



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Tecnologia

Eric Augusto de Medeiros Rodrigues

**ESTUDO DE DIFERENTES OXIDANTES EM TRATAMENTO DE
ÁGUA SUPERFICIAL APLICANDO ULTRASSOM: DETERMINAÇÃO
DE SUBPRODUTOS VIA CROMATOLOGRAFIA GASOSA**

Limeira
2020



Eric Augusto de Medeiros Rodrigues

ESTUDO DE DIFERENTES OXIDANTES EM TRATAMENTO DE ÁGUA SUPERFICIAL APLICANDO ULTRASSOM: DETERMINAÇÃO DE SUBPRODUTOS VIA CROMATOGRAFIA GASOSA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia da Faculdade de Tecnologia da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Mestre em Tecnologia, na área de Ambiente.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Aparecida Carvalho de Medeiros

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL
DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO ERIC
AUGUSTO DE MEDEIROS RODRIGUES E
ORIENTADO PELA PROFA. DRA. MARIA APARECIDA
CARVALHO DE MEDEIROS

**Limeira
2020**

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Tecnologia
Felipe de Souza Bueno - CRB 8/8577

R696e Rodrigues, Eric Augusto de Medeiros, 1992-
Estudo de diferentes oxidantes em tratamento de água superficial aplicando ultrassom : determinação de subprodutos via cromatografia gasosa / Eric Augusto de Medeiros Rodrigues. – Limeira, SP : [s.n.], 2020.

Orientador: Maria Aparecida Carvalho de Medeiros.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Tecnologia.

1. Oxidação. 2. Desinfecção e desinfetantes. 3. Cromatografia gasosa . 4. Ultrassom. I. Medeiros, Maria Aparecida Carvalho de, 1961-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Tecnologia. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Study of different oxidants in surface water treatment applying ultrasound : determination of by-products via gas chromatography

Palavras-chave em inglês:

Oxidation

Disinfection and disinfectants

Gas chromatography

Ultrasonics

Área de concentração: Ambiente

Titulação: Mestre em Tecnologia

Banca examinadora:

Maria Aparecida Carvalho de Medeiros [Orientador]

Simone Andréa Pozza

Luiz Roberto Pimentel Trevizan

Data de defesa: 28-02-2020

Programa de Pós-Graduação: Tecnologia

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0001-5430-4817>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/1269250222692608>

FOLHA DE APROVAÇÃO

Abaixo se apresentam os membros da comissão julgadora da sessão pública de defesa de dissertação para o Título de Mestre em Tecnologia na área de concentração de Ambiente, a que submeteu o aluno Eric Augusto de Medeiros Rodrigues, em 28 de fevereiro de 2020 na Faculdade de Tecnologia- FT/ UNICAMP, em Limeira/SP.

Profa. Dra. Maria Aparecida Carvalho de Medeiros
FT/UNICAMP
Presidente da Comissão Julgadora

Profa. Dra. Simone Andréa Pozza
FT/UNICAMP

Prof. Dr. Luiz Roberto Pimentel Trevizan
Agrosafety Monitoramento Agrícola Ltda

Ata da defesa, assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria de Pós-Graduação da FT.

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos são primeiramente a Deus, que nos guia pelos caminhos certos da vida.

A minha orientadora, Professora Doutora Maria Aparecida Carvalho de Medeiros, pela orientação com dedicação, paciência, incentivo e pelos ensinamentos acadêmicos e de vida.

Aos Professores Doutores, Luiz Roberto Pimentel Trevisan e Simone Andréa Pozza, membros da Banca Examinadora, por aceitarem fazer parte da banca da dissertação, contribuindo com seus conhecimentos e sugestões. Aos Professores Doutores, Luiz Roberto Pimentel Trevisan e Dagoberto Yuiko Okada pela participação na banca da qualificação, contribuindo com seus conhecimentos e sugestões.

A minha família, pelo carinho, paciência, amor e todos incentivos que dão força para seguir em frente.

A empresa Ramboll onde trabalho pelo apoio. A empresa Agrosafety, na pessoa do Engenheiro Renan Rodriguez Ravelli pelo auxílio e apoio.

A empresa SANASA, nas pessoas da Coordenadora da ETA Enga. Carolina Rittes Turati Farah pelo apoio nas coletas de amostras e dos Químicos André Felipe de Oliveira e Audinei Silva da Rocha do Laboratório da SANASA pelo apoio.

Aos meus colegas de laboratório Amanda, Maria Gabriela, Kelly, Ygor, Domingos e Marcela pelos auxílios e apoio no laboratório.

A Secretaria da Pós-graduação, a Karen Tank Mercuri Macedo e Fátima Aparecida Alves pela ajuda e paciência.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Aos técnicos de laboratório Geraldo Dragoni, Josiane Vendemiatti e Anjaína F. de Albuquerque pelos auxílios no laboratório quando precisei.

Agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

O uso do cloro nas etapas de pré-oxidação e desinfecção da água para fins de abastecimento público é amplamente utilizado, visando a oxidação da matéria orgânica natural (MON) e a inativação dos microrganismos patogênicos de veiculação hídrica, respectivamente. O Saneamento Básico, que utiliza este modelo tradicional de tratamento enfrenta um desafio no controle dos subprodutos de desinfecção (SPDs), que são compostos potencialmente cancerígenos gerados a partir da reação do cloro com a MON. Dentre os SPDs formados, existem dois grupos que são regulados pela Portaria de Consolidação nº 5 (2017): os trihalometanos (THMs) e ácidos haloacéticos (HAAs). Neste sentido, há necessidade de alternativas de pré-oxidação e desinfecção que substituam ou atenuem a utilização do cloro como agente principal na etapa de pré-oxidação, favorecendo assim a minimização da formação destes subprodutos orgânicos halogenados. O objetivo deste estudo foi comparar o potencial de formação de THMs e HAAs em 7 (sete) condições de pré-oxidação: (i) cloro (NaClO); (ii) dióxido de cloro (ClO₂); (iii) peróxido de hidrogênio (H₂O₂); (iv) ultrassom (US); (v) cloro conjugado com ultrassom (NaClO+US); (vi) dióxido de cloro conjugado com ultrassom (ClO₂+US); e (vii) peróxido de hidrogênio conjugado com o ultrassom (H₂O₂+US). Adicionalmente, variou-se o pós-oxidante entre o NaClO e o ClO₂. Este estudo foi realizado com a água bruta coletada na Estação de Tratamento (ETA) 3 e 4 da SANASA, na cidade de Campinas, que possui a captação no rio Atibaia. Para a visualização do tratamento de água como um todo, foram realizadas análises dos parâmetros físico-químicos da água (pH, turbidez, condutividade, alcalinidade, absorvância no comprimento de onda de 254 nanômetros e cor) em três etapas do tratamento: após a coleta da água bruta, após a pré-oxidação e após a desinfecção, terminada estas etapas, foram identificados e quantificados os THMs e HAAs através de cromatografia gasosa (GC). O uso de Ultrassom (US) mostrou minimização significativa dos THMs and HAAs gerados. A tecnologia que melhor reduziu a formação de THMs foi a pré-oxidação com peróxido de hidrogênio e pós-oxidação com dióxido de cloro (H₂O₂/ClO₂) formando 0,88 µg L⁻¹ THMs. Porém, a melhor tecnologia para reduzir a formação de HAAs foi a pré-oxidação com dióxido de cloro e pós-oxidação com dióxido de cloro (ClO₂/ClO₂) formando 3,94 µg L⁻¹ HAAs. As piores condições foram com o hipoclorito de sódio (NaClO) que gerou 100,25 µg L⁻¹ de THMs e de pré-oxidação com NaClO/ pós-oxidação com ClO₂ que gerou 121,23 µg L⁻¹ HAAs.

Palavras-chave: Oxidação; Desinfecção e desinfectantes; Cromatografia Gasosa, Ultrassom.

ABSTRACT

The use of chlorine in the stages of pre-oxidation and disinfection of water for public supply purposes is widely used, aimed at oxidation of natural organic matter (MON) and inactivation of pathogenic microorganisms of water borne, respectively. Basic Sanitation, which uses this traditional treatment model, faces a challenge in the control of disinfection by-products (SPDs), which are potentially carcinogenic compounds generated from the reaction of chlorine with MON. Among the SPDs formed, there are two groups that are regulated by Consolidation Ordinance No. 5 (2017): trihalomethanes (THMs) and haloacetic acids (HAAs). In this sense, there is a need for pre-oxidation and disinfection alternatives that replace or mitigate the use of chlorine as the main agent in the pre-oxidation stage, thus favoring the minimization of the formation of these halogenated organic by-products. The aim of this study was to compare the formation potential of THMs and HAAs in 7 (seven) pre-oxidation conditions: (i) chlorine (NaClO); (ii) chlorine dioxide (ClO₂); (iii) hydrogen peroxide (H₂O₂); (iv) ultrasound (US); (v) chlorine conjugated with ultrasound (NaClO+US); (vi) chlorine dioxide conjugated with ultrasound (ClO₂+US); and (vii) hydrogen peroxide conjugated with ultrasound (H₂O₂+US). Additionally, the post-oxidant was varied between NaClO and ClO₂. This study was carried out with raw water collected at the Treatment Plant (ETA) 3 and 4 of SANASA, in the Campinas city, which has the catchment in the Atibaia river. For the visualization of the water treatment as a whole, analyses of the physicochemical parameters of the water (pH, turbidity, conductivity, alkalinity, absorbance at wavelength of 254 nanometers and color) were performed in three stages of treatment: after raw water collection, after pre-oxidation and after disinfection, after disinfection, after these steps, THMs and HAAs were identified and quantified by gas chromatography (GC). The use of Ultrasound (US) showed significant minimization of the THMs and HAAs generated. The technology that best reduced the formation of THMs was pre-oxidation with hydrogen peroxide and post-oxidation with chlorine dioxide (H₂O₂/ClO₂) forming 0.88 µg L⁻¹ THMs. However, the best technology to reduce the formation of HAAs was pre-oxidation with chlorine dioxide and post-oxidation with chlorine dioxide (ClO₂/ClO₂) forming 3.94 µg L⁻¹ HAAs. The worst condition was with sodium hypochlorite (NaClO) which generated 100.25 µg L⁻¹ THMs and pre-oxidation with NaClO/ post-oxidation with ClO₂ which generated 121.23 µg L⁻¹ HAAs.

Keywords: Oxidation; Disinfection and disinfectants; Gas Chromatography; Ultrasound.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de um tratamento de água em ciclo completo (convencional).	20
Figura 2 - Efeito do pH na distribuição de ácido hipocloroso (HOCl) e íon hipoclorito (OCl ⁻) na água.	25
Figura 3 - Curva típica do <i>break point</i> da cloração.	26
Figura 4 - Produtos da reação DPD-Cloro.	26
Figura 5 - Formação e colapso das bolhas de cavitação na utilização do ultrassom em meio aquoso.	31
Figura 6 - Processo de desinfecção com dióxido de cloro conjugado com ultrassom.	32
Figura 7 - Visão simplificada dos principais caminhos de reação de cloro com a matéria orgânica natural.	35
Figura 8 - Concentração de trihalometanos após 6 horas e 15 minutos de contato com diferentes oxidantes.	37
Figura 9 - Esquema de um analisador ion trap.	42
Figura 10 - Sistema de extração em fase sólida (SPE).	45
Figura 11 - Modelo esquemático do método SPME-HS.	46
Figura 12 - Modelo genérico do sistema Purge and Trap e suas principais etapas.	47
Figura 13 - Fluxograma das etapas desenvolvidas para realização do trabalho.	49
Figura 14 - Estação de Tratamento de Água 3 (ETA 3).	50
Figura 15 - Estação de Tratamento de Água 4 (ETA 4).	50
Figura 16 - Fluxograma das etapas predecessoras ao tratamento em ciclo completo da água coletada.	52
Figura 17 - Foto do equipamento <i>Jar Test</i> com as amostras de água bruta do rio Atibaia.	54
Figura 18 - Insumos utilizados no tratamento em ciclo completo da água coletada.	55
Figura 19 - Fluxograma da pré-oxidação. (A) Somente o oxidante. (B) Oxidante conjugado com o Ultrassom.	56
Figura 20 - Pré-oxidação com dióxido de cloro conjugado com ultrassom, da água bruta coletada dia 16/01/2017.	57
Figura 21 - Histórico da variação da turbidez da água bruta do rio Atibaia.	61
Figura 22 - Histórico da variação do pH da água bruta do rio Atibaia.	62

Figura 23 - Histórico da variação do oxigênio dissolvido (OD) da água bruta do rio Atibaia.	63
Figura 24 - Histórico da variação do sólidos totais (ST) da água bruta do rio Atibaia.	64
Figura 25 - Histórico da variação do nitrogênio amoniacal da água bruta do rio Atibaia.	64
Figura 26 - Histórico da variação do IQA da água bruta do rio Atibaia.....	65
Figura 27 – Variação do pH de cada coleta de água bruta do rio Atibaia.	69
Figura 28 – Variação da turbidez de cada coleta de água bruta do rio Atibaia.	69
Figura 29 – Variação da condutividade de cada coleta de água bruta do rio Atibaia.	70
Figura 30 – Variação da cor verdadeira de cada coleta de água bruta do rio Atibaia.	70
Figura 31 – Variação da alcalinidade de cada coleta de água bruta do rio Atibaia. ..	71
Figura 32 – Variação da absorbância de cada coleta de água bruta do rio Atibaia...	71
Figura 33 - Gráfico <i>loading plot</i> da análise estatística por componentes principais.	72
Figura 34 - Espectrograma do DPD no ensaio demanda de cloro.	73
Figura 35 - Ensaio da demanda do dióxido de cloro e do hipoclorito de sódio para a água bruta do rio Atibaia, coletada no dia 16/01/17.	74
Figura 36 - Média do pH para cada tipo de pré-oxidação utilizada.	79
Figura 37 - Média da turbidez para cada tipo de pré-oxidação utilizado.	79
Figura 38 - Média da condutividade para cada tipo de pré-oxidação utilizado.....	80
Figura 39 - Média da cor verdadeira para cada tipo de pré-oxidação utilizado.	80
Figura 40 - Média da alcalinidade para cada tipo de pré-oxidação utilizado.	81
Figura 41 - Média da absorbância, no comprimento de onda de 254 nm, para cada tipo de pré-oxidação utilizado.....	81
Figura 42 - Cromatogramas típicos obtidos na calibração para a determinação de trihalometanos.....	84
Figura 43 - Comparação entre a concentração de trihalometanos totais entre a pré-oxidação utilizando o hipoclorito de sódio sozinho (NaClO) e o hipoclorito de sódio conjugado com o ultrassom (NaClO+US).	87
Figura 44 - Comparação entre a concentração de trihalometanos totais entre a pré-oxidação utilizando o dióxido de cloro sozinho (ClO ₂) e o dióxido de cloro conjugado com o ultrassom (ClO ₂ +US).....	88

Figura 45 - Comparação entre a concentração de trihalometanos totais entre a pré-oxidação utilizando o peróxido de hidrogênio sozinho (H_2O_2) e o peróxido de hidrogênio conjugado com o ultrassom (H_2O_2+US).	89
Figura 46 - Cromatograma típico do padrão de ácidos haloacéticos.	90
Figura 47 - Distribuição dos ácidos haloacéticos formados nos diferentes tipos de pré-oxidação.....	92
Figura 48 - Comparação entre a concentração de ácidos haloacéticos totais entre a pré-oxidação utilizando o hipoclorito de sódio sozinho ($NaClO$) e o hipoclorito de sódio conjugado com o ultrassom ($NaClO+US$).	93
Figura 49 - Comparação entre a concentração de ácidos haloacéticos totais entre a pré-oxidação utilizando o dióxido de cloro sozinho (ClO_2) e o dióxido de cloro conjugado com o ultrassom (ClO_2+US).	94
Figura 50 - Concentração de ácidos haloacéticos totais na pré-oxidação utilizando o peróxido de hidrogênio sozinho (H_2O_2).	95
Figura 51 - Gráfico de dispersão da matriz de correlação de Pearson.	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação entre as tecnologias utilizadas nas etapas de oxidação.	22
Tabela 2 - Principais vantagens e desvantagens de alguns oxidantes utilizados no tratamento de água	23
Tabela 3 - Definições utilizadas na química do húmus.	34
Tabela 4 - Tecnologias utilizadas na remoção de precursores e subprodutos.....	36
Tabela 5 - Sistemas afetados na exposição dos Trihalometanos Totais e Ácidos Haloacéticos Totais.	38
Tabela 6 - Comparação entre dióxido de cloro, cloro e ultrassom na minimização de trihalometanos.....	39
Tabela 7 - Comparação entre ozônio, cloro e cloramina na minimização de trihalometanos.....	40
Tabela 8 - Alguns solventes orgânicos utilizados em extração de THMs em água...	44
Tabela 9 - Etapas envolvidas no trabalho.	48
Tabela 10 - Métodos de análise utilizados para os parâmetros físico-químicos.....	52
Tabela 11 - Parametrização do ensaio de Jar Test para a otimização do coagulante.	54
Tabela 12 - Parametrização do ensaio de Jar Test para o tratamento em ciclo completo.....	55
Tabela 13 - Etapas envolvidas no tratamento da água bruta.	57
Tabela 14 - Condições do equipamento de análise do Carbono Orgânico Total.	58
Tabela 15 - Condições cromatográficas utilizadas nas análises de trihalometanos. .	59
Tabela 16 - Classificação do Índice de Qualidade das Águas – IQA	65
Tabela 17 - Características físico-químicas das amostras de água bruta do rio Atibaia.	67
Tabela 18 - Estatística descritiva dos parâmetros físico-químicos monitorados da água bruta.	68
Tabela 19 - Resultados dos ensaios de otimização do coagulante.....	75
Tabela 20 - Resultados dos parâmetros físico-químicos após as pré-oxidações.....	77
Tabela 21 - Resultados médios dos parâmetros físico-químicas das pré-oxidações.	78

Tabela 22 - Resultados das diferentes pós-oxidações utilizadas no tratamento da água bruta do rio Atibaia.	82
Tabela 23 - Variação dos parâmetros entre as etapas de pré e pós-oxidação.	83
Tabela 24 - Tempo de retenção para o clorofórmio, bromofórmio bromodiclorometano e dibromoclorometano obtidos nas análises por Cromatografia Gasosa.....	85
Tabela 25 - Concentração de THMs obtidos nas diferentes condições do tratamento em ciclo completo.....	86
Tabela 26 - Recuperação calculada das amostras fortificadas com o padrão de ácidos haloacéticos.	91
Tabela 27 - Concentração de THAAs para as diferentes condições do tratamento em ciclo completo.....	91
Tabela 28 - Parâmetros que correlacionam com a matéria orgânica para o tratamento de água em ciclo completo na água bruta do rio Atibaia.....	96
Tabela 29 - Matriz de correlação de Pearson.....	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APHA	<i>American Public Health Association</i> (traduzido do inglês, Associação Americana de Saúde Pública)
CE	Condutividade Elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)
ClO_2	Dióxido de cloro
COD	Carbono Orgânico Dissolvido (mg L^{-1})
COT	Carbono Orgânico Total (mg L^{-1})
CT	<i>Contact Time</i> (traduzido do inglês, Tempo de contato)
DPD	N, N-dietil-p-fenilenodiamina (Reagente para determinação de cloro livre)
ECD	<i>Electron Capture Detector</i> (traduzido do inglês, Detector de Captura de Elétrons)
ELL	<i>Liquid-liquid extraction</i> (traduzido do inglês, extração líquido-líquido)
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i> (traduzido do inglês, Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)
ETA	Estação de Tratamento de Água
FID	<i>Flame Ionization Detector</i> (traduzido do inglês, Detector de Ionização de Chama)
GC	<i>Gas Chromatography</i> (traduzido do inglês, Cromatografia Gasosa)
H_2O_2	Peróxido de hidrogênio
HAAs	<i>Haloacetic Acids</i> (traduzido do inglês, Ácidos haloacéticos)
HOCl	Ácido hipocloroso
LQ	Limite de Quantificação
MON	Matéria Orgânica Natural
MOD	Matéria Orgânica Dissolvida
MS	<i>Mass Spectrometry</i> (traduzido do inglês, Espectrometria de Massas)
NaClO	Hipoclorito de sódio
NDMA	N-nitrosodimetilamina
OCl^-	Íon hipoclorito
PCA	Principal Component Analysis (traduzido do inglês, Análise de Componentes Principais)
SPDs	Subprodutos de Processo de Desinfecção
SPE	<i>Solid-phase extraction</i> (traduzido do inglês, Extração em fase sólida)
SPME	<i>Solid-phase microextraction</i> (traduzido do inglês, microextração em fase sólida)
THAAs	<i>Total Haloacetic Acids</i> (traduzido do inglês, Ácidos Haloacéticos Totais)

THMs	<i>Trihalomethanes</i> (traduzido do inglês, Trihalometanos)
TTHMs	<i>Total Trihalomethanes</i> (traduzido do inglês, Trihalometanos Totais)
US	Ultrassom
UV ₂₅₄	Absorbância no comprimento de onda igual a 254 nanômetros

SUMÁRIO

1	Introdução	17
2	Objetivos	19
2.1	Objetivos gerais	19
2.2	Objetivos específicos	19
3	Revisão bibliográfica	20
3.1	Tratamento em ciclo completo (convencional) de água	20
3.2	Oxidantes utilizados no tratamento de água	21
3.2.1	Cloro	24
3.2.2	Ozônio	27
3.2.3	Dióxido de Cloro	27
3.2.4	Peróxido de Hidrogênio	29
3.2.5	Permanganato de Potássio	29
3.2.6	Cloraminas	30
3.2.7	Ultrassom	30
3.3	Subprodutos do processo de desinfecção na água	32
3.3.1	Precursores	33
3.3.2	Trihalometanos e Ácidos Haloacéticos	37
3.3.3	Estudos realizados no grupo de pesquisa	39
3.4	Espectrofotometria na região Ultra Violeta-Visível (UV-Vis)	40
3.5	Cromatografia Gasosa aplicada ao saneamento	41
3.5.1	Cromatografia gasosa acoplada à Espectrometria de Massa (GC-MS)	41
3.5.2	Analisador de Massas <i>Ion Trap</i>	42
3.6	Técnicas de extração	43
3.6.1	Extração líquido-líquido (ELL)	43
3.6.2	Extração em fase sólida (SPE)	44
3.6.3	Microextração em fase sólida em <i>headspace</i> (SPME-HS)	45
3.6.4	Extração <i>purge and trap</i> (P&T)	46
4	Material e Métodos	48
4.1	Etapas do trabalho de pesquisa	48
4.2	Manancial de estudo	49
4.2.1	Avaliação do histórico da água bruta	51
4.2.2	Caracterização físico-químicas da água bruta	51
4.3	Tratamento em ciclo completo da água	52
4.3.1	Ensaio de demanda dos oxidantes	53

4.3.2	Otimização do coagulante.....	53
4.3.3	Pré-oxidação, Clarificação e Pós-oxidação.....	55
4.4	Análise dos subprodutos de desinfecção.....	58
4.4.1	Trihalometanos	58
4.4.2	Ácidos haloacéticos	59
5	Resultados discussão	61
5.1	Efeito sazonal do rio Atibaia.....	61
5.2	Caracterização da água bruta.....	67
5.3	Ensaio de demanda dos oxidantes	73
5.4	Otimização do coagulante.....	74
5.5	Caracterização da etapa de pré-oxidação	76
5.6	Caracterização da etapa de pós-oxidação.....	82
5.7	Determinação dos subprodutos <i>via</i> cromatografia gasosa	84
5.7.1	Ácidos haloacéticos	90
5.7.2	Oxidação da matéria orgânica e minimização dos subprodutos	96
6	Conclusões.....	99
	Referências.....	100

1 INTRODUÇÃO

A escassez da água nas bacias dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiá (PCJ) tem colocado em alerta constante a região. A diminuição do volume e a baixa qualidade da água, registradas frequentemente nos períodos de estiagem, vêm causando transtornos aos usuários da região, principalmente aos serviços de abastecimento público (Agência das Bacias PCJ, 2011).

O estudo de subprodutos de desinfecção (SPDs) tem se tornado cada vez mais complexo, em virtude do crescente aumento de compostos orgânicos sintéticos que atingem os corpos d'água. O grande aporte de carga orgânica presente nestes são em decorrência do processo de tratamento de esgotos com baixa eficiência ou até mesmo sua ausência, lançados *in natura* nos corpos d'água. Estes compostos podem reagir com o cloro no processo de tratamento de água, gerando compostos organoclorados potencialmente prejudiciais à saúde, dentre os quais, a Portaria de Consolidação nº 5 MS (2017) contempla os trihalometanos (THMs) e os ácidos haloacéticos (HAAs).

O processo de remoção de SPDs tem sido um grande desafio nas Estações de Tratamento de Água (ETAs) para a potabilização da água, sobretudo em bacias onde a ação antrópica tem impactado a qualidade das águas superficiais, como tem ocorrido nas bacias dos rios PCJ. As principais classes desses compostos são representadas pelos THMs e HAAs, porém, existem outros que podem ser gerados. Embora estas tecnologias de pré-oxidação e desinfecção alternativas ao cloro, comprovadamente minimizem a formação dos SPDs, eles ainda continuam sendo produzidos, por isso a importância de se desenvolver processos mais eficientes.

No tratamento de água existem diversos tipos de combinações de tecnologias que visam melhorar a qualidade do produto final, a água tratada. Na desinfecção e oxidação especificamente existem diversas formas de se atingir os objetivos, que depende especificamente da qualidade da água ou efluente e, o que se pretende remover. No caso da minimização de SPDs estas combinações podem ser química ou química e física, sendo que ambas são sempre utilizadas no pré-

tratamento, pois nesta etapa devido, à presença de precursores é que ocorre a maior formação dos SPDs.

Inúmeras aplicações têm sido estudadas como alternativas de pré-oxidação, destacando-se um artigo de revisão recentemente publicado por Chaukura *et al.* (2020), no qual foram abordadas questões contemporâneas sobre a ocorrência e remoção de subprodutos de desinfecção na água potável; Medeiros *et al.* (2017) apresentaram um estudo sobre a pré-oxidação aplicando dióxido de cloro (ClO_2) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) combinados com ultrassom (US) para minimização de subprodutos em água bruta e tratada do rio Jaguari e anteriormente com dióxido de cloro na pré-oxidação combinado com o cloro na desinfecção final (MEDEIROS, FERREIRA e ARCANJO, 2010). Na busca de tecnologias alternativas, o US combinado com tecnologias químicas vem apresentando bons resultados no tratamento de efluentes (ZHOU *et al.*, 2016).

No Brasil e na maior parte do mundo, nas ETAs têm sido aplicados na operação dos processos de pré-oxidação e de desinfecção o oxidante cloro, em razão das vantagens: custo, armazenamento, transporte e facilidade na aplicação. Em meio aquoso, o cloro forma o ácido hipocloroso (HClO) que por dissociação libera o íon hipoclorito (ClO^-), originando desta forma as espécies que constituem o cloro livre (ALVARENGA, 2010; ANÁGUA, 2011).

Neste contexto, nas últimas décadas, têm crescido as pesquisas para a obtenção de desinfetantes alternativos, devido a contaminação de águas superficiais com substâncias orgânicas, que podem ser precursores na formação dos subprodutos organoclorados do processo de desinfecção, como THMs e HAAs (DI BERNARDO & DANTAS, 2005a; LIBÂNIO, 2008; SERRANO *et al.*, 2015).

Dentre estes estudos que têm sido realizados para solucionar este problema, um deles é a utilização do US, que pode ser aplicada sozinha ou de forma conjugada com radiação ultravioleta (UV), cloro, ou ozônio (ZHOU *et al.*, 2016a; ZHOU *et al.*, 2016b), peróxido de hidrogênio (AL-JUBOORI *et al.*, 2016) e dióxido de cloro (ZHOU *et al.*, 2016a). O US é uma tecnologia que vem ganhando popularidade por conta de suas vantagens, dentre elas (AL-JUBOORI *et al.*, 2016): Não utiliza produtos químicos, baixo custo de manutenção, equipamento de tamanho compacto.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Estudar a conjugação da tecnologia de ultrassom (US) com os oxidantes hipoclorito de sódio (NaClO), dióxido de cloro (ClO₂) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) aplicado ao tratamento das amostras de água bruta do rio Atibaia.

2.2 Objetivos específicos

Avaliar a qualidade da água bruta do rio Atibaia, na captação das ETAs 3 e 4 em Campinas, através da análise de propriedades físico-químicas (pH, Cor, Turbidez, Condutividade, alcalinidade, matéria orgânica por carbono orgânico total (COT) e absorvância em $\lambda=254$ nm (UV₂₅₄).

Efetuar as variações das condições de ensaio no processo de pré-oxidação utilizando oxidantes sozinhos (NaClO, ClO₂ e H₂O₂) e conjugados com o US (NaClO+US, ClO₂+US e H₂O₂+US) na água bruta e efetuar também a variação do pós-oxidante utilizando o NaClO e o ClO₂ na água filtrada, para posterior determinação dos subprodutos de desinfecção (SPDs).

Estudar as condições de formação e de controle de SPDs, nas amostras de água bruta do rio Atibaia, para diferentes alternativas de oxidação, em escala de bancada (Jar Test), utilizando-se as técnicas de extração: líquido-líquido para os HAAs e o *head space* (HS) para os THMs, aplicando-se a Cromatografia Gasosa com metodologias adaptadas da agência americana EPA.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Tratamento em ciclo completo (convencional) de água

No tratamento de água em ciclo completo (convencional), após a captação, a água bruta passa pelo processo de pré-oxidação, coagulação, floculação e decantação antes de ser encaminhada para as unidades de filtração rápida (geralmente descendente), deste modo, o objetivo de cada etapa é apresentado a seguir (DI BERNARDO & DANTAS, 2005a; LIBÂNIO, 2008):

Pré-oxidação: Desinfecção, oxidação da matéria orgânica, remoção de ferro e manganês e remoção de compostos de cor, sabor e odor;

Mistura rápida: Aplicação de um coagulante (normalmente um composto de Al^{+3} ou Fe^{+3}) e pré-alkalinização para correção do pH, visando a desestabilização das cargas superficiais negativas dos coloides;

Floculação: Mistura lenta para aglutinação dos coloides;

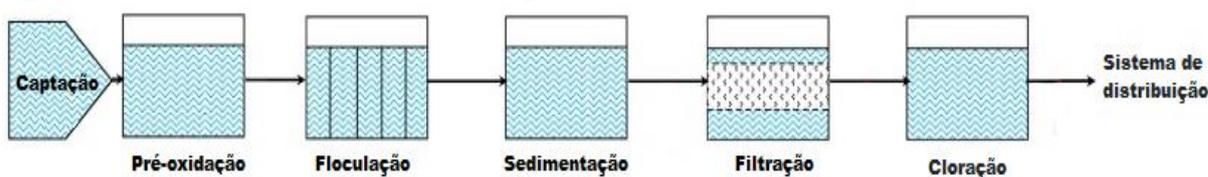
Decantação: Etapa onde ocorre a sedimentação dos flocos, com densidade maior, acumulando-se no fundo do tanque;

Filtração: Última etapa da clarificação da água, remoção dos sólidos remanescentes da etapa de decantação;

Desinfecção: Inativação dos micro-organismos patogênicos e dosagem do cloro residual. Esquema típico de um tratamento de água convencional

Na Figura 1 é apresentado o esquema de um tratamento em ciclo completo (convencional) de água superficial.

Figura 1 - Esquema de um tratamento de água em ciclo completo (convencional).



Fonte: (HU, ZHANG *et al.*, 2019), adaptado.

