



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR

Ciências

Trihalometanos como Subprodutos da Cloração

Telma Alexandra Silva Anágua

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Química Industrial

(2º ciclo de estudos)

Orientador: Professora Doutora Isabel Ferra

Covilhã, Junho de 2011

À minha mãe.

*Só sabemos com exactidão quando sabemos pouco;
À medida que vamos adquirindo conhecimentos, instala-se a dúvida.*

Johann Goeth

Agradecimentos

Ao terminar esta dissertação de mestrado resta-me registar os meus sinceros agradecimentos às várias pessoas que de alguma forma contribuíram para que este trabalho se tornasse uma realidade. Apesar da sua redacção, responsabilidade e stress serem inteiramente meus, considero que é um produto colectivo pois sem toda a ajuda recebida não teria sido possível a sua realização.

A realização deste projecto foi viabilizada através do apoio do Departamento de Química da Universidade da Beira Interior, pelos laboratórios, materiais, reagentes e aparelhos cedidos. A todos os professores, técnicos de laboratório e colegas deste departamento que me ajudaram de algum modo, muito obrigada.

Agradeço também à Faculdade de Farmácia da Universidade de Lisboa por me cederem um espaço para trabalhar e por me possibilitarem o uso dos seus aparelhos. À Professora Doutora Eduarda Mendes o meu sincero agradecimento por todo o apoio e ajuda.

Ao Citeve Alimentar da Covilhã, onde me foi permitido uma aprendizagem mais abrangente nas suas instalações e onde me proporcionaram um maior conhecimento das técnicas utilizadas neste trabalho. À Iolanda Pais, responsável por me explicar o funcionamento das “coisas” no Citeve um muito obrigada por todo o tempo que me dispensou e pelo carinho com que o fez.

À Professora Doutora Isabel Ferra, minha orientadora, muito obrigada por todos os ensinamentos que contribuíram de forma intensa para a minha formação, pela competência com que orientou esta minha dissertação e pela disponibilidade e tempo que me dedicou transmitindo-me os melhores e mais úteis ensinamentos. Pelo acesso que me facilitou a uma pesquisa mais alargada e enriquecedora. Pela sua forma crítica de ao longo do trabalho me apresentar novos desafios e pela exigência que me foi impondo, que deram norte a este trabalho à medida que caminhava para a sua conclusão.

À Professora Doutora Albertina Amaro agradeço pelas reflexões sobre o meu objectivo de estudo e pelas suas indicações.

Ao meu namorado, André Santinho, pela compreensão relativa à minha ausência temporária, pela paciência e pelo encorajamento para prosseguir.

À minha família, que mais uma vez, em tudo me ajudou com incentivo, carinho, confiança e amizade. Agradeço em especial à minha irmã, Diana Fonseca, pelas parvoíces que me distraem, ao meu irmão, Rodrigo do Vale, por alegrar o meu dia com as suas brincadeiras de criança e à minha mãe, Maria de Jesus Vales, pela responsabilidade do seu papel no seio familiar e na minha educação que me tornou na pessoa que sou hoje, por me proporcionar a continuidade nos estudos, pelo incentivo, confiança em mim, carinho e amor demonstrado e por fim por me apoiar e ser sempre o meu porto seguro em todas as minhas aventuras.

A todos, o meu profundo agradecimento.

Resumo

A cloração é a desinfecção de água mais usada pois o cloro tem características especiais, entre elas o baixo custo e a alta solubilidade em água. Esta técnica apresenta eficiência elevada na remoção de microrganismos e deixa um poder residual na água para protecção da contaminação posterior. Quando se usa a desinfecção por cloração, observa-se a formação de produtos organoclorados, o que constitui uma desvantagem da sua aplicação. Dentro dos subprodutos formados na cloração estão os trihalometanos (THMs) que são compostos clorados ou bromados, sendo os principais o clorofórmio, o diclorometano, o clorodibromometano e o bromofórmio. Os THMs resultam da reacção entre o cloro ou o bromo e a matéria orgânica e são considerados cancerígenos e tóxicos quando a exposição é prolongada, sendo importante o seu controlo.

