01	<0,01	4,58	12,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	DP	1,13	<0,01	<0,01	0,39	0,82	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
7 dias	T7 1	61,8	<0,01	<0,01	26,59	30,94	<0,01	1,39	2,88	<0,01
	T7 2	60,46	<0,01	<0,01	29,22	31,24	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	T7 3	74,80	<0,01	<0,01	29,04	32,67	<0,01	<0,01	1,47	<0,01
	T7 4	63,26	<0,01	<0,01	31,13	31,5	<0,01	0,63	<0,01	<0,01
	T7 5	66,68	<0,01	<0,01	32,97	33,71	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	Média	63,08	<0,01	<0,01	29,79	32,01	<0,01	1,01	2,18	<0,01
	DP	2,32	<0,01	<0,01	2,39	1,15	<0,01	0,54	1,00	<0,01
	PF 7 dias	46,47	<0,01	<0,01	25,21	19,99	<0,01	1,01	2,18	<0,01

Na Tabela 11 são informados os resultados de AHA obtidos na água D, oxidada com $20 \text{ mgCl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, durante tempo de contato de 30 minutos e 7 dias.

Tabela 11 - Resultados de concentração de AHA obtidos por cromatografia para a água D, oxidada com $20 \text{ mgCl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$.

		AHA ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)								
Amostra		AHA total	MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	BCAA	BDCAA	CDBAA	TBAA
30 minutos	T0 1	27,43	<0,01	<0,01	9,56	17,87	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	T0 2	28,33	<0,01	<0,01	9,20	19,13	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	T0 3	29,00	<0,01	<0,01	9,62	19,38	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	T0 4	29,93	<0,01	<0,01	9,35	20,58	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	T0 5	31,49	<0,01	<0,01	10,60	20,89	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	Média	29,24	<0,01	<0,01	9,67	19,57	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	DP	1,76	<0,01	<0,01	0,55	1,21	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
7 dias	T7 1	76,93	<0,01	<0,01	43,05	33,88	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	T7 2	69,99	<0,01	<0,01	36,39	33,60	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	T7 3	79,40	<0,01	<0,01	43,13	36,27	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	T7 4	69,52	<0,01	<0,01	36,69	32,83	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	T7 5	82,15	<0,01	<0,01	44,02	38,13	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	Média	75,60	<0,01	<0,01	40,66	34,94	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	DP	5,65	<0,01	<0,01	3,78	2,20	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	PF 7 dias	46,36	<0,01	<0,01	30,99	15,37	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

Na Tabela 12 destacam-se os resultados cromatográficos obtidos para a água E, após tempo de contato de 30 minutos e 7 dias com 30 mgCl₂.L⁻¹.

Tabela 12 - Resultados de concentração de AHA obtidos por cromatografia para a água E, após oxidação com 30 mgCl₂.L⁻¹.

		AHA (µg.L ⁻¹)								
	Amostra	AHA total	MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	BCAA	BDCAA	CDBAA	TBAA
30 minutos	T0 1	25,82	<0,01	<0,01	9,75	16,07	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	T0 2	21,25	<0,01	<0,01	7,31	13,94	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	T0 3	20,62	<0,01	<0,01	6,61	14,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	T0 4	20,93	<0,01	<0,01	6,90	14,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	T0 5	21,79	<0,01	<0,01	6,65	15,14	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	Média	22,08	<0,01	<0,01	7,44	14,64	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	DP	2,26	<0,01	<0,01	1,32	0,94	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
7 dias	T7 1	27,01	<0,01	<0,01	12,72	14,29	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	T7 2	72,74	<0,01	<0,01	37,54	35,20	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	T7 3	64,96	<0,01	<0,01	34,16	30,80	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	T7 4	69,60	<0,01	<0,01	36,88	32,72	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	T7 5	72,10	<0,01	<0,01	39,23	32,87	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	Média	61,28	<0,01	<0,01	32,11	29,18	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	DP	19,46	<0,01	<0,01	10,99	8,47	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	PF 7 dias	39,20	<0,01	<0,01	24,66	14,54	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

Os dados apresentados nas tabelas 8 a 12 mostram que entre as espécies individuais de ácidos haloacéticos detectados, houve a formação de DCAA e TCAA em todas as águas de estudos, sendo o TCAA detectado tanto no tempo de contato de 30 minutos quanto no tempo de 7 dias. O potencial de formação de DCAA superou o potencial de formação de TCAA em quatro das águas estudadas: B, C, D e E. O desvio padrão calculado para os valores de DCAA e TCAA variou entre 0,3 e 11,0, desvio considerado aceitável, já que utilizando o critério de Chauvenet, em que relaciona-se à média e o desvio padrão para determinar o intervalo de valores confiáveis, todos os resultados obtidos com a medição das amostras das águas de estudo, encontram-se no intervalo.

Uma quantidade mais elevada de TCAA e DCAA também foi verificada em estudo realizado por Lebel *et al.* (1997) e Li *et al.* (2008 a). Lebel e colaboradores analisaram amostras de água tratada, após passar por processo de desinfecção e antes da distribuição, em três estações de tratamento. Na estação 1 o tratamento consistia de pré-cloração, floculação, sedimentação, filtração, correção de pH e cloraminação; a estação 2 empregava triagem mecânica, floculação, sedimentação, cloração, filtração em areia e pós-cloração; na estação 3 empregou-se triagem mecânica, floculação, sedimentação, cloração, filtração em areia,

ozonização e pós-cloração. Os autores verificaram que nas três estações analisadas, houve formação de MCAA, DCAA e TCAA, no entanto, a concentração de MCAA era sempre baixa, enquanto os valores de DCAA e TCAA eram mais altos. Observou-se também que os valores da concentração do DCAA eram um balanço entre formação e subsequente degradação, enquanto o TCAA manteve-se com concentração praticamente estável.

Li *et al.* (2008 a), semelhante ao estudo aqui apresentado, utilizou ácido húmico comercial para simular em laboratório, a matéria orgânica natural e adicional dosagens crescentes de cloro na água produzida. Ao analisar os AHA formados após 24h de tempo de contato, os autores verificaram que as maiores concentrações foram de TCAA e DCAA, representando conjuntamente, cerca de 92.6% de todo AHA detectado.

Observando os resultados obtidos no presente estudo, constata-se que houve a formação de AHA bromo-clorados, pertencentes às espécies BCAA e BDCAA nas águas A e B e BDCAA e CDBAA na água C, mesmo sem a adição de bromo às águas estudadas, sendo que a maior detecção ocorreu para o BCAA na água A. Acredita-se que a detecção de compostos bromados na água de estudo se deva à uma possível contaminação do hipoclorito de cálcio comercial, utilizado como agente oxidante, durante o seu processo de fabricação.

Nenhuma das águas de estudo sintetizadas atingiu o valor máximo permitido para AHA totais previsto na atual portaria de potabilidade da água, ficando os valores compreendidos entre 42,28 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e 75,60 $\mu\text{g.L}^{-1}$, apesar das altas dosagens de cloro utilizadas na fase experimental. No entanto, a água bruta foi sintetizada em laboratório a partir de ácido húmico comercial, que representa apenas uma fração da matéria orgânica presente nas águas naturais e apesar de não existirem parâmetros de controle para a pré-oxidação de água bruta na Portaria 2914 (2011), caso os subprodutos formados nesta etapa não sejam retirados, é provável que, caso haja demanda de cloro na etapa final do tratamento, mais subprodutos sejam formados na etapa de desinfecção, aumentando a concentração de SOH.

Além do PF de 7 dias de AHA, alguns parâmetros de controle foram medidos nas águas de estudo: a matéria orgânica por meio da medição do COT da água bruta e oxidada com cloro nos tempos de contato de 30 minutos e 7 dias; cloro residual livre, pH e cor aparente. Os resultados dos parâmetros mencionados para cada água de estudo são mostrados nas Tabelas 13 a 17.

Na Tabela 13 estão apresentados os resultados para as 5 amostras, de COT (COP e CONP), cloro residual livre, pH e cor aparente da água A, após oxidação com 5 $\text{mgCl}_2.\text{L}^{-1}$, nos tempos 30 minutos e 7 dias. A cor aparente da água bruta foi de 65 uH.

Tabela 13 - Resultados do COT (COP e CONP), cloro residual livre, pH e cor aparente, após oxidação da água de estudo A, com 5 mgCl₂.L⁻¹, nos tempos de contato de 30 min. e 7 dias.

	Água	pH	Cloro residual (mgCl ₂ .L ⁻¹)	Cor aparente (uH)	CONP (mg.L ⁻¹)	COP (mg.L ⁻¹)	COT (mg.L ⁻¹)
30 minutos	T0 - 1	7,17	3,0	45	1,4100	0,0285	1,4385
	T0 - 2	7,17	4,0	44	1,3870	0,0187	1,4060
	T0 - 3	7,15	5,0	49	1,4020	0,0216	1,4240
	T0 - 4	7,15	4,0	38	1,3820	0,0147	1,3960
	T0 - 5	7,18	3,0	42	1,3640	0,0131	1,3770
	Média	7,16	3,8	44	1,3890	0,0681	1,4083
	DP	0,01	0,84	4,04	0,0179	0,0061	0,0240
7 dias	T7 - 1	7,19	2,5	11	1,5510	0,0140	1,5650
	T7 - 2	7,20	2,7	7	1,6300	0,0154	1,6450
	T7 - 3	7,19	3,0	5	1,2640	0,0130	1,2770
	T7 - 4	7,19	2,7	5	1,1770	0,0115	1,1880
	T7 - 5	7,18	2,4	4	1,7970	0,0153	1,8130
	Média	7,19	2,7	6	1,4838	0,0138	1,4976
	DP	0,01	0,23	2,79	0,2581	0,0016	0,2599

Na Tabela 14 encontram-se os resultados dos valores de COT (COP e CONP), cloro residual livre, pH e cor aparente de 5 amostras da água B, que foi oxidada com 10 mgCl₂.L⁻¹ ao longo de 30 minutos e 7 dias. A cor aparente da água bruta foi de 142 uH.

Tabela 14 - Resultados do COT (COP e CONP), cloro residual livre, pH e cor aparente, após oxidação da água de estudo B com 10 mgCl₂.L⁻¹, nos tempos de contato de 30 min. e 7 dias.

	Água	pH	Cloro residual (mgCl ₂ .L ⁻¹)	Coraparente (uH)	CONP (mg.L ⁻¹)	COP (mg.L ⁻¹)	COT (mg.L ⁻¹)
30 minutos	T0 - 1	7,25	9,1	70	2,1810	0,0529	2,2340
	T0 - 2	7,25	9,5	64	2,1720	0,0508	2,2230
	T0 - 3	7,25	10,0	58	2,0970	0,0369	2,1340
	T0 - 4	7,25	9,9	51	2,0760	0,0299	2,1060
	T0 - 5	7,25	9,7	47	2,0870	0,0560	2,1430
	Média	7,25	9,6	58	2,1226	0,0453	2,1680
	DP	0,00	0,4	9,35	0,0499	0,0113	0,0570
7 dias	T7 - 1	7,15	4,1	35	2,1500	0,0809	2,2310
	T7 - 2	7,15	4,6	36	2,1870	0,1313	2,3190
	T7 - 3	7,16	4,9	34	2,3040	0,2992	2,6040
	T7 - 4	7,17	4,8	34	2,2170	0,1274	2,3440
	T7 - 5	7,17	4,2	34	2,1130	0,1292	2,2420
	Média	7,16	4,5	35	2,1942	0,1536	2,3480
	DP	0,01	0,4	0,89	0,0728	0,0841	0,1511

Os resultados apresentados na Tabela 15 são referentes aos resultados de COT (COP e CONP), cloro residual livre, pH e cor aparente das 5 amostras da água C, após oxidação

com cloro nos tempos 30 minutos e 7 dias. A cor aparente da água bruta foi de 210 uH e a dosagem de cloro inicial aplicada foi de 17 mgCl₂.L⁻¹.

Tabela 15 - Resultados do COT (COP e CONP), cloro residual livre, pH e cor aparente, após oxidação da água de estudo C com 17 mgCl₂.L⁻¹, nos tempos 30 min. e 7 dias.

	Água	pH	Cloro residual (mgCl ₂ .L ⁻¹)	Cor aparente (uH)	CONP (mg.L ⁻¹)	COP (mg.L ⁻¹)	COT (mg.L ⁻¹)
30 minutos	T0 - 1	7,32	11	130	3,6440	0,0602	3,7040
	T0 - 2	7,33	12	133	3,7120	0,0670	3,7790
	T0 - 3	7,34	9	132	3,5530	0,0216	3,5740
	T0 - 4	7,33	9	134	4,5190	0,0410	4,5600
	T0 - 5	7,33	9	136	4,8750	0,0488	4,9240
	Média	7,33	10	133	4,0606	0,0477	4,1082
	DP	0,01	1,41	2,24	0,5971	0,0177	0,5972
7 dias	T7 - 1	7,22	5,1	28	3,6820	0,0702	3,7520
	T7 - 2	7,22	6,3	27	3,9730	0,0551	4,0280
	T7 - 3	7,22	5,8	27	3,8340	0,0961	3,9300
	T7 - 4	7,22	6,1	27	5,1220	0,0701	5,1920
	T7 - 5	7,22	5,9	26	3,0550	0,0434	3,0980
	Média	7,22	5,9	27	3,9332	0,0670	4,0000
	DP	0	0,46	0,71	0,7515	0,0198	0,7586

Na Tabela 16 encontram-se os resultados das 5 amostras, referentes aos valores de COT (COP e CONP), cloro residual livre, pH e cor aparente da água D, após oxidação com cloro nos tempos 30 minutos e 7 dias. A cor aparente da água bruta foi de 328 uH e a dosagem de cloro inicial aplicada foi de 20 mgCl₂.L⁻¹.

Tabela 16 - Resultados do COT (COP e CONP), cloro residual livre, pH e cor aparente, após oxidação da água de estudo D com 20 mgCl₂.L⁻¹, nos tempos 30 minutos e 7 dias.

	Água	pH	Cloro residual (mgCl ₂ .L ⁻¹)	Cor aparente (uH)	CONP (mg.L ⁻¹)	COP (mg.L ⁻¹)	COT (mg.L ⁻¹)
30 minutos	T0 - 1	7,32	15,00	196	5,8950	0,0591	5,9540
	T0 - 2	7,30	23,00	197	5,7020	0,0407	5,7430
	T0 - 3	7,31	20,00	197	6,6070	0,0697	6,6770
	T0 - 4	7,31	16,00	200	6,4790	0,0615	6,5400
	T0 - 5	7,32	16,00	201	6,7390	0,0424	6,7820
	Média	7,31	18,00	199	6,2844	0,0547	6,3392
	DP	0,01	3,39	2,17	0,4581	0,0126	0,4622
7 dias	T7 - 1	7,25	4,70	86	5,5160	0,0434	5,5600
	T7 - 2	7,25	5,60	83	5,5570	0,0364	5,5930
	T7 - 3	7,26	5,70	86	5,8390	0,0311	5,8700
	T7 - 4	7,27	5,40	86	6,1920	0,0377	6,6229
	T7 - 5	7,28	6,00	84	6,4800	0,0315	6,5120
	Média	7,26	5,48	85	5,9168	0,0360	6,0316
	DP	0,01	0,49	1,41	0,4151	0,0051	0,5053

Estão apresentados na Tabela 17 os resultados de COT (COP e CONP), cloro residual livre, pH e cor aparente das 5 amostras da água E, cuja cor aparente medida na água bruta foi de 438 uH e foi oxidada com 30 mgCl₂.L⁻¹ durante 30 minutos e 7 dias.

Tabela 17 - Resultados do COT (COP e CONP), cloro residual livre, pH e cor aparente, após oxidação da água de estudo E com 30 mgCl₂.L⁻¹, nos tempos 30 minutos e 7 dias.

	Água	pH	Cloro residual (mgCl ₂ .L ⁻¹)	Cor aparente (uH)	CONP (mg.L ⁻¹)	COP (mg.L ⁻¹)	COT (mg.L ⁻¹)
30 minutos	T0 - 1	7,34	17	248	6,6340	0,1174	6,7510
	T0 - 2	7,35	17	235	6,7100	0,0405	6,7510
	T0 - 3	7,35	15	250	6,7010	0,0190	6,7200
	T0 - 4	7,34	13	243	6,9210	0,0877	6,7200
	T0 - 5	7,33	18	241	6,7530	0,0209	6,7320
	Média	7,34	16	243	6,7438	0,0571	6,7348
	DP	0,01	2,00	5,94	0,1078	0,0436	0,0156
7 dias	T7 - 1	7,18	8	113	7,7840	0,2211	8,0050
	T7 - 2	7,24	7	111	7,4510	0,2005	7,6520
	T7 - 3	7,22	7	115	7,8790	0,2788	8,1580
	T7 - 4	7,25	7	110	7,7500	0,1866	7,9370
	T7 - 5	7,25	8	106	7,6190	0,2423	7,8610
	Média	7,23	7	111	7,6966	0,2259	7,9226
	DP	0,03	0,44	3,39	0,1659	0,0363	0,1867

Os resultados apresentados nas tabelas de 12 a 17 mostram que o pH das águas de estudo foi mantido em torno de 7 (variando de 7,1 a 7,3). A manutenção do pH neutro ocorreu pela adição de tampão de fosfato durante a etapa experimental, já que este foi um parâmetro mantido constante e que influencia na formação de AHA. Diversos autores, entre eles Hong (2013) verificaram que em condições básicas de pH, ocorre uma diminuição na formação de ácidos haloacéticos totais e que a variação de pH pode influenciar principalmente a formação de TCAA, uma das principais espécies de AHA.

Quanto ao residual de cloro livre após 7 dias de tempo de contato, a APHA (2005) recomenda que este residual esteja entre 3,5 e 5,0 mg.L⁻¹; no presente trabalho, adotou-se como referência, um valor de residual superior à 3,5 mg.L⁻¹. O teor de cloro residual livre variou entre 2,7 e 7,0 mg.L⁻¹, após 7 dias de tempo de contato, sendo que a cinética de decaimento do cloro não foi objeto de estudo do presente trabalho.

O teor de cloro residual de 2,7 mg.L⁻¹ obtido para a água A, oxidada com 5 mgCl₂.L⁻¹, não interferiu negativamente na construção da correlação, uma vez que os residuais de cloro nos tempos de contato de 30 minutos e 7 dias foram utilizados apenas para o cálculo da demanda de cloro, variável utilizada na correlação.

Na Tabela 18 estão os valores de carbono orgânico (COP, CONP e COT), a dosagem de cloro aplicada e o PF de AHA totais para cada água de estudo.

Tabela 18 - Resultados de COP, CONP e COT da água bruta e PF de AHA totais obtidos para cada água de estudo.

Água	Carbono orgânico da água bruta (mg.L ⁻¹)			Dosagem de cloro (mg.L ⁻¹)	Carbono orgânico da água oxidada após 7 dias (mg.L ⁻¹)			PF AHA (µg.L ⁻¹)
	COP	CONP	COT		COP	CONP	COT	
A	0,026	1,336	1,362	5	0,014	1,484	1,498	37,13
B	0,017	2,063	2,080	10	0,154	2,194	2,348	46,94
C	0,035	5,552	5,587	17	0,067	3,933	4,000	46,47
D	0,037	6,180	6,217	20	0,036	5,917	6,032	46,36
E	0,037	6,441	6,477	30	0,226	7,697	7,923	39,20

A partir dos dados da tabela, observa-se que o carbono orgânico total das águas de estudo A, B e E aumentou após 7 dias de tempo de contato com o cloro em comparação ao carbono orgânico total da água bruta, que não recebeu adição de cloro. O mesmo foi observado com relação ao COP das águas B, C e E e o CONP das águas A, B e E. Este aumento no carbono orgânico foi considerado estatisticamente aceitável dentro da variação do equipamento utilizado para a medição.

A modelagem matemática de potencial de formação de ácidos haloacéticos foi feita para os ácidos haloacéticos totais detectados na água de estudo. Na Tabela 19 estão os resultados de COT, UV₂₅₄, dosagem de cloro aplicada, residual de cloro livre após 7 dias de tempo de contato e demanda de cloro, variáveis utilizadas para a construção do modelo matemático para os AHA totais. São descritos também os valores médios de AHA totais formados nas águas em tempo de contato com o cloro de 30 minutos, 7 dias e o potencial de formação.