O objetivo principal dos oxidantes no tratamento de água é a oxidação da matéria orgânica, inativando os organismos patogênicos no abastecimento de água e reduzindo a concentração da matéria orgânica presente na água bruta. Muitos dos

desinfetantes são oxidantes fortes que podem reagir com compostos orgânicos e inorgânicos presentes na água bruta.

Segundo a agência de proteção ambiental americana, USEPA (1999), a estratégia a ser seguida para a escolha de um desinfetante depende exclusivamente das condições da água de abastecimento, mas, de modo geral, a escolha do desinfetante requer um equilíbrio entre três pontos essenciais: (i) Proporcionar água isenta de patógenos; (ii) Evitar a produção de SPDs; (iii) O oxidante deve manter um residual, garantindo a desinfecção na rede de distribuição.

Para alcançar estes objetivos, não é necessário encontrar um desinfetante que realize todas as funções, pode-se conjugar oxidantes em diferentes etapas do processo de tratamento de água. Além de assegurar a água isenta de micro-organismos, os oxidantes possuem outras aplicações no tratamento de água, como oxidar ferro e manganês; remover compostos geradores de cor, odor e sabor; e melhorar a eficiência da coagulação e filtração (EPA, 1999).

3.2 Oxidantes utilizados no tratamento de água

Oxidantes alternativos ao cloro podem ser utilizados no tratamento de água a fim de minimizar a formação de subprodutos durante o processo oxidação ou desinfecção. Para isso, segundo Di Bernardo & Dantas (2005), qualquer que seja o desinfetante alternativo, deve-se garantir que: (i) sua aplicação não produza compostos secundários que cause risco à saúde pública; (ii) não acarretar cor, sabor e odor na água; (iii) fornecer residual desinfetante persistente na água; (iv) estar disponível e a custo razoável no mercado. Na Tabela 1 é apresentada a comparação entre alguns dos oxidantes utilizados no tratamento de água (METCALF & EDDY, 2015).

Tabela 1 - Comparação entre as tecnologias utilizadas nas etapas de oxidação.

Características	Cloro gás	Hipoclorito de sódio	Cloro combinado	Dióxido de cloro	Ozônio
Disponibilidade/ custo	Baixo	Baixo	Médio	Médio	Alto
Remoção de odores	Alta	Moderada	Moderada	Alta	Alta
Interação com a matéria orgânica(MO)	Oxida a MO	Oxida a MO	Oxida a MO	Oxida a MO	Oxida a MO
Corrosividade	Altamente corrosivo	Corrosivo	Corrosivo	Altamente corrosivo	Altamente corrosivo
Toxicidade a organismos superiores	Altamente tóxico	Altamente tóxico	Tóxico	Tóxico	Tóxico
Penetração nas partículas	Alta	Alta	Moderada	Alta	Alta
Questões de segurança	Alta	Moderada a baixa	Alta a moderada	Alta	Moderado
Solubilidade	Moderada	Alta	Alta	Alta	Moderada
Estabilidade	Estável	Pouco instável	Pouco instável	Instável	Instável
Eficiência na inativação de bactérias	Excelente	Excelente	Bom	Excelente	Excelente
Eficiência na inativação de Protozoários	Limitado	Limitado	Regular	Bom	Bom
Eficiência na inativação de vírus	Excelente	Excelente	Limitado	Excelente	Excelente
Formação de subprodutos	THMs e HAAs	THMs e HAAs	Traços de THMs e HAAs, cianogeno, NDMA	Clorito e clorato	Bromato

Fonte: Metcalf & Eddy (2015), adaptado.

As tecnologias convencionais de desinfecção são aquelas com eficácia amplamente comprovada e aceita para o tratamento de água potável. São fortes em termos químicos e energéticos, focados em grandes sistemas que exigem

considerável infusão de capital, experiência em engenharia e infraestrutura. Atualmente, estas tecnologias são amplamente implementadas em larga e média escala e têm protegido com sucesso a saúde pública contra doenças de veiculação hídrica água em todo o mundo por décadas. Algumas das principais tecnologias convencionais de desinfecção são revisadas a seguir, suas vantagens e desvantagens estão descritas na Tabela 2 (PICHEL *et al.*, 2019).

Tabela 2 - Principais vantagens e desvantagens de alguns oxidantes utilizados no tratamento de água

Processo de Oxidação	Vantagens	Desvantagens
Cloração	<ul style="list-style-type: none"> Extremamente eficiente na inativação de vírus e bactéria Proteção residual contra recontaminação Hipoclorito de sódio e de cálcio requerem equipamento e instrumentação simples 	<ul style="list-style-type: none"> Formação de subprodutos Ineficaz contra cistos de <i>Cryptosporidium</i> e <i>Giardia</i> Sabor e odor insatisfatórios Menos eficaz em águas turvas e ricas em orgânicos Dependência do pH O gás cloro é perigoso e extremamente corrosivo Requer operadores treinados Hipoclorito de sódio e cálcio são mais caros que o gás cloro Dependência de acesso a produtos químicos
Cloraminação	<ul style="list-style-type: none"> Concentração de subprodutos inferior ao cloro Proteção residual contra recontaminação Eficaz contra a formação de biofilmes no sistema de distribuição 	<ul style="list-style-type: none"> Deve ser gerado no local Menos capacidade de desinfecção que outros métodos Cloraminas são prejudiciais para pacientes em diálise, aquários e empresas de piscicultura
Dióxido de cloro	<ul style="list-style-type: none"> Menos dependência do pH do que o cloro Atividade residual de longa duração Eficaz contra <i>Giardia</i> 	<ul style="list-style-type: none"> Requer produção no local Mais caro que o cloro Formação de cloretos e cloratos Baixo nível de inativação de <i>Cryptosporidium</i> Sabor e odor insatisfatórios Dependência de acesso a produtos químicos
Ozonização	<ul style="list-style-type: none"> Eficaz contra bactérias, vírus e protozoários (<i>Giardia</i> e <i>Cryptosporidium</i>) Nenhuma dependência de acesso a químico 	<ul style="list-style-type: none"> Requer geração no local Não fornece atividade residual Os custos associados são altos em comparação com outros desinfetantes químicos Caro para operar Requer alta entrada de energia Requer manutenção altamente qualificada Formação de subprodutos (bromato)

Fonte: PICHEL *et al.*, 2019), adaptado.

3.2.1 Cloro

O cloro é o oxidante mais utilizado como desinfetante nos processos de tratamento de água, para a inativação de micro-organismos patogênicos de veiculação hídrica. Atua através de mecanismos complexos, impedindo as atividades vitais destes micro-organismos. O mecanismo de ação principal do cloro é a modificação da estrutura química das enzimas, que é a base da nutrição da bactéria, inativando-as e inibindo seu desenvolvimento e vida (COLLIVIGNARELLI *et al.*, 2018).

O principal uso do cloro como desinfetante no tratamento da água para abastecimento público é a desinfecção. Porém o cloro também pode ser utilizado para outros objetivos, como na oxidação dos compostos geradores de odor e sabor, oxidação de ferro e manganês, remoção de cor e remoção da matéria orgânica (EPA, 1999; MORUZZI, REALI, 2012; ROSAL, AGRIZZI *et al.*, 2014).

O cloro (Cl₂), em condições normais de temperatura e pressão é um gás amarelo-esverdeado, facilmente detectável pelo seu cheiro extremamente irritante e penetrante. É um forte oxidante e potencialmente perigoso à saúde (DI BERNARDO & DANTAS, 2005b; EPA, 1999).

A dosagem do gás cloro em água ocasiona em uma rápida hidrólise para formar o ácido hipocloroso (HOCl). A Equação 1 apresenta a reação de hidrólise. Nota-se que a adição de gás cloro em água promove a redução do pH da água pela produção do íon hidrogênio (LIN, LEE, 2001).



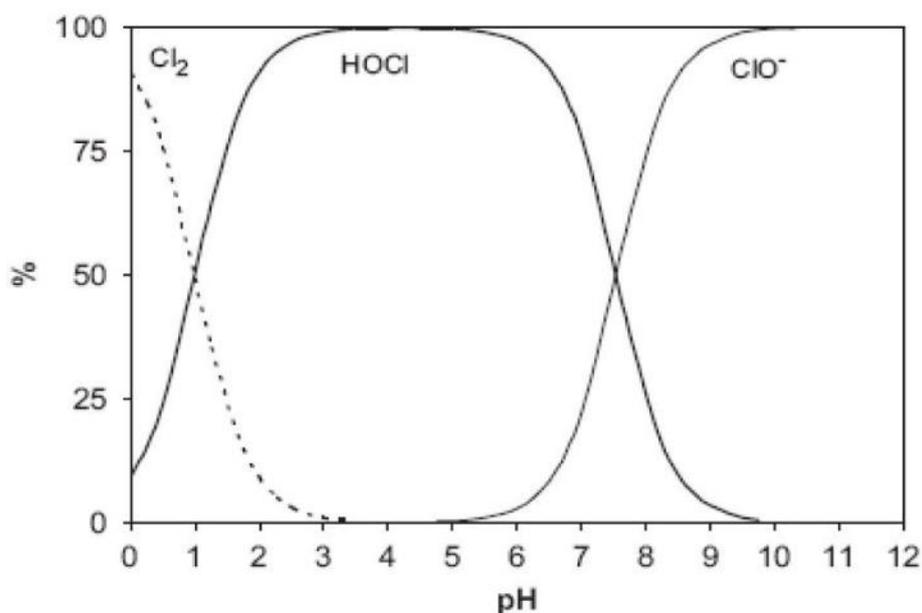
O ácido hipocloroso é um ácido fraco, isso significa que ele se dissocia levemente em hidrogênio e íons hipoclorito, como mostrado na Equação 2.



Em pH entre 6,5 e 8,5 essa dissociação é incompleta e ambas espécies HOCl e OCl⁻ estão presentes até certo ponto. Em pH abaixo de 6,5 não ocorre dissociação de HOCl, enquanto acima de 8,5 ocorre a dissociação completa do OCl⁻. No efeito biocida, a espécie HClO é muito mais eficiente do que o OCl⁻. Na Figura 2

é apresentado a relação da dissociação do cloro em ácido hipocloroso e o íon hipoclorito, em meio aquoso, com a variação do pH.

Figura 2 - Efeito do pH na distribuição de ácido hipocloroso (HOCl) e íon hipoclorito (OCl⁻) na água.

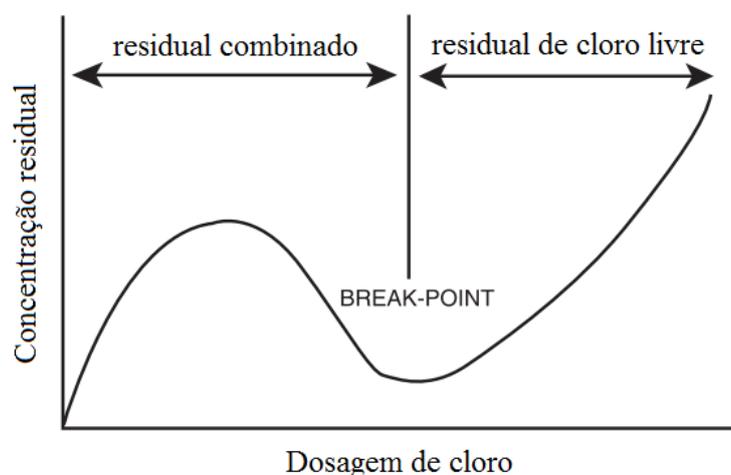


Fonte: Anágua (2011).

A aplicação do cloro como desinfetante pode ser pelo cloro gasoso (Cl₂), hipoclorito de sódio (NaClO) ou hipoclorito de cálcio. Além de ser um forte desinfetante, o cloro é utilizado no controle de sabor, odor, ferro, manganês e cor (EPA, 1999). O uso do cloro é questionado devido a deterioração da qualidade dos mananciais de captação, o que aumenta significativamente a concentração de matéria orgânica na água, gerando subprodutos de desinfecção (EPA, 1999; ZHOU *et al*, 2016).

A amônia, também encontrada em algumas águas naturais, reage com o cloro formando cloraminas. Conhecido como *break point*, é a quantidade de cloro consumida pela amônia, de modo que, depois do *break point* o cloro dosado é residual (HARP, 2002), na Figura 3 é mostrado graficamente esse ponto.

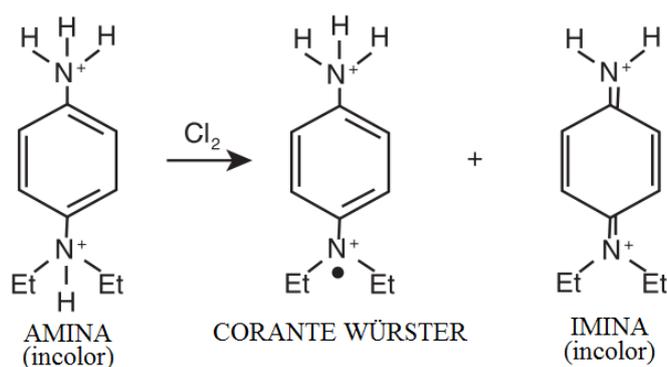
Figura 3 - Curva típica do *break point* da cloração.



Fonte: HARP (2002), adaptado.

A quantificação do cloro residual pode ser feita pelo método colorimétrico com N, N-dietil-p-fenilenodiamina (DPD). A principal reação do cloro com o DPD gera um composto com coloração magenta (corante Würster), sendo que possui baixa estabilidade na presença de concentração alta de cloro, essa reação é mostrada na Figura 4. O corante Würster pode medido por espectrofotometria nos picos máximos 512 e 553 nm (HARP, 2002).

Figura 4 - Produtos da reação DPD-Cloro.



Fonte: (HARP, 2002), adaptado.

Para se extinguir o cloro residual, utiliza-se uma solução de tampão fosfato (pH 6,5) com tiosulfato de sódio como desclorante, que armazenada a 10°C tem validade de 1 ano (SAN JUAN *et al.*, 2007).

3.2.2 Ozônio

O ozônio é um gás instável produzido pela dissociação das moléculas de oxigênio em oxigênio atômico, pode ser produzido por eletrólise, reações fotolíticas e por reação radioquímica induzida por choques elétricos.

Sua ação desinfetante se dá por meio do residual de oxigênio molecular remanescente, o qual é muito instável e raramente encontrado na água após alguns minutos do ozônio ter sido aplicado, caracterizado por ser um desinfetante mais eficiente do que o cloro. Seu poder bactericida é atribuído a habilidade de destruir a parede celular dos micro-organismos. É particularmente eficaz contra esporos e cistos, e é efetivo na inativação de *Giardia* e *Cryptosporidium* (COLLIVIGNARELLI *et al.*, 2018; EPA, 1999; MEZZANOTTE *et al.*, 2007).

O ozônio decompõe-se espontaneamente na água por meio de mecanismos que envolvem a geração de radicais livres hidroxilas (HO•), os quais são muito reativos (COLLIVIGNARELLI *et al.*, 2018; SANCHES *et al.*, 2003).

O ozônio requer menor tempo de contato e concentrações, comparando-se ao cloro, cloraminas e dióxido de cloro para obter a desinfecção. Entretanto, sua concentração na água decai mais rapidamente que outros desinfetantes; portanto, não oferece proteção residual contra recontaminação no sistema de distribuição. Assim, o ozônio é adequado como desinfetante primário, mas deve ser acoplado a um desinfetante secundário (EPA, 1999).

O ozônio não gera subprodutos clorados como os trihalometanos, no entanto, pode gerar orgânicos (aldeídos, ácidos carboxílicos e cetonas) e inorgânicos (bromato). Recentes estudos indicam que o ozônio induz a formação de NDMA (AGBABA *et al.*, 2015; DE VERA *et al.*, 2015; MAO *et al.*, 2014; MOLNAR *et al.*, 2013).

3.2.3 Dióxido de Cloro

O ClO₂ é caracterizado pelo alto poder oxidante, que é a causa do seu alto potencial germicida, atuando na inativação de sistemas enzimáticos ou na interrupção da síntese de proteínas (COLLIVIGNARELLI *et al.*, 2018).

O ClO_2 é um oxidante químico alternativo ao cloro eficiente na inativação de bactérias, vírus, algas e plânctons. Desde suas primeiras aplicações em sistemas de tratamento de água nos anos 50, é conhecido como um poderoso desinfetante. É utilizado também na oxidação de compostos geradores de sabor e odor, além de oxidar também compostos orgânicos (EPA, 1999; ZHOU *et al.*, 2016). O ClO_2 não produz quantidades significativas de trihalometanos e ácidos haloacéticos, porém são gerados outros subprodutos como clorito (YANG, GUO, LEE, 2013).

O dióxido de cloro é gerado pela acidificação de uma solução de clorito de sódio como mostrado abaixo com ácido clorídrico, como mostrado na Equação 3 (VULCAN CHEMICALS, 2005).



A reação com ácido clorídrico, como mostrado na reação acima, produz a geração mais eficiente de dióxido de cloro. Outros ácidos inorgânicos e orgânicos podem ser usados e o ácido sulfúrico produz o mais alto dióxido de cloro de pureza. Independentemente do ácido utilizado, é necessário um ligeiro excesso para manter um pH de 2-4.

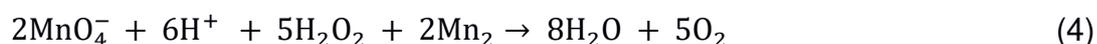
Algumas das vantagens da utilização do dióxido de cloro em relação ao cloro é que ele é mais eficiente na inativação de vírus, *Cryptosporidium* e *Giardia*; seu efeito biocida não é influenciado pelo pH; e não forma subprodutos halogenados.

Na oxidação com ClO_2 são gerados os subprodutos clorito (ClO_2^-) e clorato (ClO_3^-), potencialmente tóxicos. A degradação do residual de dióxido de cloro e de seus subprodutos é mais rápida do que a observada no caso do cloro e, portanto, esses compostos não devem representar um risco para o ambiente aquático (HUA, RECKHOW, 2007).

3.2.4 Peróxido de Hidrogênio

O H_2O_2 é um oxidante químico muito utilizado, dentre seus usos destacam-se branqueamento, tratamento de águas residuais, síntese química fina, purificação química, hidrometalurgia e acabamento de metais (STEPHENSON; BELL, 2005).

Dentre as formas para se realizar a quantificação do peróxido de hidrogênio, destacam-se o método titulométrico, onde o H_2O_2 é titulado em meio ácido com uma solução de permanganato de potássio (KIASSEN; MARCHINGTON; MCGOWANT, 1994), conforme mostrado na Equação 4.



Outro método de análise do teor de H_2O_2 residual é *via* espectrofotometria. A partir da reação do peróxido de hidrogênio com o metavanadato de amônio em meio ácido, gera-se o cátion peroxovanádio (VO_3^{+3}), com coloração vermelho-alaranjado, sua leitura é em $\lambda = 450 \text{ nm}$ (NOGUEIRA, *et al.*, 2005).

3.2.5 Permanganato de Potássio

O permanganato de potássio (KMnO_4) é bastante utilizado no controle de sabor e odor, remoção de ferro e manganês, remoção de cor e no controle do crescimento biológico em ETAs. Em um papel secundário, o KMnO_4 pode ser útil no controle da formação de trihalometanos e outros subprodutos do processo de desinfecção, pelo fato de oxidar os precursores, reduzindo a demanda de outros desinfetantes (EPA, 1999; PASCHOALATO, *et al.*, 2005).

Em meio aquoso, o permanganato de potássio dissocia-se, como observado na Equação 5. Por possuir uma constante de equilíbrio alta, é considerada irreversível e possui alta solubilidade em água, na ordem de 5 g L^{-1} a 20°C , apesar do KMnO_4 possuir muito potencial como oxidante, é um desinfetante fraco (EPA, 1999; FERREIRA *et al.*, 2005).



Como desvantagens, pode-se citar que o KMnO_4 necessita de longo tempo de contato, tende a deixar a água com coloração rosa, ele é tóxico e irrita pele e mucosas (EPA, 1999).

3.2.6 Cloraminas

As cloraminas são formadas a partir da reação da amônia em uma solução aquosa de cloro (geralmente HOCl), formando monocloramina (NH_2Cl), dicloramina (NHCl_2) e tricloramina ou tricloreto de nitrogênio (NCl_3), suas formações podem ser observadas nas Equações 6, 7 e 8, respectivamente. Mesmo possuindo um potencial de desinfecção menor, as cloraminas são mais estáveis que o cloro livre em sistemas de distribuição de água, conseqüentemente são eficientes no controle do crescimento microbiológico em sistemas de abastecimento. Por esse motivo a monocloramina não é utilizada como pré-oxidante, porém é desejável após a filtração para garantir o residual de cloro no sistema de distribuição. Nas últimas duas décadas o uso de cloraminas vem aumentando pelo fato de reduzir a formação de SPDs em ETAs (DI BERNARDO & DANTAS, 2005; EPA, 1999; MENDES, 2010; MEYER, 1994).



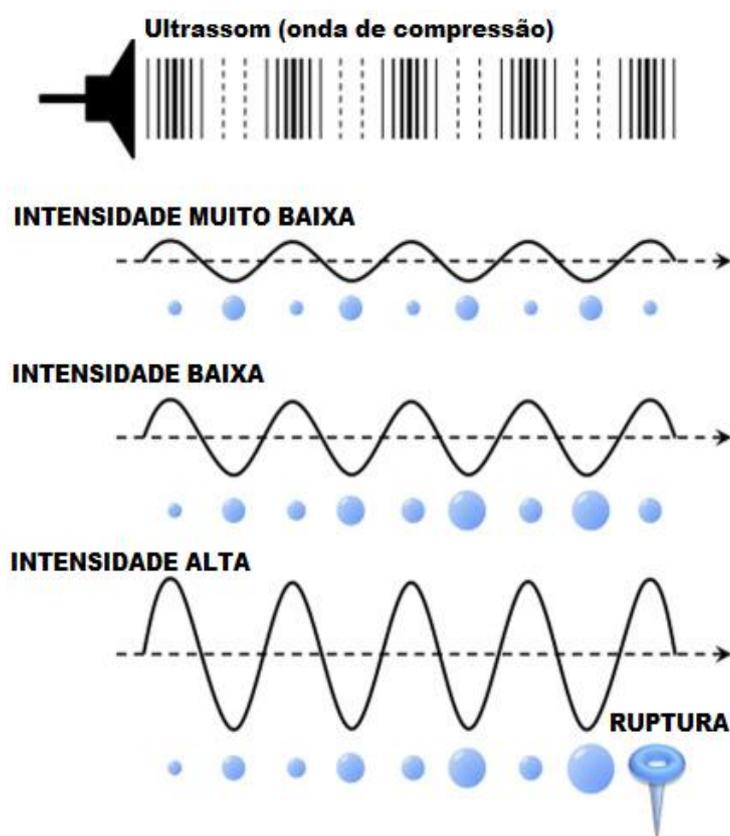
3.2.7 Ultrassom

O US pode ser classificado em três diferentes bandas: de alta frequência ou de diagnóstico (2-10 MHz); de média frequência ou ação sonoquímica (300-1000

kHz); e baixa frequência (20-300 kHz). Em média frequência, reações químicas são aceleradas devido ao aumento da temperatura e pressão, por conta da geração, crescimento e colapso das bolhas de cavitação (GONCHARUK, MALYARENKO, YAREMENKO, 2008).

O US é definido como um som com uma frequência muito alta para ser detectada pelo ouvido humano, superior a 20.000 Hz (20kHz). O US utilizado em meio aquoso promove a geração microbolhas, as quais são responsáveis pelo efeito de cavitação, transmitido através de ciclos de compressões e rarefações, como mostrado na Figura 5 (LEONELLI, MASON, 2010).

Figura 5 - Formação e colapso das bolhas de cavitação na utilização do ultrassom em meio aquoso.

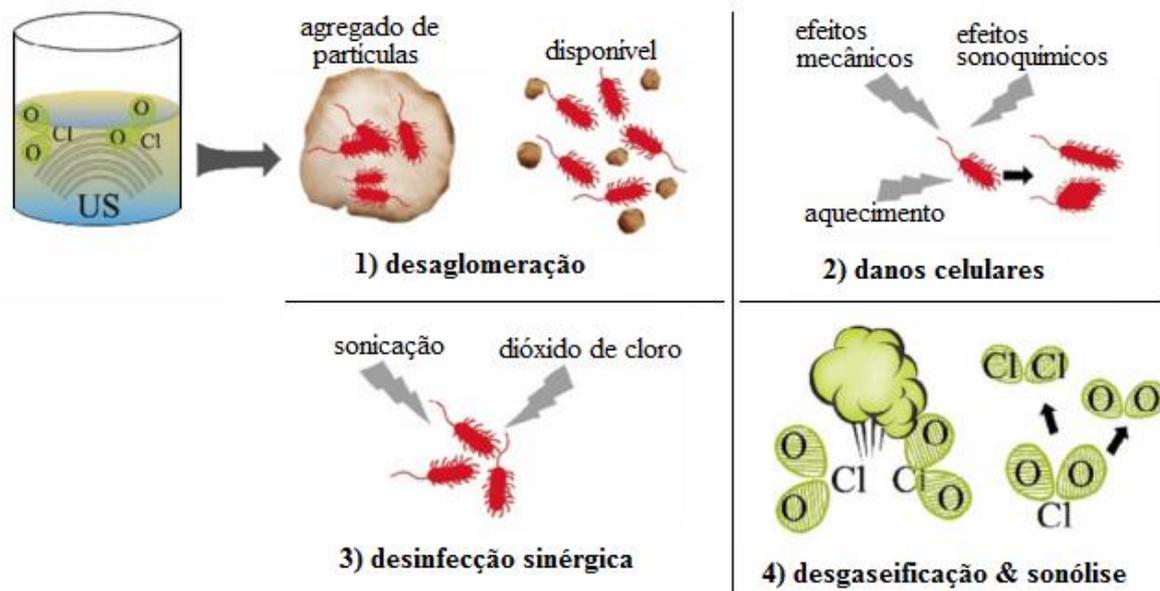


Fonte: Omata *et al.* (2015), adaptado.

A tecnologia de US vem demonstrando eficiência em diversos estudos sobre tratamento de água e esgoto, trata-se de um método que não utiliza reagentes químicos, sendo altamente ecológico na remoção de poluentes orgânicos e micro-organismos. O único inconveniente desta tecnologia é a energia relativamente alta para sua operação (AL-JUBOORI *et al.*, 2016, GONCHARUK *et al.*, 2008, MASON *et*

al., 2003, ZHOU *et al.*, 2016b). Na Figura 6 é mostrado o efeito da ultrasonicação conjugada com o dióxido de cloro no processo de desinfecção em meio aquoso.

Figura 6 - Processo de desinfecção com dióxido de cloro conjugado com ultrassom.



Fonte: Zhou *et al.* (2016), adaptado.

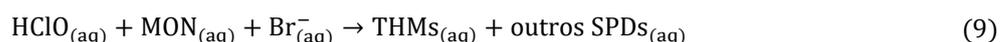
Recentemente, a sensibilização do público para os efeitos nocivos dos subprodutos de tratamentos químicos na saúde humana e no ambiente reforçaram o interesse na aplicação de ultrassom no tratamento de água (AL-JUBOORI *et al.*, 2016).

3.3 Subprodutos do processo de desinfecção na água

O processo de desinfecção da água pode resultar na formação de SPDs, tanto orgânicos quanto inorgânicos. O cloro na presença de substâncias orgânicas naturais produz trihalometanos e ácidos haloacéticos conhecidamente cancerígenos para humanos. A presença de matéria orgânica natural (MON) e dissolvida (MOD) na captação da água para abastecimento é um precursor para a formação de SPDs na água tratada. A formação de SPDs ocorre através da reação entre a MON e/ou a MOD com o cloro durante o processo de cloração na pré-oxidação. A MON é uma mistura complexa de compostos orgânicos derivados da decomposição da vegetação e

material de origem animal (HUA, RECKHOW, 2013; REBHUN *et al.*, 1997; SADIQ, RODRIGUEZ, 2004; SORLINI *et al.*, 2016; WU *et al.*, 2013).

O cloro reage com a MON (como os ácido húmicos e fúlvicos) para formar uma ampla gama de compostos orgânicos halogenados indesejados, incluindo os THMs, HAAs, clorofenóis e haloacetoneitrilas (HANs) (Equação 9). O clorofórmio é a espécie que mais prevalece na reação, embora os THM bromados possam ocorrer em altas concentrações. Outros SPDs ocorrem em concentrações traço, normalmente $< 1 \mu\text{g L}^{-1}$ (COLLIVIGNARELLI, ABBÀ *et al.*, 2018; NIEUWENHUIJSEN, 2000). A desinfecção da água contendo dimetilamina com cloro leva à formação de N-nitrosodimetilamina (NDMA) e sua concentração está intimamente relacionada à concentração de cloro, íons amônia e dimetilamina (ANDRZEJEWSKI *et al.*, 2005).



Onde: (HClO): Ácido hipocloroso; (MON): Matéria Orgânica Natural; (Br): Íon brometo; (THMs): Trihalometanos; (SPDs): Subprodutos de desinfecção.

3.3.1 Precusores

A produção de SPDs depende, antes de tudo, da quantidade e tipo de precusores na água. O principal precursor que reage com os halogênios em água, formando os SPDs é a matéria orgânica natural. O cloro reage com a MON produzindo uma variedade de SPDs, incluindo THMs, HAAs e outros, já o ozônio reage com a MON formando aldeídos, ácidos orgânicos, muitos desses também são produzidos pelo cloro. Os ácidos húmicos e fúlvicos são as MON encontradas em maior concentração em águas naturais (ALVARENGA, 2010; EPA, 1999; MENDES, 2010). A definição dos húmus pode ser observada na Tabela 3.

Tabela 3 - Definições utilizadas na química do húmus.

Termos	Definições
Húmus	Substâncias de coloração escura, elevada massa molecular, estrutura complexa e indefinida. Resultantes da decomposição de vegetais e animais.
Substâncias não húmicas	Substâncias presentes no solo, de composição e estrutura definidas, como aminoácidos, carboidratos, ceras, lipídeos, resinas ácidos graxos, etc.
Humina	Parte do material orgânico presente no solo de coloração escura, insolúvel em álcalis e ácidos
Ácidos húmicos	Material orgânico de coloração escura. Pode ser extraído de solo por vários reagentes e é insolúvel em meio ácido (pH <2).
Ácidos fúlvicos	Material orgânico remanescente após separação dos ácidos húmicos por precipitação em meio ácido.
Ácido himatomelânico	Fração dos ácidos húmicos solúvel em álcoois.

Fonte: Rocha; Rosa, (2003) *apud* Rovani, (2012).