Este trabalho teve como objectivo estudar a formação de THMs em amostras de água residual desinfectadas com diferentes concentrações de cloro. Assim, estudou-se a influência da concentração de cloro na formação de THMs, bem como a influência do tempo de contacto.

Às diferentes amostras foram adicionados volumes diferentes de hipoclorito de sódio, e ao longo do tempo, foram efectuadas análises para determinar o Cloro Residual, Carência Química de Oxigénio (CQO) e THMs.

De uma maneira geral, no estudo da variação de cloro das diferentes amostras observou-se uma diminuição da sua concentração de cloro ao longo do tempo, sendo que a remoção mais acentuada ocorreu nas primeiras 12 horas. Os valores de CQO não apresentaram uma variação regular ao longo do tempo mas observou-se o mesmo comportamento para todas as amostras. No estudo realizado para determinar trihalometanos ao longo do tempo verificou-se um aumento nas duas primeiras horas mantendo-se mais ou menos constante até 120 horas. Ainda se observou que a concentração destes compostos aumentava com a adição de hipoclorito de sódio.

Palavras-chave:

Trihalometanos; Cloração; Água residual; HS-SDME; *Purge and trap*.

Abstract

Chlorination is the most widely used disinfection of water because chlorine has special characteristics, including low cost and high solubility in water. This technique presents high efficiency in removing microorganisms and chlorine maintains a residual power in the water. When using disinfection by chlorination the formation of organochlorine products is observed, which is a disadvantage of its application. Among the subproducts formed in the chlorination, there are trihalomethanes (THMs) which are chlorinated or brominated compounds, the main ones being chloroform, dichloromethane, chlorodibromomethane and bromoform. THMs result from the reaction between chlorine and organic matter and these compounds are considered to be carcinogenic and toxic when exposure is prolonged, so its control is important.

The aim of this work is the study of the process of formation of THMs in water samples disinfected with different concentrations of chlorine. Thus, the influence of chlorine concentration in trihalomethanes formation was studied, as well the influence of contact time.

Different volumes of sodium hypochlorite were added to water samples and the samples collected over time were followed by determination of chlorine, chemical oxygen demand (COD) and trihalomethanes.

In general, the study of chlorine variation in different samples shows an increase in the chlorine concentration, and this is more pronounced in the first 12 hours. The values of COD did not show a consistent pattern, with variations over time, but it is observed the same behavior for all samples. From the trihalomethanes determination over time, it is observed a decrease in the first two hours and after this period there is no change in the THMs concentration remaining more or less constant, also it is observed that the concentration of these compounds increases with the addition of higher amounts of chlorine.

Keywords:

Trihalomethanes; Chlorination; Residual water; HS-SDME; Purge and trap.

Índice Geral

Lista de Símbolos, Siglas e Abreviaturas	1
Capítulo 1 - Introdução	3
Capítulo 2 - Introdução Teórica.....	5
2.1 Tratamento da água	6
2.1.1 Processos Alternativos de Desinfecção	7
2.1.2 Desinfecção por Cloração.....	9
2.2 Trihalometanos.....	12
2.2.1 Formação de Trihalometanos	12
2.2.2 Controlo de Trihalometanos	15
2.3 Determinação de Trihalometanos	16
2.3.1 Separação Cromatográfica	16
2.2.2 Preparação da Amostra	17
2.2.3 Detectores.....	22
Capítulo 3 - Materiais e Métodos.....	24
3.1 Preparação de águas residuais sintéticas	25
3.2 Desinfecção	26
3.3 Determinação de Cloro Residual	27
3.4 Determinação de Carência Química de Oxigénio (CQO)	28
3.5 Determinação de Trihalometanos	29
3.5.1 HS-SDM.....	29
3.5.2 <i>Purge and Trap</i>	30
Capítulo 4 - Resultados Experimentais e Discussão.....	31
4.1 Variação de Cloro Residual	32
4.2 Variação de CQO e TOC.....	37
4.3 Formação de Trihalometanos	39
4.3.1 HS-SDM.....	39
4.3.2 <i>Purge and Trap</i>	41
Capítulo 5 - Conclusões.....	49
Referencias Bibliográficas.....	52
Anexo A	55
Apêndice A	70
Apêndice B	73