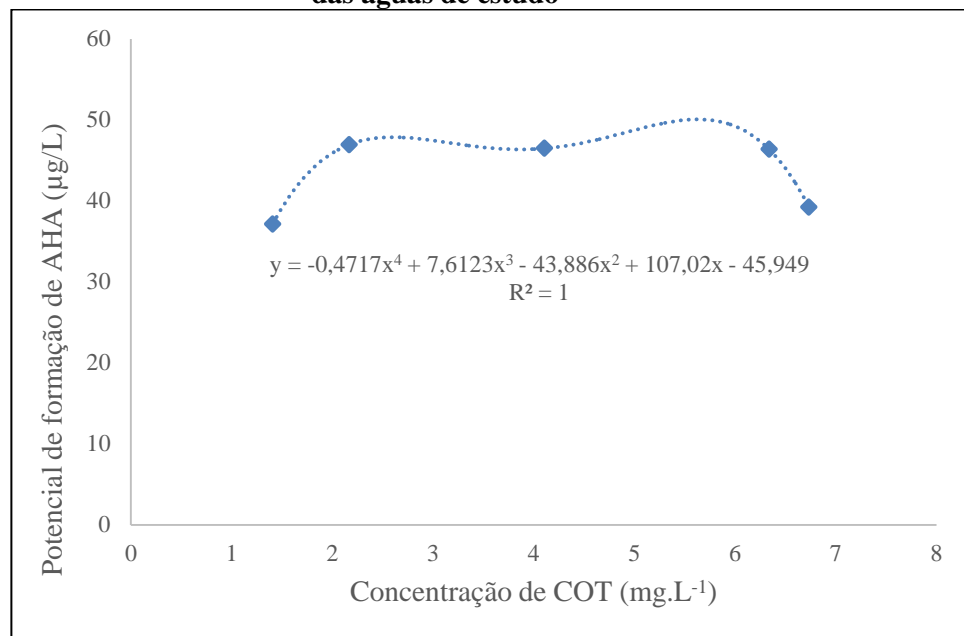
Tabela 19- Resultados dos parâmetros de controle (COT, UV₂₅₄ e dosagem de cloro aplicada) e AHA totais para cinco águas de estudo

Água	Parâmetros de controle					AHA totais (µg.L ⁻¹)			
	Cor	COT (mg.L ⁻¹)	Absorbância UV ₂₅₄	Dosagem de cloro (mg.L ⁻¹)	Residual de cloro livre (mg.L ⁻¹)	Demanda de cloro (mg.L ⁻¹)	30 min	7 dias	PF AHA
A	65	1,362	0,1193	5	2,66	2,34	5,14	42,28	37,13
B	142	2,080	0,2341	10	4,52	5,48	6,08	53,03	46,94
C	210	5,587	0,3510	17	5,84	11,16	16,60	65,40	46,47
D	328	6,217	0,5112	20	5,48	14,52	33,51	93,39	46,36
E	438	6,477	0,6756	30	7,00	22,72	22,08	61,28	39,20

Analisando a tabela, observa-se que, como esperado, os valores de absorvância UV₂₅₄ e COT da água bruta aumentaram em função da adição de ácido húmico, observa-se que há um gradativo aumento, no entanto, não é o que se observa para o PF de AHA, que aumentou gradativamente para as águas A, B e C, mas decaiu para as águas de D e E, como discutido anteriormente.

Com relação aos AHA totais, os valores detectados após 7 dias de tempo de contato com o cloro aumentaram gradativamente e sofreu um ligeiro decréscimo na água E. Observa-se também que o PF de AHA totais aumenta da água A para B, se mantém relativamente constante até a água D e decai na água E, como pode ser observado na Figura 8, que relaciona o PF de AHA totais e o carbono orgânico total das águas de estudo.

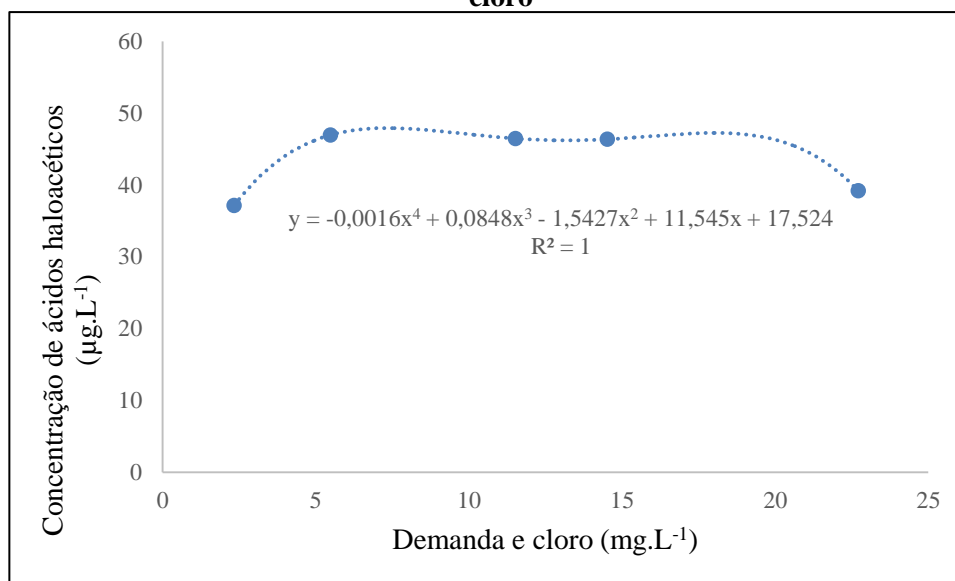
Figura 8 - Relação entre potencial de formação de ácidos haloacéticos e carbono orgânico total das águas de estudo



Analisando o gráfico, nota-se que o PF de ácidos haloacéticos aumenta e posteriormente, sofre um declínio, apesar da quantidade de COT ser gradativamente maior. Os valores que correlacionam as duas variáveis se ajustam gerando um polinômio de quarto grau.

Com relação à demanda de cloro, observa-se um aumento com o incremento do carbono e da dosagem de cloro, conforme observado na Figura 9.

Figura 9 - Relação entre o potencial de formação de ácidos haloacéticos totais e a demanda de cloro



No gráfico é possível observar a redução no potencial de formação de ácidos haloacéticos e um aumento na demanda de cloro. A demanda de cloro no presente estudo está ligada à reação de oxidação entre o cloro livre aplicado e o ácido húmico adicionado às águas de estudo.

Sugere-se que o declínio no potencial de formação ocorra em decorrência da competição na formação de outros subprodutos organoclorados não mensurados no presente estudo, nas reações do cloro residual livre com o carbono orgânico disponível. Tais reações podem ser intensificadas a partir de determinada quantidade de carbono orgânico e teor de cloro residual livre.

Na Tabela 20, encontram-se os dados utilizados para a construção da correlação de previsão do potencial de formação de AHA totais, incluindo os valores obtidos na correlação, a somatória dos resultados dos cálculos do erro ao quadrado e os valores dos coeficientes *a*, *b*, *c* e *d*.

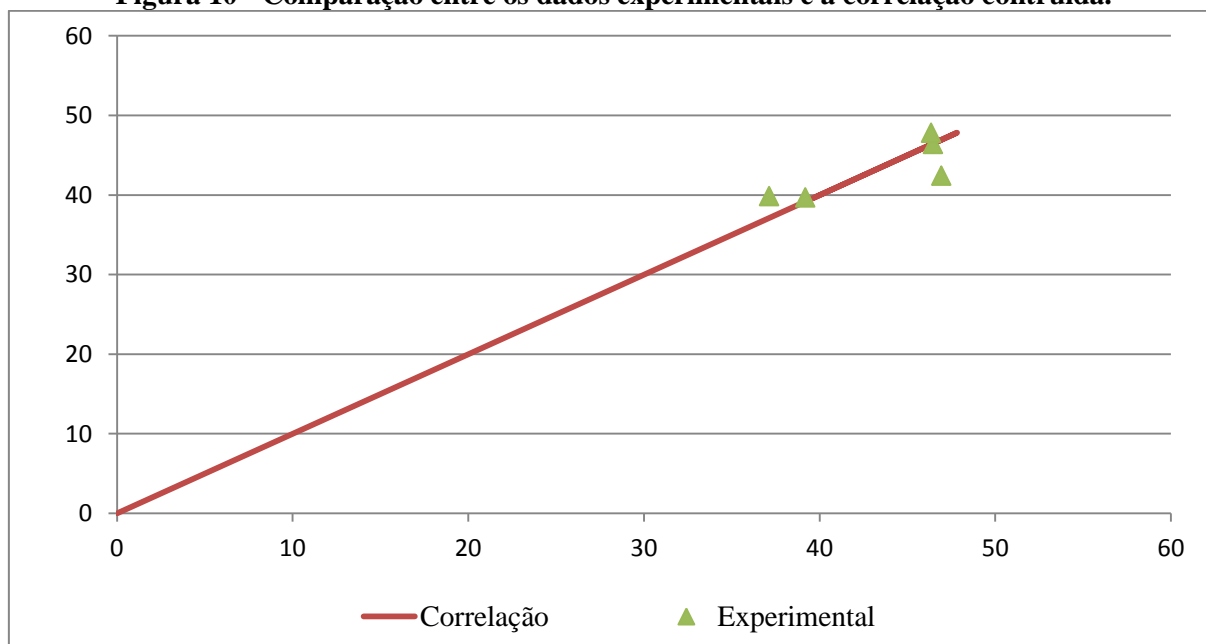
Tabela 20 - Resultados dos valores obtidos nos experimentos, valores obtidos a partir dos ajustes, cálculos do erro ao quadrado e os valores dos coeficientes a , b , c e d utilizados no modelo de potencial de formação de AHA totais.

Água	Valor experimental	Valor do Modelo	E ²	Coeficientes			
				a	b	c	d
A	37,13	39,86	7,442	153,991	0,598	0,428	-0,738
B	46,94	42,37	20,955				
C	46,47	48,72	0,005				
D	46,36	47,81	2,108				
E	39,20	39,69	0,238				
Soma			30,749	R²	0,6548	RMSE	2,46

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

Na Tabela 20 observa-se que o coeficiente de correlação (R^2), que ajusta o modelo estatístico para o potencial de formação de AHA totais, teve valor 0,6548, e raiz quadrada do erro quadrático médio (RMSE) de 2,46, indicando um bom ajuste do modelo aos resultados obtidos, conforme pode ser melhor observado na Figura 10.

Figura 10 - Comparação entre os dados experimentais e a correlação contruída.



Observa-se na Figura 10, que os valores obtidos nos experimentos estão próximos aos resultados da correlação, mostrando que é possível a utilização da equação obtida para a

previsão do potencial de formação de ácidos haloacéticos totais, utilizando como variáveis o COT, absorvância em UV₂₅₄ nm e demanda de cloro.

A correlação desenvolvida para a previsão do potencial de formação de AHA totais está descrita na equação 14.

$$AHA_{t_{PF}} = 153,991 \times COT^{0,598} \times UV^{0,428} \times Cl_2^{-0,738} \quad (14)$$

Em que:

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

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

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

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

A equação desenvolvida é válida para potenciais de formação de AHA variando entre 37 à 47 µg.L⁻¹, cujos ácidos haloacéticos totais após 7 dias de tempo de contato com o oxidante encontram-se na faixa de 42 à 76 µg.L⁻¹.

Diversos autores têm descrito modelos para previsão da formação de subprodutos da desinfecção, resultados de experimentos desenvolvidos em escala real ou laboratorial, utilizando água bruta obtida em mananciais, águas tratadas ou sintéticas, pela adição de ácido húmico comercial (CHOWDHURY *et al*, 2009; RODRIGUEZ; SADIQ, 2004), tal como no estudo em questão. As variáveis utilizadas nas equações propostas no trabalho estão entre as que mais frequentemente são utilizadas nos modelos de previsão de formação de subprodutos da desinfecção, de acordo com Chowdhury *et al.* (2009). Outras variáveis igualmente importantes, como pH, temperatura e tempo de contato não foram inseridas nas equações, uma vez que foram mantidas constantes.

Montgomery (1993) *apud* Singer (1994), desenvolveu modelo semelhante para previsão de formação de cinco AHA a partir de estudos em escala laboratorial, levando em

consideração o COT, presença de brometo, pH, UV_{254} dosagem de cloro e tempo de contato. As águas utilizadas para estudo foram produzidas pela adição de ácido húmico comercial em água deionizada.

Sohn *et al.* (2004), criaram sete modelos para previsão de formação de AHA utilizando dois diferentes tipos de águas: naturais, obtidas em mananciais e posteriormente cloradas e águas que passaram por coagulação e em seguida cloração. Os autores utilizaram como variáveis o COD, UV_{254} , dosagem de cloro, presença de brometo, temperatura e tempo de contato com o cloro.

Embora utilizando variáveis em comum para criação dos modelos matemáticos, como dosagem de cloro e UV_{254} , o presente trabalho se difere do estudo realizado por Sohn *et al.* (2004) uma vez que utilizou-se água produzida em laboratório, utilizando apenas o ácido húmico como representante da matéria orgânica natural, representando uma limitação à utilização dos modelos criados, já que sabe-se que o ácido húmico representa apenas uma fração da matéria orgânica natural.

A USEPA (1998 b) descreve modelo desenvolvido por múltipla regressão linear para previsão de formação de AHA totais. Tal como no presente trabalho, utilizou-se variáveis independentes, no entanto, o modelo desenvolvido pela USEPA levou em consideração os valores de COD, UV_{254} , concentração de bromo, pH, temperatura e dosagem de cloro e tempo de reação.

Clarck (2001), assim como no presente trabalho, desenvolveu equações de previsão da formação de AHA utilizando água sintética, preparada pela adição de ácido húmico comercial em água deionizada. Estudou a influência de parâmetros como dosagem de cloro, pH, tempo de reação e concentração de íons brometos. No entanto, o enfoque principal foi a cinética de decaimento do cloro, fato não abordado neste trabalho.

Chowdhury *et al.* (2009) e Rodriguez; Sadiq (2004) realizaram estudo bibliográfico sobre os diversos modelos de previsão da formação de subprodutos organoclorados e verificaram que a maior parte dos modelos refere-se aos trihalometanos, fato que mostra a importância do trabalho aqui apresentado, uma vez que visa contribuir com informações sobre os AHA. Além disso, os autores mencionam que muitos trabalhos são desenvolvidos em escala laboratorial, já que é possível controlar as condições experimentais e reconhecer as variáveis que mais influenciam no potencial de formação de subprodutos organoclorados. Tal fato justifica a escolha da escala laboratorial para a realização deste trabalho.

Todos os trabalhos descritos, embora utilizando mesmas variáveis nos modelos matemáticos, operaram em condições laboratoriais distintas, portanto, cada modelo desenvolvido é reflexo das características específicas das águas de estudo.

6 CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que:

- O agente desclorante cloreto de amônia apresentou melhores resultados quando se pretende quantificar ácidos haloacéticos; não recomenda-se a utilização do ácido ascórbico, uma vez que por se tratar de um composto orgânico, incrementa o carbono, influenciando na formação dos SOH.
- Mesmo com uma dosagem elevada de oxidante, a concentração dos ácidos haloacéticos totais detectados não ultrapassou o limite estabelecido pela portaria 2414/2011, que não estabelece um valor máximo permitido para a água bruta que passa por pré-oxidação, objeto do presente trabalho. No entanto, nas estações que não realizam a remoção de SOH, a água que chega na etapa de desinfecção está sujeita à formação de SOH, que incrementariam a concentração já formada na pré-oxidação.
- As espécies TCAA e DCAA foram detectadas em todas as águas de estudo, representando a principal parcela dos AHA formdos.
- Os resultados obtidos para as variáveis estudadas se ajustaram a correlação, confirmando a aplicabilidade de modelos matemáticos na gestão dos sistemas de tratamento de água, para as agências responsáveis pela regulamentação dos padrões de potabilidade da água e laboratórios de pesquisas.
- Recomenda-se que mais águas com adição de ácidos húmicos sejam sintetizadas para aumentar o intervalo de validade da correlação e que a equação seja aplicada em águas naturais, a fim de que seja feita a sua validação.

REFERÊNCIAS

- ADAMS, C.; TIMMONS, T.; SEITZ T.; LANE, J.; LEVOTCH, S. Trihalomethane and Haloacetic Acid Disinfection By-Products in Full-Scale Drinking Water Systems. **Journal of Environmental Engineering**. Missouri, Estados Unidos, p. 526-534. Abril, 2005.
- AKHTAR, K.; RAHEEL S.; RIZVI S.; SHERWANI, R.; SIDDIQUI, F. Histopathological study of subacute toxic effects of chloroacetic acid on albino rats and its correlation with serum levels of malondialdehyde. **Journal of Advanced Laboratory Research in Biology**. India, p. 59-63. abr. 2012.
- ALVARENGA, Janaína Abreu. **Avaliação da formação de subprodutos da cloração em água para consumo humano**. 2010. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.
- American Public Health Association (APHA); American Water Works Association (AWWA); Water Environment Federation (WEF). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Method 5710 A e B, 19th edition. Washington, 1998.
- American Public Health Association (APHA); American Water Works Association (AWWA); Water Environment Federation (WEF). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th edition. Washington, 2005.
- ATES, N.; YETIS.; KITIS, M. Effects of Bromide Ion and Natural Organic Matter Fractions on the Formation and Speciation of Chlorination By-Products. **Journal of Environmental Engineering**, Turquia, v. 133, n. 10, p.947-954, out. 2007.
- BAHT, H. K.; KANZ, M. F.; CAMPBELL, G.A.; ANSARI, G.A. Ninety day toxicity study of chloroacetic acids in rats. **Fundam Appl Toxicol**. Estados Unidos, p. 240-253. 1991.
- BELLAR, T.A. LICHTENBERG, J.J.; KRONER, R.C. The occurrence of organohalides in chlorinated drinking water. *Journal American Water Environment Research*, v.66, n.12, p. 703-706, dez. 1974.
- BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 56. Aprova normas e o padrão de Potabilidade da Água destinada ao consumo humano**. Brasília – DF, jan. 1977.
- BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 36/MS/GM, de 19 de Janeiro de 1990. Aprova normas e o padrão de Potabilidade da Água destinada ao consumo humano**. Brasília – DF, jan. 1990.
- BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 1469 de 29 de dezembro de 2000. 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**. Brasília-DF, dez. 2000.
- BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da**

água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Brasília – DF, mar. 2004.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.** Brasília - DF, dez. 2011

BULL, R.; SANCHEZ, I.M.; NELSON, M. A.; LARSON, J.L.; LASING.; A.J. Liver tumor induction in B6C3F1 mice by dichloroacetate and trichloroacetate. **Toxicology.** Estados Unidos, p. 341-359. 1990.

CANTOR, K. P.; LYNCH, C.F.; HILDESHEIM, M.E.; DOSEMECI, M.; LUBIN, J.; ALAVANJA, M.; CRAUN, G. Drinking Water Source and Chlorination byproducts: Risk of Bladder Cancer. **Epidemiology.** Estados Unidos, v. 9, n. 1, p.21-28, jan. 1998.

CHOWDHURY, S.; CHAMPAGNE, P.; MCLELLAN, P. J. Models for predicting disinfection byproduct (DBP) formation in drinking waters: A chronological review. **Science of the Total Environment.** Canadá, p. 4189-4206. maio 2009.

CHUANG, Y.; WANG, G.; TUNG, H. Chlorine residuals and haloacetic acid reduction in rapid sand filtration. **Chemosphere.** Taipei, v. 85, p.1146-1153, out. 2011.

CLARK, R.M.; THURNAU, R. C.; SIVAGANESAN, M.; RINGHAND, P. Predicting the formation of chlorinated and brominated by-products. **Journal of Environmental Engineering,** Cincinnati, v. 127, n. 6, p.493-501, jun. 2001.

COMUNIDADE EUROPEIA. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998: the quality of water intended for human consumption. **Official Journal of The European Communities.** p. 32-54. nov. 1998.

COSTET, N.; GARLANTÉZEC, R.; MONFORT, C.; ROUGET, F.; GAGNIÈRE, B.; CHEVRIER, C.; CORDIER, S. Environmental and Urinary Markers of Prenatal Exposure to Drinking Water Disinfection By-Products, Fetal Growth, and Duration of Gestation in the PELAGIE Birth Cohort (Brittany, France, 2002–2006). **American Journal of Epidemiology.** Brittany, França, p. 263-275. dez. 2011.

DALVI, A. G. I.; AL-RASHEED, R.; JAVEED, M. Haloacetic acids (HAAs) formation in desalination processes from disinfectants. **Desalination.** Al-jubail, p. 261-271. mar. 2000.

DANIEL, L. Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável. Rio de Janeiro: ABES. 2001, 155p.

DAVIS, M.E. Effect of chloroacetic acids on the kidneys. *Environ. Health Perspect.* v. 69,p. 209–214. 1986.

DEMIR, H.; ÇELIK, Ü. Acute Effects of Trichloroacetic acid on Serum Enzyme Levels and Erythrocyte Carbonic Anhydrase Activity in Rats. **Turk J Biol.** Van, Turquia, p. 121-125. jan. 2006.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D. Métodos e técnicas de tratamento de água. São Carlos: Rima, 2005.

EL-ATY, A. M. A.; MOHAMED, B.M.; IBRAHIM, M. A.; EL-DIB; EMAD, K. R. Influence of Chlorine on Algae as Precursors for Trihalomethane and Haloacetic Acid Production. **World Applied Sciences Journal**, Cairo, v. 6, n. 9, p.1215-1220, 2009.