Por conta de a MON aquática ser uma mistura de compostos orgânicos heterogêneos complexa, variando de tamanho, estrutura e funções dependendo da sua fonte, estudos têm reportado alguns parâmetros indiretos (do inglês *surrogate*) que relacionam com a MON (DI BERNARDO & DANTAS, 2005; HUA; RECKHOW; ABUSALLOUT, 2015):

- Carbono orgânico total (COT) ou carbono orgânico dissolvido (COD);
- Absorbância no comprimento de onda específico 254 nm dividida pela concentração de COD, em mg L⁻¹, como observado na Equação 10.

$$SUVA = 100 \times \left(\frac{UV_{254}}{COD} \right) \quad (10)$$

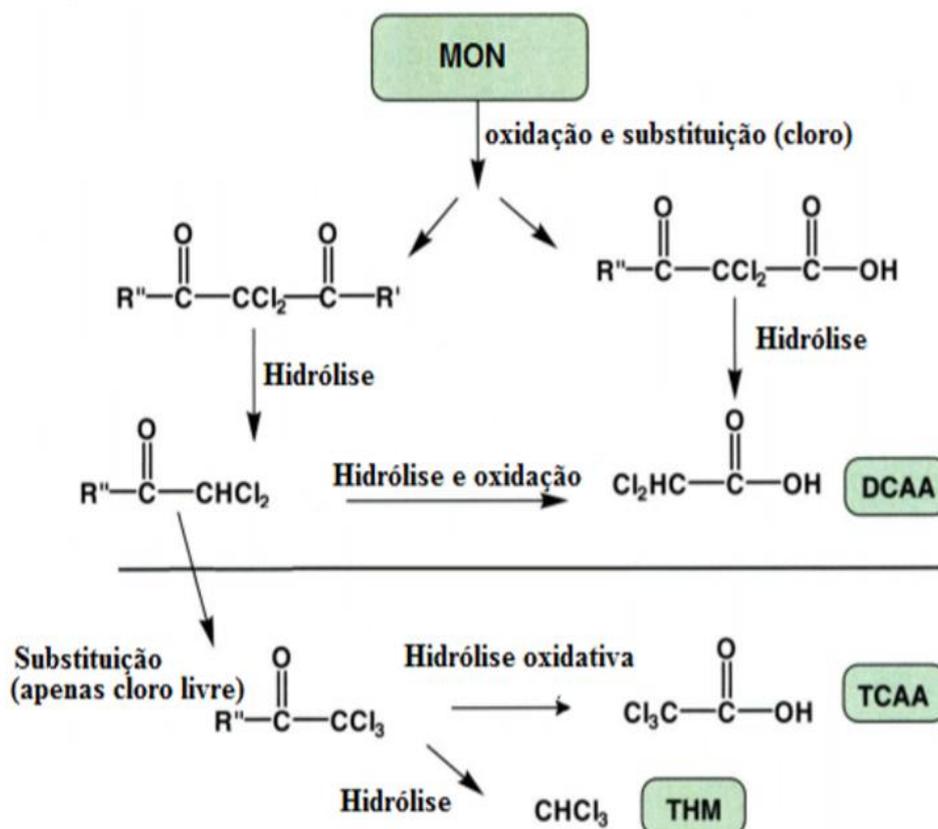
Onde: (SUVA): Absorbância ultravioleta específica, do inglês, *Specific ultraviolet absorbance*; (UV₂₅₄): Absorbância da amostra no comprimento de onda 254 nanômetros; (COD): Concentração de Carbono Orgânico Dissolvido da amostra.

No tratamento de água a remoção destes precursores é obtida por meio das etapas de coagulação-decantação-filtração, o uso de carvão ativado também têm sido efetivo para a adsorção da MON (DI BERNARDO & DANTAS, 2005).

A formação de SPDs é afetada de forma significativa pela presença de compostos precursores na água, como a MON (Figura 7), portanto, são analisados os parâmetros COD, COT e a UV₂₅₄. Por ser uma reação do cloro com a MON, outros fatores também influenciam, como pH, temperatura, tempo de contato do desinfetante em água, concentração do desinfetante e concentração de íon brometo (EPA, 1999; HUANG *et al.*, 2004; LU *et al.*, 2009; SAIDAN *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2010).

Em vários estudos têm sido propostos modelos empíricos que correlacionam a concentração de THMs em função dos vários parâmetros supra citados (EL-DIB, ALI, 1995; GARCIA-VILLANOVA *et al.*, 1997; GOLFINOPOULOS *et al.*, 1998; SAIDAN *et al.*, 2013).

Figura 7 - Visão simplificada dos principais caminhos de reação de cloro com a matéria orgânica natural.



(MON): matéria orgânica natural, (DCAA): ácido dicloroacético, (THM): trihalometano, (TCAA): ácido tricloroacético. Fonte: (HUA, RECKHOW, 2008), adaptado.

Dentre as tecnologias para a remoção e/ou minimização tanto dos precursores quanto dos subprodutos halogenados, Zainudin, Hasan e Abdullah (2018) apresenta um *overview* sobre as tecnologias mais utilizadas para a remoção dos precursores e para a minimização da formação de trihalometanos na água e em efluentes. Na Tabela 4 é apresentado um resumo destas tecnologias.

Tabela 4 - Tecnologias utilizadas na remoção de precursores e subprodutos.

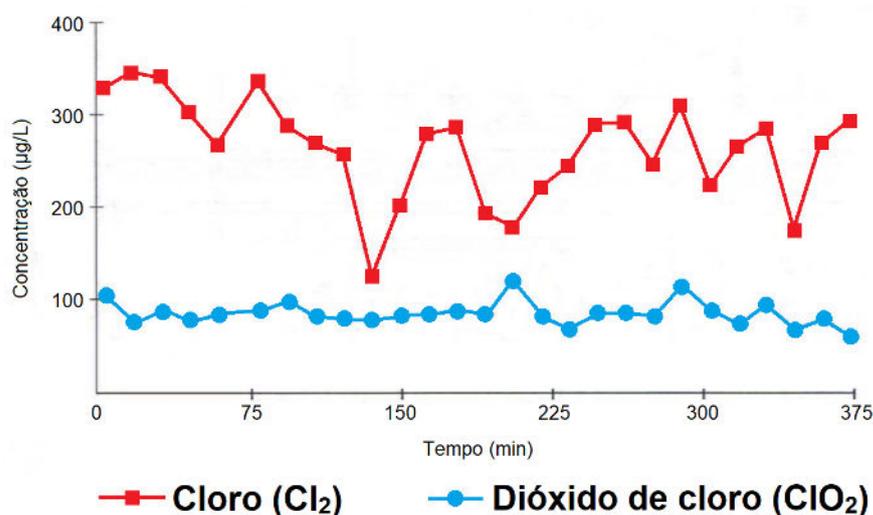
Grupo	Tecnologia
Biossorção	Carvão ativado granular
	Carvão ativado em pó
	Nanotubos de carbono
	Resinas de troca iônica
Coagulação	Cloreto férrico
	Sulfato férrico
	Sulfato de alumínio
	Policloreto de alumínio (PAC)
	Tanato (Tanfloc)
Processos Oxidativos Avançados (POAs)	Polímeros naturais
	Peróxido de hidrogênio com radiação ultravioleta (H_2O_2/UV)
	Peróxido de hidrogênio com ozônio (H_2O_2/O_3)
Biodegradação	Radiação ultravioleta com ozônio (UV/O_3)
	Filtro biológico
	Tratamento solo/aquífero
	Coluna de bioareia
Conjugação de tecnologias	Wetlands
	Ozônio/Carvão ativado granular biológico
	Ozônio/Ultrafiltração
	Ozônio/Ultravioleta-Carvão ativado biológico
	Adsorção em filtro de carvão ativado granular
	Carvão ativado/nanopartícula de ferro zero-valente

Fonte: Adaptado de Zainudin, Hasan e Abdullah (2018).

3.3.2 Trihalometanos e Ácidos Haloacéticos

Os THMs e HAAs são classificados como subprodutos orgânicos halogenados. A formação dos THMs inicia-se no contato entre cloro e precursores, e pode continuar a ocorrer durante muito tempo. A concentração dos THMs em águas cloradas varia de acordo com o tempo de contato; temperatura; pH do meio; características e concentração de matéria orgânica natural; dosagem de cloro aplicada; residual de cloro livre e concentração de brometo. (ANÁGUA, 2011; JACKMAN, HUGHES, 2010; PAVÓN *et al.*, 2008; SÉRODES *et al.*, 2003; SINGER, 1999). Na Figura 8 pode ser observada a produção de THMs em água com os oxidantes cloro gasoso e dióxido de cloro, nota-se a influência do tipo de oxidante na formação de SPDs.

Figura 8 - Concentração de trihalometanos após 6 horas e 15 minutos de contato com diferentes oxidantes.



Fonte: Alvarenga (2010), adaptado.

Estes compostos têm potencial cancerígeno e mutagênico, por isso se faz necessário o controle destes compostos em água. Os THMs e HAAs presentes na atual Portaria de Consolidação nº 5/2017 são apresentados na Tabela 5 (HUA, 2013, BRASIL, 2017; REBHUN *et al.*, 1997; SADIQ, RODRIGUEZ, 2004, SORLINI *et al.*, 2016; WU *et al.*, 2013).

Tabela 5 - Sistemas afetados na exposição dos Trihalometanos Totais e Ácidos Haloacéticos Totais.

Composto	Número do Registro CAS	Sistemas de Efeito Crítico
Triclorometano (Clorofórmio) ¹	67-66-3	 Hepático
Tribromometano (Bromofórmio) ¹	75-25-2	 Hepático
Bromodiclorometano ¹	75-27-4	 Urinário
Dibromodiclorometano ¹	124-48-1	 Hepático
Ácido monocloroacético (MCAA) ²	79-11-8	NC
Ácido monobromoacético (MBAA) ²	79-08-3	NC
Ácido dicloroacético (DCAA) ²	79-43-6	 Hepático
		 Nervoso
		 Reprodutivo
Ácido 2,2 - dicloropropiônico (DALAPON) ²	75-99-0	 Urinário
Ácido tricloroacético (TCAA) ²	76-03-9	 Hepático
Ácido bromocloroacético (BCAA) ²	5589-96-3	NC
1,2,3, tricloropropano (PI) ²	96-18-4	 Hepático
		 Respiratório
Ácido dibromoacético (DBAA) ²	631-64-1	NC
Ácido bromodicloroacético (BDCAA) ²	7113-314-7	NC

(1): Trihaloetanos Totais; (2): Ácidos Haloacéticos Totais; (NC): Efeitos toxicológicos não conhecidos. Fonte: Informações básicas sobre o sistema integrado de informações de riscos - *IRIS Assessments*, EPA (2019), adaptado.

Existem diversos modelos matemáticos que foram desenvolvidos para a previsão da formação dos SPDs, estimando a quantidade de subprodutos ou a significância relativa dos indicadores de qualidade da água bruta (MON, concentração de bromo, pH, etc.) com as variáveis operacionais (dosagem de cloro, temperatura da água, tempo de contato, pH, etc.) (LIMA, 2014; SADIQ, 2004; WESTERHOFF *et al.*, 2002).

Estes modelos, empíricos em sua maioria, tem em comum algumas variáveis como o COT, UV₂₅₄, a dosagem de cloro, tempo de contato (CT), temperatura e íons de brometo. Uma crítica comum sobre os modelos relatados com base em dados em escala de laboratório é que os ensaios experimentais de cloração não consideram diferentes temperaturas da água, e as concentrações de cloro geralmente são muito mais altas do que aquelas realmente aplicadas nos serviços de saneamento, não levar estes parâmetros em consideração pode, eventualmente, comprometer o uso desses modelos para prever variações sazonais em escala de campo (LIMA, 2014; SADIQ, RODRIGUEZ, 2004; WESTERHOFF *et al.*, 2002).

3.3.3 Estudos realizados no grupo de pesquisa

No Laboratório de Química Ambiental e Nanotecnologia Aplicada ao Tratamento de Água (LABQUIANAGUA), sob a coordenação da Profa. Dra. Maria Aparecida Carvalho de Medeiros na Faculdade de Tecnologia da Unicamp, vêm sendo desenvolvidos trabalhos que avaliam a formação dos subprodutos orgânicos halogenados em tratamento de água bruta para abastecimento público.

Dentre as pesquisas desenvolvidas no LABQUIANAGUA tem-se os estudos que visam a aplicação de tecnologias de tratamento de água para a minimização da formação de SPDs. Em dois estudos (MIANANI, 2016; SILVA *et al.*, 2018), foram quantificados os trihalometanos totais em diferentes tipos de tecnologias de tratamentos de água, destacando-se a substituição do cloro por dióxido de cloro, bem como a conjugação com o ultrassom, conforme apresentado na Tabela 6 e Tabela 7.

Tabela 6 - Comparação entre dióxido de cloro, cloro e ultrassom na minimização de trihalometanos.

Amostra	Condição (pré / pós)	[Pré-oxidação]. (mg L ⁻¹)	[Alcalinizante] (mg L ⁻¹)	[Pós-oxidante] (mg L ⁻¹)	[TTHMs] (µg L ⁻¹)
C01	Branco (AB)	0,0	16,0	2,0	6,219
C02	AB / US 30min	13,0	16,0	2,0	4,879
C03	AB / US 30min / ClO ₂	13,0	16,0	2,0	1,648
C04	AB / ClO ₂	13,0	16,0	2,0	1,368
C05	AB / US 30min / NaClO	13,0	16,0	2,0	29,736
C06	AB / NaClO	13,0	16,0	2,0	30,256
C07	AB / US 30min	0,0	16,0	2,0	0,0
C08	Branco (AB)	0,0	16,0	0,0	0,0

(AB): Água Bruta. Fonte: Silva, Medeiros (2018), adaptado.

Analisando-se a Tabela 6, tem-se que para a minimização da formação de SPDs, a melhor condição apresentada neste estudo foi a água bruta (AB) tratada com US 30 min conjugada com ClO_2 e a pior condição foi a água bruta tratada somente com hipoclorito de sódio (AB / NaClO).

MIANANI (2016) realizou um trabalho de pesquisa com o estudo de outras condições de pré e pós-oxidação, utilizando a água bruta do rio Atibaia, os resultados são apresentados na Tabela 7, tendo sido aplicadas oito (C01 a C08) condições de tratamento visando estudar o efeito na formação dos trihalometanos totais (TTHMs).

Tabela 7 - Comparação entre ozônio, cloro e cloramina na minimização de trihalometanos.

Amostra	Condição (pré / pós)	[Pré-oxidação]. (mg L ⁻¹)	[Residual] (mg L ⁻¹)	[Pós-oxidante] (mg L ⁻¹)	[TTHMs] (µg L ⁻¹)
C01	Branco (AB)	0,0	0,00	0,0	2,72
C02	Cl_2 / Cl_2	7,0	4,20	3,5	7,72
C03	Cl_2 / Cloraminas	7,0	4,20	3,1	12,54
C04	O_3 / Cl_2	5,8	0,48	3,3	4,47
C05	O_3 / Cloraminas	5,8	0,40	3,2	2,25
C06	ClO_2	23,4	18,4	18,4	114,26
C07	NaClO / NaClO	6,9	2,1	2,1	36,04
C08	NaClO / NaClO	6,9	2,1	6,9	86,11

(AB): Água Bruta. Fonte: MIANANI, 2016, adaptado

Nota-se na Tabela 7 que a utilização do ozônio como pré-oxidante favorece a minimização da formação de trihalometanos. Adicionalmente, as cloraminas como pós-oxidante, no caso do ozônio na pré, também colaborou para essa diminuição da concentração dos THMs totais (TTHMs).

3.4 Espectrofotometria na região Ultra Violeta-Visível (UV-Vis)

A espectrofotometria é um processo de medida que envolve a quantificação da energia absorvida de uma fonte de radiação incidente para a promoção de elétrons em seu estado fundamental, onde o comprimento de onda e a absorção podem ser monitorados e registrados na forma de um espectro e está fundamentada na lei de Beer-Lambert (Equação 11) para medidas de absorção nas regiões ultravioleta (UV), visível (VIS) e infravermelho do espectro eletromagnético (HARRIS, 2001; VOGEL; AFONSO, 2002).

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon \cdot b \cdot c \quad (11)$$

Onde: (A): absorvância; (I_0): intensidade da radiação que incide na amostra; (I): a intensidade de radiação que emerge da amostra; (ϵ): absorvidade molar característica da espécie absorvente; (b): distância percorrida pelo feixe através da amostra; e (c): concentração da espécie adsorvente.

3.5 Cromatografia Gasosa aplicada ao saneamento

A cromatografia é um método físico-químico que separa componentes de uma amostra, realizada a partir da distribuição destes componentes entre duas fases. Uma das fases está fixa (fase estacionária), enquanto a outra passa através dela (fase móvel). Por meio de uma injeção, a amostra é introduzida no equipamento e conduzida pela fase móvel (líquida ou gasosa), durante a passagem os componentes da amostra são distribuídos de forma que, cada um deles é seletivamente retido pela fase estacionária, resultando em uma migração diferencial que promove a separação (BANDEIRA, 2007; COLLINS *et al.*, 2006; LANÇAS, 1993).

A cromatografia gasosa recebe este nome devido ao fato de a fase móvel utilizada ser um gás, também chamado de gás de arraste, e realiza a separação de compostos voláteis e semi-voláteis termicamente estáveis. Os resultados da análise variam da faixa de picogramas a miligramas, o que a torna apropriada à análise quantitativa (COLLINS *et al.*, 2006).

A aplicação da cromatografia gasosa abrange um amplo campo de atividades, tais como análise ambiental, indústrias químicas e farmacêuticas, análise de alimentos, indústria petroquímicas, área medicinal, pesquisa entre outros (COLLINS *et al.*, 2006).

3.5.1 Cromatografia gasosa acoplada à Espectrometria de Massa (GC-MS)

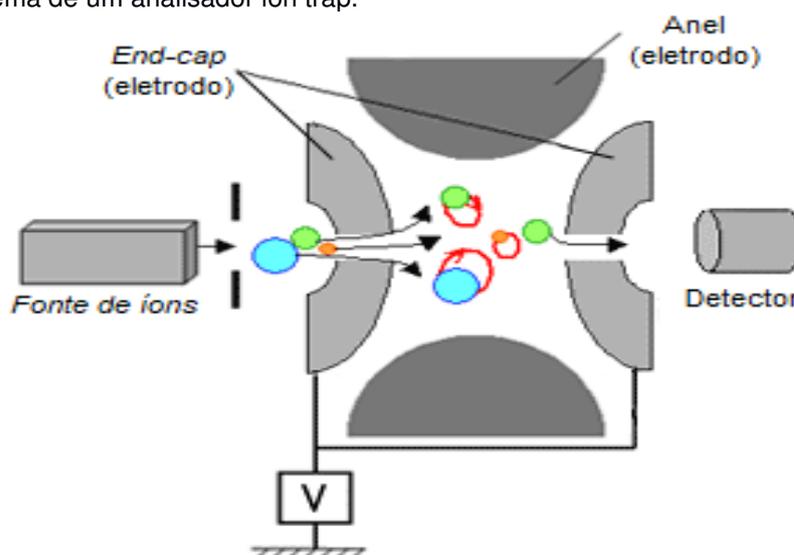
Na Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS), o material é vaporizado em alto-vácuo e o vapor é bombardeado por um feixe de

elétrons de alta energia. Muitas moléculas do vapor sofrem fragmentações e formam íons de tamanhos diferentes. Estes íons podem ser identificados mediante a aceleração num campo elétrico, seguida pela deflexão num campo magnético, onde percorre trajetórias determinadas pela razão entre a massa e a carga (m/z) e atingem o equipamento de detecção e registro; sendo que cada espécie de íons provoca um pico no espectro de massas (CHIARADIA, COLLINS, JARDIM, 2008; SILVA, CALEGARI, 2014; VOGEL, AFONSO, 2002).

3.5.2 Analisador de Massas *Ion Trap*

Segundo Paul (1956 apud AZEVEDO, 2004), o analisador *ion trap* é um aparelho capaz de manter os íons gasosos em um volume pequeno, utilizando somente campos elétricos, por meio de 3 eletrodos (2 tampas terminais, chamadas de *end-cap*, e um anel central) formando uma câmara. Por meio de uma voltagem de radiofrequência, íons de razão massa carga (m/z) apropriadas têm trajetórias estáveis dentro desta câmara, confinados por alguns segundos. Na Figura 9 é apresentado um esquema deste analisador.

Figura 9 - Esquema de um analisador ion trap.



Fonte: Adaptado de Shimadzu (s.d.).

3.6 Técnicas de extração

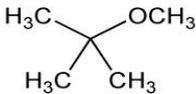
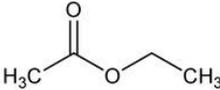
Segundo Medeiros *et al.*, (2008), Queiroz; Collins; Jardim, (2001), Juan; Carrillo; Tena, (2007), USEPA, (1995a), (1995b), os métodos analíticos mais utilizados para a determinação de compostos orgânicos voláteis em água são extração líquido-líquido (ELL), extração em fase sólida (SPE), microextração em fase sólida em *headspace* (SPME-HS) e extração *purge and trap* (P&T).

Para a determinação de THMs em água tem sido utilizado o método de extração do EPA 551.1 (USEPA, 1995; WANG *et al.*, 2010; TIAN *et al.*, 2013), enquanto para os HAAs tem sido aplicada a extração líquido-líquido (LLE) com éter metil terc butílico (MTBE), seguido de derivatização com metanol acidificado, de acordo com método USEPA 552.3 (FAUSTINO, 2016; RODRIGUES, 2015; TIAN *et al.*, 2013).

3.6.1 Extração líquido-líquido (ELL):

A extração líquido-líquido (ELL) ocorre em duas fases imiscíveis, o analito (em matriz água) é separado por meio de um solvente orgânico. Com um funil de separação, retira-se a fase orgânica para análise. Um inconveniente desta técnica é o uso solventes orgânicos em grandes quantidades, cuja toxicidade é alta, logo têm-se problemas de descarte. Por outro lado, a ELL fornecem uma ampla faixa de solubilidade e seletividade, dependendo dos solventes comerciais disponíveis (LANÇAS, 1993; QUEIROZ, COLLINS, JARDIM, 2001). Alguns solventes orgânicos utilizados na extração de compostos orgânicos em água são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 - Alguns solventes orgânicos utilizados em extração de THMs em água.

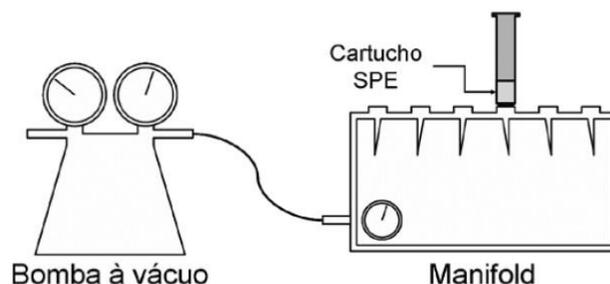
Solvente	P.M. (g mol ⁻¹)	Densidade (g mL ⁻¹)	P.E. (°C)	Fórmula estrutural
Éter metil-terc-butílico (MTBE)	88,15	0,740	55,0 – 56,0	
Acetato de etila	88,11	0,902	76,5 – 77,5	
Pentano	72,15	0,626	36,10	

(P.M.): Peso molecular, (P.E.): Ponto de ebulição. Fonte: EPA, (2019), adaptado.

3.6.2 Extração em fase sólida (SPE):

A extração em fase sólida (SPE) utiliza sorventes recheados em cartuchos, que podem estar interligados a um sistema *manifold* com bomba à vácuo para otimizar o processo. Primeiramente realiza-se a ativação do sorvente passando-se água desionizada, feito isso condiciona-se o sorvente com um solvente adequado para ajustar as forças do solvente de eluição com o solvente da amostra. Neste momento introduz a amostra para que ocorra a retenção do analito, após isso limpa-se o cartucho para retirar os interferentes menos retidos que o analito e em seguida elui-se o analito com um solvente adequado. Na Figura 10 pode-se observar uma ilustração do sistema.

Figura 10 - Sistema de extração em fase sólida (SPE).

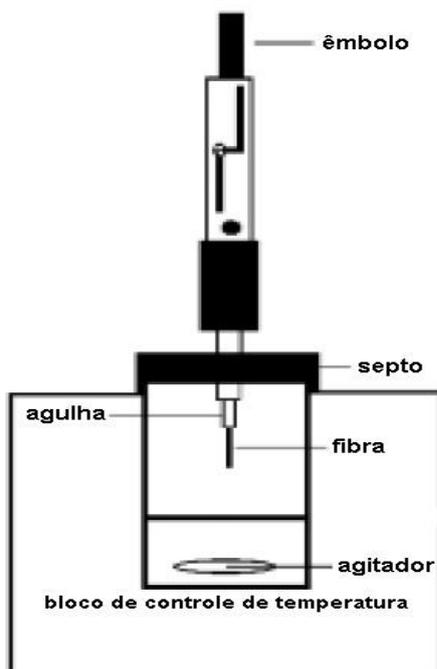


Fonte: Sodré et al., (2010), adaptado.

3.6.3 Microextração em fase sólida em *headspace* (SPME-HS):

Nesta técnica microextração em fase sólida em *headspace* (SPME-HS) é empregada uma fibra adsorvente (fase extratora) que é acondicionada dentro da agulha de uma microseringa, para a extração dos analitos voláteis. Esta fibra é exposta em *headspace* sobre a matriz com os analitos, que por aquecimento e agitação são desprendidos da fase aquosa e adsorvidos pela fibra. Posteriormente a esta etapa, a microseringa é inserida no injetor do cromatógrafo e os analitos são dessorvidos e carregados para a coluna cromatográfica. Na Figura 11 é ilustrado um modelo esquemático do método SPME-HS.

Figura 11 - Modelo esquemático do método SPME-HS.



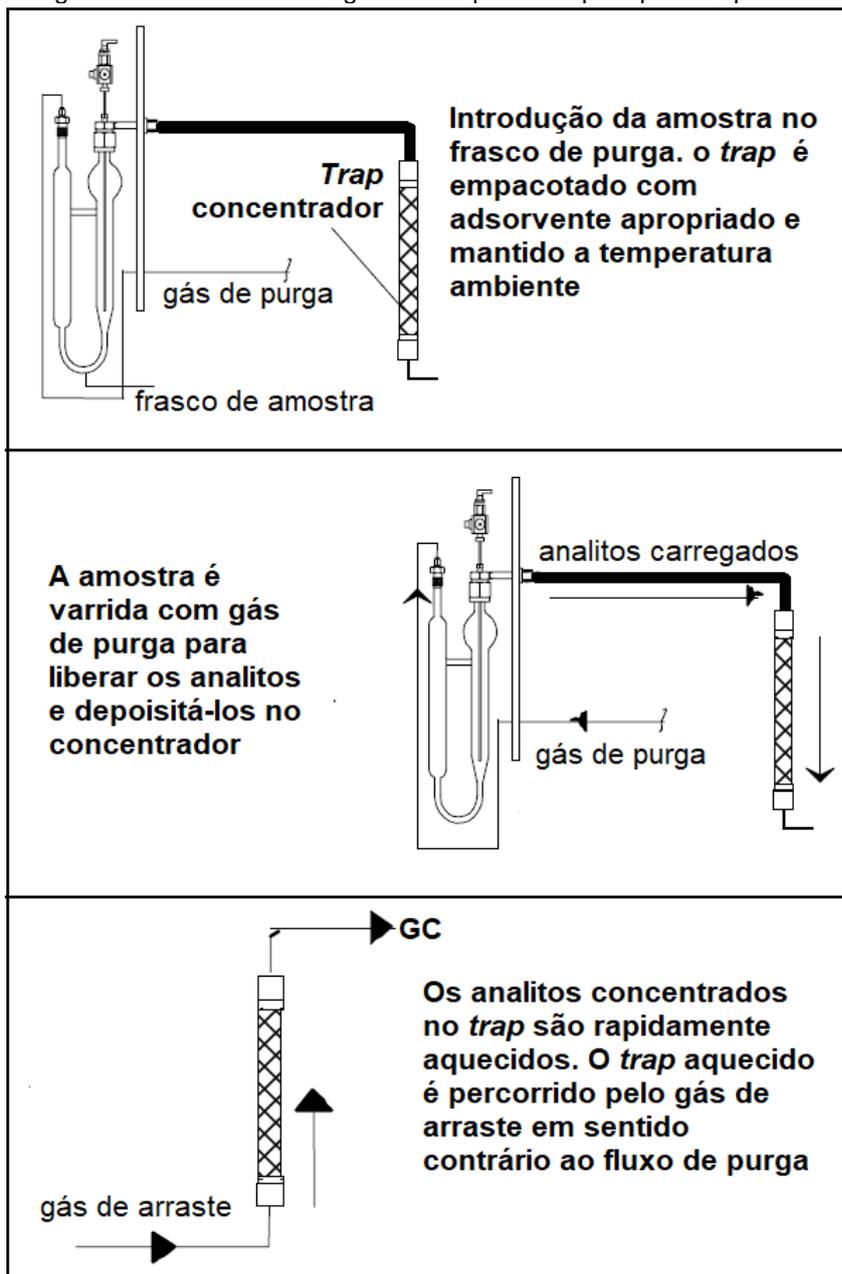
Fonte: Queiroz; Collins e Jardim, (2001), adaptado.

3.6.4 Extração *purge and trap* (P&T):

O sistema consiste em três peças separadas: o dispositivo de purga, o *trap* (armadilha), e o dispositivo de dessorção.

A extração começa com a purga da amostra para o deslocamento dos analitos da fase móvel para a fase vapor. Deste modo, os analitos são retidos em uma coluna recheada de material adsorvente (*trap*). Após o término da purga, o *trap* é aquecido sob fluxo de hélio, proporcionando a dessorção dos analitos que são imediatamente transferidos para o cromatógrafo a gás por meio de uma linha de transferência aquecida (BEZERRA *et al.*, 2011). Na Figura 12 é ilustrado um modelo genérico do sistema *purge and trap*.

Figura 12 - Modelo genérico do sistema Purge and Trap e suas principais etapas.



Fonte: TEKMAR-DOHRMANN (1999), adaptado.

4 MATERIAL E MÉTODOS

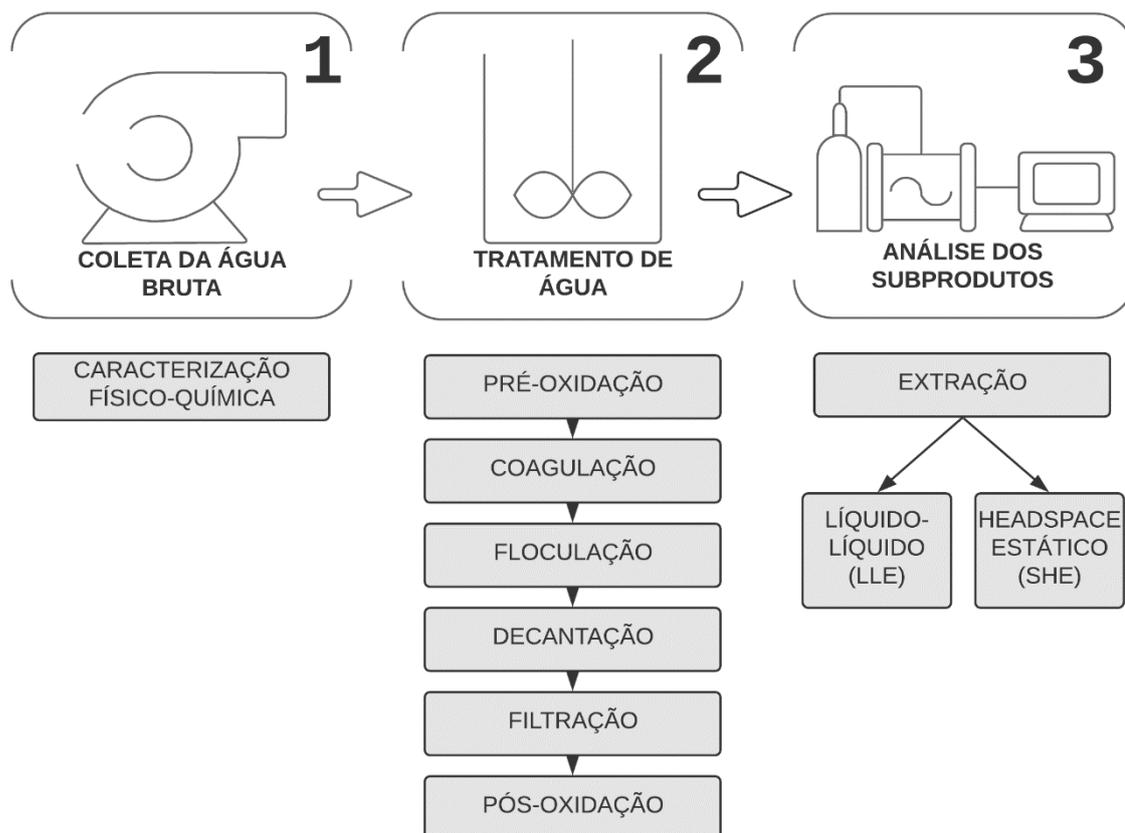
4.1 Etapas do trabalho de pesquisa

Para a realização deste trabalho fez-se necessário a replicação das etapas de tratamento de água que ocorrem em uma Estação de Tratamento de Água. Para isso, o presente trabalho foi dividido em três grupos. Na Tabela 9 são apresentadas as etapas envolvidas na realização deste trabalho. Na Figura 13 está a ilustração do resumo prático destes grupos supracitados.