Lista de Símbolos, Siglas e Abreviaturas

DLLME	<i>Dispersive Liquid-Liquid Microextraction</i> (Microextracção Líquido-Líquido Dispersiva)
CLSA	<i>Closed Loop Stripping Analysis</i>
CQO	Carência Química de Oxigénio
ECD	<i>Electron Capture Detectors</i> (Detector de Captura Electrónica)
GC	<i>Gas Chromatograph</i> (Cromatógrafo Gasoso)
HS	<i>Headspace</i>
LLE	<i>Liquid-Liquid Extraction</i> (Extracção Líquido-Líquido)
LPME	<i>Liquid Phase Microextraction</i> (Microextracção de Fase Líquida)
MIMS	Membrane Introduction Mass Spectrometry
MS	<i>Mass Spectrometer</i> (Espectrófotometro de Massa)
Omim-PF ₆	1-octil-3-metil-imidazolio hexafluorofosfato
PT	<i>Purge and Trap</i>
SDME	<i>Single Drop Microextraction</i> (Microextracção de Gota Única)
SPDs	Subprodutos da Desinfecção
SPME	<i>Solid Phase Microextraction</i> (Microextracção de Fase Sólida)
SS	Sólidos em Suspensão
THMs	<i>Trihalomethanes</i> (Trihalometanos)
TTHMs	<i>Total Trihalomethanes</i> (Trihalometanos Totais)

UV Ultravioleta

VOCs *Volatile Organic Compounds* (Compostos Orgânicos Voláteis)

Capítulo 1

Introdução

Introdução

A água é um dos elementos mais importantes que a natureza nos proporciona. Sem ela, simplesmente não seria possível a vida no nosso planeta. O desenvolvimento das populações tem levado a uma crescente procura de água em quantidade e com qualidade, para diversos fins, tais como, agricultura, uso doméstico e indústria. Daí a importância do tratamento dos efluentes de modo a que a água possa ser reutilizada com a qualidade necessária.

Muitas técnicas têm sido aplicadas no tratamento de água para vários fins, de modo a cumprir os requisitos de qualidade físico-química e microbiológica, mas durante o processo de desinfecção utilizam-se tratamentos químicos onde podem ocorrer reacções secundárias com diversas substâncias presentes na água, levando à formação de subprodutos da desinfecção (SPDs) que podem ser prejudiciais para as populações e o ambiente.

Os trihalometanos (THMs) são uma das classes de compostos organoclorados que se formam quando a cloração é usada no processo de tratamento de águas, sendo um tipo de SPDs. De uma maneira geral, estes compostos formam-se devido a uma reacção entre o cloro usado na desinfecção e a matéria orgânica presente na água.

A observação generalizada deste tipo de compostos na água demonstra a necessidade de se desenvolverem esforços para a sua determinação, a avaliação do risco da presença destas substâncias e os respectivos potenciais impactos sobre os ambientes aquáticos e terrestres.

Assim, este trabalho teve como objectivo efectuar a determinação de THMs em amostras de água desinfectadas com diferentes concentrações de cloro residual de modo a relacionar o aparecimento destes compostos e a presença de cloro. Pretende-se também averiguar qual a influência do tempo de contacto na formação destes compostos.

Para cumprir esse objectivo, este trabalho foi escrito e organizado em quatro capítulos. O capítulo 2 define o estado actual do conhecimento abordando os métodos de tratamento de água, em particular a cloração, mostrando a importância do estudo dos THMs, referindo os problemas que estes podem trazer à saúde humana e efectuando uma descrição das principais técnicas usadas para a determinação de THMs na água.

O capítulo 3 descreve os materiais e métodos utilizados para se atingir o objectivo, ou seja, a determinação de THMs em diferentes condições.