FANG, C.; WANG, Y.P; JIANG, S.; ZHU, H. Study on the genotoxicity of dibromoacetic acid in drinking water. **Wei Sheng Yan Jiu**. p. 266-269. 2001.

FERREIRA FILHO, S.; SAKAGUTI, M. Comportamento cinético do cloro livre em meio aquoso e formação de subprodutos da desinfecção. **Eng. Sanit. Ambient.** Rio de Janeiro, p. 198-206. abr. 2008.

FREDERICO, E. Anais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 20, 1999, Rio de Janeiro. **Remoção de compostos orgânicos naturais no processo convencional de tratamento de água: influência do pH e da dosagem de coagulante na eficiência do processo**. Rio de Janeiro, 1999. p. 1059 - 1068.

GUNTEN, V. U.; DEBORDE, M. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment—Kinetics and mechanisms: A critical review. **Water Research**. Suíça, p. 13-51. jan. 2007.

GRAHAM, N.J.D.; COLLINS, C.D.; NIEUWENHUIJSEN, M.; TEMPLETON, M. R. The formation and occurrence of haloacetic acids in drinking water: final report. Londres: Epsrc, 2009. 16 p.

HAAS, C. N.; ENGELBRECHT, R. S. Chlorine dynamics during inactivation of coliforms, acid-fast bacteria and yeasts. **Water Research**. Estados Unidos, p. 1749-1757. maio 1980.

HARMAN, M.; RUMSBY, P.; KANDA, R. **Evaluation of Haloacetic Acid Concentrations in Treated Drinking Water**. Wrc Plc, 2011. 83 p.

HEALTH CANADA. Guidelines for Canadian Drinking Water Quality - Summary Table. Ottawa, 2012.

HELLER-GROSSMAN, L.; MANKA, J.; LIMONI-RELIS, B.; REBHUN, M. Formation and distribution of haloacetic acids, THM and TOX in chlorination of bromide-rich lake water. **Water Research**. Nazareth, p. 1323-1331. jan. 1993.

HONG, Y.; LIU, S.; KARANFIL, T. Understanding DBP Formation during Chloramination. **Florida Water Resources Journal**. Florida, p. 51-53. abr. 2008.

HONG, Y.; SONG, H.; KARANFIL, T. Formation of haloacetic acids from dissolved organic matter fractions during chloramination. **Water Research**. Estados Unidos, v. 47, p.1147-1155, 2013.

HUNTER III, E. S.; ROGERS, E.H.; SCHMID, J.E.; RICHARD A. Comparative Effects of Haloacetic Acids in Whole Embryo Culture. **Teratology**. Estados Unidos, p. 57-64. 1996.

HUTCHISON, J.; HORTH, H.; FIELDING, M. **Occurrence and formation of Haloacetic Acids**: Interim report to the Department of Environment. Reino Unido: Doe Dominated Officer, 1993.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC). Evaluation of carcinogenic risks to humans. v. 101, 2012.

JAPAN WATER WORKS ASSOCIATION. Japan Water Supply Data Report: april 2007 – march 2008. **JWWA**, 2009.

KIM, J.; CHUNG, Y.; SHIN, D.; KIM, M.; LEE, Y.; LEE, D. Chlorination by-products in surface water treatment process. v.15, p.1-9, 2002.

KOIVUSALO, M; PUKKALA, E; VARTIAINEN, T. Drinking water chlorination and cancer - a historical cohort study in Finland. **Cancer Causes Control**. p. 192-200. 1997.

LEBEL, G. L.; BENOIT, F. M.; WILLIAMS, D. T. A one year survey of halogenated disinfection by-products in the distribution system of treatment plants using three different disinfection processes. **Chemospher**. Ottawa, p. 2301-2317. jan. 1997.

LI, B.; LIU, R.; LIU, H.; GU J.; QU J. The formation and distribution of haloacetic acids 9 in copper pipe during chlorination. **Journal of Hazardous Materials**, Beijim, v. 152, p.250-258, 2008 a.

LI, B.; JIUHUI, Q.U.; HUIJUAN, L.; XU, Z. Formation and distribution of disinfection by-products during chlorine disinfection in the presence of bromide ion. **Chinese Science Bulletin**. Beijin, p. 2717-2723. set. 2008 b.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. 2ª ed. Campinas: Editora Átomo, 2008.

LINDER, R.E.; KLINEFELTER, G.R.; STRADER, L.F.; SUAREZ, J.D.; DYER, C.J. Acute spermatogenic effects of bromoacetic acids. **Fundam. Appl. Toxicol**. p. 422-430. 1994.

LINDER, R.E.; KLINEFELTER, G.R.; STRADER, L.F.; NAROTSKY M.G.; SUAREZ, J.D.; ROBERTS, N.L.; PERREAULT, S.D. Dibromoacetic acid affects reproductive competence and sperm quality in the male rat. **Fundam. Appl. Toxicol**. p. 9-17. 1995.

LINDER, R.E.; KLINEFELTER, G.R.; STRADER, L.F.; SUAREZ, J.D.; ROBERTS, N.L. Spermatotoxicity of dichloroacetic acid. **Reproductive Toxicology**. Estados Unidos, p. 681-688. fev. 1997.

LU, J.; ZHANG, T.; MA, J.; CHEN, Z. Evaluation of disinfection by-products formation during chlorination and chloramination of dissolved natural organic matter fractions isolated from a filtered river water. **Journal of Hazardous Materials**. China, p. 140-145. jan. 2009.

MARHABA, T.F.; VAN, D. The variation of mass and disinfection by-product formation potential of dissolved organic matter fractions along a conventional surface water treatment plant. **Journal of Harzadous Materials**, p. 133-147, 2000.

MARHABA, T.F.; KANOKKANTAPONG, V.; PAVASANT, P.; PANYAPINYOPHOL, B. Characterization of haloacetic acid precursors in source water. **Journal of Environmental Management**. Newark, p. 214-221. jan. 2006.

MATSUMOTO, T.; CESCO, D. XXX CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL, 2006, Punta del Leste. **Os efeitos da pré-oxidação da água bruta em ETA de pequeno porte na produção de águas de abastecimento**. Punta del Leste, Uruguay: Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 2006. 8 p.

MEYER, S. T. O Uso de Cloro na Desinfecção de Águas, a Formação de Trihalometanos e os Riscos Potenciais à Saúde Pública. **Caderno de Saúde Pública**. Rio de Janeiro, v. 1, n. 10, p.99-110, jan./mar. 1994.

MOLNAR, J.; AGBABA, J.; DALMACIJA, B.; RONČEVIĆ, S.; PRICA, M.; TUBIĆ, A. Influence of pH and ozone dose on the content and structure of haloacetic acid precursors in groundwater. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON CHEMISTRY AND THE ENVIRONMENT IN ZURICH, 2011, Zurique. **Environmental Science and Pollution Research**. Estados Unidos: Springer-verlag, 2012.

MONDARDO, R. I. **Influência da pré-oxidação na tratabilidade das águas via filtração direta descendente em manancial com elevadas concentrações de microalgas e cianobactérias**. 2004. 148 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

NAROTSKY, M. G.; BEST, D.S.; MCDONALD, A.; GODIN, E.A.; HUNTER, E.S. 3RD; SIMMONS, J.E. Pregnancy loss and eye malformations in offspring of F344 rats following gestational exposure to mixtures of regulated trihalomethanes and haloacetic acids. **Reproductive Toxicology**. Estados Unidos, p. 59-65. jan. 2011.

NACIONAL CÂNCER INSTITUTE (Estados Unidos). Report on the carcinogenesis bioassay of chloroform. U.s. Department Of Health, Education, And Welfare, 1976. 70 p.

NGUYEN, M.; WESTERHOFF, P.E.; BAKER, L.; HU, Q.; ESPARZA-SOTO, M.; SOMMERFELD, M. Characteristics and Reactivity of Algae-Produced Dissolved Organic Carbon. **Journal of Environmental Engineering**. Denver, p. 1574-1582. nov. 2005.

NIKOLAOU, A. D.; LEKKAS, T. D. Development of Predictive Models for the Formation of Trihalomethanes and Haloacetic Acids during Chlorination of Bromide-Rich Water. **Water Qual. Res. J. Canada**. Grécia, p. 149-159. 2004.

NATIONAL HEALTH AND MEDICAL RESEARCH COUNCIL. National water quality management strategy – Australian drinking water guidelines. Jan. 2011.

NATIONAL TOXICOLOGY PROGRAM (NTP). Toxicology and carcinogenesis studies of dibromoacetic acid. US. Department of Health and Human service. Estados Unidos, 2007.

PAOLIS, F.; KUKKONEN, J. Binding of organic pollutants to humic and fulvic acids: Influence of pH and the structure of humic material. **Chemosphere**. Finlândia, v. 34, n. 8, p.1693-1704, abr. 1997.

PARRON, L.M.; MUNIZ, D.H.F.; PEREIRA, C.M. Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). Colombo, 2011.

PARVEZ, S.; RIVERA-NÚÑEZ, Z.; MEYER, A.; WRIGHT, J.M. Temporal variability in trihalomethane and haloacetic acid concentrations in Massachusetts public drinking waters systems. **Environmental research**. Estados Unidos, p. 499-509. fev. 2011.

PASCHOALATO, C.F.P.R. **Efeito da pré-oxidação, coagulação, filtração e pós-cloração na formação de subprodutos orgânicos halogenados em águas contendo substâncias húmicas**. 178p. Tese de doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

PASCHOALATO, C.F.P.R.; TRIMAILOVAS, M. R.; DI BERNARDO, L. Formação de subprodutos orgânicos halogenados nas operações de pré-oxidação com cloro, ozônio e peroxônio e pós-cloração em água contendo substância húmica. **Eng. Sanit. Ambient**. São Carlos, p. 313-322. jul. 2008.

PASCHOALATO, C.F.P.R. Validação de metodologia analítica para determinação de ácidos haloacéticos em água potável. XXXII CONGRESSO INTEROAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL (AIDIS). Punta Cana, República Dominicana. 2010.

PEREIRA, V.J.; MARQUES, R.; MARQUES, M.; BENOLIEL, M.J.; BARRETO CRESPO, M.T. Free chlorine inactivation of fungi in drinking water sources. **Water Research**. Portugal, p. 517-523. out. 2013.

PEREIRA, M. A.; PHELPS, J. B. Promotion by dichloroacetic acid and trichloroacetic acid of N-methyl-N-nitrosourea-initiated cancer in the liver of female B6C3F1 mice. **Cancer Letters**. Estados Unidos, p. 133-141. jan. 1996.

PHAC – PUBLIC HEALTH AGENCY OF CANADA. Chlorination disinfection by-products (DBPs) in drinking water and public health in Canada. A Primer for Public Health Practitioners Reviewing Evidence form over 30 years of Research. Alberta, Canadá, 2008.

PINTO, A. J. **Subprodutos da desinfecção da água para consumo humano**. 2005. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Departamento de Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 2005.

PLUMMER, J. D.; EDZWALD, J. K. Effect of Ozone on Algae as Precursors for Trihalomethane and Haloacetic Acid Production. **Environ. Sci. Technol**. Estados Unidos, p. 3661-3668. set. 2001.

PLEWA, M.J; SIMMONS, J.E.; RICHARDSON, S.D.; WAGNER, E.D. Mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity of the haloacetic acids, a major class of drinking water disinfection by-products. **Environ Mol Mutagen**. Estados Unidos, p. 871-878. 2010.

RICHARDSON, S. New disinfections by-product issues: emerging DBPs and alternative routes of exposure. **Global Nest Journal**. Grécia, p. 43-60. mar. 2005.

RODRIGUEZ, M. J.; SÉRODES, J.; LEVALLOIS, P. Behavior of trihalomethanes and haloacetic acids in a drinking water distribution system. **Water Research**, Canadá, v. 38, p.4367-4382, 2004.

RODRIGUEZ, M. J.; SERODES, J.; ROY, D. Formation and fate of haloacetic acids (HAAs) within the water treatment plant. **Water Research**. Quebec, p. 4222-4232. jun. 2007.

RODRIGUEZ, M. J.; SADIQ, R. Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: a review. **Science of The Total Environment**. Canadá, p. 21-46. jan. 2004.

ROOK, J.J. Chlorination Reactions of Fulvic Acids in Natural Waters. **Environmental Science & Technology**. Holanda, v. 11, n. 5, p.478-482, maio 1974.

SEELLEN, S. SIMMONS, J.E.; RICHARDSON, S.D.; WAGNER, E.D. A Py-GC/MS Investigation of Dissolved Organic Matter and DBPs. **Ewri**, Alaska, p.1-9, 2005.

SEKHAR, M. W.; UBER, J. G. Field Study of Chlorine Residual Decay and Disinfection Byproduct Formation in a Water Distribution System. In: WORLD WATER CONGRESS, 2001, Berlim.

SHANG, C.; QI, Y.; LO, I. Formation of haloacetic acids during monochloramination. **Water Research**. Hong Kong, p.2375-2383, 2004.

SIERRA, M. M. S.; RAUEN, T. G.; DEBACHER, N. A. Tensoatividade de ácidos húmicos de procedências distintas. **Química Nova**. Florianópolis, v. 25, n. 6, p.909-913, jan. 2002.

SINGER, P.C. Control of disinfection by-products in drinking water. **Journal of Environmental Engineering**. v.120, n.4, p.727-744, 1994.

SINGER, P. C.; SCHLESINGER, S., NICHOLS, C., BARIBEAU, H., AND BOULOS, L. FORMATION AND DECAY OF Trihalomethanes and Haloacetic Acids in Full-Scale Drinking Water Distribution Systems: A Case Study. **Impacts of Global Climate Change**. Estados Unidos, p. 01-12, 2005.

SMITH, M.K.; RANDALL, J.L.; READ, E.J.; STOBER, J.A.; Teratogenic activity of trichloroacetic acid in the rat. **Teratology**. Cincinnati, Ohio, p. 445-451. 1989.

SOHN, J.; AMY, G.; CHO, J.; LEE, Y.; YOON, Y. Disinfectant decay and disinfection by-products formation model development: chlorination and ozonation by-products. **Water Research**. Seul, v. 38, p.2461-2478, mar. 2004.

TOMINAGA, M.; DOTE, T.; USUDA, K.; SHIMIZU, H.; TOSHINA, Y.; KONO, K. Acute Toxicity after Monochloroacetic Acid Exposure in Rats. **Bulletin of The Osaka Medical College**. Osaka, Japão, p. 11-16. 2003.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). National Primary Drinking Water Regulations: Disinfectants and Disinfection Byproducts. V. 63, n. 241, p. 69390 – 69476, dez. 1998 a.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Empirically based models for predicting chlorination and ozonation by-products: Trihalometanes, Haloacetic acids, Chloral hydrate, and bromated. Washington, 1998 b.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY-USEPA (1995). Method 552.2. Determination of haloacetic acids and dalapon in, in drinking water by liquid-liquid extracion, derivatization and gas chromatografy with electron-capture detection. Set.1995, Ohio, USA.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY-USEPA (1995). Method 552.3. Determination of haloacetic acids and dalapon in, in drinking water by liquid-liquid microextracion, derivatization and gas chromatografy with electron-capture detection. Revisão 1.0, july 2003, Ohio, USA.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Mechanistic-based Disinfectant and Disinfectant By-Product Models. Washington, 2002.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). 2012 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories. Washington, 2012

WEBER, J. H.; WILSON, S. A. The isolation and characterization of fulvic acid and humic acid from river water. **Water Research**, Estados Unidos, v. 9, n. 12, p.1079-1084, dez. 1975.

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

WHO – WORLD HEATH ORGANIZATION. Desinfectants and disinfectant by-products. 499p. Geneva, 2000.

WHO – WORLD HEATH ORGANIZATION. Guidelines for drinking-water quality, v.1. 3ªed. Geneva, 2004.

WHO – WORLD HEATH ORGANIZATION. Guidelines for drinking-water quality, v.1. 4ªed. Geneva, 2011.

WILLIAMS, D. T.; LEBEL, G. L.; BENOIT, F. M. Disinfection by-products in Canadian drinking water. **Chemosphere**. Ottawa, p. 299-316. jan. 1997.

XIE, Y. F. **Disinfection byproducts in drinking water**: Formation, analisys and control. Estados Unidos: Crc Press Llc, 2004. 176 p.

YANG, X.; SHANG, C.; LEE, W.; WESTERHOFF, P.; FAN, C. Correlations between organic matter properties and DBP formation during chloramination. **Water Research**. Hong Kong, p. 2329-2339. jan. 2008.

ZHANG, S H; MIAO, D y; LIU, A L. Assessment of the cytotoxicity and genotoxicity of haloacetic acids using microplate-based cytotoxicity test and CHO/ HGPRT gene mutation assay. **Mutat Res.** p. 174-179. 2010.

APÊNDICE A – Cromatografia das águas de estudo

Figura 11 - Amostra 1 da água de COT 1,362 mg.L⁻¹ (cor aparente aproximada de 60 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.

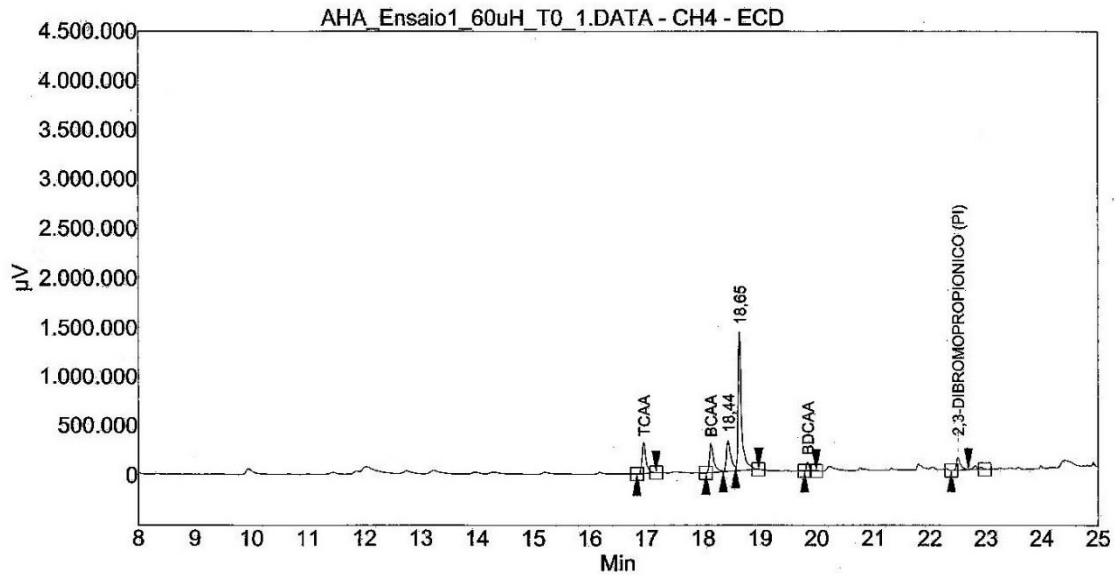


Figura 12 - Amostra 2 da água de COT 1,362 mg.L⁻¹ (cor aparente aproximada de 60 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.

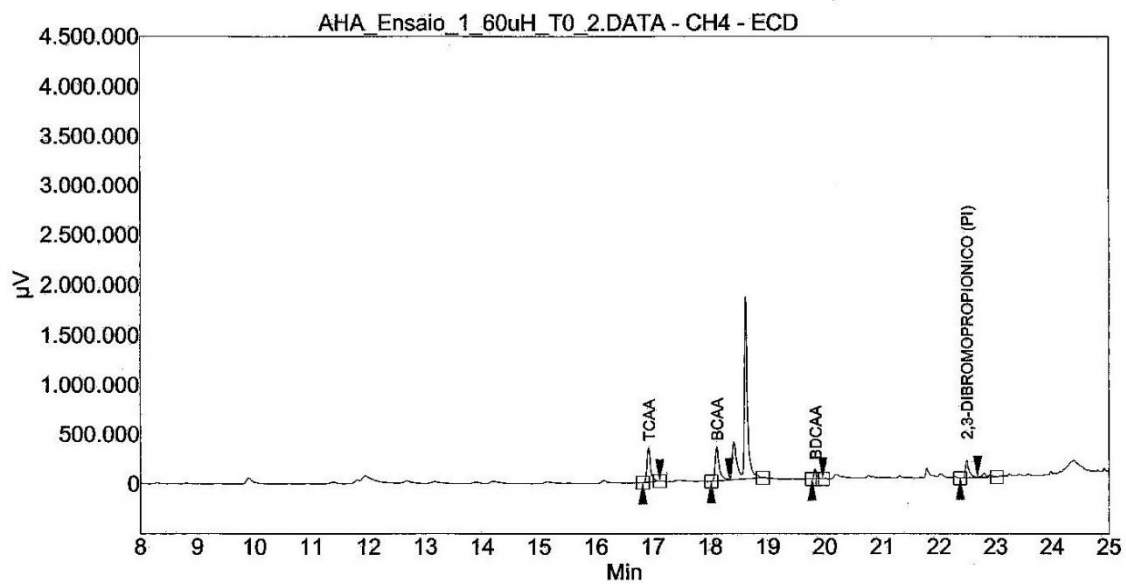


Figura 13 - Amostra 3 da água de COT 1,362 mg.L⁻¹ (cor aparente aproximada de 60 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.