Tabela 9 - Etapas envolvidas no trabalho.

Grupo	Etapas envolvidas
Caracterização físico-química da água bruta	<ul style="list-style-type: none"> • Pesquisa e tratamento de dados históricos do rio Atibaia • Coleta de amostras de água bruta na ETA 3 e 4 • Análises físico-químicas das amostras coletadas
Tratamento da água em ciclo completo	<ul style="list-style-type: none"> • Ensaio de demanda de oxidante • Ensaio de otimização do coagulante • Tratamento da água (<i>jar-test</i>) • Análises físico-químicas
Análises dos subprodutos de desinfecção (SPDs)	<ul style="list-style-type: none"> • Extração dos trihalometanos (THMs) e análise (HS-GC-MS) • Extração dos ácidos haloacéticos (HAAs) e análise por GC • Análises cromatográficas por GC

Figura 13 - Fluxograma das etapas desenvolvidas para realização do trabalho.



Fonte: Autor.

4.2 Manancial de estudo

Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizada a água bruta do rio Atibaia, um dos mananciais superficiais utilizados no abastecimento público do município de Campinas-SP, pela Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento (SANASA), coletada na entrada da ETA 3 e 4 (Figura 14 e Figura 15) antes de receber qualquer tratamento.

Figura 14 - Estação de Tratamento de Água 3 (ETA 3).



Fonte: Oliveira (2011).

Figura 15 - Estação de Tratamento de Água 4 (ETA 4).



Fonte: Oliveira (2011).

O Rio Atibaia é um dos principais mananciais da bacia dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiá (PCJ), responsável por 95% do fornecimento de água para o município de Campinas. De acordo com o Decreto do Estado de São Paulo nº 10.755/1977, o rio Atibaia enquadra-se como um rio classe 2. Segundo o Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo de 2017, o Índice de Qualidade das Águas (IQA) médio dos anos de 2012 a 2017 é classificado como predominantemente bom (SANASA, 2018; SÃO PAULO, 1977; CETESB, 2017).

4.2.1 Avaliação do histórico da água bruta

Os dados dos parâmetros físico-químicos da qualidade da água foram retirados dos Dados de Qualidade de Água do Sistema Cantareira, publicado em 2015 pela Agência Nacional de Água (ANA), de um ponto de monitoramento da CETESB (Estação ATIB02065), localizado na captação de Campinas, na divisa entre os municípios de Campinas e Valinhos. Os dados correspondem a um monitoramento do período de janeiro de 2001 a novembro de 2013 (ANA, 2016).

A metodologia empregada consistiu na caracterização do rio Atibaia com base nos dados históricos, a fim de se conhecer o efeito sazonal e sua influência nos parâmetros de qualidade da água na região onde realizaram-se as coletas de água bruta para o estudo. Foram gerados gráficos dos parâmetros pH, oxigênio dissolvido (OD), sólidos totais (ST) e nitrogênio amoniacal. Adicionalmente, foi observado também o Índice de Qualidade das Águas (IQA), apontando se a mesma é própria ou imprópria para o tratamento convencional visando abastecimento público (ISENBURG, NETO, 2017).

4.2.2 Caracterização físico-químicas da água bruta

Após cada coleta de água bruta, foi realizada a caracterização físico-química desta água através dos parâmetros pH, condutividade elétrica (CE), turbidez, cor aparente, COT, alcalinidade total e UV₂₅₄. Os métodos de análise utilizados para a determinação destes parâmetros estão apresentados na Tabela 10. Vale ressaltar que nos ensaios preliminares foram realizadas análises microbiológicas (coliformes totais e *Escherichia coli*), através do método de substrato cromogênico (referência APHA 9223B) e notou-se a eficiência na inativação dos microrganismos.

Considerando que, além da eficiência na inativação de microrganismo das tecnologias utilizadas, este método de análise possui um alto custo e neste estudo seriam necessários um grande número de testes, optou-se por não dar continuidade nestas análises microbiológicas.

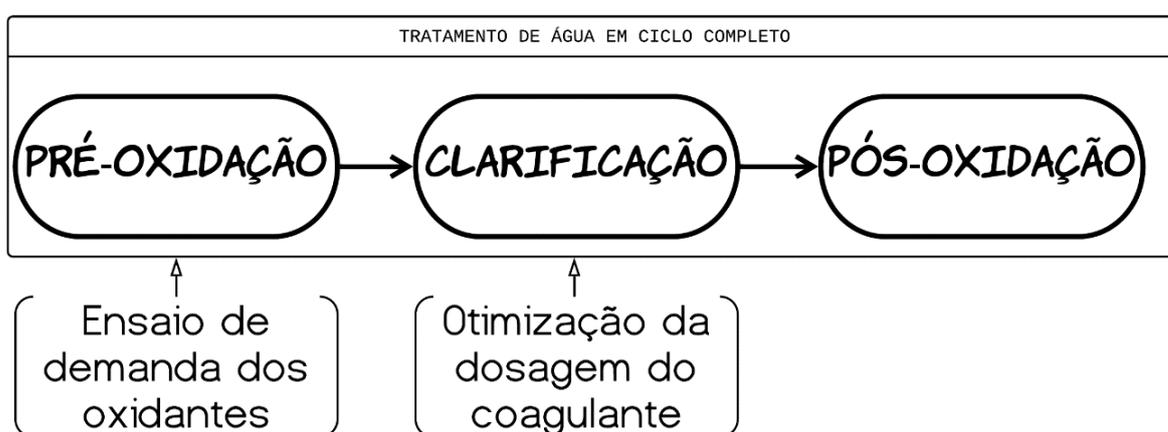
Tabela 10 - Métodos de análise utilizados para os parâmetros físico-químicos.

Parâmetro	Método	Referência
Potencial hidrogeniônico	Potenciométrico	APHA 4500-H ⁺ B
Condutividade elétrica (μS/cm)	Condutivimétrico	APHA 2510 Conductivity A e B
Turbidez (UNT)	Nefelométrico	APHA 2130B
Cor aparente (PtCo/L)	Espectrofotométrico	APHA 2120
Cloro residual (mg/L)	Colorimétrico DPD	APHA 4500-Cl G
Alcalinidade total (mg CaCO ₃ /L)	Titulométrico	APHA 2320
Absorbância UV (λ=245 nm)	Espectrofotométrico	-
Carbono Orgânico Total (mg/L)	Combustão	APHA 5310

4.3 Tratamento em ciclo completo da água

Para o efetivo tratamento da água, que compreenda todos os processos realizados por uma ETA, foi necessária a realização de duas etapas predecessoras ao tratamento em ciclo completo, que foram: o ensaio de demanda dos oxidantes e a otimização do coagulante, com o objetivo de evitar a superdosagem dos oxidantes na fase de pré-oxidação e evitar uma superdosagem do coagulante na fase de clarificação da água. Na Figura 16 estas etapas são representadas em forma de fluxograma.

Figura 16 - Fluxograma das etapas predecessoras ao tratamento em ciclo completo da água coletada.



Fonte: Autor.

4.3.1 Ensaio de demanda dos oxidantes

Após a caracterização físico-química da água bruta, foram realizados ensaios para se determinar a concentração ideal de oxidante, de acordo com as características da água bruta. Neste sentido, dosou-se uma concentração conhecida do oxidante e mediu-se ao longo do tempo qual seu consumo adotando-se 30 minutos de tempo de contato (PASCHOALATO, WIECHETECK, *et al.*, 2005; DI BERNARDO e DANTAS, 2005). Em seguida, calculou-se a diferença entre a concentração inicial e final, de acordo com a Equação 11.

$$\text{Demanda} = [A] - [B] \quad (11)$$

[A]: Concentração do oxidante inicial

[B]: Concentração do oxidante ao final de 30 minutos (residual)

Em uma amostra de água bruta do rio Atibaia foi diluído o oxidante a fim de se obter 5 mg L⁻¹, sendo mensurada a concentração de deste oxidante a cada cinco minutos de reação, adotando-se um tempo total de 30 minutos de reação, verificando-se que a maior parte é consumida nos primeiros minutos.

Para os oxidantes NaClO e ClO₂ a demanda foi realizada utilizando-se o método colorimétrico com reagente DPD e medido no equipamento DR 3900. A quantificação da concentração do peróxido de hidrogênio foi obtida por titulometria em meio ácido com permanganato de potássio (KMnO₄).

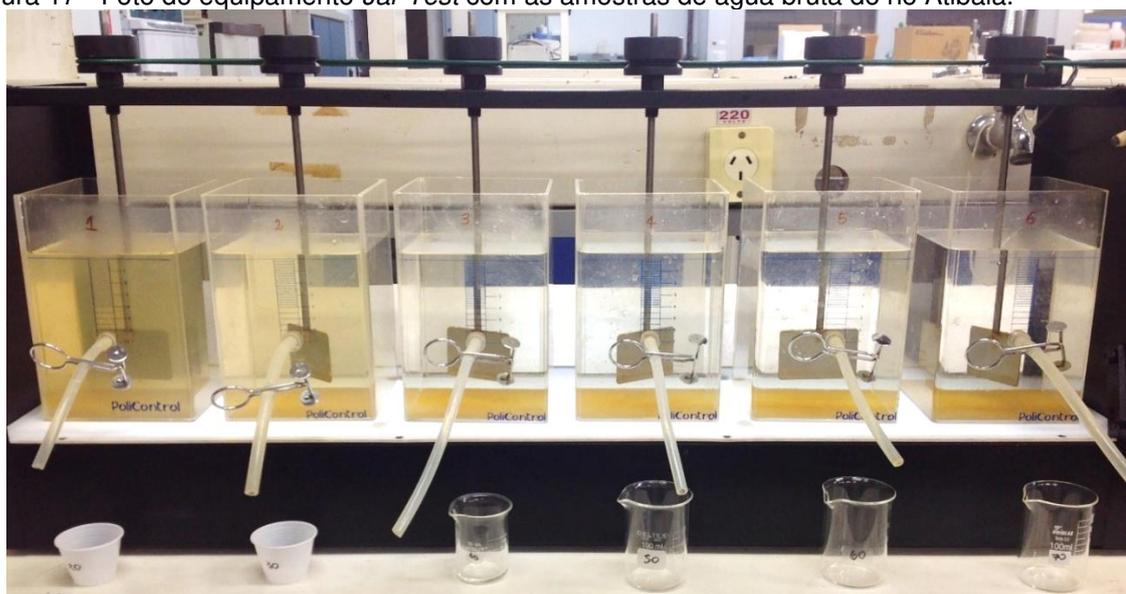
4.3.2 Otimização do coagulante

Antes de realizar o tratamento em ciclo completo, realizou-se por meio de ensaios *jar test* as etapas de clarificação (coagulação-floculação-decantação-filtração) com cada água bruta coletada para que o tratamento em ciclo completo ocorresse com a dosagem ótima do coagulante. A programação utilizada para esta etapa de otimização do coagulante é mostrada na Tabela 11.

Tabela 11 - Parametrização do ensaio de Jar Test para a otimização do coagulante.

Etapa	Tempo (min)	Rotação (rpm)	Descrição
1	2	100	Coagulação (mistura rápida)
2	20	50	Floculação (mistura lenta)
3	20	0	Decantação

Em cada jarro dosou-se uma quantidade do coagulante policloreto de alumínio (PAC) (Figura 17) a partir da dosagem utilizada na ETA e variando-se em concentrações maiores e menores nos seis jarros do equipamento. Após a clarificação, encontrou-se o valor da melhor dosagem do PAC, no jarro que apresentou menor turbidez.

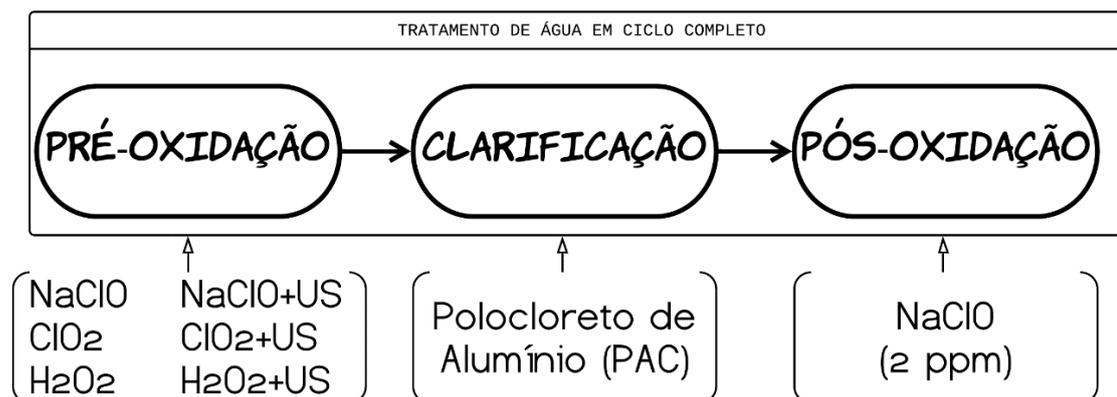
Figura 17 - Foto do equipamento *Jar Test* com as amostras de água bruta do rio Atibaia.

Fonte: Arquivo pessoal.

4.3.3 Pré-oxidação, Clarificação e Pós-oxidação

O tratamento da água em ciclo completo, composto pelas 3 (três) etapas supracitadas, ocorreu como mostrado na Figura 18.

Figura 18 - Insumos utilizados no tratamento em ciclo completo da água coletada.



Fonte: Autor.

As etapas de pré-oxidação e clarificação ocorreram utilizando o equipamento *Jar Test*, a filtração e a desinfecção foram realizadas fora do *Jar Test*. O detalhamento da programação do *jar test* está discriminado na Tabela 12.

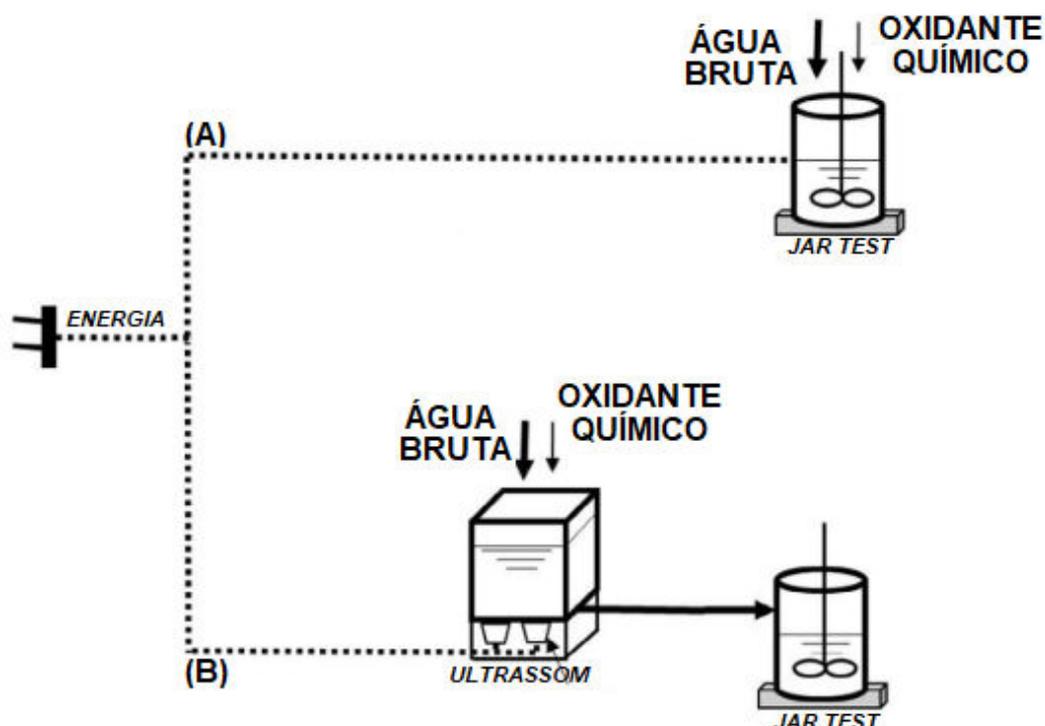
Tabela 12 - Parametrização do ensaio de Jar Test para o tratamento em ciclo completo.

Etapa	Tempo (min)	Rotação (rpm)	Descrição
Pré-oxidação	30	100	Ajuste do pH e dosagem do oxidante.
Coagulação	2	100	Dosagem do polímero para desestabilização das partículas coloidais.
Floculação	20	50	Formação de flocos.
Decantação	20	0	Sedimentação dos flocos. Separação das fases líquida e sólida.

A pré-oxidação foi variada entre os oxidantes químicos, a sonicação e a conjugação do oxidante com a sonicação (Figura 19), da seguinte forma:

- Somente os oxidantes químicos por 30 minutos (NaClO , ClO_2 ou H_2O_2);
- Conjugando oxidante e Ultrassom 30 minutos cada ($\text{NaClO}+\text{US}$, ClO_2+US e $\text{H}_2\text{O}_2+\text{US}$)

Figura 19 - Fluxograma da pré-oxidação. (A) Somente o oxidante. (B) Oxidante conjugado com o Ultrassom.



Fonte: Adaptado de ZHOU *et al.*, 2016^a

A conjugação com o US foi realizada durante o mesmo tempo de contato utilizada com os oxidantes químicos (30 minutos). Na Figura 20 pode ser observado a pré-oxidação com ClO_2 conjugado com US para a água bruta coletada dia 16/01/2017. O equipamento utilizado foi o Cole Parmer de baixa frequência (42 KHz +/- 6%) e 100W de potência.

Figura 20 - Pré-oxidação com dióxido de cloro conjugado com ultrassom, da água bruta coletada dia 16/01/2017.



Fonte: Arquivo pessoal.

Para a caracterização da água tratada analisou-se os parâmetros pH, condutividade elétrica, turbidez, cor aparente, UV₂₅₄ e cloro residual. Na etapa de clarificação, foram realizadas as etapas descritas na Tabela 13.

Tabela 13 - Etapas envolvidas no tratamento da água bruta.

Etapa	Tempo (min)	Descrição
1	30	Pré-oxidação (NaClO/ClO ₂ /H ₂ O ₂ /US)
2	2	Coagulação (mistura rápida)
3	20	Floculação (mistura lenta)
4	20	Decantação
5	–	Filtração
6	10	Pós-oxidação (desinfecção e cloro residual)

A pós-oxidação foi realizada com o hipoclorito de sódio, a fim de se manter o residual exigido pela Portaria de Consolidação nº 5/2017, Anexo XX, o tempo de contato foi de 10 minutos, de acordo com a temperatura da amostra, pH e concentração do pós-oxidante também baseado nos anexos da mesma portaria (BRASIL, 2011).

As análises de COT ocorreram em dois equipamentos diferentes por motivos de manutenção, o primeiro foi em parceria com a FEAGRI-UNICAMP, equipamento da marca Shimadzu, modelo LCSH. O segundo foi o equipamento da

GE, modelo Sievers InnovOx. O método de análise para os dois é o mesmo, de oxidação por combustão catalítica, utilizando-se catalisador específico e sua detecção é feita pela técnica de infravermelho não-dispersiva. As condições das análises de que foram utilizadas são apresentadas na Tabela 14. Foram filtrados 40 mL da amostra com uma membrana Whatman com tamanho de poro 0,45 µm.

Tabela 14 - Condições do equipamento de análise do Carbono Orgânico Total.

Parâmetro	Condições do equipamento	
Equipamento	Shimadzu, modelo LCSH	GE, modelo Sievers InnovOx
Range de medida (carbono total)	30.000 ppm	50.000 ppm
Método de medida	detecção por infravermelho não dispersivo (NDIR)	detecção por infravermelho não dispersivo (NDIR)

4.4 Análise dos subprodutos de desinfecção

4.4.1 Trihalometanos (THMs)

Para a determinação dos THMs formados no processo de tratamento da água, foram coletados 40 mL da água após a pós-oxidação (final do tratamento) em vials devidamente selados e sem bolhas para posterior análise cromatográfica.

As determinações no GC-MS foram realizadas em parceria com a empresa Agrosafety, devido ao GC-MS da FT-UNICAMP estar inoperante, tendo sido submetido um projeto FAPESP para reparo deste equipamento, sob a responsabilidade da Profa. Dra. Maria Aparecida Carvalho de Medeiros. Cabe ressaltar que os dados obtidos na Empresa Agrosafety tiveram uma alta precisão, conforme comprovado pelos ensaios de recuperação com os padrões da Agrosafety, tanto na quantificação quanto na qualificação dos THMs.

As amostras foram extraídas e pré-concentradas por headspace estático, sendo que para o preparo da amostra adicionou-se 2 gramas de cloreto de sódio (NaCl), 10 µL do padrão M8260 – IS e M8260 – SS de 50 ng/µL (padrões da Agrosafety) a uma alíquota de 14 mL de amostra. Tampou-se e lacrou-se os vials para

a injeção no GC-MS. As condições das análises cromatográficas que foram utilizadas são apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15 - Condições cromatográficas utilizadas nas análises de trihalometanos.

Parâmetro	Condições utilizadas para análise
Marca do GC-MS	Thermo Finnigan
Rampa de temperaturas	37 °C por 4 minutos, a uma taxa de 6 °C min ⁻¹ até 70 °C, em seguida, rampa de 8 °C min ⁻¹ até 100 °C, terminando com uma taxa de 30 °C min ⁻¹ até 200 °C, permanecendo por 2 minutos
Temperatura do injetor	175 °C
Fluxo de gás hélio 6.0	1,7 mL min ⁻¹

4.4.2 Ácidos haloacéticos (HAAs)

Para a análise dos HAAs foi utilizada a extração líquido/líquido (LLE) com éter metil terc butílico (MTBE), seguido de derivatização com metanol acidificado, baseado no método 552.3 (EPA, 2003, FAUSTINO, 2016, RODRIGUES, 2015, SANASA, 2015, TIAN, LIU, *et al.*, 2013)

Extração da amostra:

- i. Transferiu-se 40 mL da amostra de água para um funil de separação de 100 mL;
- ii. Ajustou-se o pH para 0,5 ou menos adicionando 2 mL de ácido sulfúrico concentrado;
- iii. Adicionou-se 18 g de sulfato de sódio anidro e, imediatamente, agitou-se vigorosamente até a dissolução do sal;
- iv. Adicionou-se exatamente 4 mL de MTBE e agitou-se vigorosamente por 3 minutos. Aguardou-se a separação das fases.

Metilação da amostra com metanol acidificado:

- i. Transferiu-se 3 mL do MTBE sobrenadante, com o auxílio de uma pipeta Pasteur para um tubo de ensaio com tampa de rosca;
- ii. Adicionou-se 3 mL de ácido sulfúrico 10% em metanol em cada tubo. Fechou-se o tubo;
- iii. Colocou-se os tubos no banho de água regulada em 50 ± 2 °C por 2 horas;
- iv. Removeu-se os tubos do aquecimento e permitiu-se que eles resfriem antes de remover a tampa;
- v. Adicionou-se 7 mL da solução de sulfato de sódio 150 g L^{-1} ao tubo. Agitou-se bem o tubo no agitador de tubos, criando um vórtex. Aguardou-se a separação de fases;
- vi. Removeu-se e descartou-se a fase inferior do tubo;
- vii. Adicionou-se 4 mL da solução saturada de bicarbonato de sódio, divididos em 4 etapas, sendo então 1 mL e agitando-se bem o tubo no agitador de tubos entre cada etapa;
- viii. Transferiu-se 1 mL da fase orgânica para um vial de 2 mL para ser injetado no GC;
- ix. Analisou-se os extratos imediatamente no GC.

Programação de temperatura do forno do cromatógrafo:

O GC utilizado foi o da Varian, modelo CP-3800, com um amostrador automático acoplado, sendo que o detector utilizado foi o ECD, que possui alta sensibilidade e seletividade para compostos halogenados.

A programação utilizada nesta metodologia iniciou com a temperatura isotérmica de 35 °C por 10 minutos, com aquecimento até 75°C numa razão de 5°C min^{-1} , permanecendo nessa temperatura por 15 minutos, seguido de aquecimento até 100°C numa razão de 5°C min^{-1} , permanecendo por mais 5 minutos, seguido de um outro aquecimento até 135°C numa razão de 5°C min^{-1} , permanecendo por 2 minutos. Os analitos chegarão no detector acoplado ao cromatógrafo, que é um detector de captura de elétron (ECD) para serem quantificados.

5 RESULTADOS DISCUSSÃO

5.1 Efeito sazonal do rio Atibaia

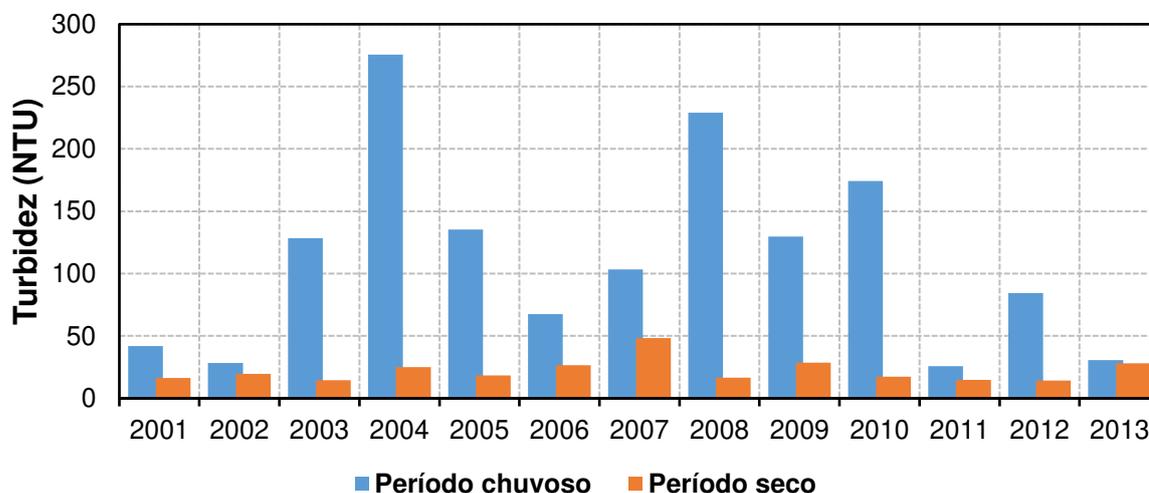
Para ampliar a discussão dos resultados obtidos no estudo, foi realizada a análise de dados dos parâmetros avaliados pela Agência Nacional de Águas para avaliação do efeito sazonal referentes ao período de novembro de 2001 a novembro de 2013, no ponto ATIB02065, localizado na captação do município de Campinas, no mesmo local onde foi realizada a amostragem deste estudo.

Os dados foram obtidos diariamente e semanalmente, e para a visualização gráfica, calculou-se as médias anuais. Com o intuito de fundamentar a discussão acerca da variação dos parâmetros físico-químicos, adotou-se a disposição dos resultados por estações, denominados “período chuvoso” e “período seco”.

Os períodos chuvosos foram obtidos no portal da integrado do Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos-CPTEC e Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais-INPE (CPTEC-INPE). O critério utilizado pelo CPTEC/INPE para definir o início e o fim da estação chuvosa foi descrito por Liebman et. al (2007).

Nas Figura 21 a Figura 25 são apresentados graficamente os dados da série histórica da variação dos parâmetros físico-químicos: Turbidez, pH, Oxigênio Dissolvido, Sólidos Totais e Nitrogênio Amoniacal, respectivamente, para a água bruta do rio Atibaia.

Figura 21 - Histórico da variação da turbidez da água bruta do rio Atibaia.

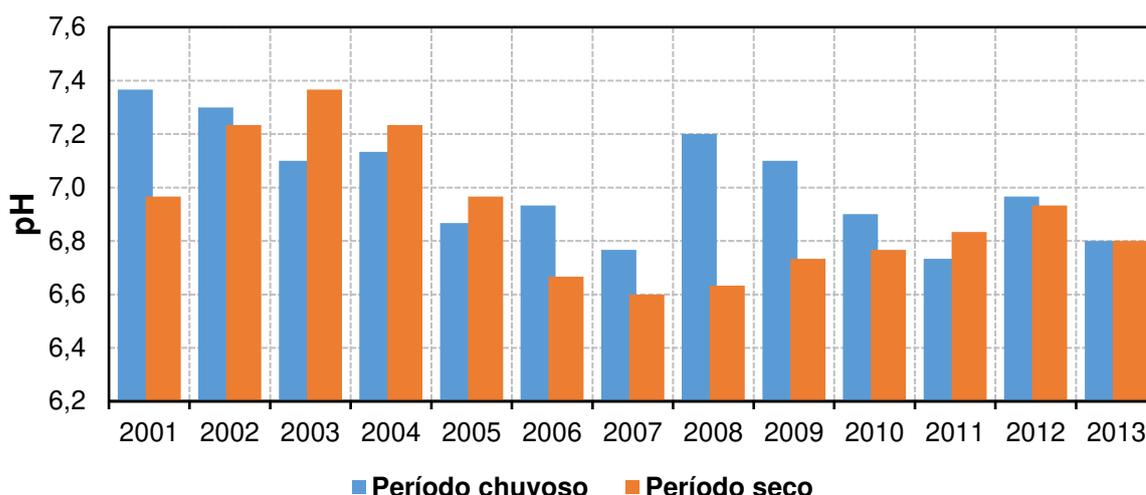


Observando os resultados de turbidez (Figura 21) para o rio Atibaia no intervalo analisado, nota-se que nos períodos de chuvas, a turbidez apresenta-se maior que no período seco, pois, a maior intensidade das precipitações nos períodos de chuva, resulta no aumento do escoamento superficial e no carreamento de partículas e impurezas ao leito do rio, tornando as águas mais turvas. Nos períodos de estiagem, a turbidez apresentou pouca variação.

A média geral para os valores de turbidez apresentados na Figura 21 foi de 68,8 NTU, estando dentro do padrão de até 100 NTU, regulamentado pelo CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005), entretanto, ressalta-se as grandes variações de valores de turbidez entre os períodos chuvoso e seco, o que dificulta bastante o tratamento de água para fins de abastecimento.

De acordo com Richter (2009), alterações súbitas de turbidez são identificadas em chuvas intensas, que alteram também o pH e a alcalinidade da água, dificultando o tratamento. Este comportamento pode ser observado para o monitoramento do pH (Figura 22). Os valores para os dois períodos mantiveram-se dentro do intervalo limite aceitável pela Resolução CONAMA nº 357, entre 6,0 e 9,0 (BRASIL, 2005). Porém, percebe-se que no período chuvoso há maiores variações. A média geral do pH, considerando-se tanto o período chuvoso quanto o período seco, foi de 7,0.