Ao longo do capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos na formação de THMs.

Por fim, no capítulo 5, são apresentadas conclusões acerca de todo o estudo efectuado apontando-se algumas perspectivas de trabalho futuro.

Capítulo 2

Introdução Teórica

Introdução Teórica

2.1 Desinfecção da água

A razão fundamental da desinfecção no tratamento da água para consumo humano é a destruição de organismos patogénicos responsáveis por várias doenças (Alegria *et al.*, 1998). Esses organismos podem sobreviver na água por várias semanas, a temperaturas próximas a 21 °C, mas a sua sobrevivência na água depende não só da temperatura, mas também de outros factores ecológicos, fisiológicos e morfológicos, tais como, pH, turbidez, oxigénio, nutrientes, competição com outros organismos, resistência a substâncias tóxicas, capacidade de formação de esporos, etc (Meyer, 1994). Os compostos orgânicos voláteis (VOCs) são os contaminantes mais encontrados na água. Estão presentes em inúmeros produtos, entre eles, os combustíveis, solventes, adesivos, refrigerantes e produtos de limpeza (Budziak, 2005). A desinfecção não implica, necessariamente, a destruição completa de todas as formas vivas (esterilização), embora muitas vezes o processo de desinfecção seja levado até ao ponto de esterilização.

Não só as características da água a ser tratada influenciam o processo de desinfecção mas também factores como a espécie e a concentração do organismo a ser destruído, o tipo e a concentração do desinfectante, o tempo de contacto e o grau de solubilidade do desinfectante na água (Meyer, 1994).

O desinfectante ideal deverá apresentar várias características que permitam uma remoção eficiente dos organismos patogénicos, entre elas, deverá ser tóxico para os microrganismos, deverá ser solúvel em água e nos tecidos celulares, não deverá ser tóxico para os humanos e animais, não deverá ser adsorvido por qualquer material orgânico, deverá ser eficiente à temperatura ambiente, não deverá corroer as superfícies metálicas e deverá estar disponível em grandes quantidades e a um preço razoável. Além disto, uma vez que as águas tratadas não são consumidas ou usadas de imediato correm o risco de voltar a ser contaminadas, logo o desinfectante usado tem de deixar um certo poder residual na água (Meyer, 1994).

Não é fácil encontrar o desinfectante ideal devido a todas as características que este deverá conter e o uso de um único desinfectante poderá não ser viável do ponto de vista económico. Daí aplica-se frequentemente uma combinação de tratamentos. Sendo assim, além da desinfecção, usada para eliminar microrganismos, existem outras etapas no tratamento da água, pois este é um processo complexo e segue um esquema clássico de pré oxidação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção final. Este esquema tem de ser suficientemente flexível para se ajustar aos diferentes locais, atendendo a aspectos meteorológicos, ecológicos e económico-financeiros, de modo a eliminar as desvantagens relacionadas aos procedimentos.

O cloro é abundantemente usado no tratamento da água, seja na forma de cloro gasoso ou de hipoclorito de sódio ou cálcio, devido, entre outras coisas, ao baixo custo e à alta solubilidade em água, o que facilita a sua aplicação (Macedo, et al., 1999). Por outro lado, quando se usa este tipo de desinfectante, observa-se a formação de produtos organoclorados, e para evitar isto, tem-se pensado em alternativas ao uso de cloro (ozono, dióxido de cloro, etc) mas todos os desinfectantes apresentam as suas desvantagens (Serrano e Gallego, 2007). Por exemplo, o ozono não deixa um poder residual no sistema de distribuição e o dióxido de cloro produz cloritos e cloratos como subprodutos (Meyer, 1994).

2.1.1 Processos Alternativos de Desinfecção

Existem vários sistemas de desinfecção, tanto químicos como físicos, e é importante ter em conta a eficiência de cada processo. Nos sistemas de desinfecção químicos, a eficiência depende na sua maioria da concentração de desinfectante presente, enquanto que nos sistemas físicos depende da intensidade do agente físico (Rebelo, 2010a).