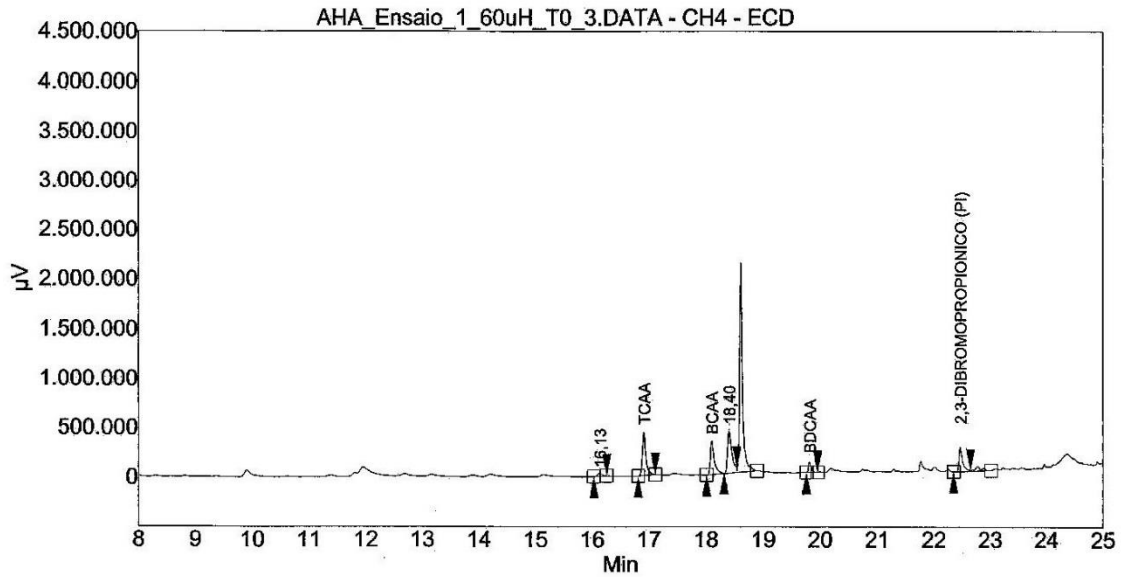


Figura 14 - Amostra 4 da água de COT 1,362 mg.L⁻¹ (cor aparente aproximada de 60 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.

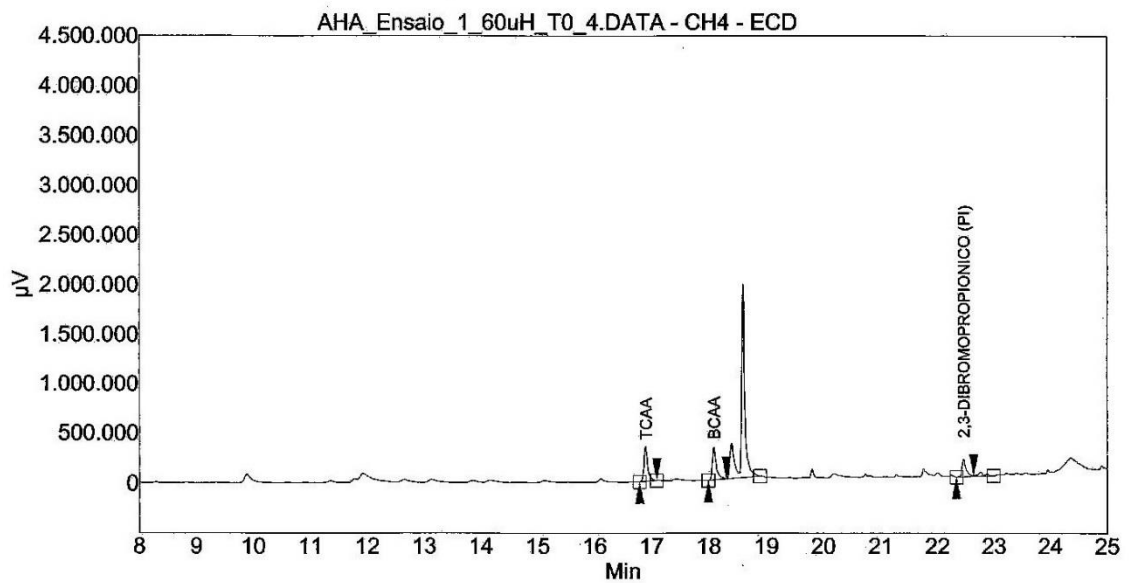


Figura 15 - Amostra 5 da água de COT 1,362 mg.L⁻¹ (cor aparente aproximada de 60 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.

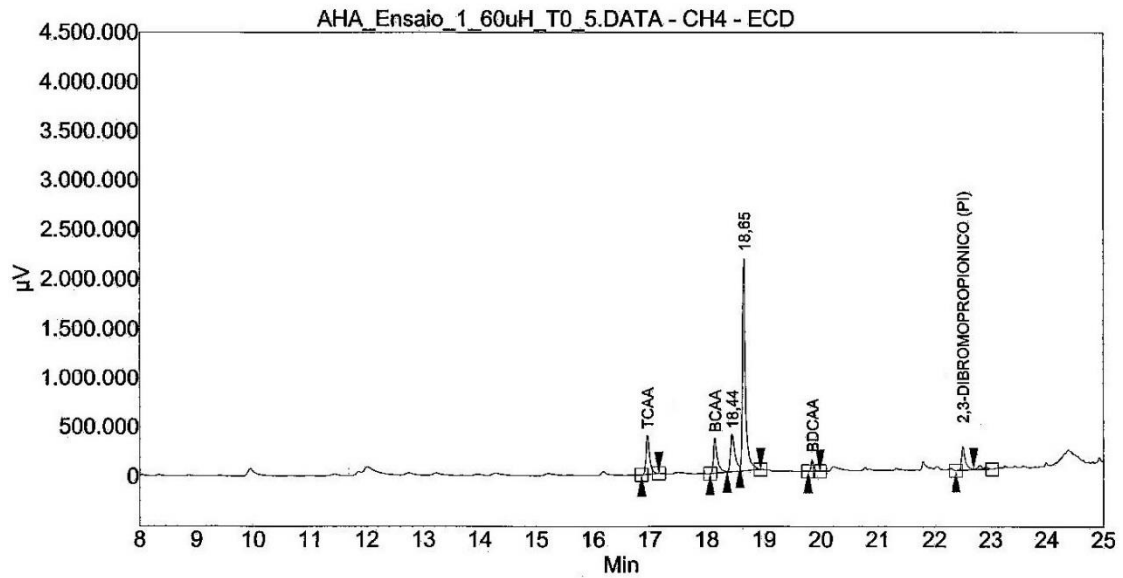


Figura 16 - Amostra 1 da água de COT 1,362 mg.L⁻¹ (cor aparente aproximada de 60 uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.

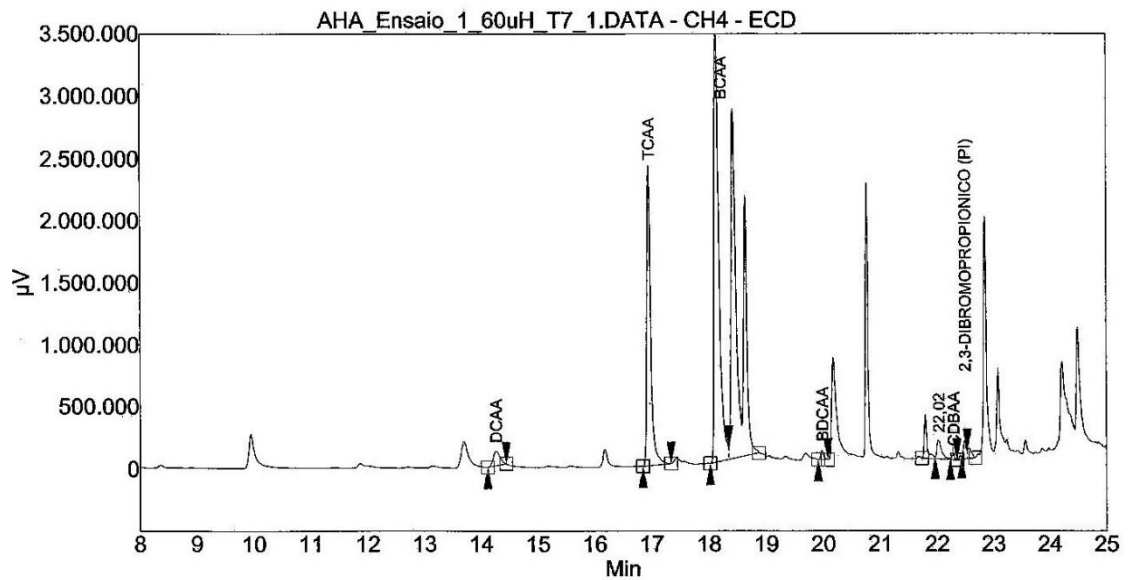


Figura 17 - Amostra 2 da água de COT 1,362 mg.L⁻¹ (cor aparente aproximada de 60 uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.

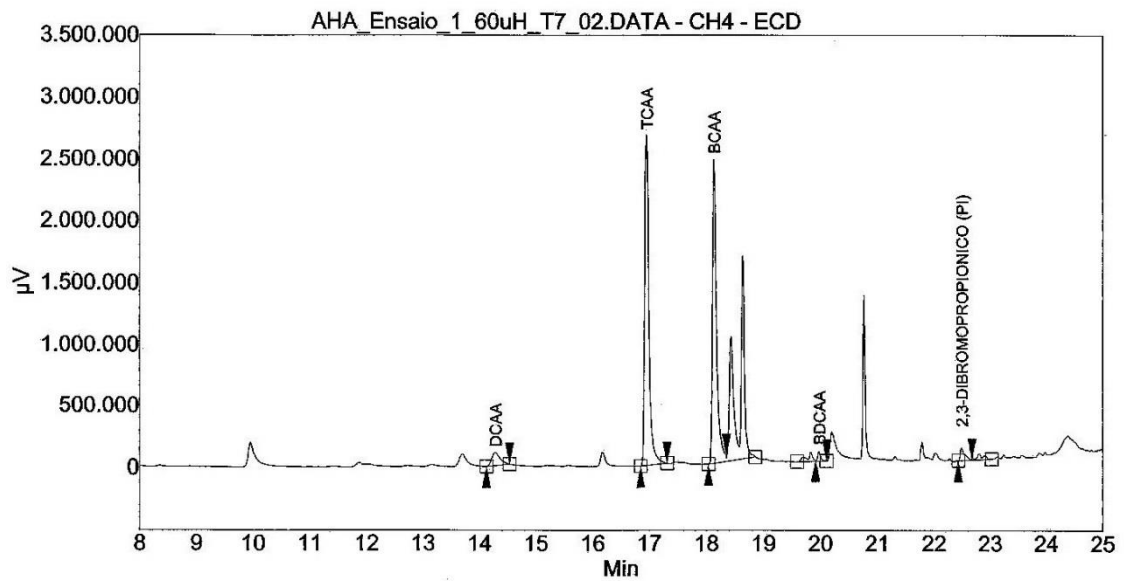


Figura 18 - Amostra 3 da água de COT 1,362 mg.L⁻¹ (cor aparente aproximada de 60 uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.

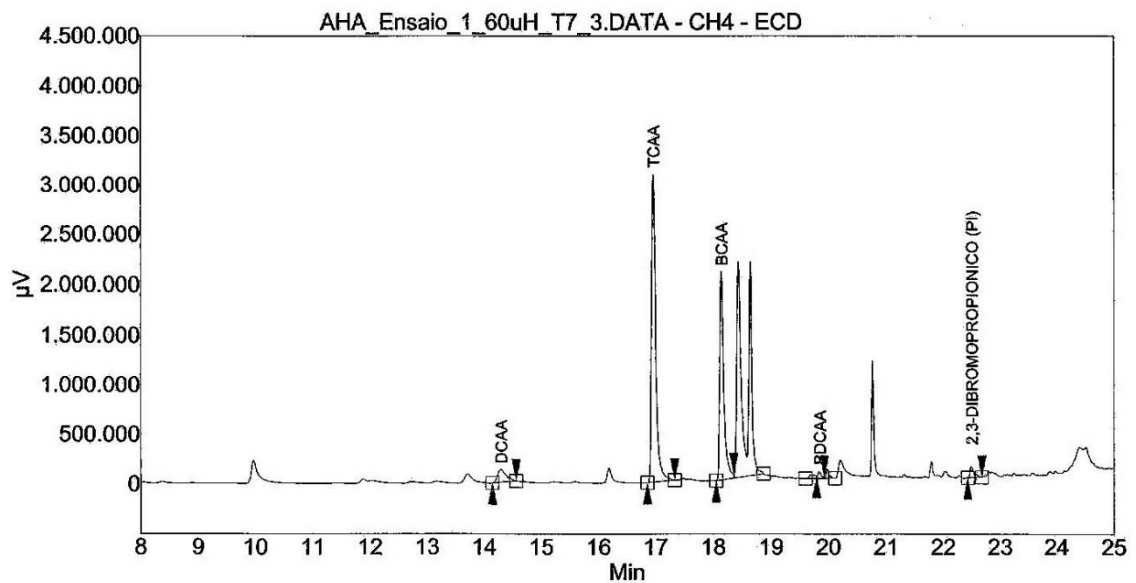


Figura 19 - Amostra 4 da água de COT 1,362 mg.L⁻¹ (cor aparente aproximada de 60 uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.

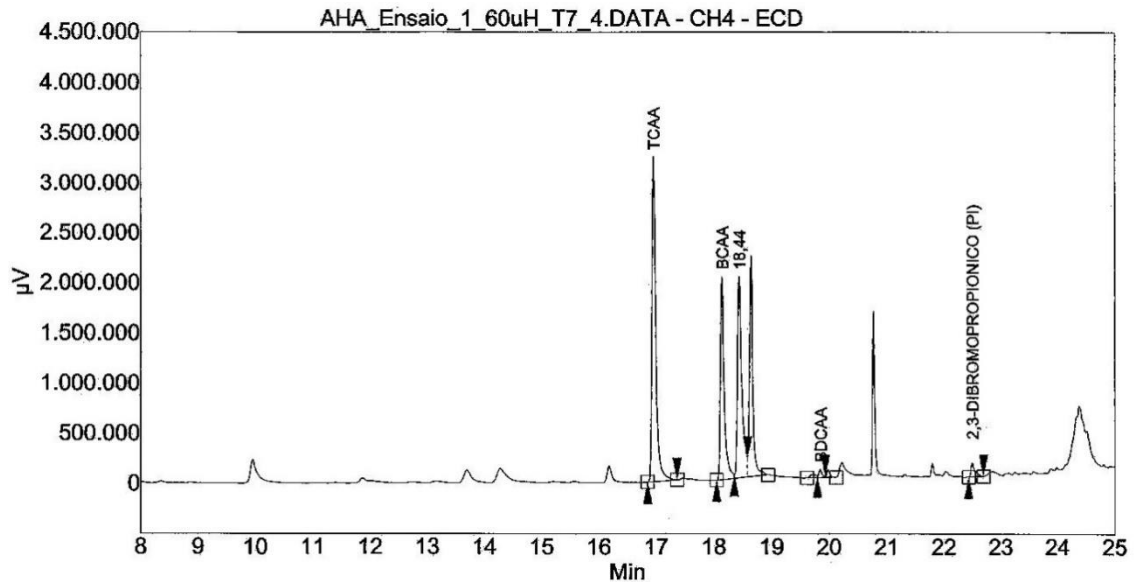


Figura 20 - Amostra 5 da água de COT 1,362 mg.L⁻¹ (cor aparente aproximada de 60 uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.

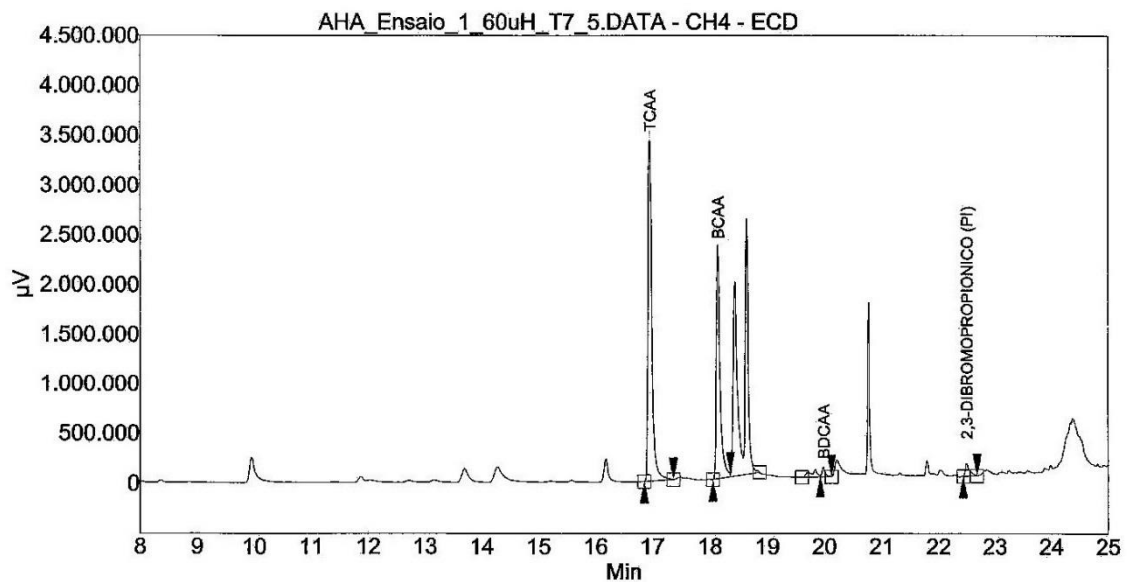


Figura 21 - Amostra 1 da água de COT de 2,234 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 100 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.

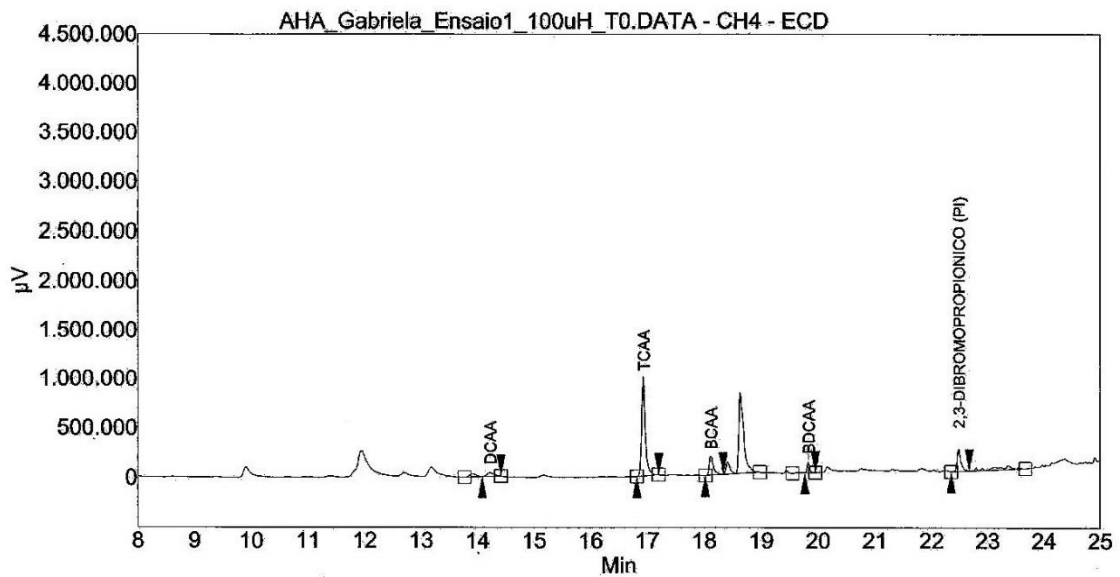


Figura 22 - Amostra 2 da água de COT de 2,234 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 100 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.