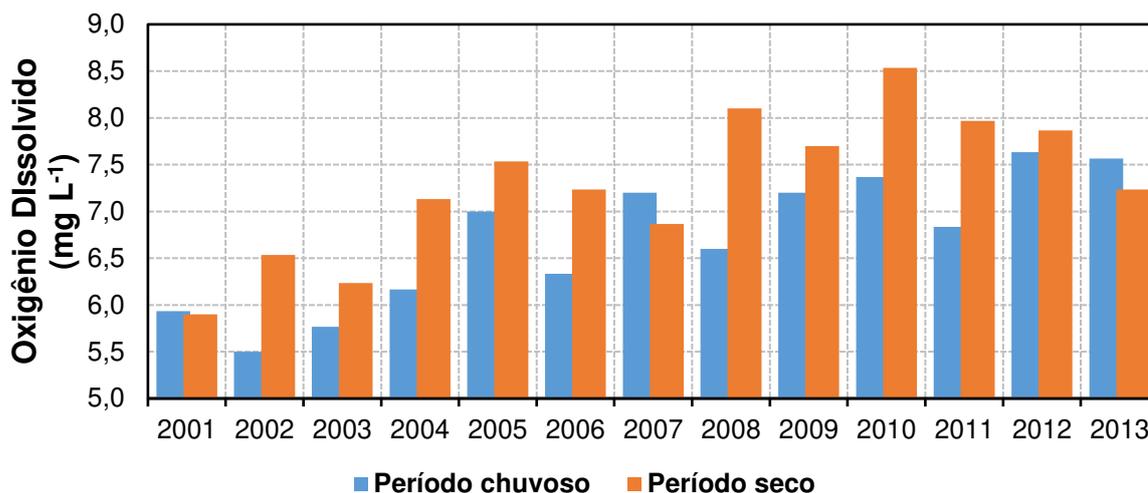
Figura 22 - Histórico da variação do pH da água bruta do rio Atibaia.



. Avaliando-se os dados históricos de oxigênio dissolvido (OD) apresentados na Figura 23 para o rio Atibaia, nota-se um ligeiro aumento da concentração de OD ao longo do tempo. Ressalta-se que a média anual de OD esteve sempre dentro do limite estabelecido pelo CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005), que

em qualquer amostra o OD não deve ser inferior a 5 mg L^{-1} . A média para o período chuvoso foi de $6,7 \pm 0,7$ e para o período seco foi de $7,3 \pm 0,8$. Analisando os resultados anuais separadamente, o pior cenário se deu em 2002, no período chuvoso ($5,5 \text{ mg L}^{-1}$) e o melhor cenário ocorreu em 2010, no período seco (superior a $8,0 \text{ mg L}^{-1}$).

Figura 23 - Histórico da variação do oxigênio dissolvido (OD) da água bruta do rio Atibaia.

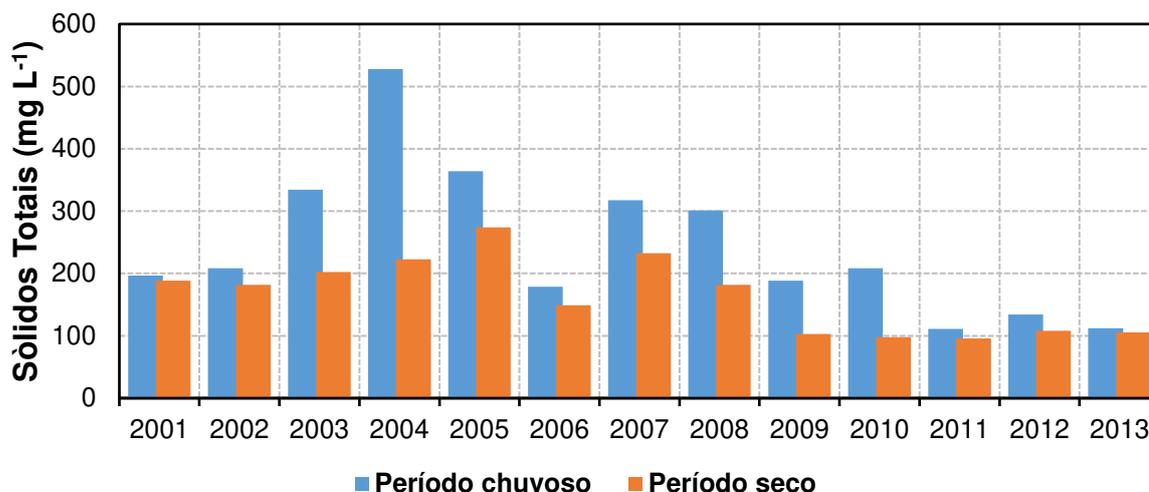


Nota-se que as concentrações dos ST no período chuvoso, assim como a turbidez, a chuva favorece a agitação do leito dos rios, aumentando a carga de sólidos totais no meio aquoso. Altas concentrações de ST na água bruta tem uma influência negativa para a etapa de clarificação.

Na Figura 24 são apresentados os dados de monitoramento para os Sólidos Totais (ST). Nota-se que os resultados médios da concentração de ST no intervalo de 2001 a 2013 apresentaram uma ligeira diminuição da concentração ao longo do tempo, tanto no período de chuvoso quanto no período seco. A média geral da concentração de ST, considerando os dois períodos, foi de $207,1 \text{ mg L}^{-1}$.

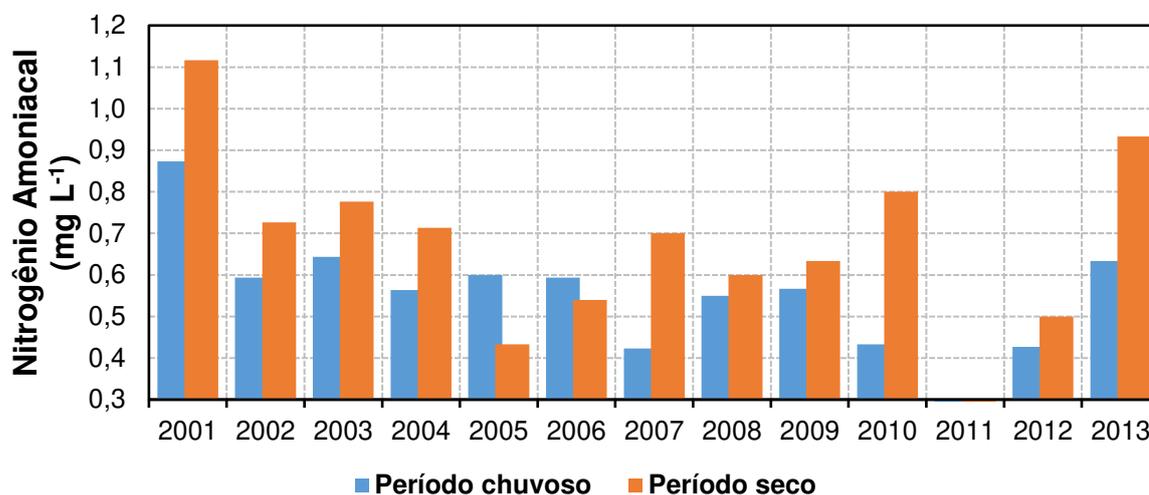
Os cálculos dos desvios padrão para cada período revelaram que as chuvas tiveram maior efeito na variação dos ST, pois, a concentração média no período chuvoso foi de $245,2 \pm 119,4 \text{ mg L}^{-1}$ frente a $164,7 \pm 59,5 \text{ mg L}^{-1}$ no período seco.

Figura 24 - Histórico da variação do sólidos totais (ST) da água bruta do rio Atibaia.



Os resultados da série histórica de nitrogênio amoniacal total (Figura 25) no rio Atibaia apresentam valores dentro do padrão estabelecido pela Resolução CONAMA 357 (BRASIL, 2005), que considera como valor máximo permitido para pH entre 7,5 e 8,0 de até 2,0 mg L⁻¹ para classe 2. No tratamento de água, o nitrogênio amoniacal presente na água bruta afeta a etapa de cloração, alterando o *breakpoint*, ao se combinar com cloro, produz as cloraminas, que são formas de cloro combinado.

Figura 25 - Histórico da variação do nitrogênio amoniacal da água bruta do rio Atibaia.



Os valores de nitrogênio amoniacal variaram, na maior parte do intervalo de 2001 a 2013, abaixo de 1,0 mg L⁻¹, sendo que na planilha disponibilizada pela ANA (2015) havia um dado muito discrepante na data (16/07/2007) com valor igual a 19 mg L⁻¹, como não foram apresentadas informações sobre as coletas de amostras e eventos ocorridos naquele período, optou-se por não considerar este dado.

A CETESB (2019) adaptou e desenvolveu o IQA – Índice de Qualidade das Águas que incorpora nove variáveis consideradas relevantes para a avaliação da qualidade das águas, tendo como determinante principal a sua utilização para abastecimento público, sendo que o IQA varia numa escala de 0 a 100, conforme apresentado na Tabela 16.

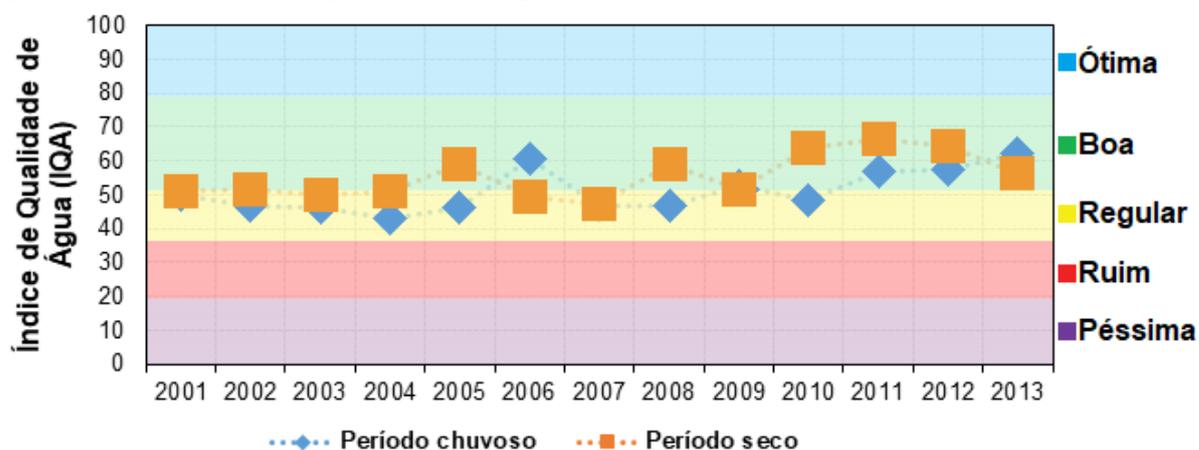
Tabela 16 - Classificação do Índice de Qualidade das Águas – IQA

Categoria	Ponderação
ÓTIMA	$79 < IQA \leq 100$
BOA	$51 < IQA \leq 79$
REGULAR	$36 < IQA \leq 51$
RUIM	$19 < IQA \leq 36$
PÉSSIMA	$IQA \leq 19$

Fonte: CETESB (2019).

Na Figura 26 é apresentado o gráfico da série histórica do cálculo do IQA do rio Atibaia.

Figura 26 - Histórico da variação do IQA da água bruta do rio Atibaia.



Analisando-se os valores do IQA ano a ano, nota-se que nos períodos chuvosos a qualidade do rio Atibaia é menor do que nos períodos secos, visto que dos 13 anos, o período chuvoso passou 8 anos “regular” (62% do tempo), frente a apenas 3 anos “regular” do período seco (23% do tempo).

Da média geral, o rio Atibaia apresentou mais momentos com qualidade “boa” (8 anos) do que “regular” (5 anos), portanto, de modo geral, pode se observar uma ligeira tendência de aumento da qualidade do rio. Vale ressaltar que o

conhecimento da qualidade da água bruta impacta diretamente na operação do sistema de abastecimento público de água.

É possível correlacionar o aumento da qualidade do rio Atibaia comparando-a com o histórico de investimentos da empresa SANASA, publicado em seus relatórios de demonstrações financeiras de 2013. Ao longo do mesmo período, houve investimentos de 9 milhões em 2001 e subiu progressivamente, ano a ano, para 103 milhões em 2013. Estes investimentos proporcionaram o aumento da capacidade instalada no tratamento de esgoto de 78% (CVM, 2013).

5.2 Caracterização da água bruta

A caracterização da água bruta foi realizada com relação aos parâmetros pH, turbidez, condutividade elétrica (CE), cor, alcalinidade total, UV₂₅₄ e COT.

Na Tabela 17 são apresentados os resultados das análises físico-químicas das amostras de água bruta. Foram realizadas um total de 12 coletas, sendo que para COT somente cinco resultados foram determinados, pois, não existe este equipamento no laboratório onde foi realizada a presente pesquisa, portanto, a execução desta análise foi realizada por meio de uma parceria no laboratório da empresa SANASA.

Tabela 17 - Características físico-químicas das amostras de água bruta do rio Atibaia.

Data	pH	Turbidez (NTU)	CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Cor (PtCo L ⁻¹)	Alc (mg L ⁻¹)	UV ₂₅₄	COT (mg L ⁻¹)
22/08/2016	6,80	149,0	75,72	143,0	30	0,7530	4,232
12/09/2016	6,55	16,0	103,30	52,0	38	0,1558	4,162
14/10/2016	6,57	11,0	133,08	162,0	27	0,9577	–
16/01/2017	7,15	96,3	59,06	235,0	49	0,3968	7,071
24/01/2017	7,30	164,0	69,12	607,0	35	0,7237	9,416
06/02/2017	6,90	74,2	78,15	174,0	44	0,2827	7,095
20/04/2017	6,35	21,0	104,50	143,0	14	0,1661	–
04/08/2017	6,50	5,0	97,25	65,0	29	0,1484	–
25/08/2017	6,77	22,0	81,11	55,0	23	0,1192	–
02/10/2017	7,24	65,5	113,35	160,0	32	0,1989	–
22/01/2019	7,09	45,0	118,80	102,5	75	0,1525	–
26/02/2019	7,37	506	80,16	2.368,0	72	1,5905	–

Legenda: (CE): Condutividade elétrica; (Alc): Alcalinidade; (COT): Carbono Orgânico Total; (UV₂₅₄): Absorbância no comprimento de onda de 254 nm; (–) – Não analisado.

Na Tabela 18 é apresentada a análise estatística descritiva das variáveis físico-químicas para da água bruta no período entre agosto de 2016 e fevereiro de 2019.

Tabela 18 - Estatística descritiva dos parâmetros físico-químicos monitorados da água bruta.

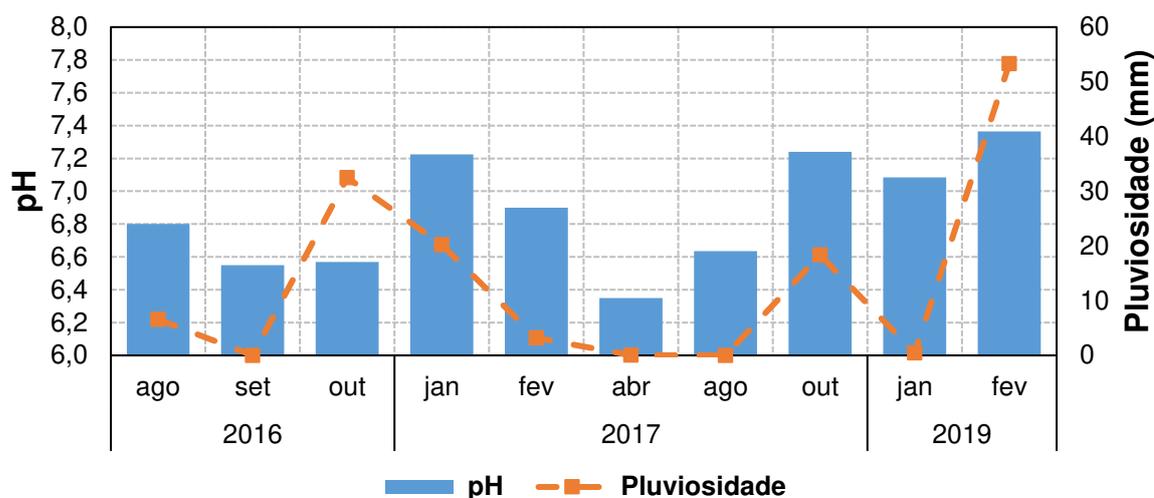
Parâmetro	pH	Turbidez (NTU)	CE ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Cor (PtCo.L⁻¹)	Alc (mg L⁻¹)	UV₂₅₄	COT (mg L⁻¹)
Nº de dados	12	11	12	12	12	12	5
Média aritmética	6,88	60,8	92,80	355,5	39	0,4704	6,395
Média geométrica	6,87	37,5	90,34	170,3	35	0,3231	6,082
Mediana	6,85	45,0	89,18	151,5	33	0,2408	7,071
Percentil 25%	6,57	18,5	77,54	93,1	28	0,1550	4,232
Percentil 75%	7,17	85,3	106,71	189,3	45	0,7310	7,095
Desvio padrão	0,34	55,5	22,34	650,7	19	0,4543	2,221
Coeficiente de variação	0,05	0,91	0,24	1,83	0,48	0,97	0,35

Legenda: (CE): Condutividade elétrica; (Alc): Alcalinidade; (COT): Carbono Orgânico Total; (UV₂₅₄): Absorbância no comprimento de onda de 254 nm; (-): Não analisado.

Pela análise da estatística descritiva (Tabela 18), comparando-se com as características da água bruta (Tabela 17), verifica-se que as amostras apresentaram resultados homogêneos, confirmados pelo baixo valores de desvio padrão e coeficiente de variação, sendo que as maiores variações são verificadas nas análises relacionadas à presença de matéria orgânica (turbidez, cor e absorbância) que, em períodos chuvosos e secos podem variar consideravelmente.

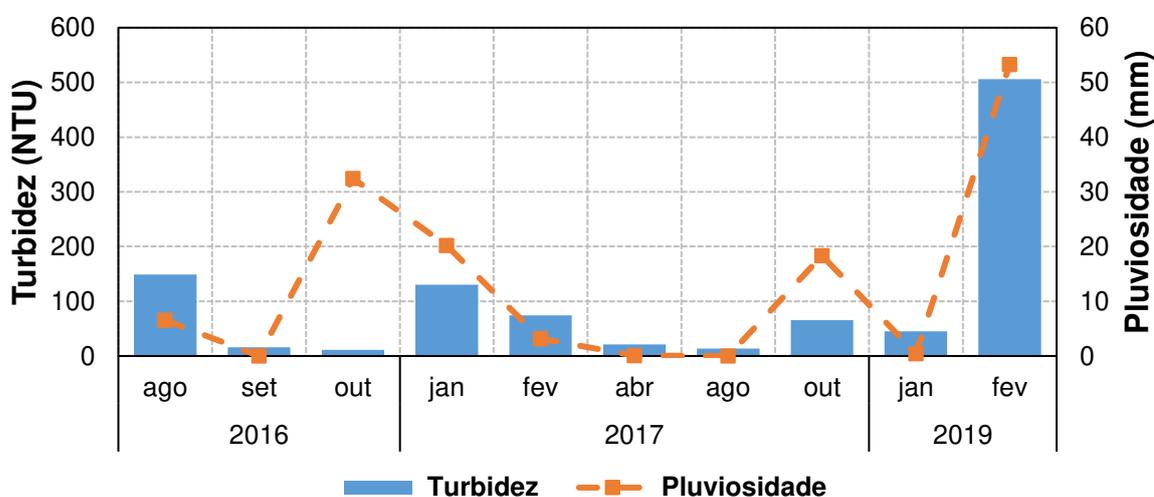
A evolução para cada um dos parâmetros físico-químicos de medidas da qualidade da água bruta ao longo do tempo, é apresentada em gráfico correlacionando-se com a pluviosidade: pH (Figura 27), turbidez (Figura 28), condutividade (Figura 29), cor verdadeira (Figura 30), alcalinidade (Figura 31) e absorbância no comprimento de 254 nm (Figura 32).

Figura 27 – Variação do pH de cada coleta de água bruta do rio Atibaia.



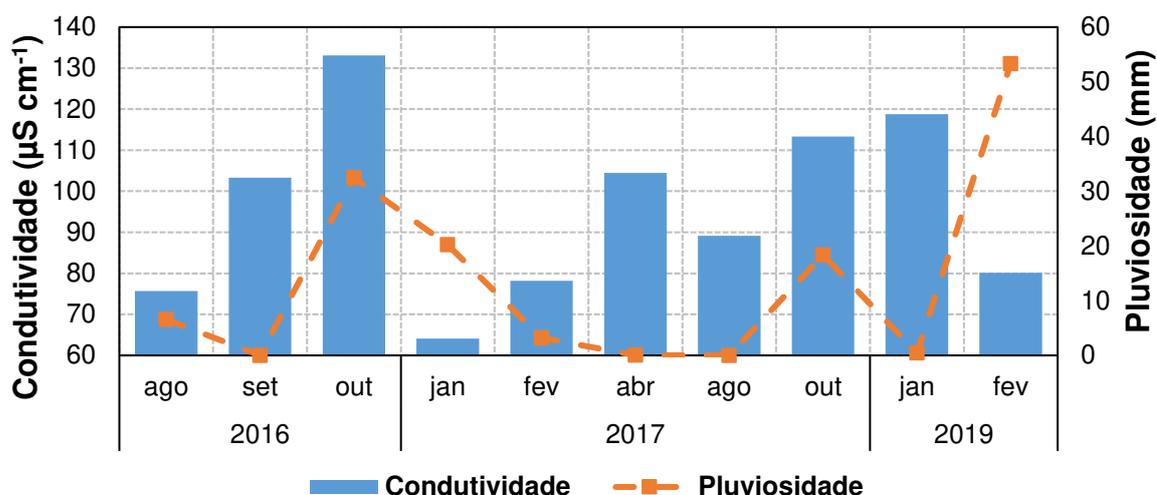
A evolução do pH (Figura 27) no período de 2016 a 2019 apresenta baixa variação entre as coletas, com uma variação máxima de 1,02 entre o valor máximo observado (7,37) e o mínimo observado (6,35), nota-se também uma correlação discreta com a pluviosidade.

Figura 28 – Variação da turbidez de cada coleta de água bruta do rio Atibaia.



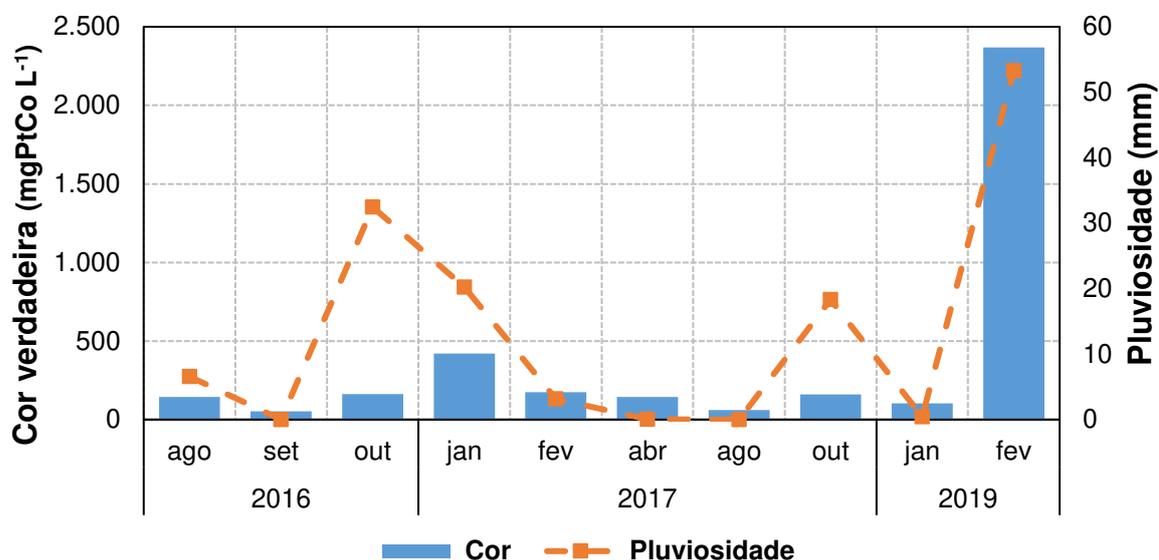
A turbidez (Figura 28) sofreu grandes variações nos períodos, correlacionando-se com dependência da pluviosidade. Nota-se este efeito de correlação positiva entre a turbidez e o período chuvoso, em concordância com o observado na série histórica do rio Atibaia. O menor valor observado de turbidez foi na coleta do dia 04/08/2017 (5 NTU), período sem chuvas na região. Já o maior valor de turbidez foi observado na coleta do dia 26/02/2019 (506 NTU), época que apresentou maior milímetro de chuva.

Figura 29 – Variação da condutividade de cada coleta de água bruta do rio Atibaia.



A condutividade (Figura 29) apresentou alta variação no período estudado e baixa correlação com a pluviosidade, como observa-se por exemplo, nas coletas de abril e agosto de 2017 (alta condutividade e baixa pluviosidade) e fevereiro de 2019 (baixa condutividade e alta pluviosidade). A condutividade média da água bruta do rio Atibaia foi de $92,80 \pm 22,34 \mu\text{S cm}^{-1}$.

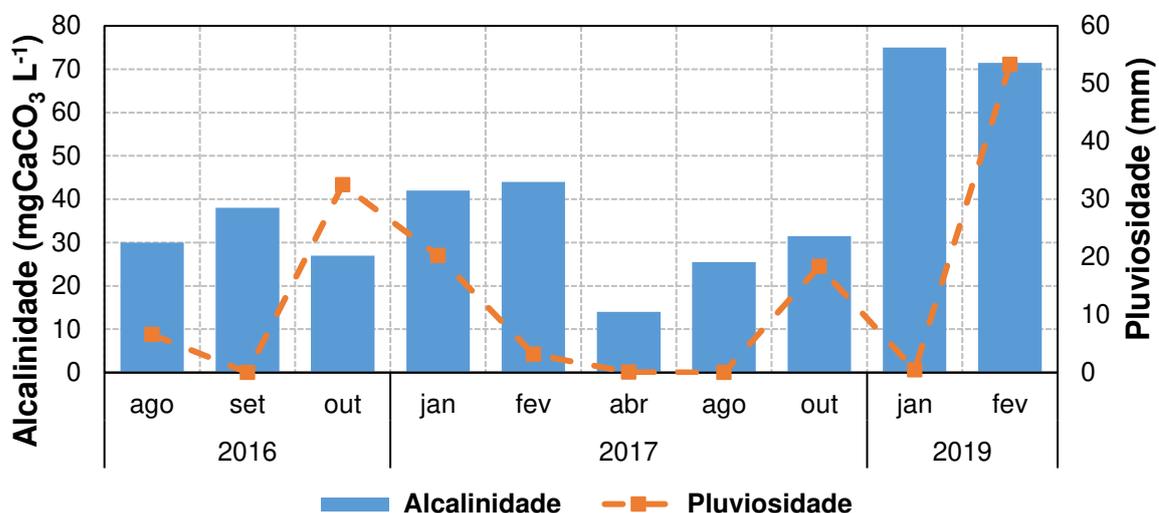
Figura 30 – Variação da cor verdadeira de cada coleta de água bruta do rio Atibaia.



Assim como a turbidez, os resultados de cor verdadeira (Figura 30) se comportaram de maneira positiva em relação ao período chuvoso, porém sua concentração variou mais que a turbidez. Similarmente à turbidez, o menor valor observado de cor verdadeira foi na coleta em agosto de 2017 (52 mgPtCo L^{-1}), período

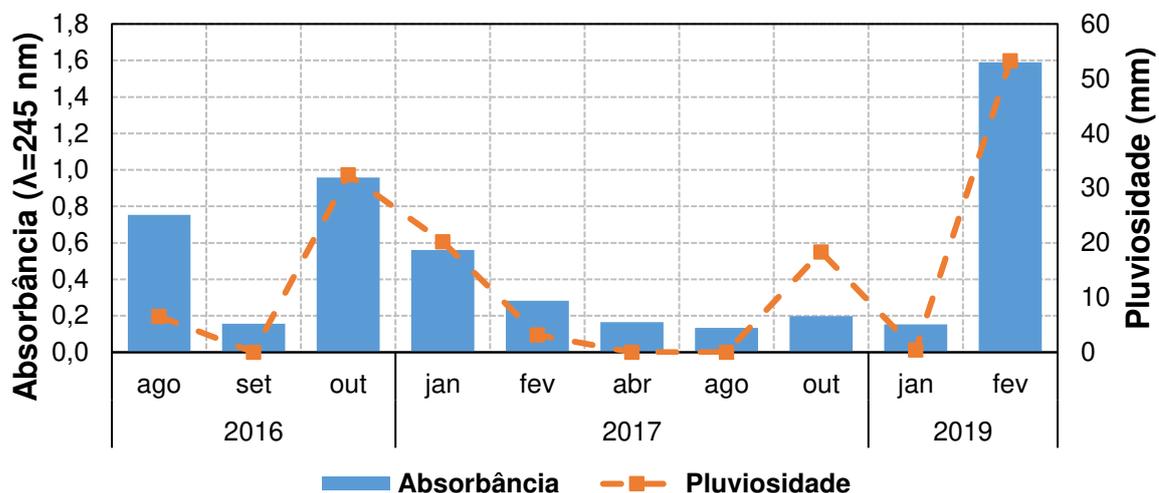
sem chuvas na região. Já o maior valor de cor verdadeira foi observado na coleta do dia 26/02/2019 (2368 mgPtCo L⁻¹).

Figura 31 – Variação da alcalinidade de cada coleta de água bruta do rio Atibaia.



A alcalinidade (Figura 31) não apresentou boa correlação com a pluviosidade, sendo que ambos, seu valor máximo (75,0 mgCaCO₃ L⁻¹) e seu valor mínimo (14,0 mgCaCO₃ L⁻¹) ocorreram no período seco.

Figura 32 – Variação da absorbância de cada coleta de água bruta do rio Atibaia.

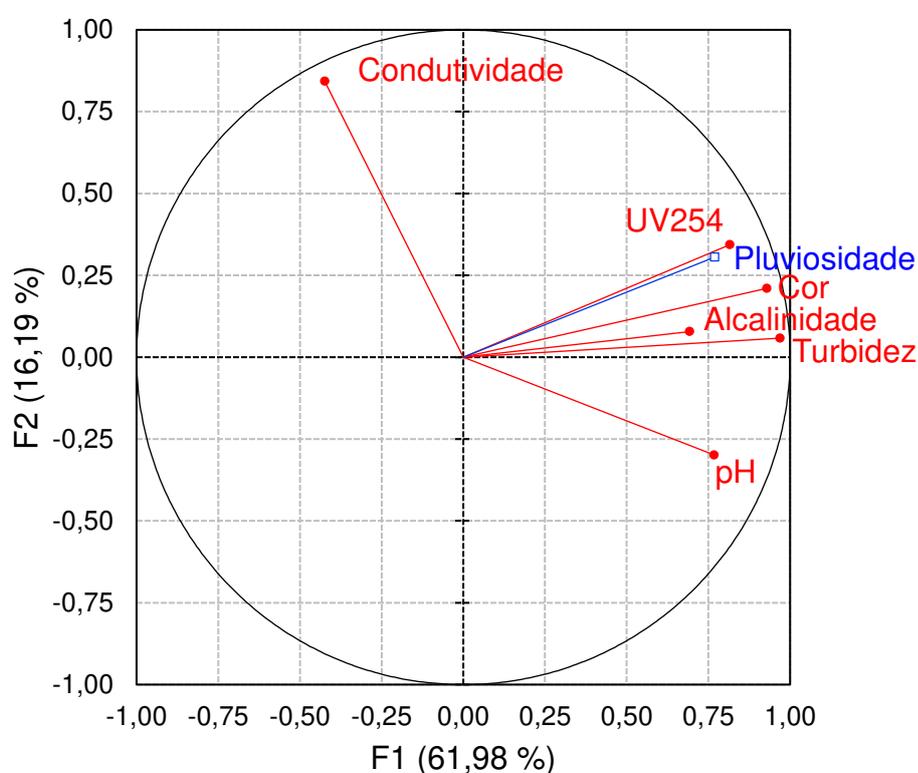


Os resultados de UV₂₅₄ (Figura 32) foram os que apresentaram maior correlação com a pluviosidade, ou seja, na ocorrência de chuvas no rio Atibaia, a probabilidade do aumento da UV₂₅₄ é muito alta. Na prática, isto significa que os operadores de uma Estação de Tratamento de Água devem estar atentos à presença de maiores concentrações de matéria orgânica chegando na ETA, como demonstrado em estudos como o de Parvez et al. (2011) e Toledano et al. (2005).