Processos físicos

Existem diversos processos físicos utilizados para a desinfecção da água, sendo os mais usuais a utilização de calor, a radiação ultravioleta e acção mecânica. Este tipo de processos não envolve reacções químicas, logo não há formação de SPDs.

A forma mais simples de utilização de calor, para inactivação de microrganismos, consiste no aquecimento da água até ao ponto de ebulição, durante um determinado período de tempo, cerca de um a cinco minutos. A temperatura elevada afecta fortemente os microrganismos, uma vez que as células vegetativas são destruídas à medida que as proteínas desnaturam e outros componentes hidrolisam. Contudo, algumas bactérias, na presença de água, são capazes de formarem esporos, tornando-as particularmente resistentes ao calor. No entanto, de um modo geral, a maioria das espécies microbianas são destruídas entre os 40 e os 60 °C (Rebelo, 2010a).

A radiação ultravioleta (UV), na gama de comprimento de onda certa, possui acção germicida. A inactivação microbiana é causada pela absorção dos raios UV que provoca uma reacção fotoquímica, alterando os ácidos nucleicos essenciais para as funções celulares. Contudo, alguns microrganismos apresentam uma capacidade fotoreactiva quando expostos a determinados comprimentos de onda, isto é, sob certas condições, algumas espécies microbianas poderão ser capazes de reparar o ADN afectado, recuperando a capacidade de reprodução, tornando-se assim novamente activas. O processo de desinfecção por UV consiste na exposição da água à radiação, o qual se consegue através da passagem de um dado caudal através de um conjunto de lâmpadas próprias para o efeito (Rebelo, 2010a).

A eficiência da desinfecção é fortemente afectada pela presença de sólidos em suspensão (SS), pelo que associados aos sistemas de tratamento deverão ser realizadas

operações de remoção de SS. Deste modo, as operações de floculação, sedimentação e filtração removem fisicamente parte dos organismos patogénicos e outros presentes na água, mas todas estas operações do tratamento não servem apenas para eliminar microrganismos. Por exemplo, a floculação é considerada uma técnica de tratamento para a redução de turbidez, mas também apresenta um grande significado na remoção de compostos orgânicos. Alguns destes compostos são adsorvidos nas partículas em suspensão, entre os quais os ácidos húmicos e fúlvicos (precursores de THMs). Assim, numa estação de tratamento de águas, estes compostos são parcialmente removidos no processo de floculação (Meyer, 1994).

Ozonização

O ozono é bastante instável na água, reagindo de forma variada com os vários componentes das águas naturais. Contudo, apresenta como característica principal a capacidade de, em contacto com a água, decompor-se em radicais hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), que são o oxidante mais forte conhecido em fase aquosa. O uso deste gás no tratamento de água conduz a uma desinfecção através de uma forte capacidade oxidante que permite, para além da remoção de microrganismos, a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos.

A desinfecção por ozonização baseia-se na adição de ozono às águas a tratar, em quantidade suficiente, de modo a manter um teor de ozono residual por um dado período de tempo, para assegurar a inactivação ou destruição dos microrganismos, através do desarranjo dos ácidos nucleicos e das células das bactérias (Rebelo, 2010a). A eficiência do processo depende essencialmente da concentração de desinfectante. Outro aspecto importante a ter em conta é o contacto dos microrganismos com o desinfectante, pelo que os sistemas de ozonização deverão dispor de câmaras de contacto, de modo a garantir uma difusão eficiente do gás por todo o caudal a tratar (Solsona e Veja, 2003).

A ozonização apresenta a vantagem de ser eficiente na remoção de alguns agentes infecciosos e apresenta uma toxicidade para os seres humanos baixa. Devido ao elevado poder oxidante, o ozono em excesso tem de ser removido antes da passagem da água para a rede de distribuição, logo tem a desvantagem de não deixar nenhum poder residual desinfectante na água. As reacções de oxidação que ocorrem também podem levar à formação de subprodutos (Rebelo, 2010a).