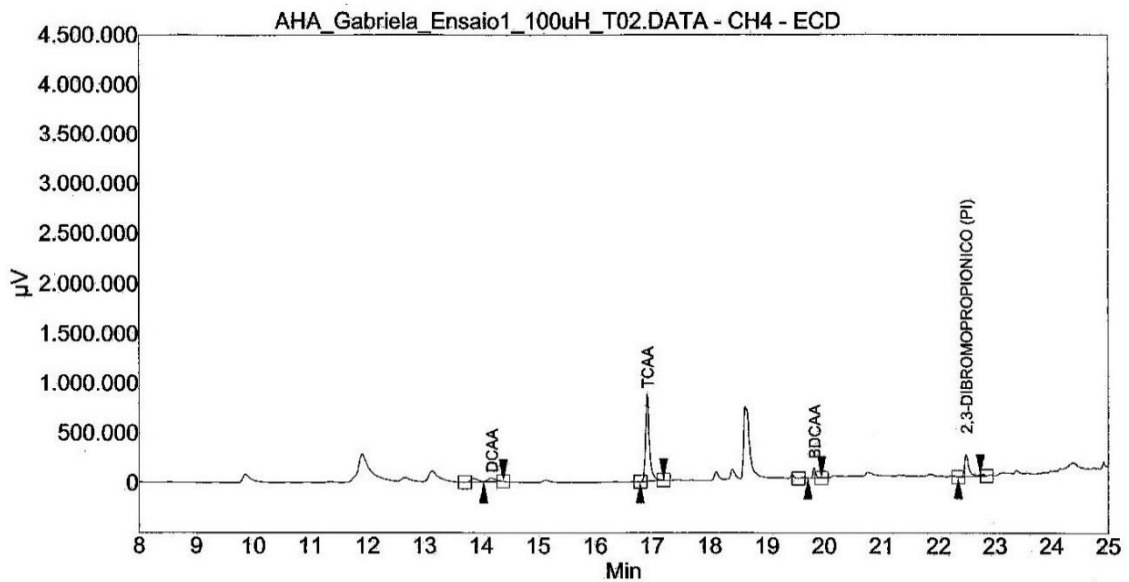


Figura 23 - Amostra 3 da água de COT de 2,234 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 100 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.

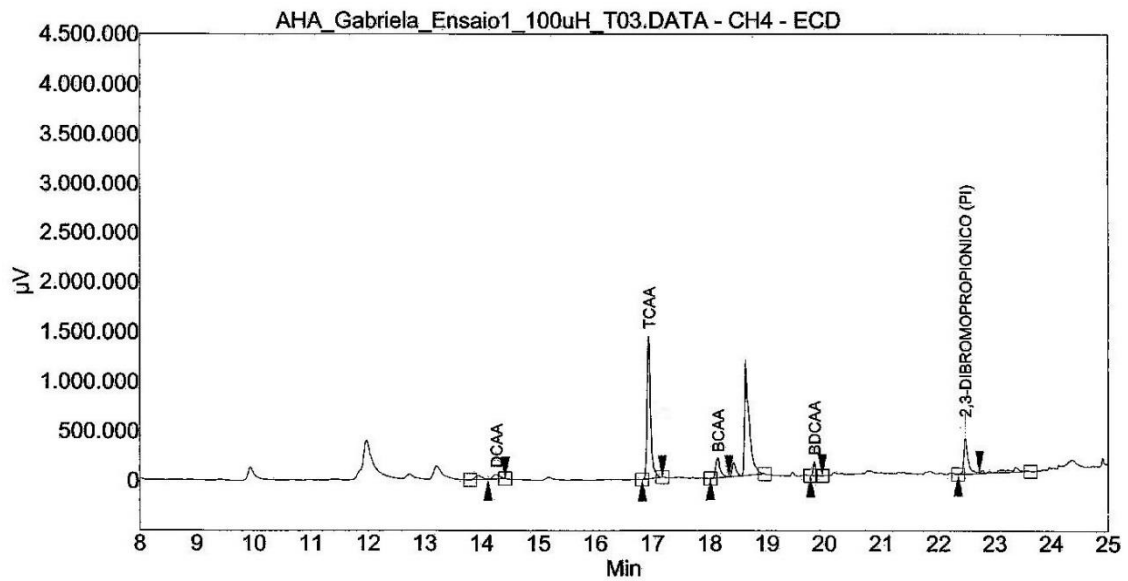


Figura 24 - Amostra 4da água de COT de 2,234 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 100 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.

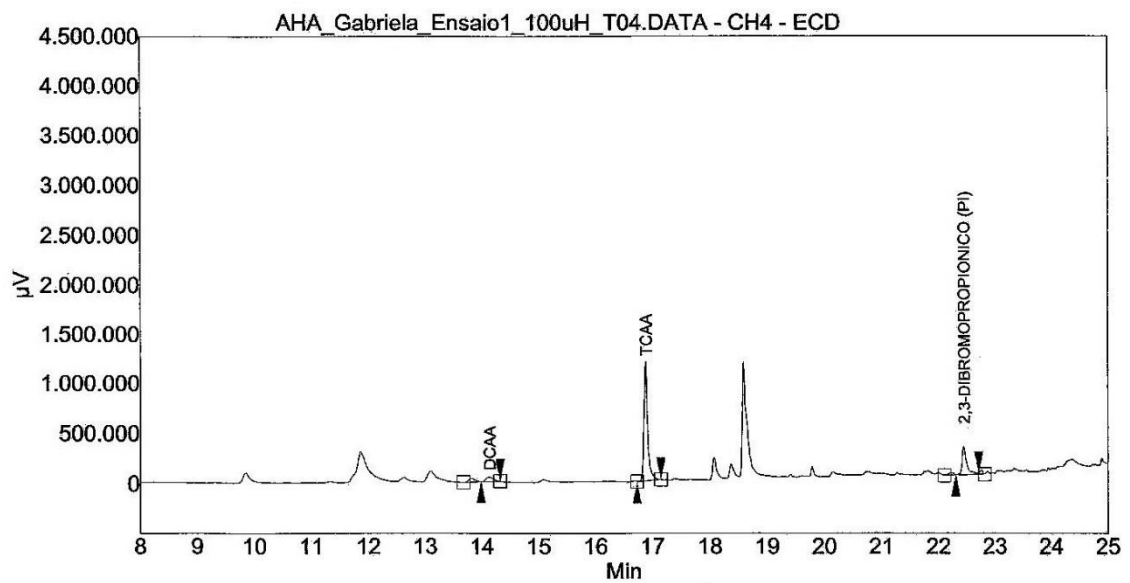


Figura 25 - Amostra 5 da água de COT de 2,234 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 100 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.

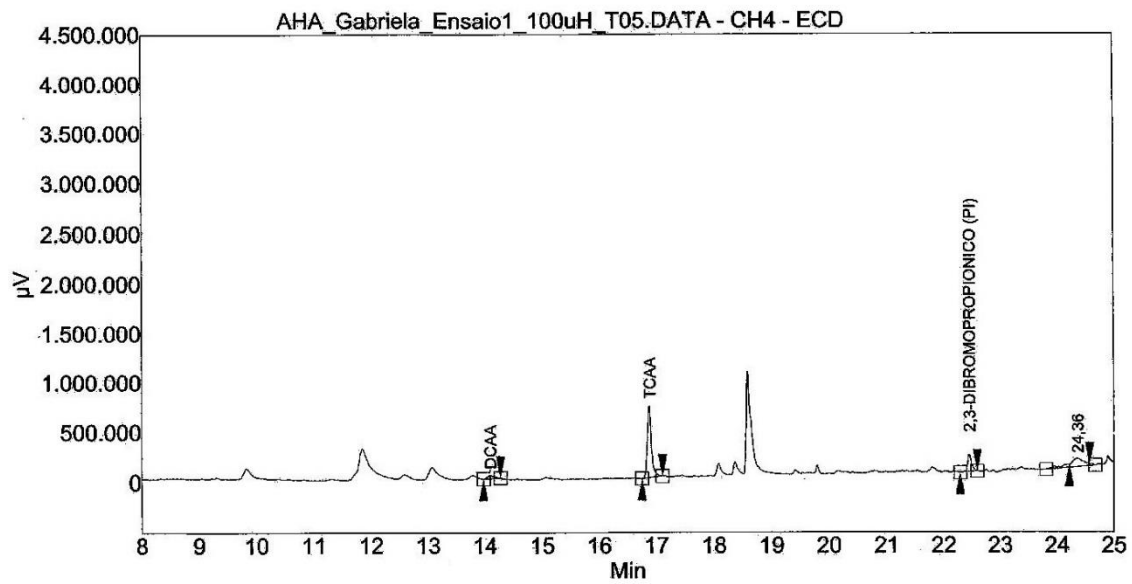


Figura 26 - Amostra 1 da água de COT de 2,234 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 100uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.

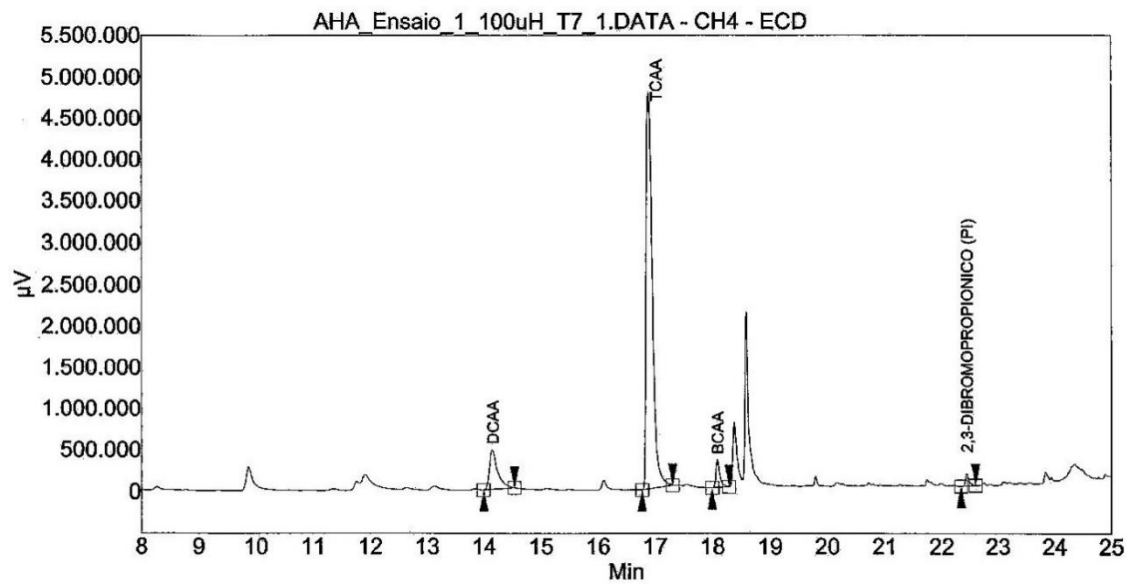


Figura 27 - Amostra 2 da água de COT de 2,234 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 100uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.

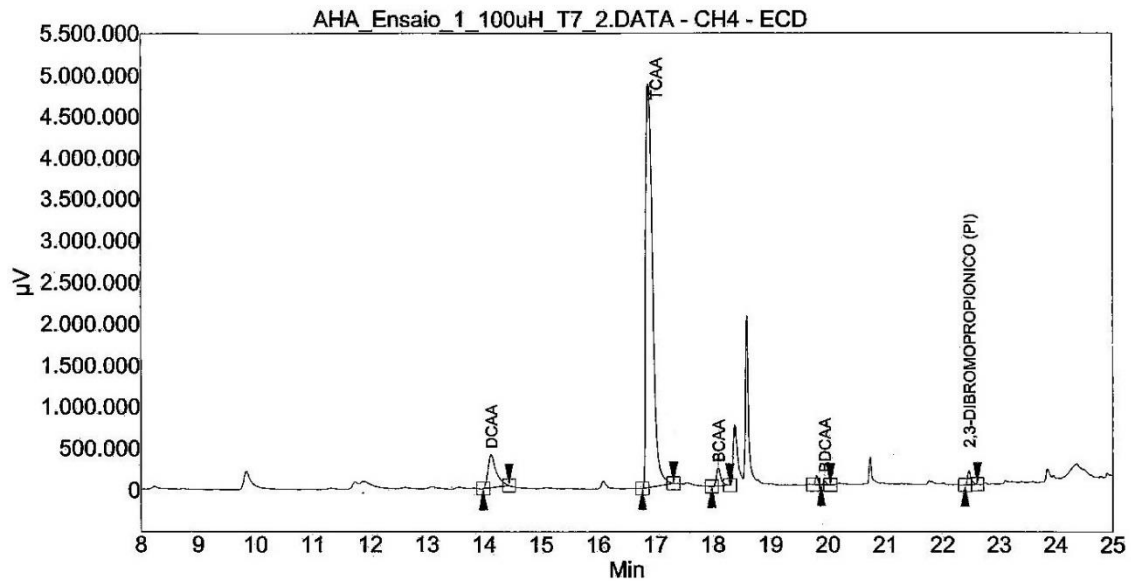


Figura 28 - Amostra 3 da água de COT de 2,234 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 100 uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.

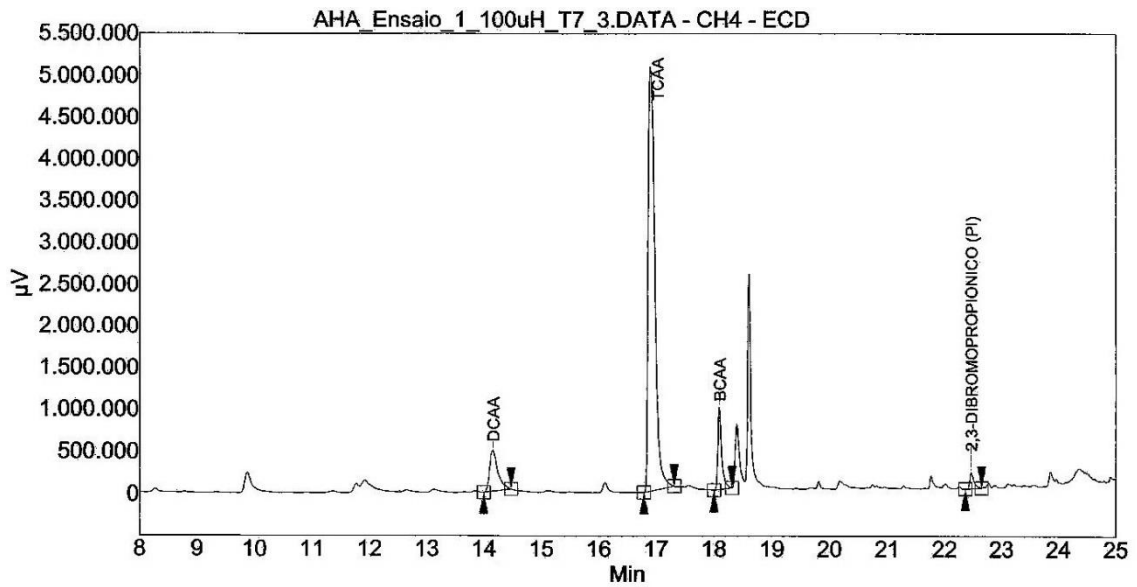


Figura 29 - Amostra 4 da água de COT de 2,234 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 100 uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.

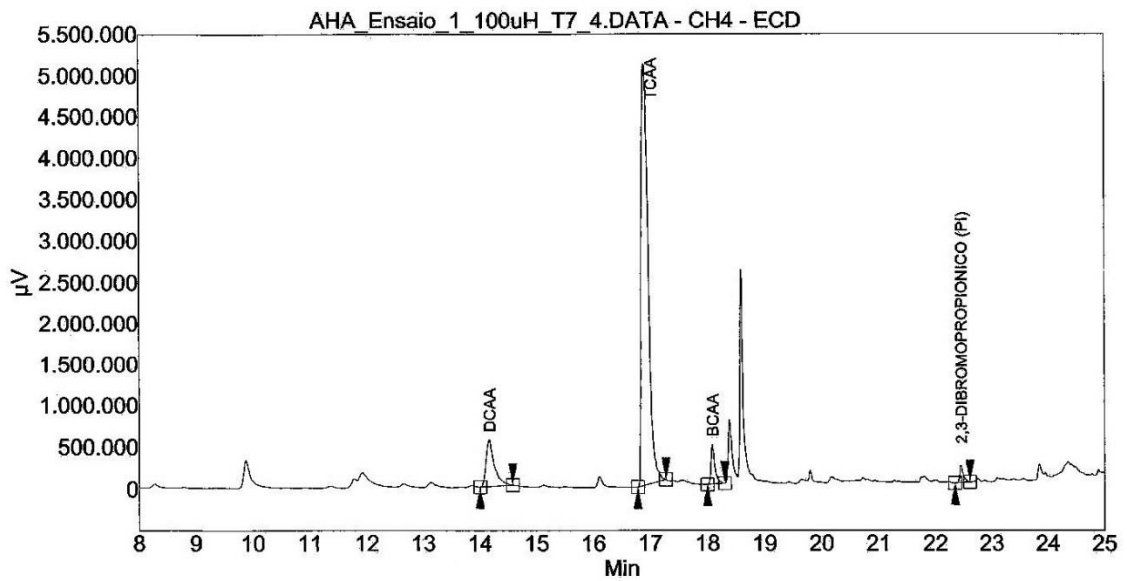


Figura 30 - Amostra 5 da água de COT de 2,234 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 100 uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.

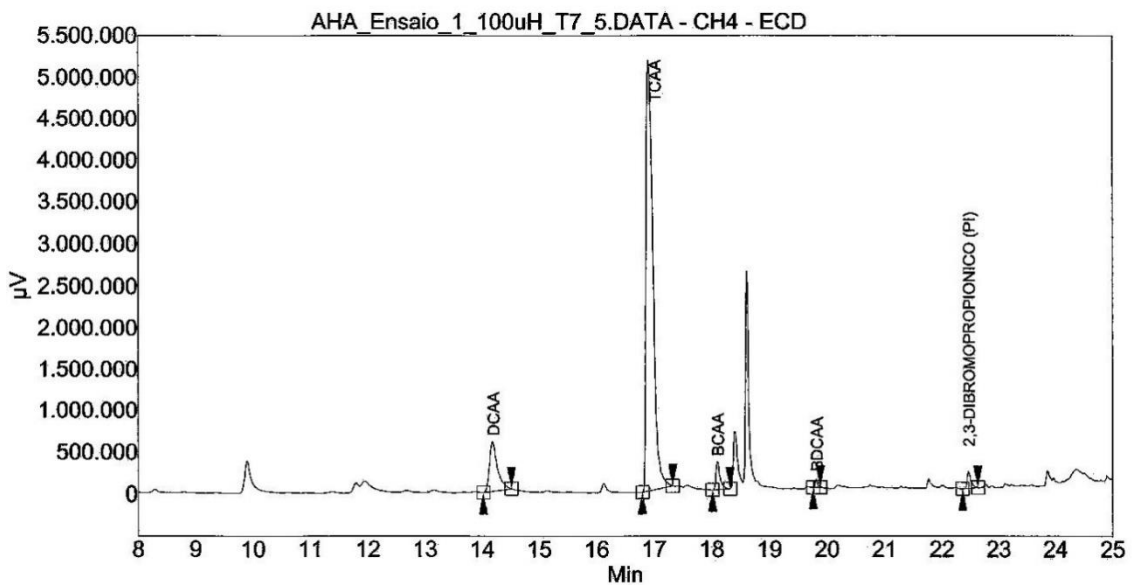


Figura 31 - Amostra 1 da água de COT de $5,587 \text{ mg.L}^{-1}$ (cor aparente aproximada de 200 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.

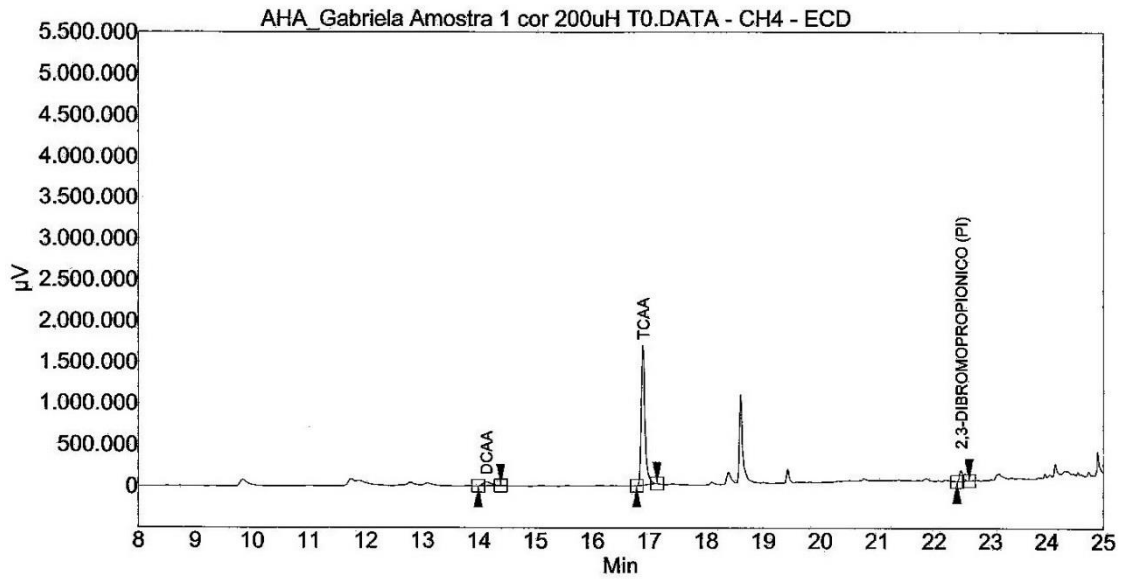


Figura 32 - Amostra 2 da água de COT de $5,587 \text{ mg.L}^{-1}$ (cor aparente aproximada de 200 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.