Ao cruzar se as informações de concentração e pluviosidade, nota-se o efeito sazonal na variação dos parâmetros avaliados. A fim de validar a discussão dos gráficos (Figura 27 a Figura 32) realizou-se uma Análise de Componentes Principais (PCA).

Como citado anteriormente, observa-se uma correlação positiva entre os parâmetros turbidez, cor verdadeira, alcalinidade e UV₂₅₄. Nota-se pela Figura 33 que a maior correlação com a pluviosidade se encontra no parâmetro UV₂₅₄.

Figura 33 - Gráfico *loading plot* da análise estatística por componentes principais.

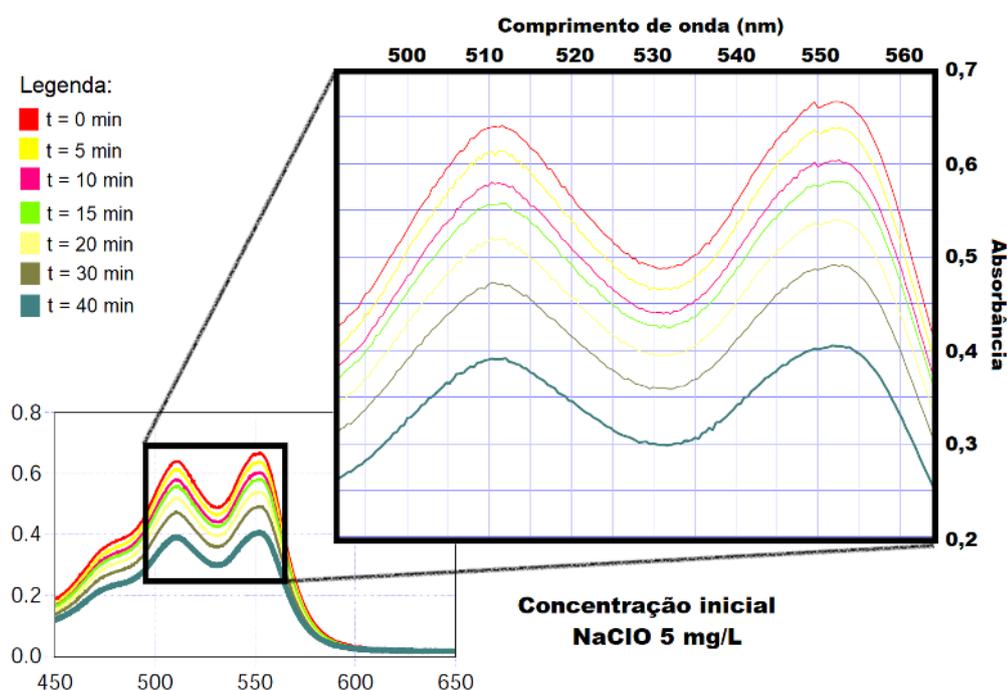


Ressalta-se que os resultados obtidos na avaliação da água bruta estão em concordância com os estudos realizados por Zhong et al. (2017), que avaliou a qualidade da água bruta em duas plantas e constatou variação na concentração de compostos carbonílicos, variando de acordo com a sazonalidade. O efeito da sazonalidade na concentração de subprodutos de oxidação já tem sido estudado no LABQUIANAGUA.

5.3 Ensaio de demanda dos oxidantes

Precedente aos ensaios de tratamento em ciclo completo da água, foram realizados ensaios de demanda do oxidante para otimizar sua concentração, a fim de se evitar uma superdosagem. Na Figura 34 é apresentado um espectrograma do ensaio de demanda de NaClO, medindo-se a absorbância do reagente DPD na presença do cloro residual. Este ensaio de demanda foi realizado em 40 minutos, obtendo-se resultados nos tempos 0, 5, 10, 15, 20, 30, e 40 minutos.

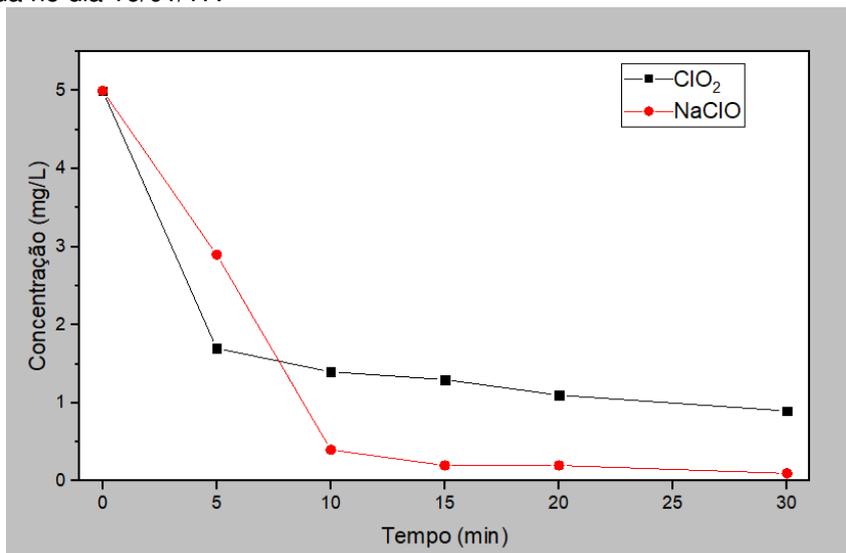
Figura 34 - Espectrograma do DPD no ensaio demanda de cloro.



Fonte: Autor.

Na Figura 35 é mostrado o decaimento da concentração do NaClO e ClO₂ ao longo do tempo durante o ensaio de demanda. Nota-se o comportamento cinético mais rápido para o ClO₂ em comparação com o NaClO.

Figura 35 - Ensaio da demanda do dióxido de cloro e do hipoclorito de sódio para a água bruta do rio Atibaia, coletada no dia 16/01/17.



Fonte: Autor.

5.4 Otimização do coagulante

Na Tabela 19 são apresentados os resultados dos ensaios de otimização do coagulante para cada coleta de água bruta que foi realizado o tratamento em ciclo completo, sendo utilizados todos os jarros do equipamento *jar test*, 6 (seis) amostras para cada coleta, totalizando 66 amostras.

Tabela 19 - Resultados dos ensaios de otimização do coagulante.

Data da coleta	Jarro	[PAC] (mg L ⁻¹)	pH	Turbidez (NTU)		CE (μS.cm ⁻¹)	Cor (mgPtCo L ⁻¹)	Alc (mg L ⁻¹)	UV ₂₅₄
				Decantado	Filtrado				
22/08/2016	1	58,0	6,82	2,23	1,12	89,47	6,0	-	0,0419
	2	68,0	6,93	1,50	1,11	88,02	6,0	25,0	0,0372
	3	78,0	6,86	1,89	1,32	89,54	6,0	-	0,0409
	4	88,0	6,93	2,78	1,86	91,18	10,0	-	0,0485
	5	98,0	6,95	5,59	3,49	94,59	20,0	-	0,0682
	6	108,0	6,64	12,30	4,64	89,16	27,0	-	0,1017
22/08/2016	1	64,0	6,73	1,73	1,69	85,84	9,0	18,0	0,0375
	2	66,0	7,13	2,97	2,49	87,05	14,0	-	0,0499
	3	68,0	7,31	3,01	2,52	87,11	14,0	-	0,0501
	4	70,0	7,00	3,52	3,01	82,37	17,0	-	0,0543
	5	72,0	6,91	4,26	3,79	87,45	21,0	-	0,0597
	6	74,0	9,76	4,94	4,13	86,69	26,0	-	0,0631
12/09/2016	1	30,0	7,05	0,72	0,60	110,70	5,0	-	0,4767
	2	35,0	7,04	0,63	0,58	115,00	5,0	-	0,4209
	3	40,0	6,88	0,57	0,51	112,70	3,0	-	0,4022
	4	45,0	6,85	0,53	0,53	113,20	3,0	30,5	0,3568
	5	50,0	6,80	0,59	0,54	113,90	3,0	-	0,3434
	6	55,0	6,75	0,78	0,56	114,90	4,0	-	0,3247
14/10/2016	1	66,0	8,76	0,94	0,90	8,76	9,0	-	0,0463
	2	76,0	8,69	0,83	0,80	8,69	8,0	-	0,0481
	3	86,0	8,73	0,79	0,70	8,73	6,0	-	0,0516
	4	96,0	8,62	0,77	0,70	8,62	6,0	-	0,0477
	5	106,0	8,53	0,69	0,60	8,53	6,0	37,0	0,0458
	6	116,0	8,38	0,75	0,70	8,38	6,0	-	0,0456
16/01/2017	1	70,0	7,69	1,68	1,53	101,20	12,0	-	0,0896
	2	80,0	7,80	1,44	1,30	101,60	11,0	-	0,0882
	3	90,0	7,74	1,34	1,27	103,10	9,0	-	0,0855
	4	100,0	7,65	1,29	1,20	103,90	9,0	31,0	0,0826
	5	110,0	7,50	1,29	1,20	106,70	10,0	-	0,0727
	6	120,0	7,44	1,33	1,21	110,90	12,0	-	0,0704
24/01/2017	1	70,0	7,06	8,66	7,34	86,68	50,0	-	0,0979
	2	80,0	6,94	7,15	5,88	91,96	38,0	-	0,0844
	3	90,0	7,00	1,35	1,10	92,01	8,0	-	0,0376
	4	100,0	6,98	1,24	1,00	95,64	7,0	35,0	0,0369
	5	110,0	6,88	1,39	1,22	96,00	7,0	-	0,0297
	6	120,0	6,85	1,70	1,34	99,89	8,0	-	0,0279
06/02/2017	1	83,0	7,51	1,17	1,10	113,50	7,0	-	0,0670
	2	88,0	7,47	1,11	1,02	114,20	6,0	-	0,0650
	3	93,0	7,44	1,10	1,02	116,00	6,0	-	0,0600
	4	98,0	7,40	1,07	0,97	113,90	5,0	43,0	0,0540
	5	103,0	7,38	1,29	1,00	116,20	7,0	-	0,0590
	6	108,0	7,33	1,34	1,17	118,70	7,0	-	0,0630
20/04/2017	1	54,0	7,90	na	na	170,80	7,0	-	0,0678
	2	56,0	7,70	na	na	170,80	7,0	-	0,0673
	3	58,0	7,53	na	na	171,20	6,0	15,0	0,0713
	4	60,0	7,40	na	na	171,70	6,0	-	0,0641
	5	62,0	7,30	na	na	170,50	7,0	-	0,0658
	6	64,0	6,80	na	na	171,00	7,0	-	0,0675
02/10/2017	1	65,0	7,70	3,00	na	146,90	11,0	-	0,0673
	2	70,0	7,82	3,00	na	153,70	10,0	-	0,0663
	3	75,0	7,71	2,00	na	150,00	9,0	-	0,0630
	4	80,0	7,72	1,00	na	150,40	8,0	36,0	0,0614
	5	85,0	7,62	1,00	na	151,30	8,0	-	0,0613
	6	90,0	7,76	1,00	na	152,20	8,0	-	0,0562
22/01/2019	1	70,0	7,51	na	na	147,83	6,0	-	0,0568
	2	75,0	7,42	na	na	149,58	5,0	-	0,0543
	3	80,0	7,36	na	na	150,12	4,0	60,0	0,0483
	4	85,0	7,29	na	na	150,13	6,0	-	0,0592
	5	90,0	7,21	na	na	151,10	6,0	-	0,0747
	6	95,0	7,20	na	na	151,91	7,0	-	0,0791
26/02/2019	1	100,0	7,06	na	na	109,1	7,5	55,0	0,0405
	2	110,0	7,04	na	na	112,50	10,0	53,0	0,0401
	3	120,0	7,14	na	na	115,30	16,5	53,0	0,0490
	4	130,0	7,15	na	na	118,10	46,5	53,0	0,0968
	5	140,0	7,15	na	na	140,00	109,0	52,0	0,1508
	6	150,0	7,13	na	na	124,10	300,0	52,0	0,2429

Legenda: (PAC): Coagulante policloreto de alumínio; (CE): Condutividade elétrica; (Alc): Alcalinidade; (UV₂₅₄): Abosorbância; (na): Não avaliado por falta de equipamento.

Comparando-se a média do total dos ensaios com a média do otimizado nota-se a redução de 61% da cor verdadeira, que comparado com a água bruta (média 355,5 mgPtCo L⁻¹), apresenta uma redução de 98% de cor verdadeira.

Nota-se que a alcalinidade foi realizada para apenas uma das amostras dos seis jarros, tendo sido adotado como procedimento a realização da análise de alcalinidade apenas para a amostra obtida na dosagem otimizada do coagulante (que apresentaram menores valores de turbidez e de cor verdadeira), reduzindo-se a quantidade de reagentes utilizados e o tempo de análise destas amostras.

5.5 Caracterização da etapa de pré-oxidação

A caracterização da pré-oxidação foi realizada após a etapa de pré-oxidação/clarificação da água bruta, antes de realizar a pós-oxidação, com a medida dos parâmetros pH, turbidez, condutividade, alcalinidade, cor e absorvância no comprimento de onda de 254 nanômetros. Na Tabela 20 são apresentados os resultados das medidas destes parâmetros após a pré-oxidação.

Tabela 20 - Resultados dos parâmetros físico-químicos após as pré-oxidações.

Data da coleta	Pré-oxidante	pH	Turbidez (NTU)	CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Cor (mgPtCo L ⁻¹)	Alc (mg L ⁻¹)	UV ₂₅₄
04/10/2016	ClO ₂	6,62	0,73	149,0	4	33,0	0,0412
	ClO ₂	6,87	0,73	160,0	3	39,0	0,0389
	Branco	6,85	0,74	113,2	4	30,5	0,0477
14/10/2016	Branco	6,27	0,74	172,6	5	53,0	0,0431
	NaClO	8,00	0,45	231,7	1	62,0	0,0421
	NaClO	8,40	0,68	232,5	1	62,0	0,0368
	ClO ₂	7,30	0,72	225,1	1	59,0	0,0384
	ClO ₂	7,97	0,67	227,2	1	60,0	0,0410
16/01/2017	Branco	7,60	0,89	105,1	6	40,0	0,0561
	US	6,90	0,89	109,0	10	45,0	0,0573
	ClO ₂	7,00	0,90	116,1	6	30,0	0,0476
	ClO ₂ + US	7,60	0,85	116,5	6	38,0	0,0467
24/01/2017	Branco	7,72	1,51	110,1	14	45,0	0,0789
	NaClO	7,63	1,66	129,2	13	43,0	0,0814
	ClO ₂	6,74	1,83	154,3	12	37,0	0,0478
	H ₂ O ₂	7,29	0,96	110,9	11	44,5	0,0777
	NaClO + US	7,46	0,86	126,6	7	39,0	0,0667
	ClO ₂ + US	6,88	1,70	154,0	10	31,0	0,0431
	H ₂ O ₂ + US	7,29	0,80	111,0	7	35,0	0,0633
	US	7,49	3,80	108,9	28	35,0	0,1060
06/02/2017	Branco	7,40	0,97	113,9	5	43,0	0,0740
	NaClO	6,99	0,81	114,0	3	37,5	0,0490
	ClO ₂	6,25	0,83	240,9	5	37,5	0,0570
	H ₂ O ₂	7,05	0,73	120,1	5	36,0	0,0600
	NaClO + US	7,43	0,77	141,8	2	39,5	0,0530
	ClO ₂ + US	7,70	0,89	249,7	5	38,0	0,0670
	H ₂ O ₂ + US	7,42	0,83	121,3	4	46,0	0,0630
	US	7,48	0,84	121,6	5	48,5	0,0540
20/04/2017	Branco	8,07	na	142,2	4	10,0	0,0506
	NaClO	8,33	na	175,5	0	12,0	0,0484
	NaClO	8,28	na	174,5	2	12,0	0,0424
	ClO ₂	10,07	na	413,7	3	14,0	0,0517
	ClO ₂	9,94	na	413,4	3	13,0	0,0507
	US	8,58	na	144,9	1	11,0	0,0501
25/05/2017	Branco	8,07	5,00	144,2	5	13,0	0,0556
	NaClO + US	7,86	na	153,6	0	11,0	0,0559
	NaClO + US	8,29	na	145,0	0	12,0	0,0502
	NaClO	8,19	1,00	156,4	0	13,0	0,0495
	NaClO	8,09	2,00	150,6	0	12,0	0,0480
	US	7,87	4,00	144,0	5	12,0	0,0555
07/08/2017	ClO ₂	9,49	na	361,6	6	52,0	0,0483
	ClO ₂	9,59	na	367,1	6	52,0	0,0483
	Branco	8,65	na	140,4	9	41,0	0,0559
	NaClO	8,17	na	197,6	3	42,0	0,0439
	NaClO	8,58	na	183,3	3	42,0	0,0439
21/08/2017	Branco	7,47	na	113,7	5	32,0	0,0347
	US	8,27	na	119,6	8	35,0	0,0450
	NaClO + US	8,50	na	153,9	3	33,0	0,0450
	NaClO + US	9,51	na	166,6	3	32,0	0,0331
	ClO ₂ + US	9,28	na	294,4	6	32,0	0,0370
	ClO ₂ + US	9,29	na	294,4	6	31,0	0,0370
22/01/2019	Branco	7,44	na	149,5	10	60,0	0,0530
	NaClO	7,35	na	165,3	12	65,0	0,0630
	ClO ₂	7,07	na	151,7	7	55,0	0,0476
	H ₂ O ₂	7,33	na	139,6	10	70,0	0,0517
	US	7,31	na	140,5	13	65,0	0,0582
	US	7,33	na	141,5	10	65,0	0,0508
	Branco	7,49	na	151,0	10	60,0	0,0530
	ClO ₂	7,08	na	150,9	8	55,0	0,0476

H ₂ O ₂	7,34	na	139,9	10	70,0	0,0517
US	7,32	na	139,7	13	65,0	0,0582
US	7,34	na	141,2	10	65,0	0,0508
Branco	7,22	na	143,9	5	60,0	0,0405
Branco	7,23	na	143,3	5	60,0	0,0405
ClO ₂ + US	7,26	na	197,1	9	55,0	0,0898
ClO ₂ + US	7,25	na	200,0	9	55,0	0,0898
ClO ₂ + US	7,11	na	150,5	15	55,0	0,0480
ClO ₂ + US	7,13	na	150,8	16	55,0	0,0480
NaClO + US	7,39	na	202,1	16	55,0	0,0702
NaClO + US	7,39	na	203,3	16	65,0	0,0702
NaClO + US	7,35	na	168,7	13	65,0	0,0399
NaClO + US	7,35	na	168,4	13	65,0	0,0399
H ₂ O ₂ + US	7,34	na	141,4	9	70,0	0,0436
H ₂ O ₂ + US	7,35	na	141,8	10	70,0	0,0436

Legenda: (CE): Condutividade elétrica; (Alc): Alcalinidade; (UV₂₅₄): Absorbância; (na): Não avaliado por falta de equipamento.

Para uma melhor observação dos resultados das medidas realizadas após a pré-oxidação, foi calculada a média por tipo de pré-oxidação utilizada (NaClO, ClO₂, H₂O₂, NaClO+US, ClO₂+US, H₂O₂+US e US). Os resultados médios dos parâmetros físico-químicos são mostrados na Tabela 21.

Tabela 21 - Resultados médios dos parâmetros físico-químicas das pré-oxidações.

Amostra	[Oxidante] (mg L ⁻¹)	pH	Turbidez (NTU)	CE (μS cm ⁻¹)	Cor (mgPtCo L ⁻¹)	Alcalinidade (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	UV ₂₅₄
Branco	--	7,51	0,74	135,8	6,8	42,0	0,0508
US	--	7,59	0,95	131,1	10,3	44,7	0,0586
NaClO	9,5	7,97	0,55	173,0	4,2	39,0	0,0510
ClO ₂	5,8	7,85	0,49	240,8	5,0	41,3	0,0466
H ₂ O ₂	5,0	7,25	0,42	127,6	9,0	55,1	0,0603
NaClO+US	9,2	7,85	0,16	163,0	7,3	41,7	0,0524
ClO ₂ +US	6,6	7,72	0,38	200,8	9,1	43,3	0,0563
H ₂ O ₂ +US	5,0	7,35	0,41	128,9	7,5	55,3	0,0534

Legenda - (CE): Condutividade Elétrica, (UV₂₅₄): Absorbância; (US): Ultrassom, (NaClO): Hipoclorito de sódio, (ClO₂): Dióxido de cloro, (H₂O₂): Peróxido de hidrogênio, (--): Não aplicável.

Nas Figuras de Figura 36 a 41 são apresentados os resultados médios dos parâmetros pH, turbidez, condutividade, cor verdadeira, alcalinidade e absorvância no comprimento de onda de 254 nm, respectivamente, para cada tipo de pré-oxidação utilizada.

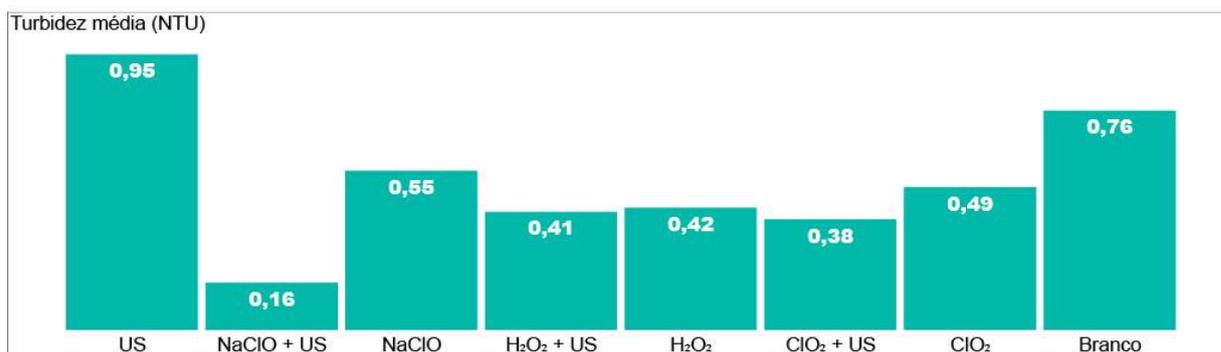
Figura 36 - Média do pH para cada tipo de pré-oxidação utilizada.



Fonte: Autor.

Houve pouca variação do pH na variação dos oxidantes, de 0,72, com mínimo de 7,25 e máximo de 7,97. Nota-se que os menores valores de pH foram nas amostras em que se utilizou o H₂O₂ como oxidante químico, porém são as amostras com pH mais próximo da neutralidade (7,00).

Figura 37 - Média da turbidez para cada tipo de pré-oxidação utilizado.



Fonte: Autor.

Observando-se a variação da turbidez em comparação das tecnologias utilizadas, nota-se que a tecnologia de US sozinha favorece o aumento da turbidez, não obstante, ao se comparar as tecnologias “oxidante sozinho” com o “oxidante conjugado” verifica-se que a conjugação com o US é mais eficiente que o oxidante sozinho. Adicionalmente, a conjugação NaClO+US apresentou maior eficiência na remoção de turbidez.

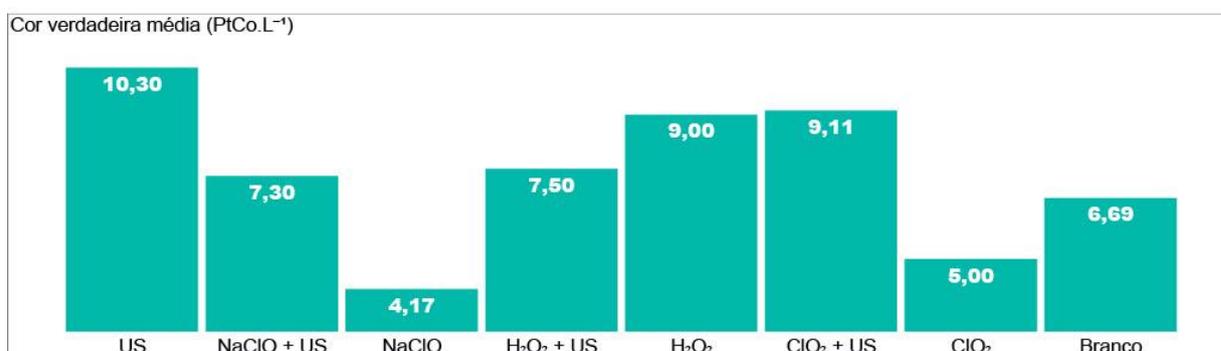
Figura 38 - Média da condutividade para cada tipo de pré-oxidação utilizado.



Fonte: Autor.

Os maiores valores de condutividade elétrica foram nas amostras em que se utilizaram o ClO₂ como oxidante químico. Durante os ensaios preliminares notou-se que o na dosagem do ClO₂ nas concentrações próximas a 5 mg L⁻¹, o pH baixava para aproximadamente 3,00. Neste sentido, padronizou-se que para a equalização do pH seria dosado o dobro do alcalinizante (solução saturada de CaCO₃) para estas amostras, isto fez com que sua condutividade aumentasse em relação às outras amostras.

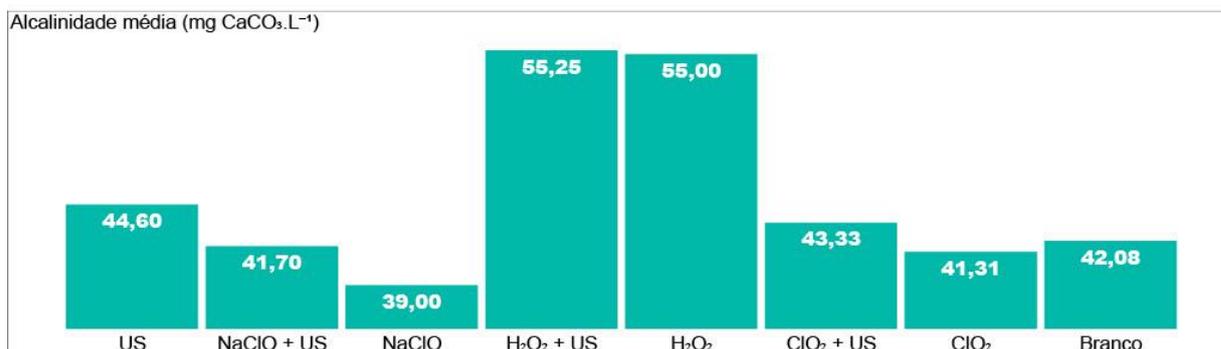
Figura 39 - Média da cor verdadeira para cada tipo de pré-oxidação utilizado.



Fonte: Autor

As tecnologias que apresentaram maior eficiência na remoção da cor verdadeira, foram os oxidantes sozinhos NaClO e ClO₂.

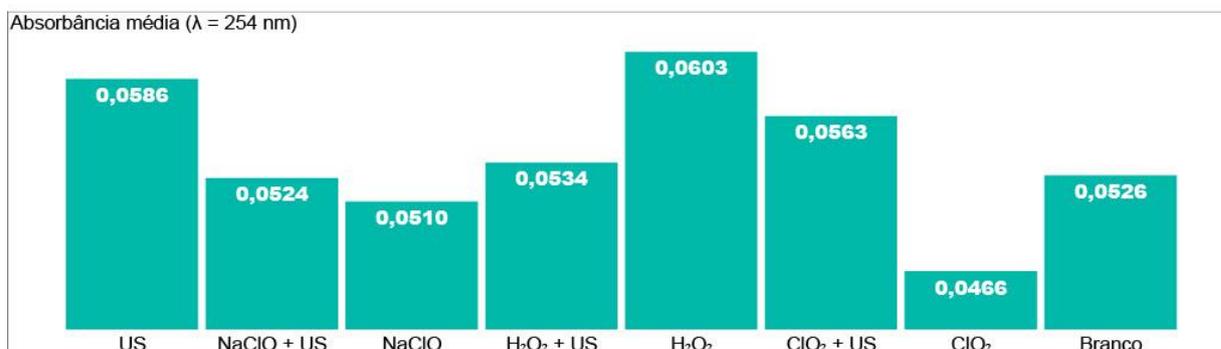
Figura 40 - Média da alcalinidade para cada tipo de pré-oxidação utilizado.



Fonte: Autor.

Nota-se que amostras em que se utilizou o H₂O₂ são as que possuem os maiores valores de alcalinidade. Não obstante, comparando-se com os resultados de alcalinidade com os valores de pH (Figura 36 e Figura 40), estas amostras foram as que apresentaram menores valores de pH, evidenciando que este oxidante não favorece tanto o consumo da alcalinidade na etapa de clarificação quanto o NaClO e o ClO₂.

Figura 41 - Média da absorbância, no comprimento de onda de 254 nm, para cada tipo de pré-oxidação utilizado.



Fonte: Autor.

De maneira geral todas as amostras apresentam baixos valores de UV₂₅₄, sendo que a variação total foi de apenas 0,0137. Isso mostra que a etapa de clarificação é bastante eficiente para a remoção de matéria orgânica, independente da tecnologia de pré-oxidação utilizada.

5.6 Caracterização da etapa de pós-oxidação

A análise dos parâmetros físico-químicos foi realizada logo após a etapa de pós-oxidação. Os resultados destas medidas são apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 - Resultados das diferentes pós-oxidações utilizadas no tratamento da água bruta do rio Atibaia.

Data da coleta	Pré-oxidante	Pós-oxidante	pH	Turbidez (NTU)	CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Cor (mgPtCo L^{-1})	Alc (mg L^{-1})	UV ₂₅₄
24/01/2017	Branco	NaClO	7,88	1,51	116,0	12	32,0	0,0740
	NaClO	NaClO	7,78	1,65	136,2	10	29,5	0,0380
	ClO ₂	NaClO	7,45	1,82	160,7	8	20,0	0,0670
	H ₂ O ₂	NaClO	7,77	0,96	115,1	9	30,0	0,0570
	NaClO + US	NaClO	7,70	0,80	133,4	5	29,5	0,0310
	ClO ₂ + US	NaClO	7,17	1,55	159,9	7	15,0	0,0530
	H ₂ O ₂ + US	NaClO	7,52	0,80	118,3	7	32,0	0,0500
	US	NaClO	7,60	3,80	117,9	28	32,0	0,0900
06/02/2017	Branco	NaClO	7,44	0,34	146,9	3	43,0	0,0390
	NaClO	NaClO	6,70	0,31	242,0	5	43,0	0,0460
	ClO ₂	NaClO	7,29	0,13	122,8	4	41,5	0,0480
	H ₂ O ₂	NaClO	7,88	0,26	144,5	4	45,0	0,0410
	NaClO + US	NaClO	7,96	0,30	251,8	5	43,5	0,0550
	ClO ₂ + US	NaClO	7,65	0,27	124,3	4	46,0	0,0500
	H ₂ O ₂ + US	NaClO	7,72	0,24	124,5	4	48,5	0,0420
	US	NaClO	7,57	0,18	164,1	2	46,0	0,0590
22/01/2019	ClO ₂ + US	NaClO	8,50	0,10	182,9	1	48,0	0,0570
	NaClO + US	ClO ₂	3,43	0,39	386,4	1	13,0	0,1330
	ClO ₂ + US	ClO ₂	3,73	0,19	366,8	1	24,0	0,0640
	NaClO + US	NaClO	7,50	0,59	472,5	10	90,0	0,0246
	ClO ₂	NaClO	8,91	0,25	395,6	1	92,0	0,0206
	Branco	NaClO	8,58	0,21	398,9	4	92,0	0,0232
	NaClO	NaClO	9,35	0,30	484,7	3	96,0	0,0248
	NaClO	NaClO	9,07	0,26	472,6	2	94,0	0,0197
	ClO ₂	ClO ₂	5,46	0,68	338,7	3	54,0	0,0224
	H ₂ O ₂	ClO ₂	6,05	0,28	328,5	4	66,0	0,0225
	Branco	ClO ₂	6,31	0,25	352,3	3	78,0	0,0255
	ClO ₂	ClO ₂	6,33	0,34	381,8	2	78,0	0,0227
	NaClO	ClO ₂	5,99	0,30	439,0	3	62,0	0,0251
Branco	NaClO	7,88	1,51	116,0	12	32,0	0,0740	

Legenda: (CE): Condutividade elétrica; (Alc): Alcalinidade; (UV₂₅₄): Abosorbância; (na): Não avaliado por falta de equipamento.