Dióxido de Cloro

Outra técnica de desinfecção química consiste na utilização de dióxido de cloro (ClO_2), a qual poderá ser encarada como uma potencial alternativa à cloração e à ozonização. O dióxido de cloro é um composto neutro que desinfecta por oxidação. Em concentrações elevadas reage violentamente com os agentes redutores. Porém, é um composto relativamente estável em soluções diluídas, ao abrigo da luz. O dióxido de cloro possui um

poder desinfectante superior ao do cloro, contudo inferior ao do ozono, tendo-lhe sido reconhecida capacidade bactericida, virucida e para inactivação de protozoários.

O uso de dióxido de cloro conduz à formação de poucos SPDs. Contudo, esta técnica de desinfecção requer uma etapa de cloração para manter o poder residual desinfectante, logo pode ocorrer a formação de SPDs pela cloração (Rebelo, 2010).

2.1.2 Desinfecção por Cloração

A cloração é usada com sucesso há mais de um século na desinfecção tanto de águas residuais como de águas destinadas ao consumo humano e continua a ser o processo mais usado nos dias de hoje, de modo a garantir que estas águas apresentem a qualidade prevista para não pôr em perigo o ambiente e a saúde humana.

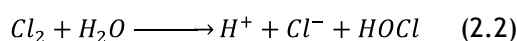
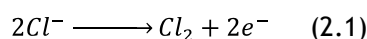
A cloração protege a água da contaminação externa e do desenvolvimento de bactérias durante a distribuição para a população. A principal função do cloro é eliminar microrganismos, tais como, bactérias e protozoários, que podem causar sérias doenças e mesmo morte. Deste modo, é possível reduzir drasticamente a incidência de doenças produzidas pela água.

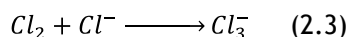
O uso de cloro ou compostos clorados apresenta vantagens, tais como, eficiência elevada na remoção de microrganismos patogénicos, disponibilidade mundial em quantidades significativas e a preços acessíveis e persistência na água, o que permite que a água mantenha o poder desinfectante até ao fim da rede de distribuição (Zhao et al., 2004; Pavón et al., 2008a).

O cloro pode ser usado na desinfecção primária como agente oxidante ou na desinfecção secundária no pós-tratamento ou afinação. Para além da desinfecção, o cloro ou os compostos clorados também podem ser usados na remoção da cor, odor, sabor, algas, etc.

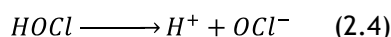
Segundo a revisão feita por Rebelo (2010a), o cloro na forma gasosa apresenta uma grande eficiência no processo de desinfecção, mas tem alguns inconvenientes uma vez que é tóxico por inalação, podendo afectar o sistema respiratório. Sendo assim, o manuseamento tem riscos para os operadores e para os utilizadores das águas tratadas, sendo então necessários meios técnicos apropriados e trabalhadores qualificados para o efeito. No caso dos compostos clorados, como hipoclorito, estes podem ser adicionados manualmente à água a ser tratada sem qualquer problema.

Quando se usam compostos clorados, ocorre a oxidação directa dos iões cloreto formando-se cloro gasoso (Cl_2) (equação 2.1), que é rapidamente hidrolisado na água de acordo com a equação 2.2, ou pode reagir com outros iões cloreto e formar iões tricloreto (Cl_3^-) (equação 2.3) (Deborde e Gunten, 2008; Martínez-Huitle e Brillas, 2009).

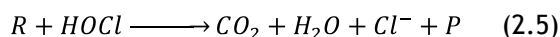




O ácido hipocloroso (HOCl) resultante da reacção 2.2 é um ácido fraco que se dissocia na solução aquosa, conforme indicado na equação 2.4 (Deborde e Gunten, 2008).