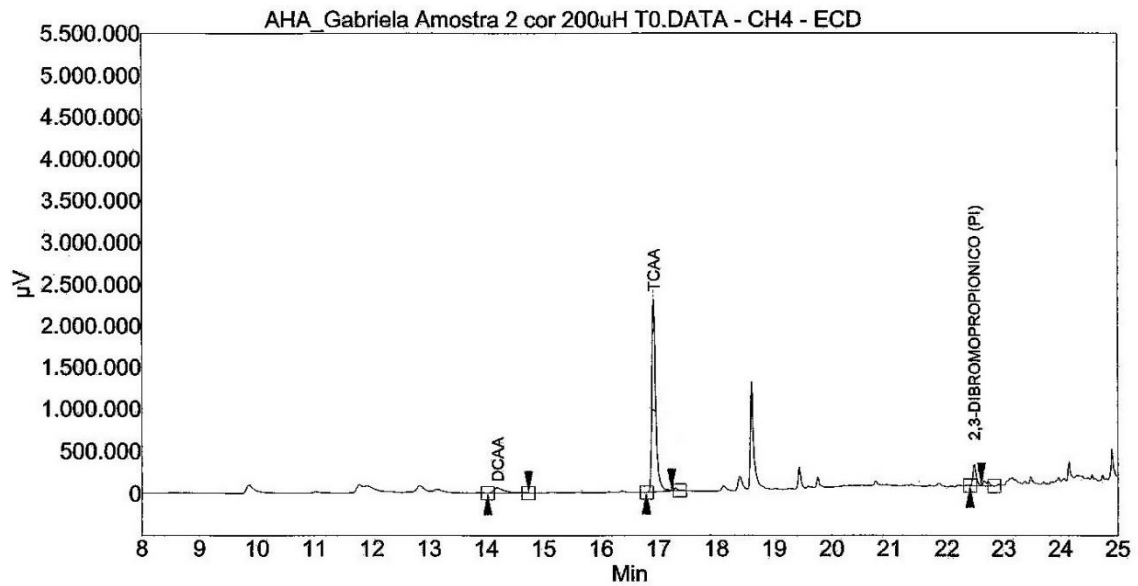


Figura 33 - Amostra 3 da água de COT de 5,587 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 200 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.

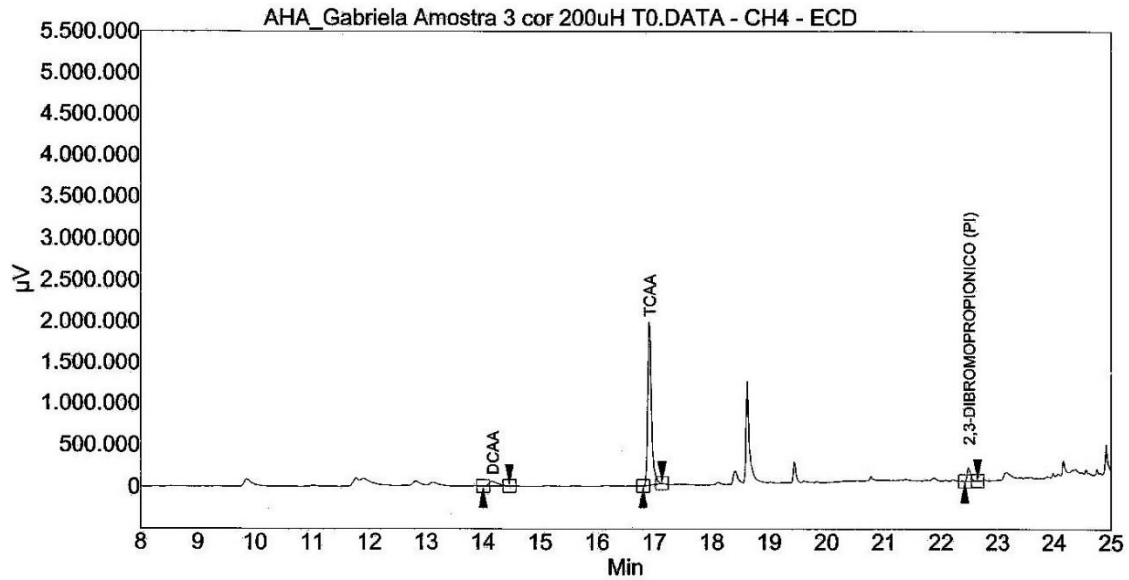


Figura 34 - Amostra 4 da água de COT de 5,587 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 200 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.

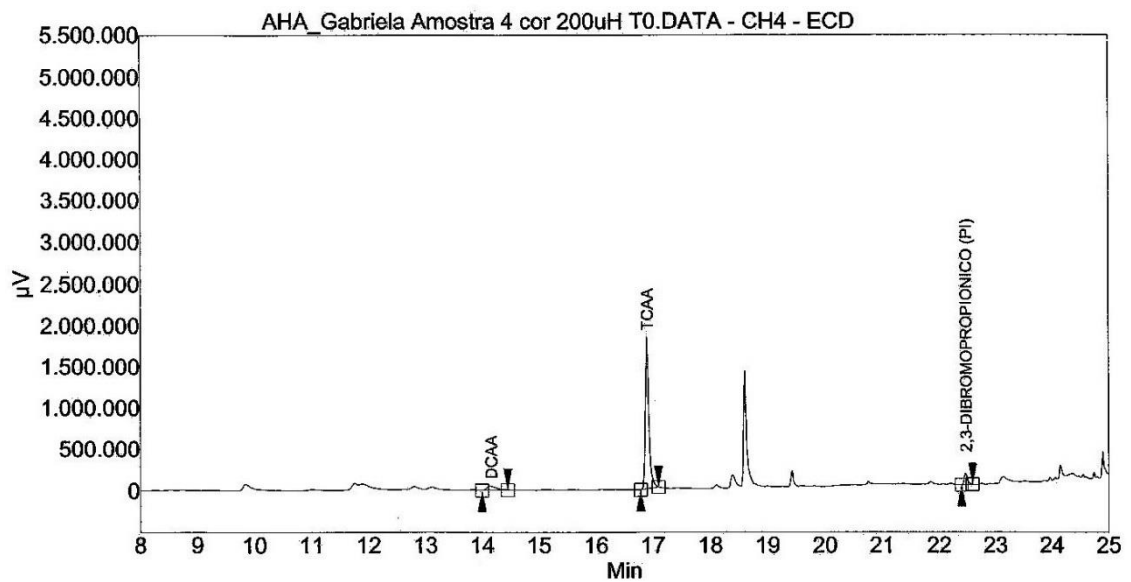


Figura 35 - Amostra 5 da água de COT de $5,587 \text{ mg.L}^{-1}$ (cor aparente aproximada de 200uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.

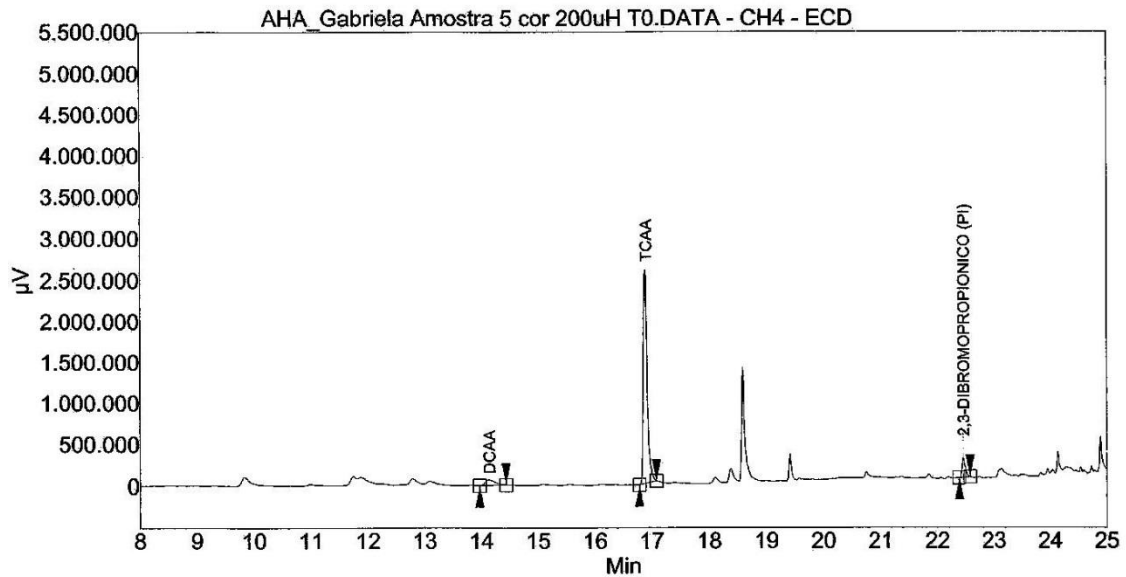


Figura 36 - Amostra 1 da água de COT de $5,587 \text{ mg.L}^{-1}$ (cor aparente aproximada de 200uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.

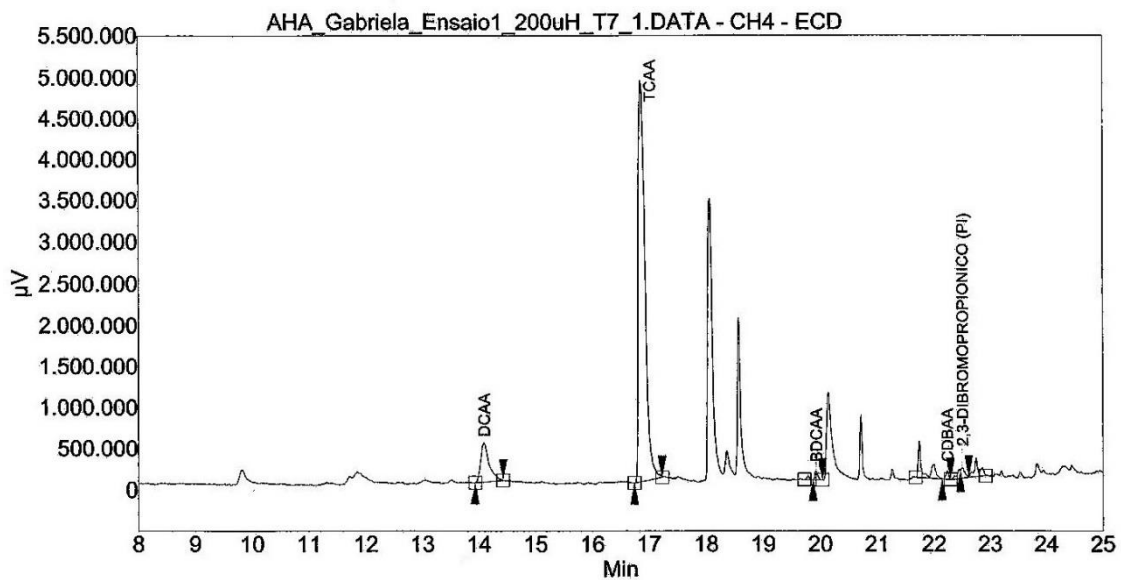


Figura 37 - Amostra 2 da água de COT de $5,587 \text{ mg.L}^{-1}$ (cor aparente aproximada de 200 uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.

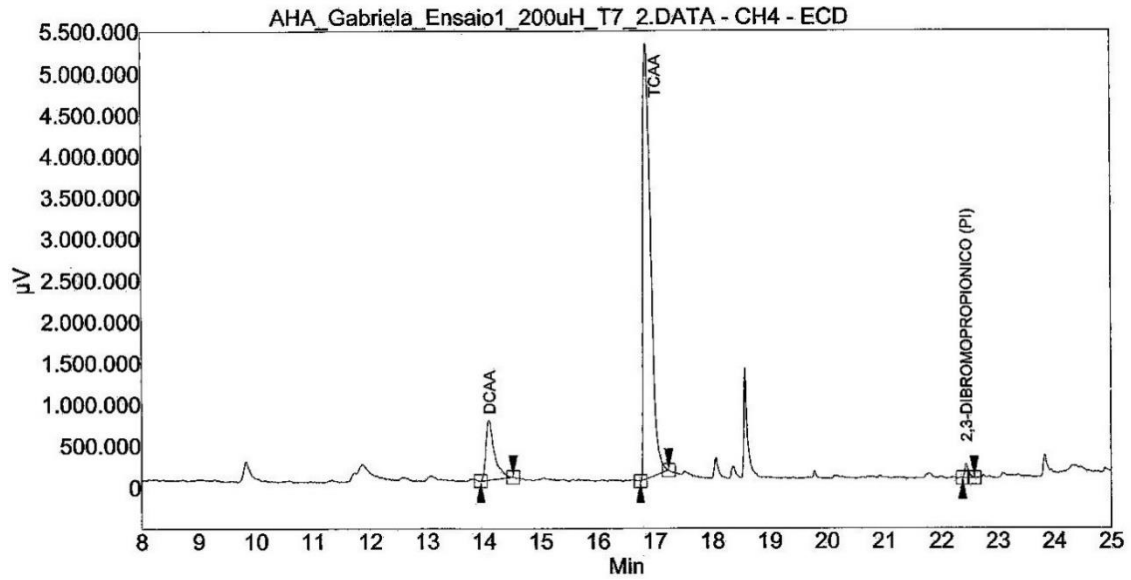


Figura 38 - Amostra 3 da água de COT de $5,587 \text{ mg.L}^{-1}$ (cor aparente aproximada de 200 uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.

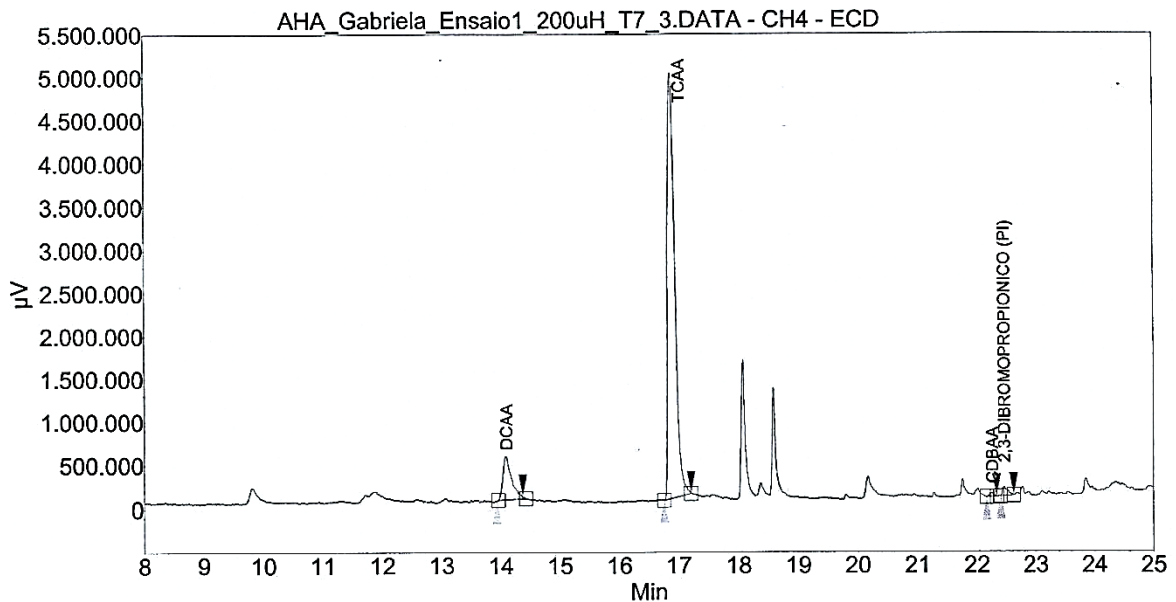


Figura 39 - Amostra 4 da água de COT de 5,587 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 200uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.

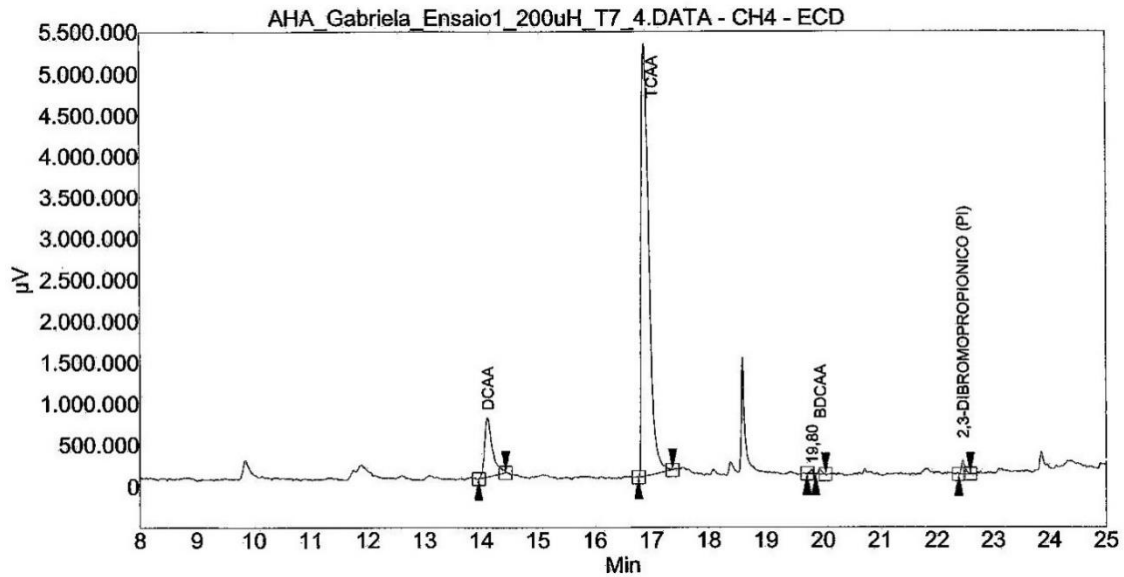


Figura 40 - Amostra 5 da água de COT de 5,587 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 200uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.

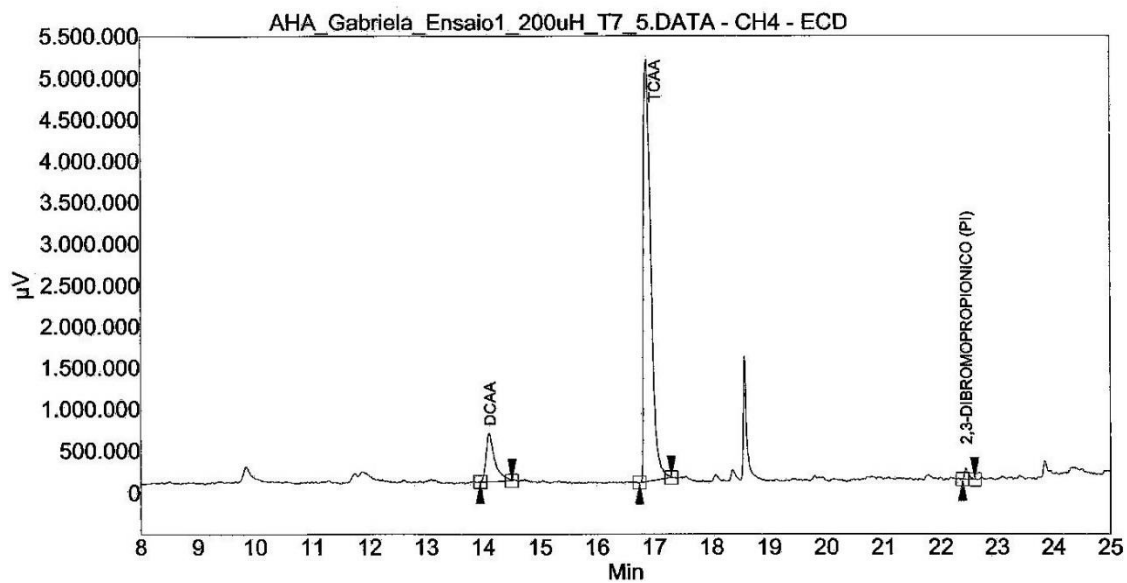


Figura 41 - Amostra 1 da água de COT de 6,217 mg.L⁻¹ (cor aparente aproximada de 300 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.