A fim de se conhecer a influência da pós-oxidação no tratamento em ciclo completo, comparou-se os resultados médios da pré-oxidação com os resultados médios da pós-oxidação e, em seguida, calculou-se a variação para cada parâmetro. Estas medidas são apresentadas na Tabela 23.

Tabela 23 - Variação dos parâmetros entre as etapas de pré e pós-oxidação.

Parâmetro	Etapa	Branco	NaClO	ClO ₂	H ₂ O ₂	NaClO + US	ClO ₂ + US	H ₂ O ₂ + US	US
pH	Pós	7,61	7,73	7,31	7,40	6,95	6,53	7,05	7,66
	Pré	7,53	7,33	6,84	7,25	7,42	7,28	7,35	7,49
	Var	0,08	0,40	0,47	0,15	-0,47	-0,74	-0,30	0,18
Turbidez (NTU)	Pós	0,68	0,66	0,64	0,51	0,34	0,61	0,46	2,02
	Pré	1,51	1,24	1,33	0,85	0,82	1,30	0,82	2,32
	Var	-0,83	-0,58	-0,69	-0,34	-0,48	-0,69	-0,36	-0,30
Condutividade (μS cm ⁻¹)	Pós	280,0	287,4	325,3	262,3	206,9	240,6	227,2	121,2
	Pré	136,4	143,5	170,1	127,6	168,2	199,5	124,6	115,3
	Var	143,67	143,95	155,22	134,75	38,75	41,08	102,63	5,95
Cor (mgPtCo L ⁻¹)	Pós	6	5	6	5	3	4	5	16
	Pré	11	10	8	9	10	8	7	17
	Var	-5	-5	-2	-4	-7	-4	-2	-1
Alcalinidade (mg L ⁻¹)	Pós	63,3	61,6	64,6	54,9	36,6	29,4	46,7	40,3
	Pré	55,0	52,6	47,9	55,1	47,1	44,8	50,3	41,8
	Var	8,3	9,0	16,7	-0,3	-10,5	-15,4	-3,7	-1,5
Absorbância (254 nm)	Pós	0,0390	0,0311	0,0373	0,0368	0,0483	0,0750	0,0417	0,0660
	Pré	0,0616	0,0641	0,0495	0,0603	0,0650	0,0724	0,0566	0,0800
	Var	-0,0226	-0,0330	-0,0123	-0,0235	-0,0168	0,0026	-0,0149	-0,0140

Legenda: (Pós): Pós-oxidação; (Pré): Pré-oxidação; (Var): Variação.

O cálculo da variação dos parâmetros físico-químicos entre a pós-oxidação e pré-oxidação permite a análise da influência da pós-oxidação no tratamento em ciclo completo. Nos parâmetros que correlacionam a matéria orgânica é possível observar uma melhora, como a turbidez, cor e absorvância. Nota-se que a variação negativa demonstra que a pós-oxidação atuou na redução destes parâmetros. Não obstante, apenas a absorvância no caso ClO₂+US obteve um aumento considerado desprezível (valor 0,0026).

5.7 Determinação dos subprodutos *via* cromatografia gasosa

Ao realizar a pós-oxidação, as amostras foram submetidas aos ensaios de cromatografia gasosa para a detecção dos subprodutos do processo de desinfecção (SPDs). Na Figura 42 são apresentados os cromatogramas dos padrões de trihalometanos utilizado no método analítico, sendo que os tempos de retenção do Clorofórmio, Bromofórmio, Bromodiclorometano e Dibromoclorometano estão na Tabela 24.

Figura 42 - Cromatogramas típicos obtidos na calibração para a determinação de trihalometanos.

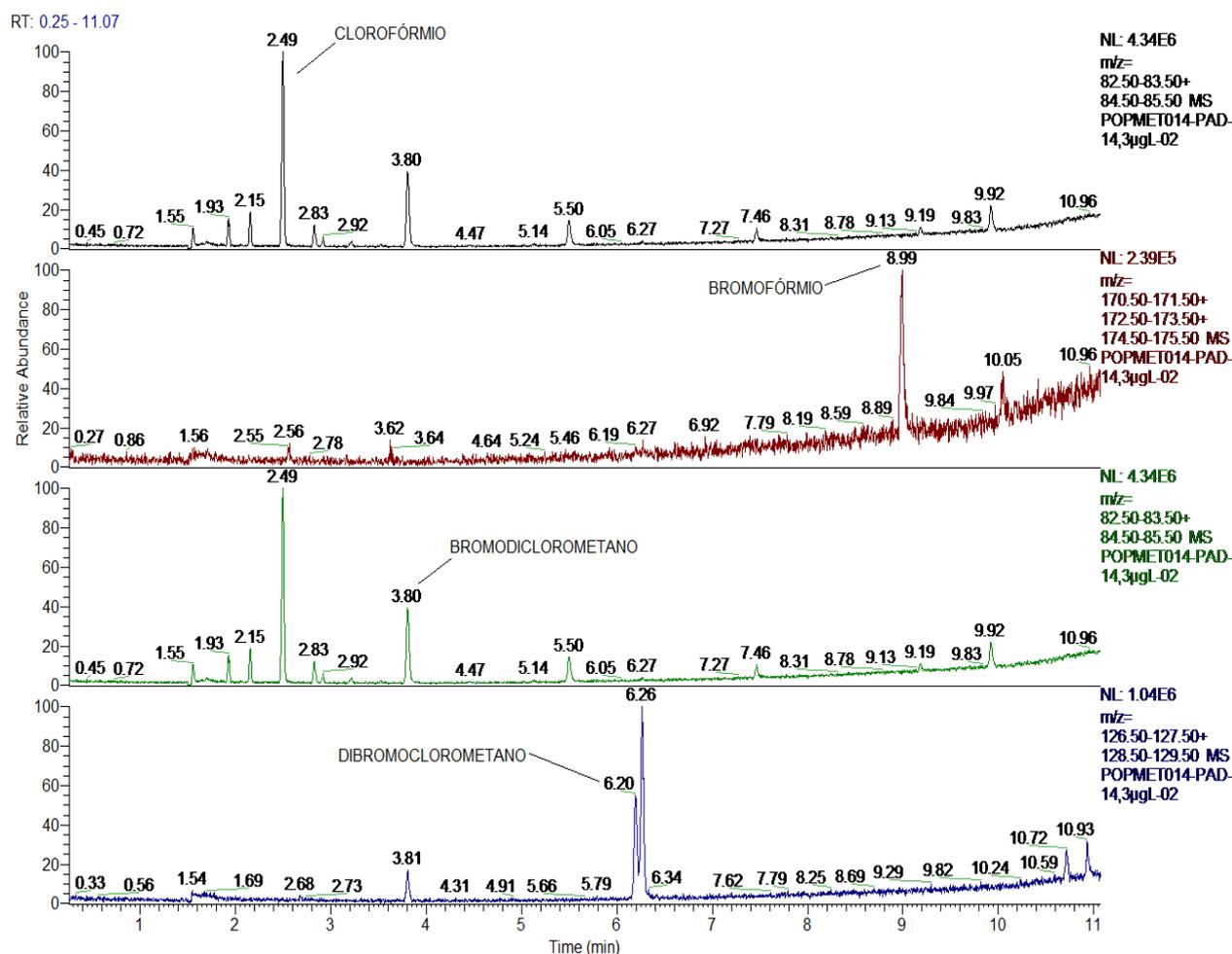


Tabela 24 - Tempo de retenção para o clorofórmio, bromofórmio bromodiclorometano e dibromoclorometano obtidos nas análises por Cromatografia Gasosa.

Composto	Tempo de retenção (min)
Clorofórmio	2,49
Bromofórmio	8,99
Bromodiclorometano	3,80
Dibromoclorometano	6,20

Na Tabela 25 é apresentado o resultado para cada amostra das análises por Cromatografia Gasosa, com extração por *headspace* estático, acoplada à espectrometria de massas (HS-GC-MS).

Tabela 25 - Concentração de THMs obtidos nas diferentes condições do tratamento em ciclo completo.

Pré-oxidação	Pós-oxidação	TCM ($\mu\text{g L}^{-1}$)	BDCM ($\mu\text{g L}^{-1}$)	DBCM ($\mu\text{g L}^{-1}$)	TBM ($\mu\text{g L}^{-1}$)	TTHMs ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Branco	-	3,29	0,20	nd	nd	3,49
Branco	NaClO	5,90	0,69	0,12	nd	6,71
Branco	ClO ₂	2,08	0,24	nd	nd	2,32
Branco	-	1,49	nd	nd	nd	1,49
ClO ₂	-	6,24	0,77	0,23	nd	7,24
ClO ₂	NaClO	8,07	0,86	0,21	nd	9,14
ClO ₂	ClO ₂	2,41	0,25	nd	nd	2,66
ClO ₂ +US	-	1,84	0,48	nd	nd	2,32
ClO ₂ +US	-	1,97	nd	nd	nd	1,97
ClO ₂ +US	NaClO	5,87	1,08	0,43	nd	7,38
ClO ₂ +US	ClO ₂	1,12	nd	nd	nd	1,12
H ₂ O ₂	-	1,79	0,10	nd	nd	1,89
H ₂ O ₂	NaClO	5,71	0,91	0,18	nd	6,80
H ₂ O ₂	ClO ₂	0,88	nd	nd	nd	0,88
H ₂ O ₂ +US	-	1,43	nd	nd	nd	1,43
H ₂ O ₂ +US	ClO ₂	2,45	0,21	nd	nd	2,66
H ₂ O ₂ +US	NaClO	2,81	0,18	nd	nd	2,99
NaClO	-	91,38	5,47	1,20	2,18	100,23
NaClO	NaClO	46,89	2,46	0,21	nd	49,56
NaClO	ClO ₂	35,04	2,21	0,21	nd	37,46
NaClO+US	-	20,96	2,30	nd	nd	23,26
NaClO+US	-	7,28	0,23	nd	nd	7,51
NaClO+US	NaClO	4,14	0,61	0,10	nd	4,85
NaClO+US	ClO ₂	17,51	2,08	0,25	nd	19,84
US	-	1,17	nd	nd	nd	1,17

Legenda - (TCM): Triclorometano (Clorofórmio), (BDCM): Bromodiclorometano, (DBCM): Dibromoclorometano, (TBM): Tribromometano (Bromofórmio), (TTHM): Trihalometano Total, (nd): Não detectado.

Nota-se que na análise de THMs para os diferentes tipos de tecnologias (Tabela 25), a maior formação de trihalometanos totais (TTHMs) foi com o NaClO na pré-oxidação, enquanto que a menor formação de TTHMs foi utilizando-se o H₂O₂/ClO₂. Porém, é importante destacar que a conjugação com US para a tecnologia mais

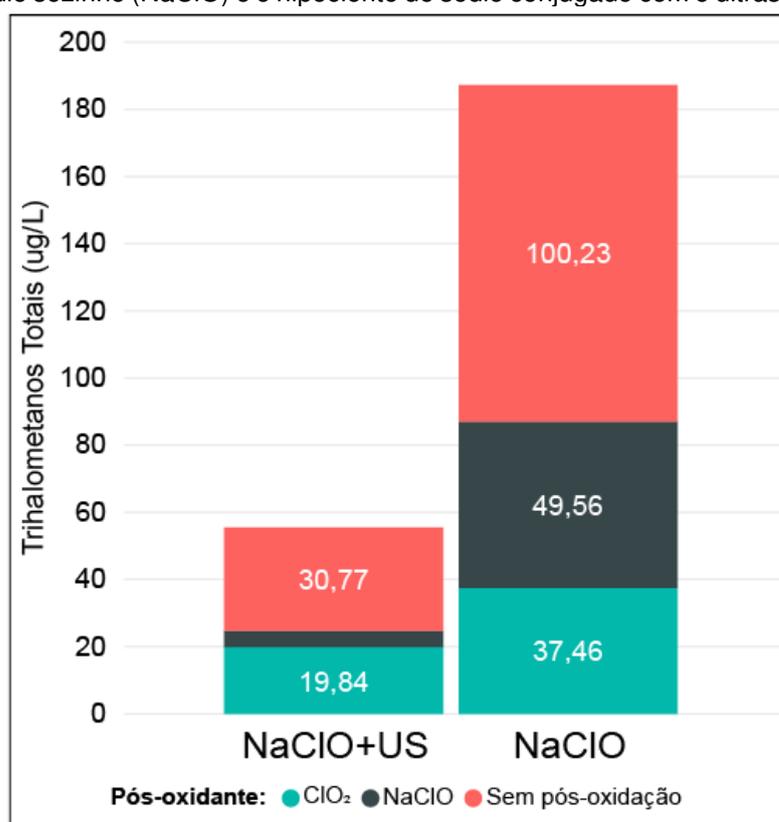
convencional NaClO, reduziu de forma significativa a formação de THMs, evidenciando o grande potencial da aplicação do US.

Adicionalmente, em todos os casos percebe-se a minimização dos subprodutos ao conjugar o oxidante químico com o ultrassom.

Nas Figura 43 a 45 podem ser observados as eficiências do uso da conjugação do ultrassom com os oxidantes químicos para a minimização da formação de subprodutos no processo de tratamento de água.

A pré-oxidação com ClO₂ e H₂O₂ apresentaram uma redução na formação de SPDs, em comparação ao cloro (aplicado como NaClO). Nota-se nas conjugações das tecnologias alternativas com o US a minimização da concentração de TTHMs, o que condiz com os estudos sobre esse tema (BARIK, GOGATE, 2016; ZHOU *et al.*, 2017).

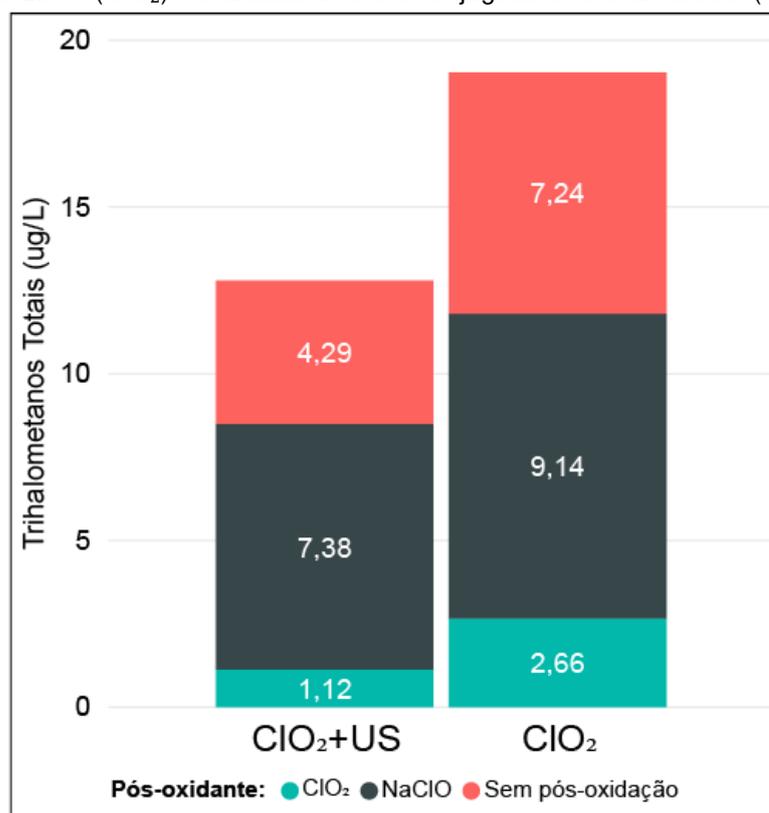
Figura 43 - Comparação entre a concentração de trihalometanos totais entre a pré-oxidação utilizando o hipoclorito de sódio sozinho (NaClO) e o hipoclorito de sódio conjugado com o ultrassom (NaClO+US).



Fonte: Autor.

Ao utilizar o hipoclorito de sódio como oxidante, nota-se que a maior concentração de TTHMs ocorreu na pré-oxidação, ao observar que a porcentagem de trihalometanos totais foi maior que 50% nas amostras sem pós oxidação.

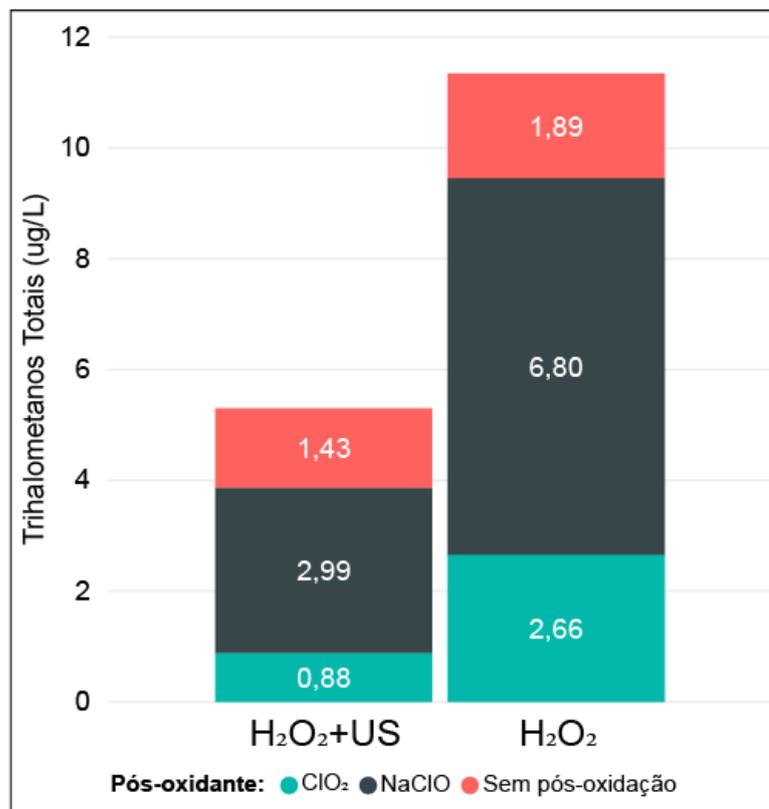
Figura 44 - Comparação entre a concentração de trihalometanos totais entre a pré-oxidação utilizando o dióxido de cloro sozinho (ClO_2) e o dióxido de cloro conjugado com o ultrassom (ClO_2 +US).



Fonte: Autor.

Ao utilizar o dióxido de cloro como oxidante, nota-se que a maior concentração de TTHMs ocorreu na pós-oxidação com o hipoclorito de sódio, cerca de 50% do total de TTHMs gerados. De todo THMs gerado, a maior parte foi advinda da pós-oxidação com NaClO: 58% ($7,38 \mu\text{g L}^{-1}$) para a pré com ClO_2 +US e 48% ($9,14 \mu\text{g L}^{-1}$) para a pré com ClO_2 .

Figura 45 - Comparação entre a concentração de trihalometanos totais entre a pré-oxidação utilizando o peróxido de hidrogênio sozinho (H_2O_2) e o peróxido de hidrogênio conjugado com o ultrassom (H_2O_2+US).



Fonte: Autor.

Similarmente a utilização de dióxido de cloro, a geração de trihalometanos ao utilizar o peróxido de hidrogênio como pré-oxidante está atrelada ao hipoclorito de sódio como pós oxidante, com cerca de 60% do total gerado.

De maneira geral observou-se uma minimização da formação de TTHMs ao utilizar oxidantes alternativos ao NaClO e uma redução maior ainda na utilização do H_2O_2 como agente químico oxidante, o que condiz com os estudos realizados nesta linha (CAI, LI *et al.*, 2019, FAUSTINO, 2016, SEO, SHIN *et al.*, 2019, SILVA, MEDEIROS *et al.*, 2018). A conjugação com o ultrassom demonstrou-se ainda mais eficiente na minimização deste SPDs.

5.7.1 Ácidos haloacéticos

A análise dos HAAs, realizada no GC-ECD após a extração líquido-líquido com derivatização, foi possível obter o cromatograma típico (Figura 46) com os respectivos tempos de retenção, coeficiente de correlação (R^2) e limite de quantificação (LQ), que são apresentados na Tabela 26.

A recuperação das amostras foi realizada para a verificação da eficiência do método cromatográfico para a determinação dos HAAs. Na Equação 13 é apresentado a fórmula para calcular a recuperação.

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{A}{B} \times 100 \quad (13)$$

A: Valor medido na amostra fortificada
B: Concentração da fortificação

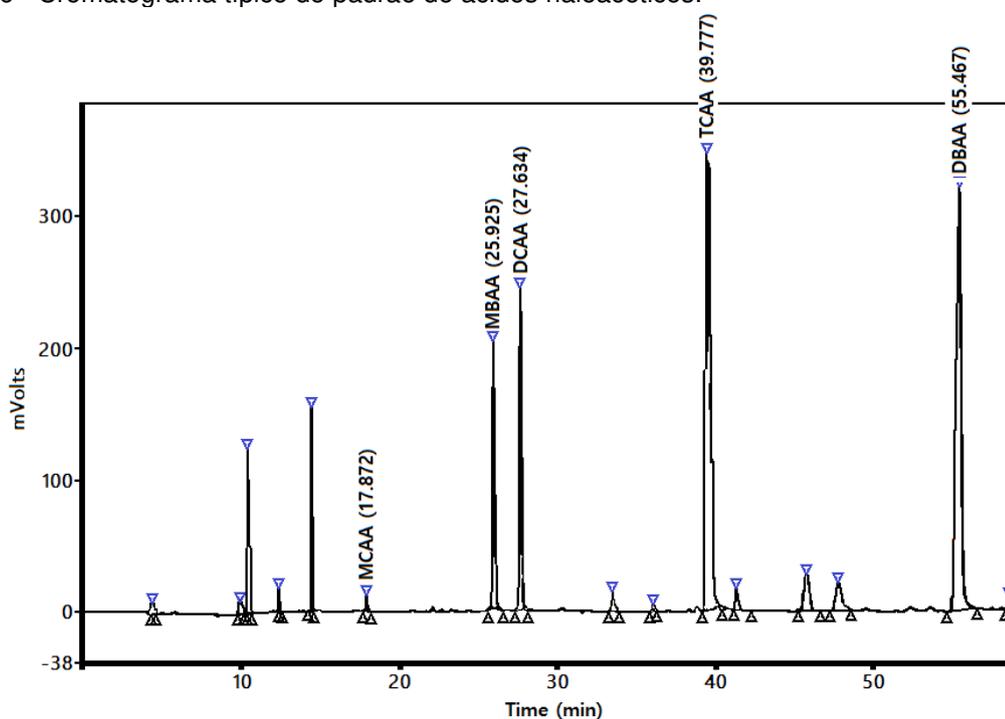


Figura 46 - Cromatograma típico do padrão de ácidos haloacéticos.

Tabela 26 - Recuperação calculada das amostras fortificadas com o padrão de ácidos haloacéticos.

Composto	[Medido] ($\mu\text{g L}^{-1}$)	[Fortificação] ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação R (%)
Ácido monocloroacético (MCAA)	42,5	48	88,5
Ácido monobromoacético (MBAA)	53,3	48	111
Ácido dicloroacético (DCAA)	51,5	48	107
Ácido tricloroacético (TCAA)	35,0	48	73
Ácido bromocloroacético (BCAA)	37,0	48	77
Ácido dibromoacético (DBAA)	51,0	48	106

Fonte: SANASA (2015)

Na Tabela 27 é apresentado o resultado das análises cromatográficas para a determinação dos ácidos haloacéticos totais (THAAs).

Tabela 27 - Concentração de THAAs para as diferentes condições do tratamento em ciclo completo.

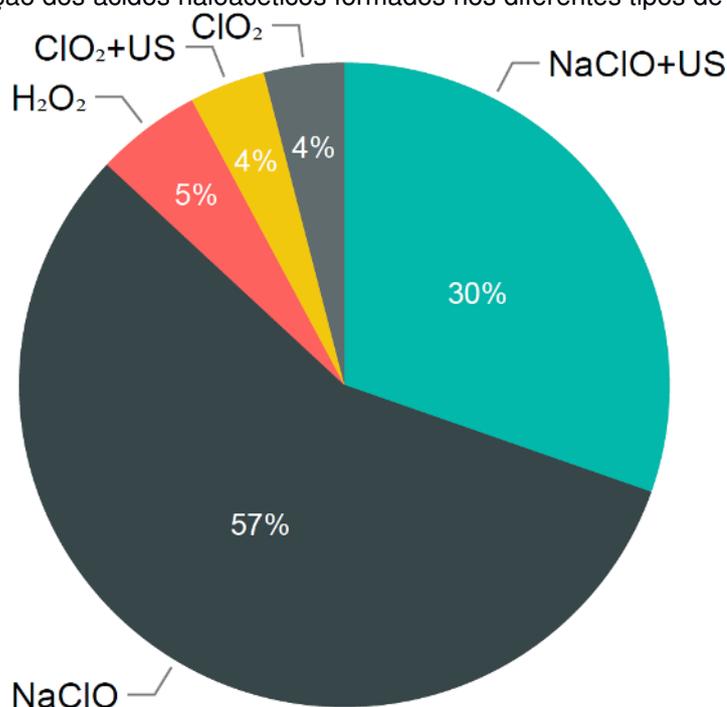
Pré-oxidação	Pós-oxidação	THAAs ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Branco	-	8,18
NaClO	NaClO	99,28
NaClO	ClO ₂	121,23
NaClO+US	NaClO	39,97
NaClO+US	ClO ₂	78,43
ClO ₂	NaClO	11,59
ClO ₂	ClO ₂	3,94
ClO ₂ +US	NaClO	5,50
ClO ₂ +US	ClO ₂	9,22
H ₂ O ₂	NaClO	14,37
H ₂ O ₂	ClO ₂	6,12
H ₂ O ₂ +US	ClO ₂	na

Legenda - (THAA): Ácido Haloacético Total, (na): Não analisado.

Observa-se-se que a maior concentração de HAAs ocorreu na amostra NaClO / ClO₂. Já a tecnologia que gerou menos HAAs foi a que utilizou ClO₂ na pré e pós-oxidação (ClO₂ / ClO₂). Porém, é importante destacar que a conjugação com US para a tecnologia mais convencional NaClO, reduziu de forma significativa a formação de HAAs, evidenciando o grande potencial da aplicação do US.

Adicionalmente, ressalta-se a utilização do hipoclorito de sódio como pré-oxidante foi responsável pela geração de 87% do total de ácidos haloacéticos, sendo 57% com hipoclorito sozinho na pré-oxidação e 30% na conjugação do hipoclorito de sódio com ultrassom, como mostrado na Figura 47.

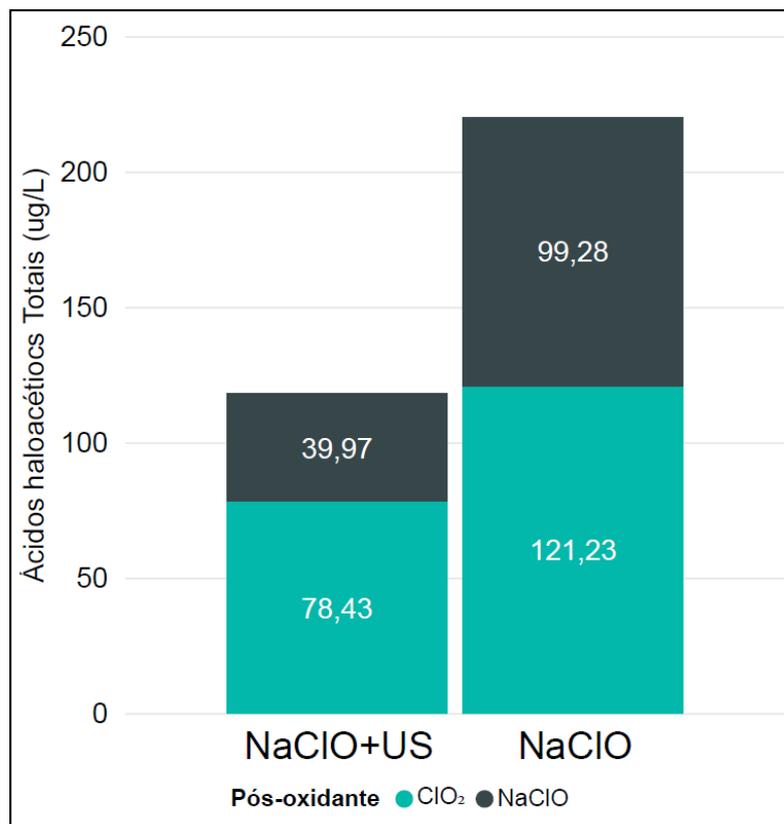
Figura 47 - Distribuição dos ácidos haloacéticos formados nos diferentes tipos de pré-oxidação.



Assim como para os THMs, a pré-oxidação com ClO₂ e H₂O₂ também apresentaram uma redução na formação de SPDs, em comparação ao cloro (aplicado como NaClO). Nota-se nas conjugações das tecnologias alternativas com o US a minimização da concentração de THAAs, o que condiz com os estudos sobre esse tema (BARIK GOGATE, 2016; ZHOU *et al.*, 2017).

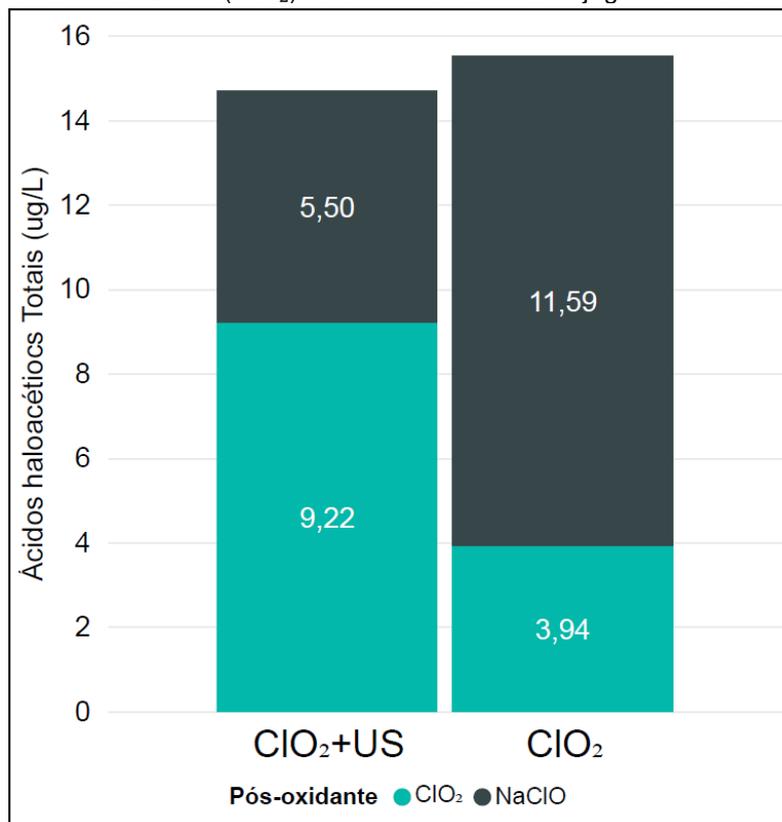
Nas Figura 48 a 50 podem ser observados as eficiências do uso da conjugação do ultrassom com os oxidantes químicos para a minimização da formação de subprodutos no processo de tratamento de água.