Durante o tratamento da água, o ácido hipocloroso é o que apresenta uma maior reactividade. As outras formas cloradas estão presentes em concentrações mais baixas ou não são suficientemente reactivas para serem consideradas significativas. Na presença de compostos orgânicos ou inorgânicos (R) o ácido hipocloroso reage levando à formação de outros produtos (P), dióxido de carbono (CO₂) e água (H₂O) como mostra a equação 2.5 (Deborde e Gunten, 2008):



O cloro existente na água sob as formas de ácido hipocloroso e de ião hipoclorito (OCl⁻) é definido como cloro residual livre.

Existem vários factores que afectam a eficiência do cloro no tratamento da água, tais como, o pH, o tempo de contacto, a concentração do desinfectante, a temperatura, a turbidez, a matéria orgânica presente, entre outros. De um modo geral, a eficiência do processo é maior quando se usam concentrações elevadas de cloro, tempos de contacto adequados, pH baixo, turbidez baixa e ausência de substâncias interferentes no processo.

Em tratamentos típicos da água, o pH situa-se entre 6 e 9, sendo o ácido hipocloroso e o hipoclorito as espécies principais. Dependendo da temperatura e do valor de pH, são observadas diferentes espécies cloradas, mostrando-se na figura 2.1 a distribuição de cloro, ácido hipocloroso e ião hipoclorito em função do pH a 25 °C (Deborde e Gunten, 2008).

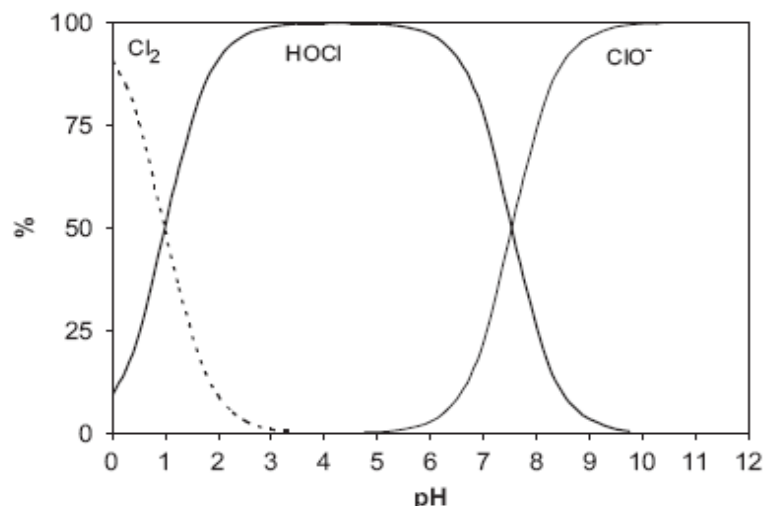


Figura 2.1- Distribuição das principais espécies cloradas em solução aquosa (cloro (Cl₂), ácido hipocloroso (HOCl) e íon hipoclorito (ClO⁻)) em função do pH (adaptada de Deborde e Gunten, 2008).

O cloro também pode ser aplicado sob as formas de hipoclorito de sódio ou cálcio, os quais, em contacto com a água, se ionizam segundo as equações 2.6 e 2.7 (Meyer, 1994).



A técnica de cloração mais usual consiste na cloração *breakpoint*, na qual se usa uma quantidade de cloro suficiente para oxidar todo o azoto amoniacal presente na água a tratar e deixar um teor residual de cloro livre para protecção contra a contaminação posterior, desde o tratamento até ao ponto de entrega.

Quando um derivado clorado é adicionado à água ocorre a reacção de oxidação de matéria orgânica, depois o derivado clorado reage com compostos amoniacais (se estes existirem na água), formando as cloroaminas. O cloro, nesta forma, é denominado cloro residual combinado. Como se vê na figura 2.2, o cloro residual combinado inicialmente aumenta com o aumento do cloro aplicado pois o azoto amoniacal consome o cloro na formação de cloroaminas, atingindo o ponto máximo quando todos os compostos amoniacais se combinam com o cloro para formar as cloroaminas. Como as cloroaminas são compostos quimicamente instáveis, quando a curva atinge o máximo, com a continuação da adição de cloro à água as cloroaminas são oxidadas e destruídas, formando produtos inertes como azoto (N₂) e ácido clorídrico (HCl). O ponto mínimo, chamado *breakpoint*, é atingido depois da destruição das cloroaminas. A continuação da adição de cloro corresponde a um aumento do cloro residual livre (Meyer, 1994).