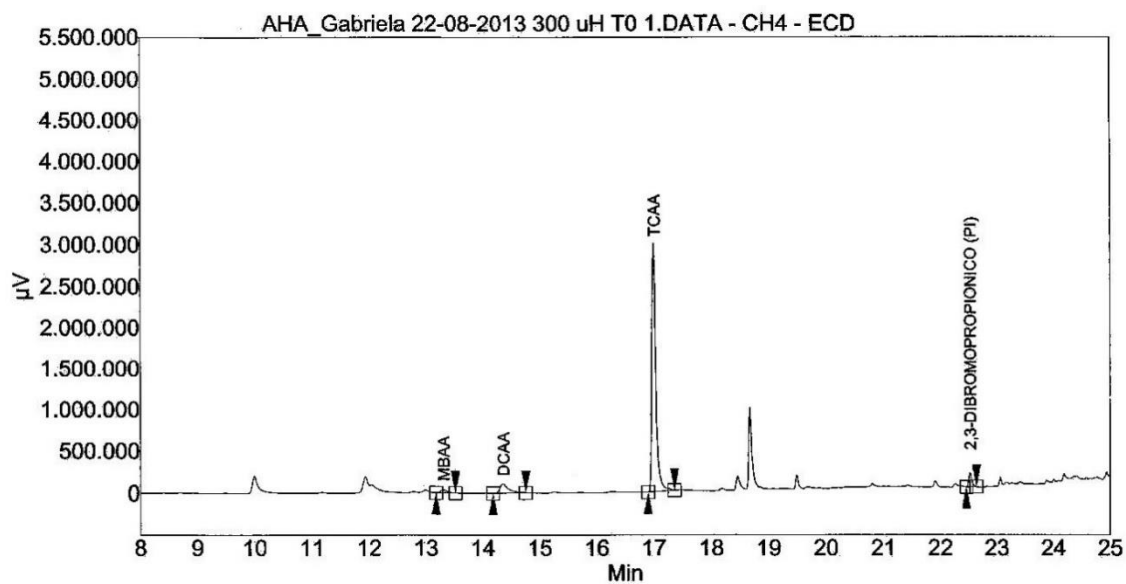


Figura 42 - Amostra 2 da água de COT de 6,217 mg.L⁻¹ (cor aparente aproximada de 300 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.

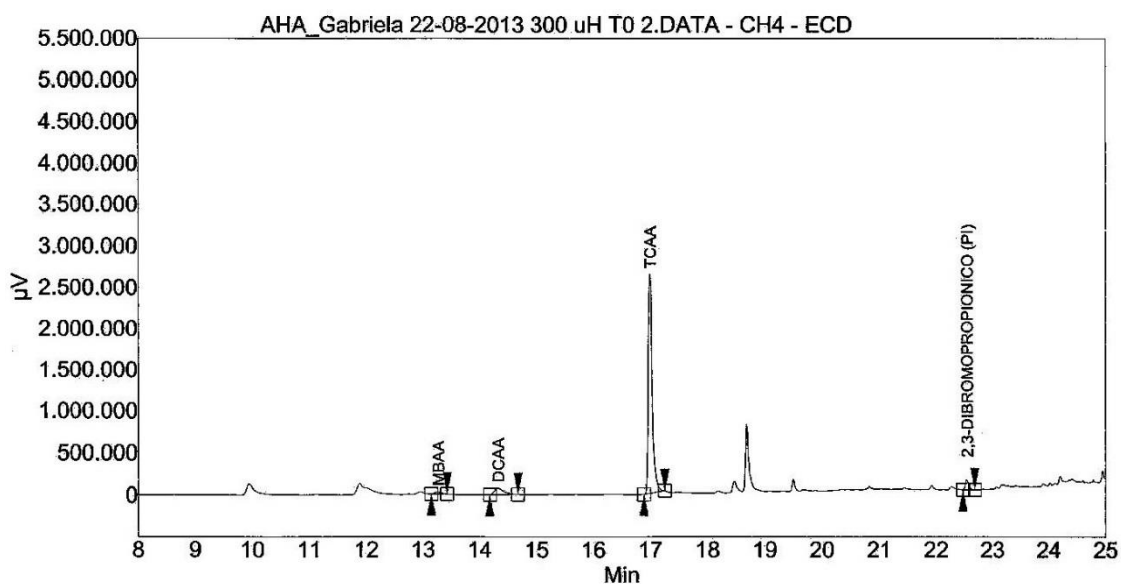


Figura 43 - Amostra 3 da água de COT de 6,217 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 300 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.

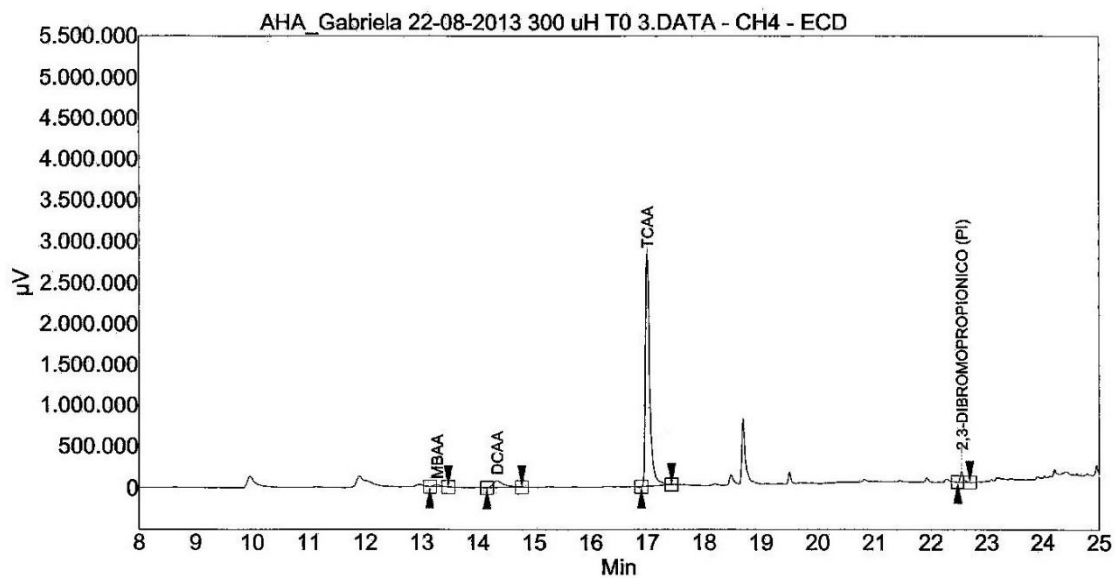


Figura 44 - Amostra 4 da água de COT de 6,217 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 300 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.

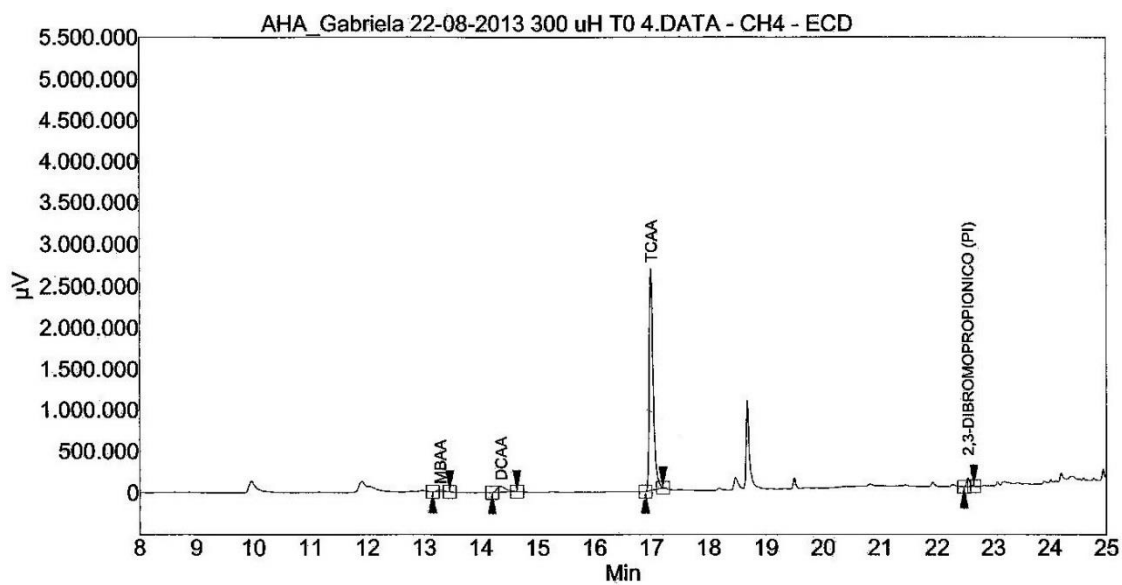


Figura 45 - Amostra 5 da água de COT de $6,217 \text{ mg.L}^{-1}$ (cor aparente aproximada de 300 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.

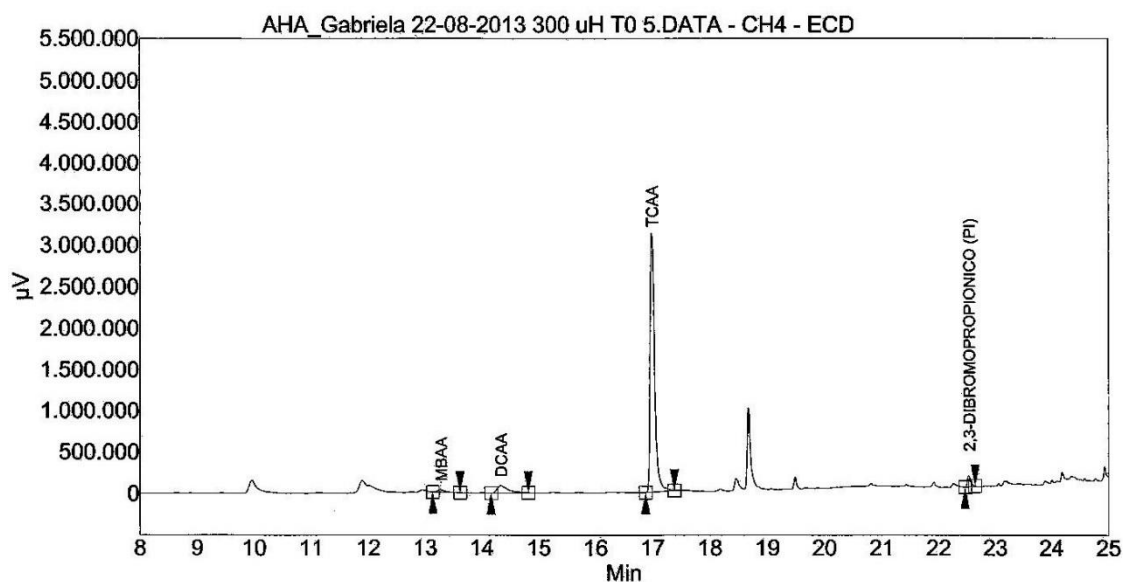


Figura 46 - Amostra 1 da água de COT de $6,217 \text{ mg.L}^{-1}$ (cor aparente aproximada de 300uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.

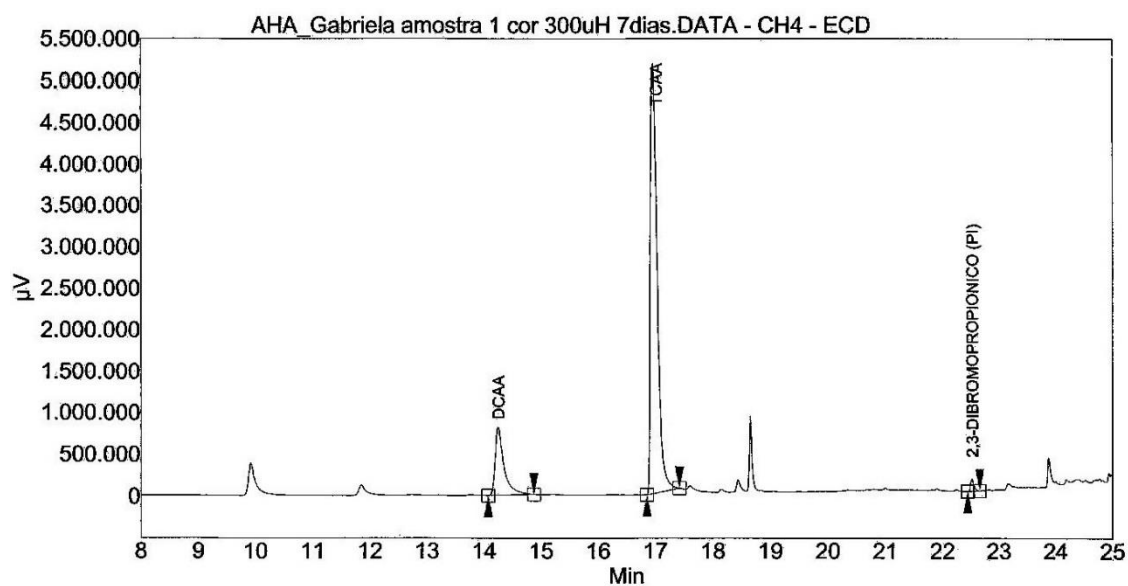


Figura 47 - Amostra 2 da água de COT de $6,217 \text{ mg.L}^{-1}$ (cor aparente aproximada de 300 uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.

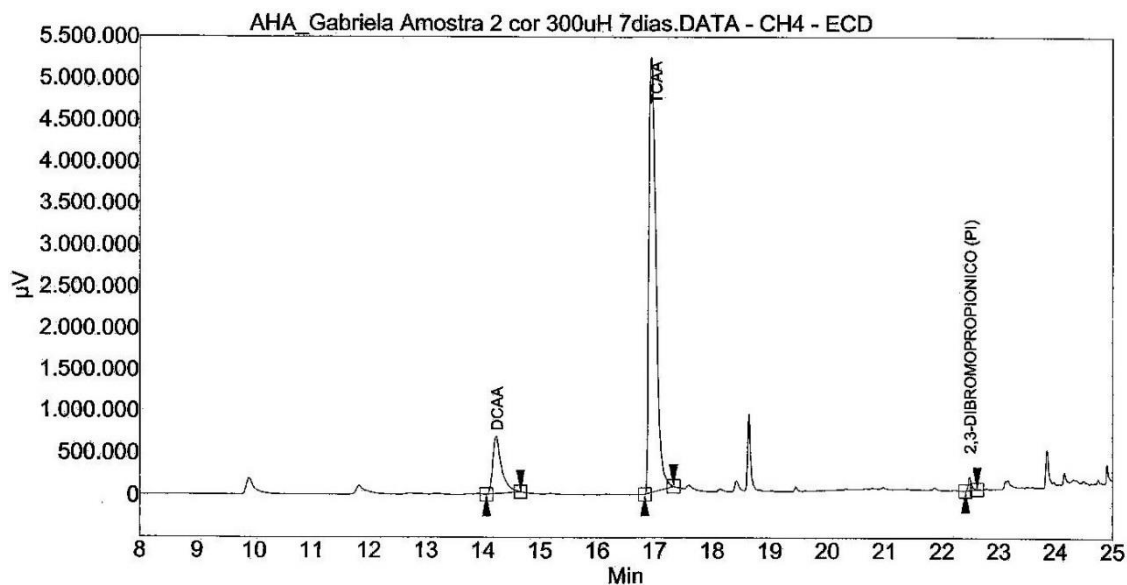


Figura 48 - Amostra 3 da água de COT de $6,217 \text{ mg.L}^{-1}$ (cor aparente aproximada de 300 uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.

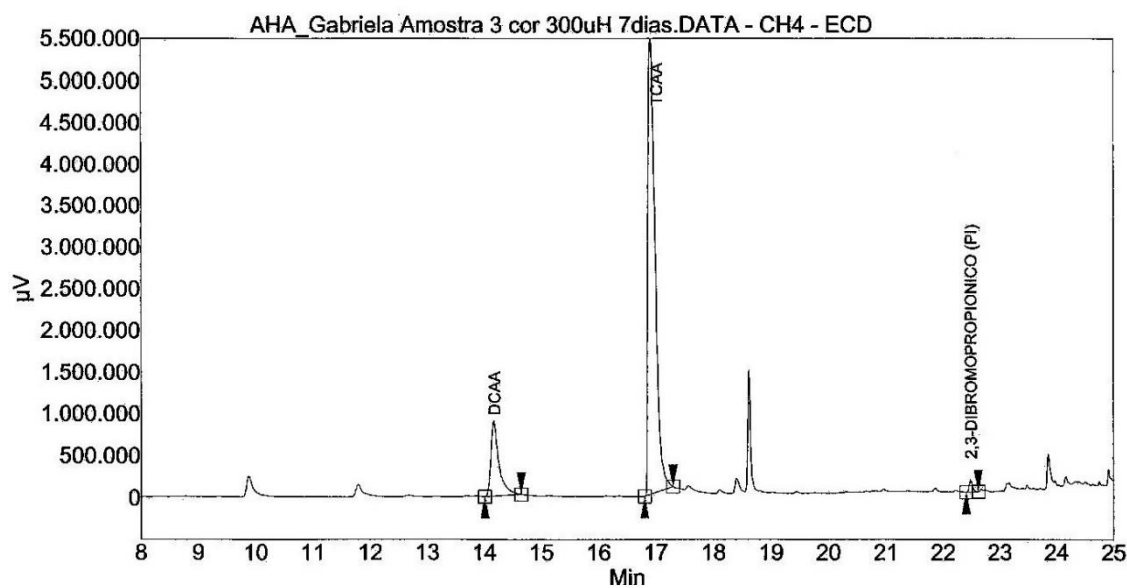


Figura 49 - Amostra 4 da água de COT de 6,217 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 300 uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.

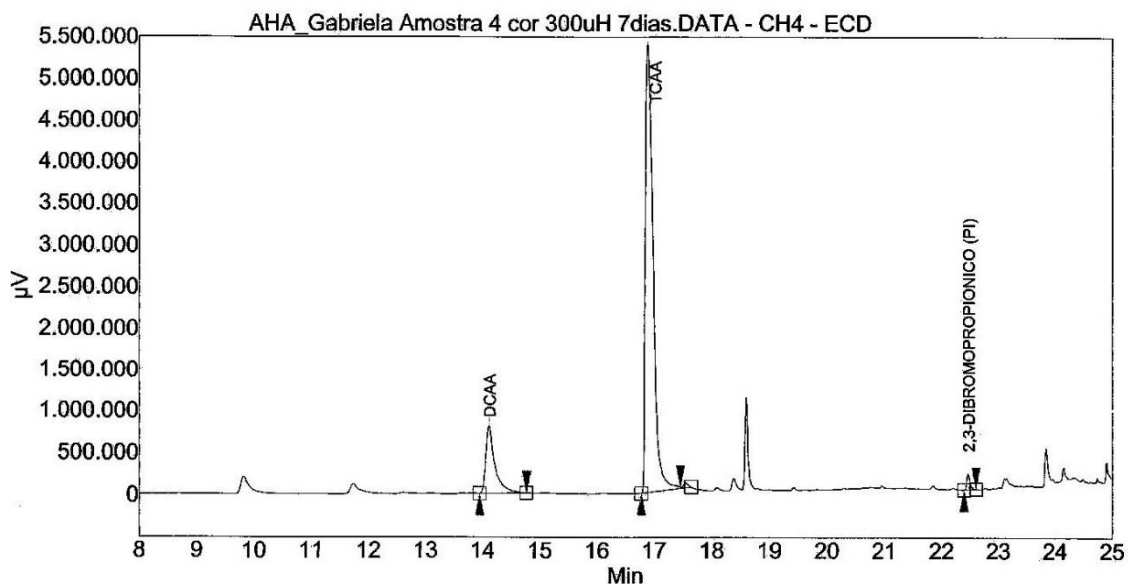


Figura 50 - Amostra 5 da água de COT de 6,217 mg.L⁻¹(cor aparente aproximada de 300 uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.

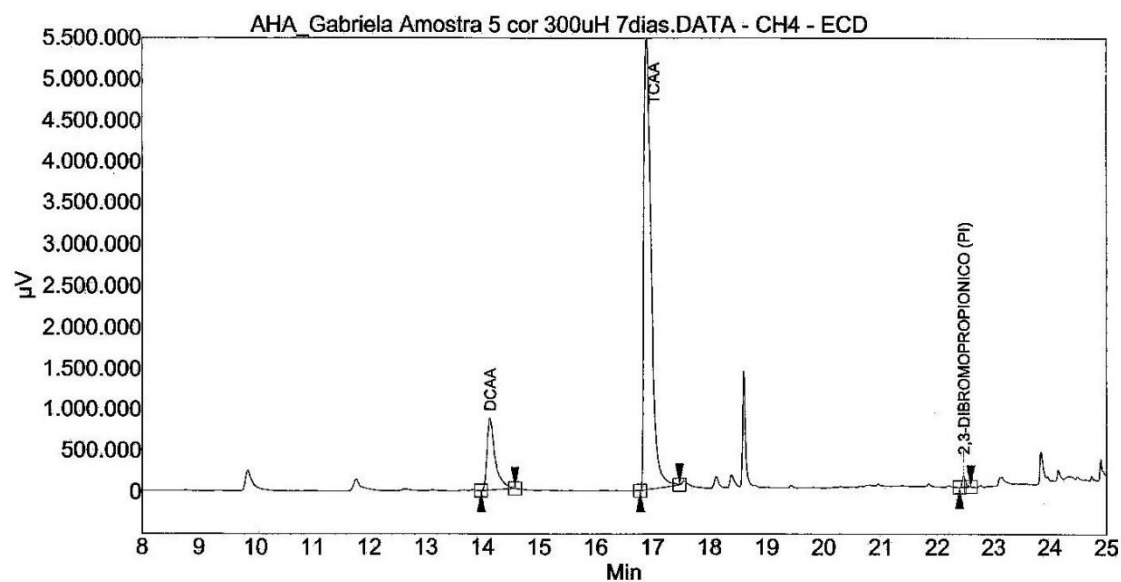


Figura 51 - Amostra 1 da água de COT de $6,477 \text{ mg.L}^{-1}$ (cor aparente aproximada de 400 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.