Figura 48 - Comparação entre a concentração de ácidos haloacéticos totais entre a pré-oxidação utilizando o hipoclorito de sódio sozinho (NaClO) e o hipoclorito de sódio conjugado com o ultrassom (NaClO+US).



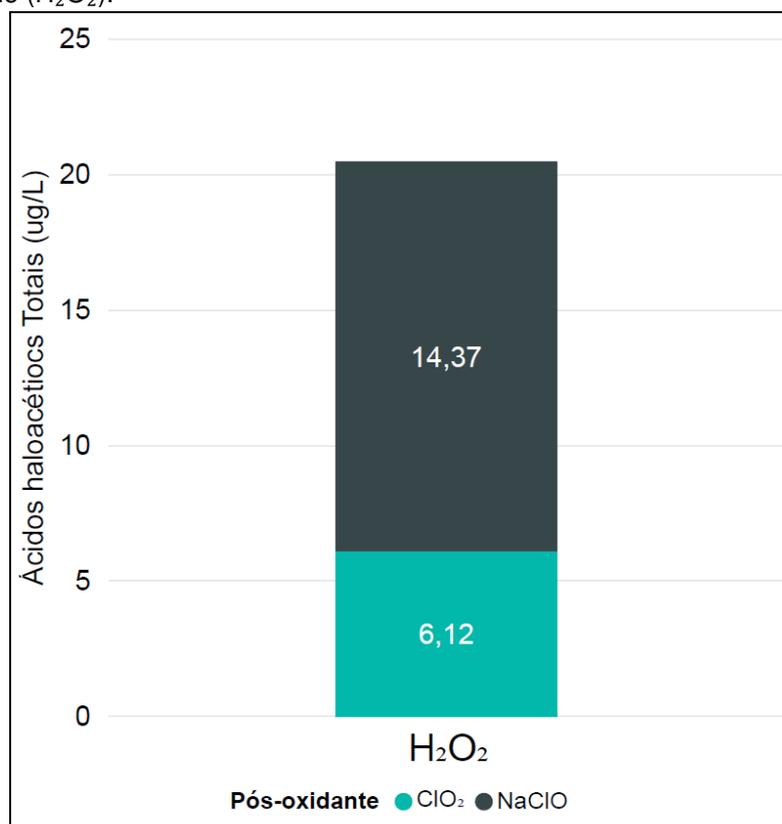
Analisando a formação dos HAAs com a utilização do hipoclorito de sódio na pré-oxidação, nota-se que a conjugação com o ultrassom favorece a minimização dos SPDs e a pós-oxidação com o dióxido de cloro gerou mais HAAs do que a pós-oxidação com o NaClO.

Figura 49 - Comparação entre a concentração de ácidos haloacéticos totais entre a pré-oxidação utilizando o dióxido de cloro sozinho (ClO_2) e o dióxido de cloro conjugado com o ultrassom (ClO_2 +US).



A comparação entre a formação de HAAs com dióxido de cloro sem e com ultrassom apresenta-se muito próxima, porém a conjugação com o US ainda assim demonstra-se eficiente na minimização da formação de HAAs.

Figura 50 - Concentração de ácidos haloacéticos totais na pré-oxidação utilizando o peróxido de hidrogênio sozinho (H_2O_2).



Em função de um problema no armazenamento de uma das amostras, não foi possível comparar a formação dos HAAs das amostras que utilizaram o peróxido de hidrogênio na pré-oxidação (H_2O_2 e H_2O_2+US) pois o vial que continha a amostra da conjugação peróxido de hidrogênio e ultrassom encontrava-se vazio. Neste sentido observa-se a concentração dos HAAs semelhante à formação de HAAs utilizando o dióxido de cloro como pré-oxidante.

Assim como para os TTHMs, observou-se uma minimização da formação de THAAs ao utilizar oxidantes alternativos ao $NaClO$ (ClO_2 e H_2O_2) como agentes químicos oxidantes, o que condiz com os estudos realizados nesta linha (CAI, LI, *et al.*, 2019, FAUSTINO, 2016, SEO, SHIN *et al.*, 2019, SILVA, MEDEIROS *et al.*, 2018). A conjugação com o ultrassom demonstrou-se ainda mais eficiente na minimização deste subproduto.

5.7.2 Oxidação da matéria orgânica e minimização dos subprodutos

Na Tabela 27 são apresentados os parâmetros que correlacionam a matéria orgânica (Carbono Orgânico Total, turbidez e absorvância no comprimento de onda 254 nm).

Tabela 28 - Parâmetros que correlacionam com a matéria orgânica para o tratamento de água em ciclo completo na água bruta do rio Atibaia.

Amostra	Data da coleta	COT (mg L ⁻¹)	Turbidez (NTU)	UV ₂₅₄
Branco	06/02/2017	7,10	7,42	0,2830
US	06/02/2017	3,72	0,24	0,0420
NaClO	06/02/2017	3,56	0,34	0,0390
ClO ₂	06/02/2017	4,76	0,31	0,0460
H ₂ O ₂	06/02/2017	3,93	0,13	0,0480
NaClO+US	06/02/2017	3,99	0,26	0,0410
ClO ₂ +US	06/02/2017	3,78	0,30	0,0550
H ₂ O ₂ +US	06/02/2017	3,91	0,27	0,0500
NaClO+US	26/02/2019	3,32	0,86	0,0667
US	26/02/2019	1,61	3,80	0,1060
ClO ₂	26/02/2019	1,37	0,83	0,0570
NaClO	26/02/2019	1,40	0,34	0,0390
ClO ₂ +US	26/02/2019	1,45	0,89	0,0670
NaClO+US	26/02/2019	2,10	0,77	0,0530
H ₂ O ₂ +US	26/02/2019	2,42	0,83	0,0630
ClO ₂ +US/NaClO	26/02/2019	3,30	0,30	0,0550
H ₂ O ₂ +US/NaClO	26/02/2019	1,82	0,27	0,0500
Branco/NaClO	26/02/2019	1,29	0,25	0,0206
ClO ₂ /NaClO	26/02/2019	2,03	1,82	0,0670
NaClO/NaClO	26/02/2019	2,12	0,30	0,0248
H ₂ O ₂ /NaClO	26/02/2019	2,14	0,13	0,0480
H ₂ O ₂ /ClO ₂	26/02/2019	1,93	0,68	0,0224
Branco/ClO ₂	26/02/2019	2,13	0,28	0,0225
ClO ₂ /ClO ₂	26/02/2019	2,49	0,25	0,0255
NaClO/ClO ₂	26/02/2019	2,23	0,34	0,0227
H ₂ O ₂ +US/ClO ₂	26/02/2019	2,19	0,30	0,0251

Houve uma expressiva redução da matéria orgânica da água bruta após o tratamento em ciclo completo, o que condiz com os diferentes sobre o tratamento de água, formação de subprodutos e análise dos precursores (BADAWY et al., 2012;

HUA et al., 2015; HUANG et al., 2004; JURETIĆ et al., 2015; WANG et al., 2010; YANG et al., 2016; , ZHANG, 2016; YANG et al., 2013). Nota-se que os ensaios em que houve uma maior redução da matéria orgânica foi utilizando o hipoclorito de sódio como pré-oxidante.

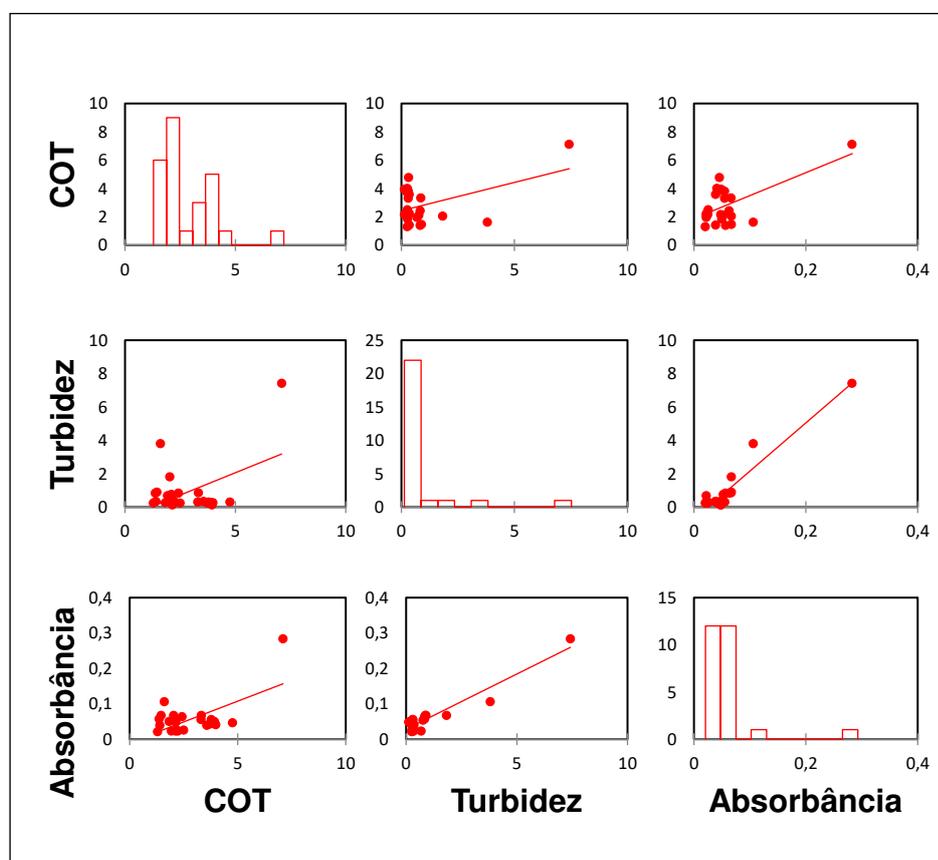
Uma vez que foi possível analisar para todas as amostras os parâmetros turbidez e UV_{254} , sendo o COT apenas algumas amostras, foi realizada uma avaliação estatística de correlação de Pearson, a fim de se validar essa correlação entre estes 3 parâmetros. Os estudos estatísticos foram realizados através do *software* XLSTAT, como um suplemento do programa Excel. Na Tabela 29 é apresentada a matriz de correlação. É possível observar esta correlação graficamente na

Figura 51.

Tabela 29 - Matriz de correlação de Pearson.

Variáveis	COT	Turbidez	UV_{254}
COT	1	0,463	0,616
Turbidez	0,463	1	0,949
UV_{254}	0,616	0,949	1

Figura 51 - Gráfico de dispersão da matriz de correlação de Pearson.



Este tipo de estudo estatístico quantifica a força de associação linear entre duas variáveis, representado por um valor entre -1 a 1, quando mais próxima de 1 mais forte será a correlação. Observa-se que para as três variáveis a correlação é positiva, sendo que a relação mais forte é entre a turbidez e UV₂₅₄, seguido pela relação COT-UV₂₅₄ e por último COT-turbidez.

Na Figura 51 é apresentado o histograma (diagonal) de cada variável e o gráfico de dispersão para todas as combinações de variáveis. O histograma revela as características da distribuição dos dados. Os padrões encontrados nos gráficos de dispersão indicam o tipo, mas também a força do relacionamento entre as duas variáveis. Por exemplo, a turbidez demonstra correlação moderadamente positiva em relação ao COT (primeira linha/segunda coluna ou primeira coluna/segunda linha da matriz), implicando correlação mais próxima de zero.

6 CONCLUSÕES

Com base na análise da séria histórica juntamente com a caracterização da água bruta, a sazonalidade pode afetar a geração de SPDs. Visto que nos períodos chuvosos houve um aumento da concentração dos parâmetros correspondentes à matéria orgânica.

Analisando-se a formação dos SPDs, é possível concluir que os oxidantes alternativos ao cloro, utilizados no presente trabalho, na forma líquida de NaClO, geram menos THMs e HAAs. Adicionalmente, a conjugação com o US favorece ainda mais a minimização da formação destes SPDs.

A tecnologia que melhor reduziu a formação de THMs foi a pré-oxidação com peróxido de hidrogênio e pós-oxidação com dióxido de cloro (H_2O_2/ClO_2) formando $0,88 \mu g L^{-1}$ THMs, a segunda melhor tecnologia para a minimização de THMs foi a pré-oxidação com dióxido de cloro conjugado com ultrassom e pós-oxidação com dióxido de cloro (ClO_2+US/ClO_2) formando $1,12 \mu g L^{-1}$ THMs, e a terceira foi a pré-oxidação com ultrassom sem pós-oxidação (US) formando $1,17 \mu g L^{-1}$ THMs.

A tecnologia que melhor reduziu a formação de HAAs foi a pré-oxidação com dióxido de cloro e pós-oxidação com dióxido de cloro (ClO_2/ClO_2) formando $3,94 \mu g L^{-1}$ HAAs, a segunda melhor tecnologia para a minimização de HAAs foi a pré-oxidação com dióxido de cloro conjugado com ultrassom e pós-oxidação com hipoclorito de sódio ($ClO_2+US/NaClO$) formando $5,50 \mu g L^{-1}$, e a terceira foi a peróxido de hidrogênio conjugado e pós-oxidação com dióxido de cloro (H_2O_2+US/ClO_2) formando $6,12 \mu g L^{-1}$.

Porém, é importante destacar que a conjugação com US para a tecnologia mais convencional NaClO, reduziu de forma significativa as formações de THMs e HAAs, quando comparado com a aplicação do NaClO sozinho, evidenciando o grande potencial da aplicação do US.

REFERÊNCIAS

- AGBABA, J., MOLNAR, J., TUBIĆ, A., *et al.* "Effects of water matrix and ozonation on natural organic matter fractionation and corresponding disinfection by-products formation", **Water Science and Technology: Water Supply**, v. 15, n. 1, p. 75–83, fev. 2015. DOI: 10.2166/ws.2014.086.
- AL-JUBOORI, R. A., BOWTELL, L. A., YUSAF, T., *et al.* "Insights into the scalability of magnetostrictive ultrasound technology for water treatment applications", **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 28, p. 357–366, jan. 2016. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2015.08.013.
- ANA. **Dados de Qualidade de Água Jun/2015**. 2016. Disponível em: <https://www.ana.gov.br/sala-de-situacao/sistema-cantareira/documentos-2015/2015-06-extrato-cantareira-junho-2015.xlsx/view>. Acesso em: 25 jan. 2020.
- ANÁGUA, T. "Trihalometanos como Subprodutos da Cloração", 2011. .
- ANDRZEJEWSKI, P., KASPRZYK-HORDERN, B., NAWROCKI, J. "The hazard of N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during water disinfection with strong oxidants", **Desalination**, v. 176, n. 1–3, p. 37–45, jun. 2005. DOI: 10.1016/j.desal.2004.11.009.
- BADAWY, M. I., GAD-ALLAH, T. A., ALI, M. E. M., *et al.* "Minimization of the formation of disinfection by-products", **Chemosphere**, v. 89, n. 3, p. 235–240, 2012. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.04.025.
- BANDEIRA, C. M. **Desenvolvimento e validação de um método para determinação de colesterol em farinha de carne e ossos em mistura de alimentos para ruminantes utilizando cromatografia gasosa**. 2007. Universidade Federal de Minas Gerais, 2007. DOI: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- BRASIL. **Resolução CONAMA nº 357**. . [S.l: s.n.] , 2005.
- CAI, L., LI, L., YU, S., *et al.* **Formation of odorous by-products during chlorination of major amino acids in East Taihu Lake: Impacts of UV, UV/PS and UV/H₂O₂ pre-treatments**. **Water Research**. [S.l: s.n.] , 2019.
- CETESB, Apêndice D **Índices de Qualidade das Águas**, 2019.
- COLLINS, C. H., BRAGA, G. L., BONATO, P. S., "Fundamentos de cromatografia". **Fundamentos de cromatografia**, [S.l.], Unicamp, 2006.
- COLLIVIGNARELLI, M. C., ABBÀ, A., BENIGNA, I., *et al.* "Overview of the main disinfection processes for wastewater and drinking water treatment plants", **Sustainability (Switzerland)**, v. 10, n. 1, p. 1–21, 2018. DOI: 10.3390/su10010086.
- DE VERA, G. A., STALTER, D., GERNJAK, W., *et al.* "Towards reducing DBP formation potential of drinking water by favouring direct ozone over hydroxyl radical reactions during ozonation", **Water Research**, v. 87, p. 49–58, dez. 2015. DOI: 10.1016/j.watres.2015.09.007.
- DI BERNARDO, L., DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. São Carlos - SP, RiMa Editora, 2005a. v. 2.

DI BERNARDO, L., DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. São Carlos, SP, RiMa Editora, 2005b. v. 1.

EL-DIB, M. A., ALI, R. K. "THMs formation during chlorination of raw Nile River water", **Water Research**, v. 29, n. 1, p. 375–378, 1995. DOI: 10.1016/0043-1354(94)00157-3. .

EPA. "Guidance Manual - Alternative Disinfectants and Oxidants", **Epa 815-R-09-014**, n. April, p. 30, 1999. DOI: EPA 815-R-99-014. .

EPA. "Method 552.3 Determination of Haloacetic Acids and Dalapon in Drinking Water by Liquid-Liquid Microextraction, Derivatization, and Gas Chromatography with Electron Capture Detection", **Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water**, n. 1990, p. 6–8, 2003. DOI: 10.16309/j.cnki.issn.1007-1776.2003.03.004. .

FAUSTINO, N. C. **Alternativas de pré-oxidação ClO₂/H₂O₂/NaClO combinadas com ultrassom para minimização de subprodutos em águas superficiais**. 2016. Universidade Estadual de Campinas, 2016.

GARCIA-VILLANOVA, R. J., GARCÍA, C., GÓMEZ, J. A., *et al.* "Formation, Evolution and modeling of THM in the drinking water of a town: Ta the municipal treatment utilities", **Water Research**, v. 31, n. 6, p. 1299–1308, 1997. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.03.031>. .

GOLFINOPOULOS, S. K., XILOURGIDIS, N. K., KOSTOPOULOU, M. N., *et al.* "Use of a multiple regression model for predicting trihalomethane formation", **Water Research**, v. 32, n. 9, p. 2821–2829, 1998. DOI: 10.1016/S0043-1354(98)00022-0. .

GONCHARUK, V. V., MALYARENKO, V. V., YAREMENKO, V. a. "Use of ultrasound in water treatment", **Journal of Water Chemistry and Technology**, v. 30, n. 3, p. 137–150, 2008. DOI: 10.3103/S1063455X08030028.

HARP, D. L. "Current Technology of Chlorine Analysis for Water and Wastewater, Technical Information Series", **Hach Company Inc, USA Booklet**, n. 17, p. 34, 2002. .

HU, Y., ZHANG, T., JIANG, L., *et al.* "Occurrence and reduction of antibiotic resistance genes in conventional and advanced drinking water treatment processes", **Science of the Total Environment**, v. 669, n. 130, p. 777–784, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.143.

HUA, G., RECKHOW, D. A. "Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants", **Water Research**, 2007. DOI: 10.1016/j.watres.2007.01.032. .

HUA, G., RECKHOW, D. A. "DBP formation during chlorination and chloramination : Effect of reaction time , pH , dosage , and temperature", **American Water Works Association (AWWA)**, v. 100, n. 8, p. 82–95, 2008. .

HUA, G., RECKHOW, D. A. "Effect of pre-ozonation on the formation and speciation of DBPs", **Water Research**, v. 47, n. 13, p. 4322–4330, set. 2013. DOI: 10.1016/j.watres.2013.04.057.

HUA, G., RECKHOW, D. A., ABUSALLOUT, I. "Correlation between SUVA and DBP formation during chlorination and chloramination of NOM fractions from different sources", **Chemosphere**, 2015. DOI:

10.1016/j.chemosphere.2015.03.039. .

HUANG, W. J., CHEN, L. Y., PENG, H. S. "Effect of NOM characteristics on brominated organics formation by ozonation", **Environment International**, v. 29, n. 8, p. 1049–1055, 2004. DOI: 10.1016/S0160-4120(03)00099-0. .

ISENBURG, A., NETO, R. C. "Plano de Segurança da Água - ano de 2016", p. 34, 2017. .

JACKMAN, T. A., HUGHES, C. L. "Formation of trihalomethanes in soil and groundwater by the release of sodium hypochlorite", **Groundwater Monitoring & Remediation**, v. 30, n. 1, p. 74–78, 2010. .

JURETIĆ, H., SMOLJANIĆ, G., BARTA, M. "Degradation of natural organic matter in water by using UV-C/H₂O₂ process", **The Holistic Approach to Environment**, v. 5, n. 3, p. 135–149, 2015. DOI: 10.2166/wst.2010.255. .

LANÇAS, F. M. **Cromatografia em fase gasosa**. [S.l.], Acta, 1993.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água**. 3. ed. Campinas-SP, Editora Átomo, 2008.

LIMA, G. M. "Desenvolvimento de correlação de formação de ácidos haloacéticos em água contendo substância húmica oxidada com cloro", 2014. .

LIN, S. D., LEE, C. C. **Water and wastewater calculations manual**. New York, NY, USA, McGraw-Hill, 2001.

LU, J., ZHANG, T., MA, J., *et al.* "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**, v. 162, n. 1, p. 140–145, 2009. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.05.058.

MAO, Y., WANG, X., YANG, H., *et al.* "Effects of ozonation on disinfection byproduct formation and speciation during subsequent chlorination", **Chemosphere**, v. 117, p. 515–520, dez. 2014. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.08.083.

MASON, T. J., JOYCE, E., PHULL, S. S., *et al.* "Potential uses of ultrasound in the biological decontamination of water", **Ultrasonics sonochemistry**, v. 10, n. 6, p. 319–323, 2003. .

METCALF, L., EDDY, H. P. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. [S.l.], McGraw Hill Brasil, 2015.

MEZZANOTTE, V., ANTONELLI, M., CITTERIO, S., *et al.* "Wastewater Disinfection Alternatives: Chlorine, Ozone, Peracetic Acid, and UV Light", **Water Environment Research**, v. 79, n. 12, p. 2373–2379, 2007. DOI: 10.2175/106143007x183763. .

MIANANI, C. M. **Avaliação de Alternativas de pré-oxidação com O₃, ClO₂ e NaClO/ NH₂Cl em Estação de Tratamento de Água com Captação no Rio Atibaia: Determinação de Subprodutos via Cromatografia Gasosa**. 2016. 71 f. Universidade Estadual de Campinas, 2016.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017**. . Brasil, [s.n.], 2017

MOLNAR, J., AGBABA, J., DALMACIJA, B., *et al.* "The effects of matrices and ozone dose on changes in the characteristics of natural organic matter", **Chemical Engineering Journal**, v. 222, p. 435–443, abr. 2013. DOI: 10.1016/j.cej.2013.02.087.

MORUZZI, R., REALI, M. "Oxidação e Remoção de Ferro e Manganês em Águas para Fins de Abastecimento Público ou Industrial - Uma Abordagem Geral", **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 4, n. 1, p. 29–43, 2012. .

NIEUWENHUIJSEN, M. J. "Chlorination disinfection byproducts in water and their association with adverse reproductive outcomes: a review", **Occupational and Environmental Medicine**, v. 57, n. 2, p. 73–85, 1 fev. 2000. DOI: 10.1136/oem.57.2.73.

NOGUEIRA, R. F. P., OLIVEIRA, M. C., PATERLINI, W. C. "Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate", **Talanta**, v. 66, n. 1, p. 86–91, 31 mar. 2005. DOI: 10.1016/j.talanta.2004.10.001.

OMATA, D., NEGISHI, Y., SUZUKI, R., *et al.* "Nonviral Gene Delivery Systems by the Combination of Bubble Liposomes and Ultrasound", **Advances in Genetics**, v. 89, p. 25–48, 1 jan. 2015. DOI: 10.1016/bs.adgen.2014.11.001.

PASCHOALATO, C. F. P. R., WIECHETECK, G. K., LATANZE, R., *et al.*, "Pré-oxidação com cloro ou permanganato de potássio, coagulação e filtração de água contendo substâncias húmicas e comparação dos subprodutos formados com pós-cloração". **Saneamento ambiental Brasileiro: Utopia ou realidade?**, [S.l.], ABES, 2005. p. 1–5.

PÉREZ PAVÓN, J. L., HERRERO MARTÍN, S., GARCÍA PINTO, C., *et al.* "Determination of trihalomethanes in water samples: A review", **Analytica Chimica Acta**, v. 629, n. 1–2, p. 6–23, 2008. DOI: 10.1016/j.aca.2008.09.042. .

PICHEL, N., VIVAR, M., FUENTES, M. "The problem of drinking water access: A review of disinfection technologies with an emphasis on solar treatment methods", **Chemosphere**, v. 218, p. 1014–1030, 1 mar. 2019. DOI: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.11.205.

REBHUN, M., HELLER-GROSSMAN, L., MANKA, J. "Formation of disinfection byproducts during chlorination of secondary effluent and renovated water", **Water Environment Research**, v. 69, n. 6, p. 1154–1162, set. 1997. DOI: 10.2175/106143097X125902.

RICHTER, C. A. **Água: Métodos e tecnologia de tratamento**. 1. ed. São Paulo: Editora Blucher, 2009.

RODRIGUES, E. A. de M. **Avaliação de alternativas de pré-oxidação com dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio em Estação de Tratamento de Água com dois mananciais de captação: ribeirão Pinhal e rio Jaguari**. 2015. 67 f. Universidade Estadual de Campinas, 2015.

ROSAL, S. F., AGRIZZI, A. D., MARTINS, C., *et al.* "Avaliação de trihalometanos formados na etapa de pré-oxidação com cloro e permanganato de potássio em água de abastecimento", p. 54–59, 2014. .

SADIQ, R., RODRIGUEZ, M. J. "Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: A review", **Science of the Total Environment**, v. 321, n. 1–3, p. 21–46,

2004. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2003.05.001. .

SAIDAN, M., RAWAJFEH, K., FAYYAD, M. "Investigation of factors affecting THMs formation in drinking water", **American Journal of Environmental**, v. 3, n. 5, p. 207–212, 2013. DOI: 10.5923/j.ajee.20130305.02. .

SAN JUAN, P. M., CARRILLO, J. D., TENA, M. T. "Fibre selection based on an overall analytical feature comparison for the solid-phase microextraction of trihalomethanes from drinking water", **Journal of Chromatography A**, v. 1139, n. 1, p. 27–35, 2007. .

SANASA. "Determinação de Ácidos Haloacéticos em Águas de Abastecimento através de Cromatografia Gasosa". maio 2015. **Anais [...]** [S.l.], 39a Assembléia Nacional da ASSEMAE, maio 2015.

SANASA. **Tratamento de água**. 2018. II - Processo de Produção. Disponível em: <http://www.sanasa.com.br/conteudo/conteudo1.aspx?f=l&flag=TA>. Acesso em: 26 jan. 2020.

SANCHES, S. M., SILVA, H. T. P., VIEIRA, E. M. **Agentes desinfetantes alternativos para o tratamento de água**. São Paulo, [s.n.], 2003. v. 17.

SEO, C., SHIN, J., LEE, M., *et al.* **Elimination efficiency of organic UV filters during ozonation and UV/H₂O₂ treatment of drinking water and wastewater effluent**. **Chemosphere**. [S.l.: s.n.], 2019

SÉRODES, J.-B., RODRIGUEZ, M. J., LI, H., *et al.* "Occurrence of THMs and HAAs in experimental chlorinated waters of the Quebec City area (Canada)", **Chemosphere**, v. 51, n. 4, p. 253–263, 2003. .

SERRANO, M., MONTESINOS, I., CARDADOR, M. J., *et al.* "Seasonal evaluation of the presence of 46 disinfection by-products throughout a drinking water treatment plant", **Science of The Total Environment**, v. 517, p. 246–258, 2015. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.02.070.

SILVA, Y. F., MEDEIROS, M. A. C. de, BARBOSA, A. J., *et al.* "Otimização de Pré-Oxidação em Tratamento de Águas Superficiais para Abastecimento Público, conjugando Ultrassom com ClO₂/H₂O₂/NaClO: determinação dos subprodutos via GC-MS", **XXVI Congresso de Iniciação Científica Unicamp**, n. Outubro, p. 26, 2018. DOI: 10.20396/revpibic.v0i0.id. .

SINGER, P. C. "Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products", **Water Science and Technology**, v. 40, n. 9, p. 25–30, 1999. .

SORLINI, S., BIASIBETTI, M., GIALDINI, F., *et al.* "How can drinking water treatments influence chlorine dioxide consumption and by-product formation in final disinfection?", **Water Science and Technology: Water Supply**, v. 16, n. 2, p. 333–346, 2016. DOI: 10.2166/ws.2015.142. .

TEKMAR-DOHRMANN. **Tekmar 3100 purge and trap concentrator - User Manual**. . [S.l.: s.n.], 1999.

TIAN, C., LIU, R., GUO, T., *et al.* "Chlorination and chloramination of high-bromide natural water : DBPs species transformation", **SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY**, v. 102, p. 86–93, 2013. DOI: 10.1016/j.seppur.2012.09.034.

VULCAN CHEMICALS. "Chlorine Dioxide for Treatment of Industrial and Municipal Pollutants", **TECHNICAL & ENVIRONMENTAL SERVICES**, v. 123, n. May, p. 98–99, 2005. .

WANG, H., LIU, D., ZHAO, Z., *et al.* "Factors influencing the formation of chlorination brominated trihalomethanes in drinking water", **Journal of Zhejiang University SCIENCE A**, v. 11, n. 2, p. 143–150, 7 fev. 2010. DOI: 10.1631/jzus.A0900343.

WESTERHOFF, P., RECKHOW, D., AMY, G. "Mechanistic-based Disinfectant and Disinfectant By-Product Models USEPA", n. June, 2002. .

WU, M. N., WANG, X. C., MA, X. Y. "Characteristics of THMFP increase in secondary effluent and its potential toxicity", **Journal of Hazardous Materials**, v. 261, p. 325–331, out. 2013. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.07.022.

YANG, L., SCHMALZ, C., ZHOU, J., *et al.* **An insight of disinfection by-product (DBP) formation by alternative disinfectants for swimming pool disinfection under tropical conditions. Water Research**. [S.l: s.n.], 2016

YANG, M., ZHANG, X. "Current trends in the analysis and identification of emerging disinfection byproducts", **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 10, p. 24–34, 2016. DOI: 10.1016/j.teac.2016.03.002.

YANG, X., GUO, W., LEE, W. "Formation of disinfection byproducts upon chlorine dioxide preoxidation followed by chlorination or chloramination of natural organic matter", **Chemosphere**, 2013. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.12.014. .

ZHONG, X., CUI, C., YU, S. "Seasonal evaluation of disinfection by-products throughout two full-scale drinking water treatment plants", **Chemosphere**, 2017. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.03.103. .

ZHOU, X., ZHAO, J., LI, Z., SONG, J., *et al.* "Enhancement effects of ultrasound on secondary wastewater effluent disinfection by sodium hypochlorite and disinfection by-products analysis", **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 29, p. 60–66, 2016a. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2015.09.001.

ZHOU, X., ZHAO, J., LI, Z., SONG, J., *et al.* "Enhancement effects of ultrasound on secondary wastewater effluent disinfection by sodium hypochlorite and disinfection by-products analysis", **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 29, p. 60–66, 2016b. .

ZHOU, X., ZHAO, J., LI, Z., LAN, J., *et al.* "Influence of ultrasound enhancement on chlorine dioxide consumption and disinfection by-products formation for secondary effluents disinfection", **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 28, p. 376–381, 2016a. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2015.08.017.

ZHOU, X., ZHAO, J., LI, Z., LAN, J., *et al.* "Influence of ultrasound enhancement on chlorine dioxide consumption and disinfection by-products formation for secondary effluents disinfection", **Ultrasonics sonochemistry**, v. 28, p. 376–381, 2016b. .