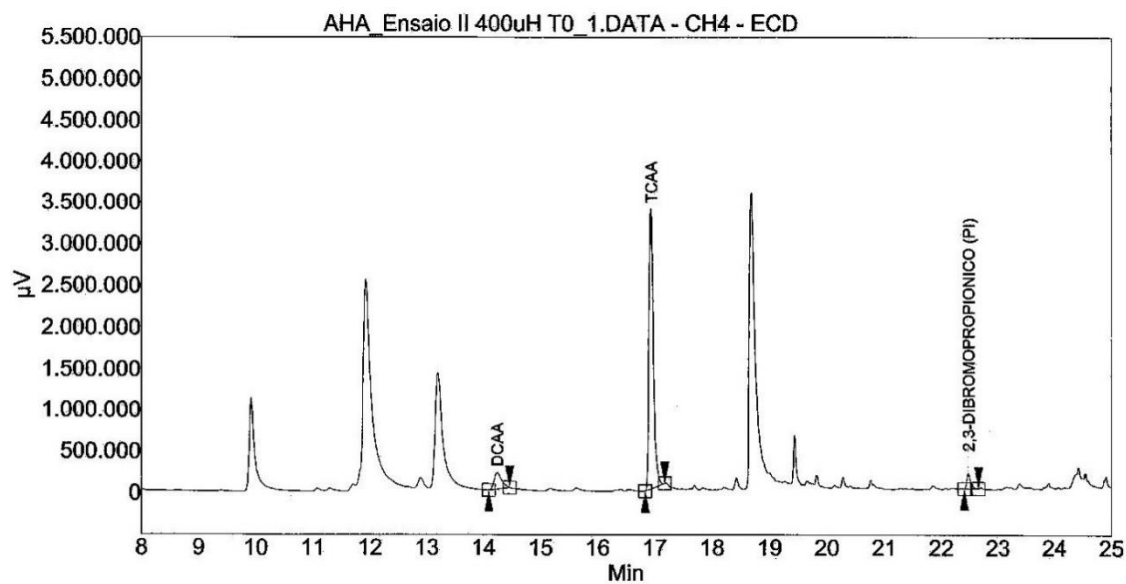


Figura 52 - Amostra 2 da água de COT de $6,477 \text{ mg.L}^{-1}$ (cor aparente aproximada de 400 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.

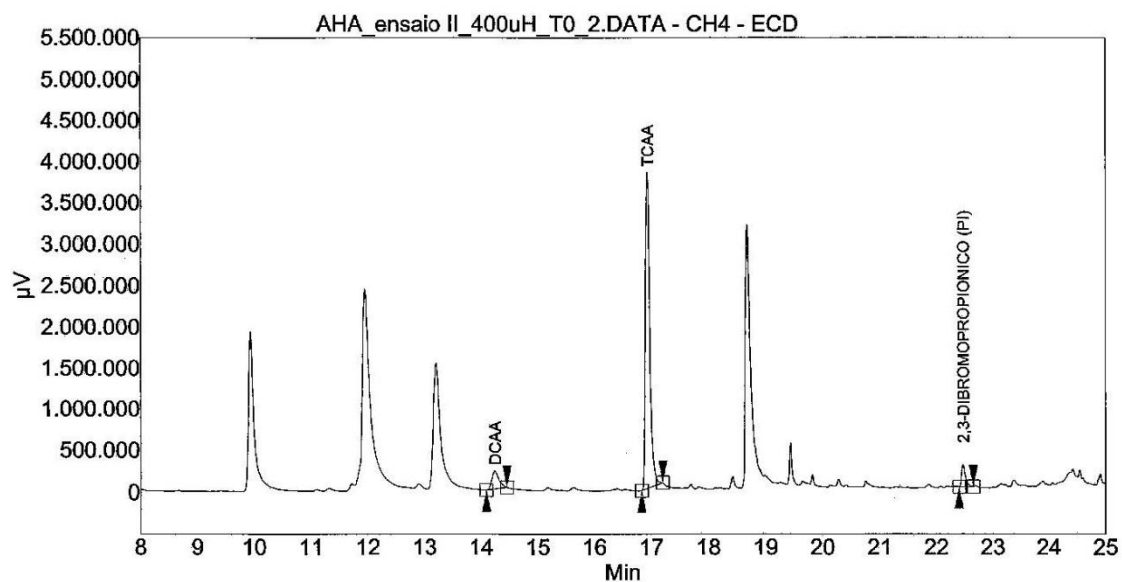


Figura 53 - Amostra 3 da água de COT de $6,477 \text{ mg.L}^{-1}$ (cor aparente aproximada de 400 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.

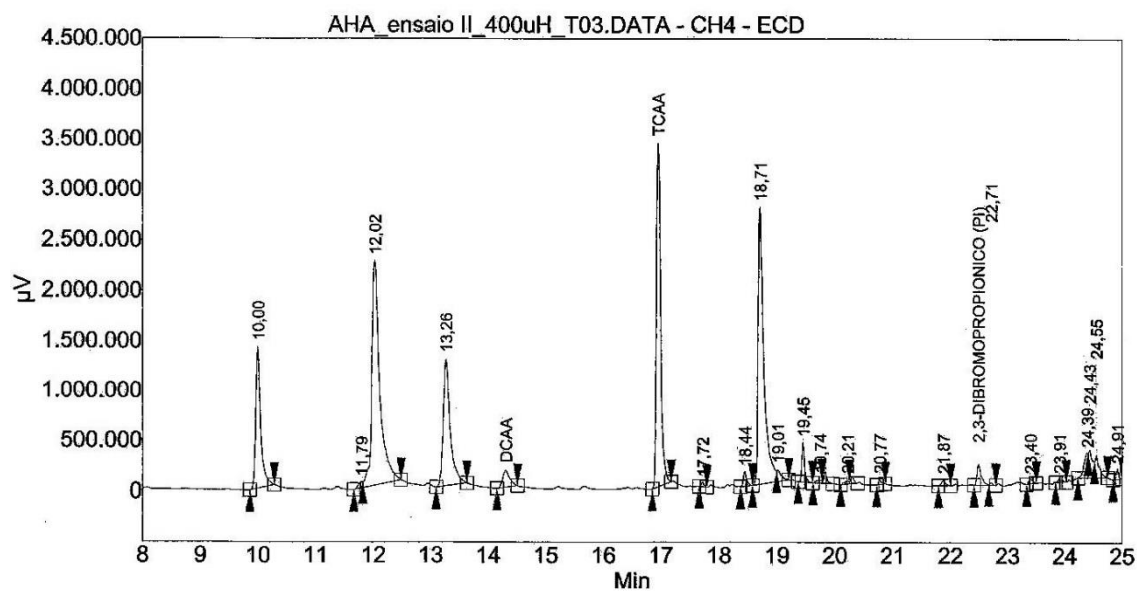


Figura 54 - Amostra 4 da água de COT de $6,477 \text{ mg.L}^{-1}$ (cor aparente aproximada de 400 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.

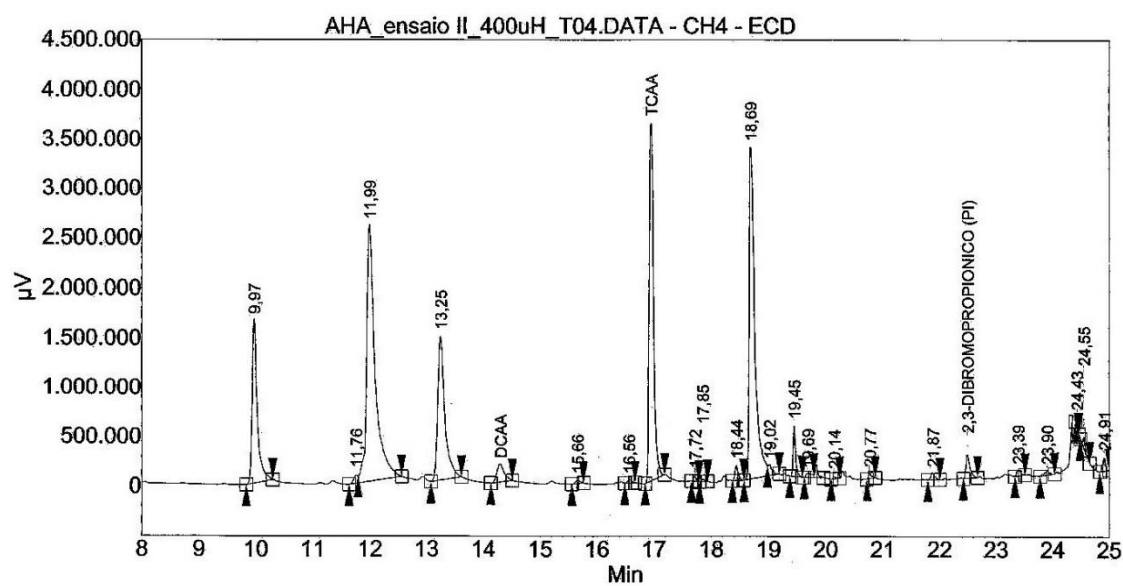


Figura 55 - Amostra 5 da água de COT de $6,477 \text{ mg.L}^{-1}$ (cor aparente aproximada de 400 uH), no tempo de contato com o cloro de 30 minutos.

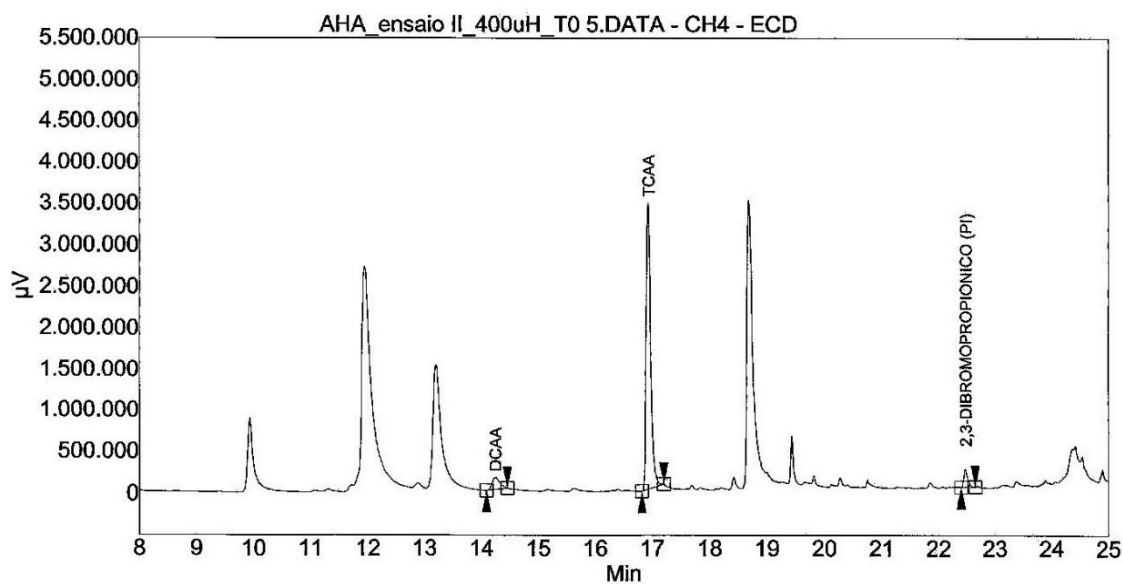


Figura 56 - Amostra 1 da água de COT de $6,477 \text{ mg.L}^{-1}$ (cor aparente aproximada de 400 uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.

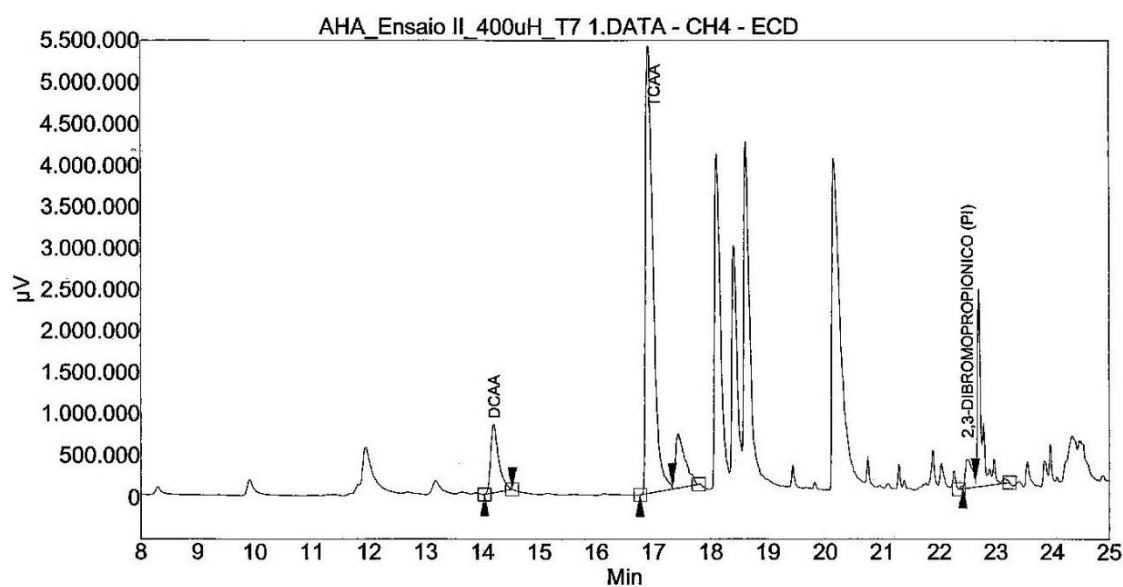


Figura 57 - Amostra 2 da água de COT de $6,477 \text{ mg.L}^{-1}$ (cor aparente aproximada de 400 uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.

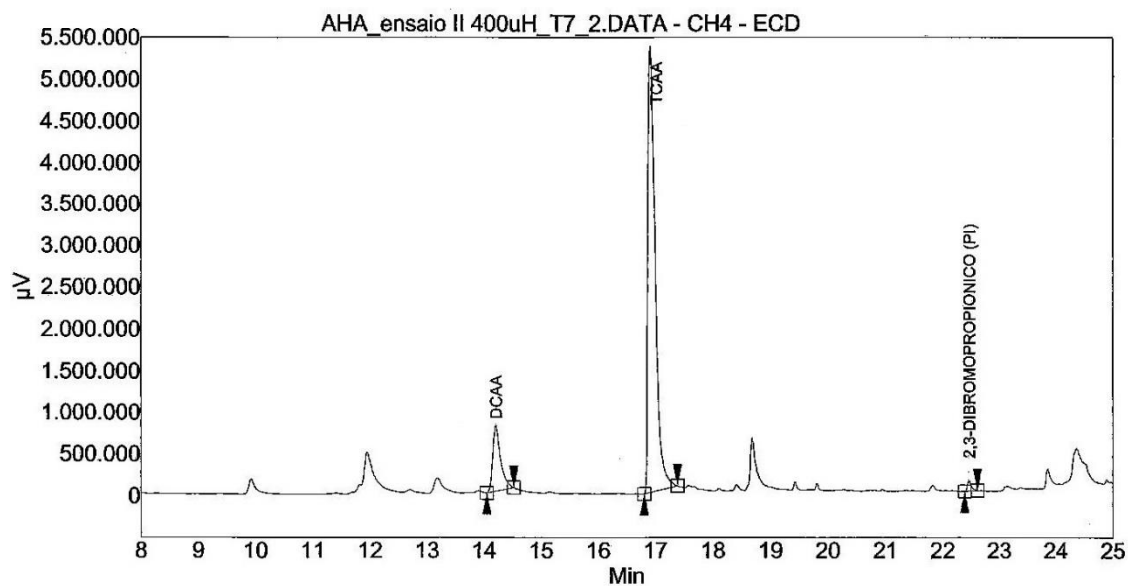


Figura 58 - Amostra 3 da água de COT de $6,477 \text{ mg.L}^{-1}$ (cor aparente aproximada de 400 uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.

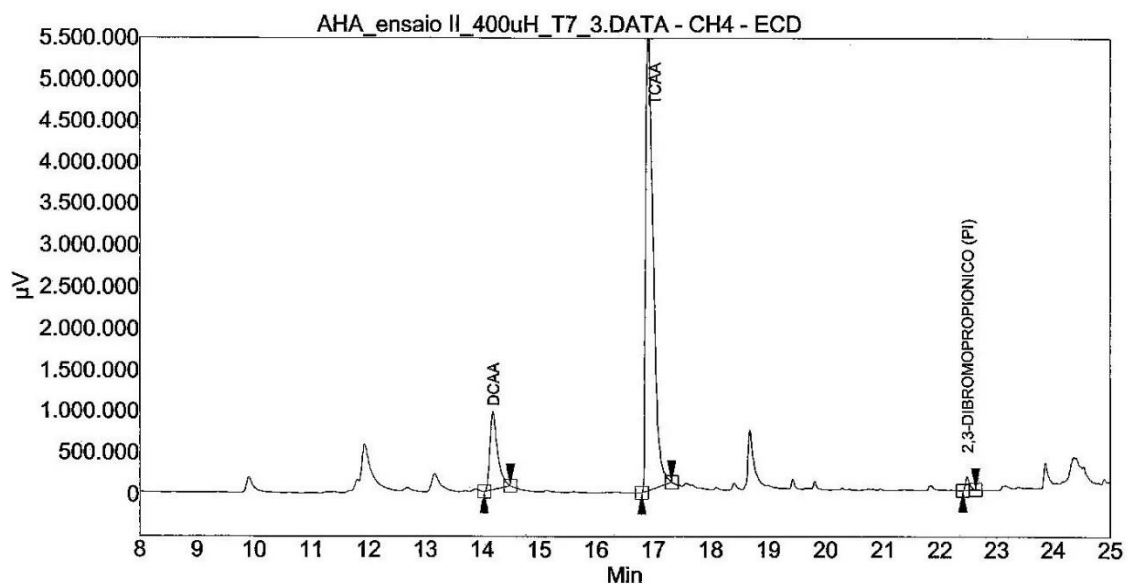


Figura 59 - Amostra 4 da água de COT de $6,477 \text{ mg.L}^{-1}$ (cor aparente aproximada de 400 uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.

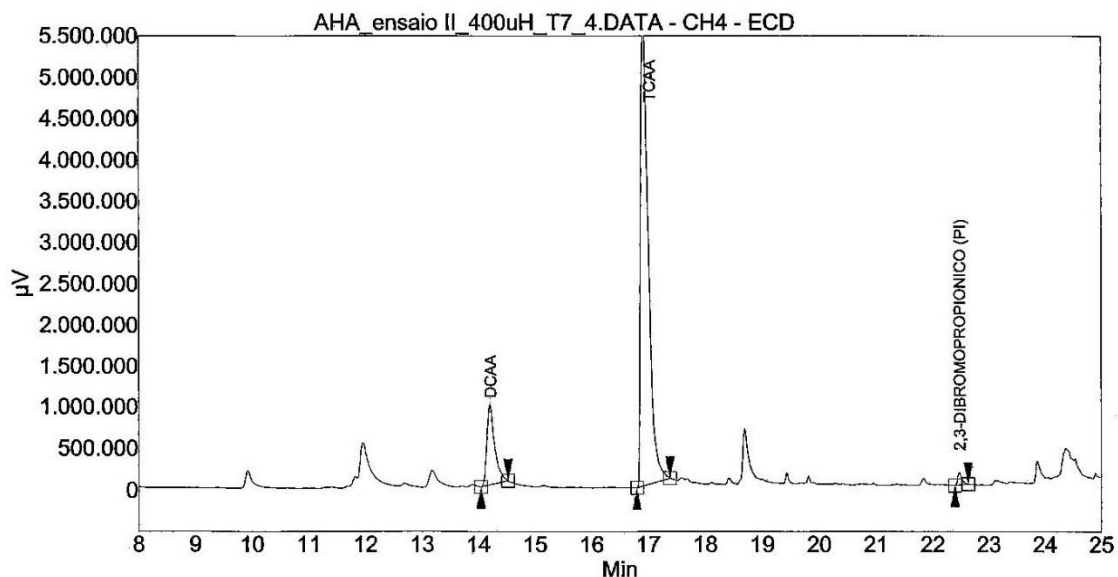


Figura 60 - Amostra 5 da água de COT de $6,477 \text{ mg.L}^{-1}$ (cor aparente aproximada de 400 uH), no tempo de contato com o cloro de 7 dias.