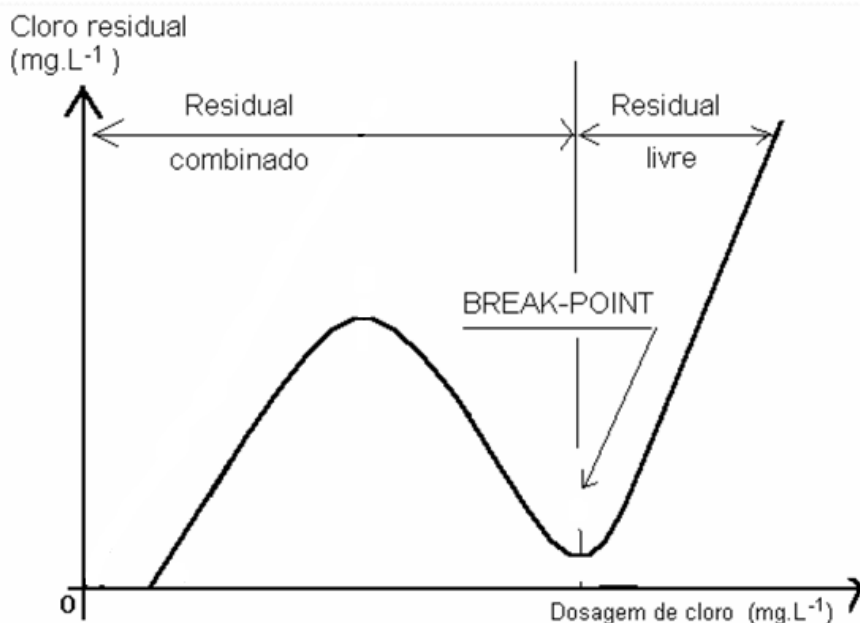


Figura 2.2- Relação entre o cloro adicionado e o cloro residual no processo de cloração *breakpoint* (adaptada de Macedo, et al., 1999).

2.2 Trihalometanos

A utilização de compostos clorados para a desinfecção de água foi aceita e reconhecida como não constituindo qualquer risco para a saúde humana, até se ter detectado que este processo era responsável pela formação de produtos organoclorados (Brown *et al.*, 2007; Pavón *et al.*, 2008b).

Estes compostos incluem os THMs, os primeiros a serem identificados, que são um grupo de VOCs com fórmula geral CHX_3 onde o X é um halogéneo ou uma combinação de halogéneos, embora este termo seja usado para referir somente os compostos que contêm cloro ou bromo, pois são detectados com mais frequência na água clorada (Tor e Aydin, 2006; Brown *et al.*, 2007; Pavón *et al.*, 2008a; Pavón *et al.*, 2008b).

2.2.1 Formação de Trihalometanos

Como já foi referido, as espécies cloradas presentes num meio aquoso são constituídas pelo cloro livre e pelo cloro combinado, o cloro livre reage com os microrganismos, com a matéria orgânica e com a matéria inorgânica presente no meio, como os ácidos húmicos e fúlvicos, dando origem ao cloro combinado (Pavón *et al.*, 2008a). O ião brometo presente na água também reage naturalmente com a matéria orgânica (Aguilera-Herrador *et al.*, 2008). A concentração destas espécies é importante na eficiência dos processos, mas podem originar SPDs por cloração (Zhao *et al.*, 2004). Entre esses SPDs encontram-se os THMs, cuja alta estabilidade torna relevante a sua presença não só na água de consumo humano mas também em outras matrizes aquosas, tais como, na água de piscinas, na água destilada e até em águas

que não foram sujeitas ao processo de cloração, como a água dos solos, da chuva, do mar, do rio e até da neve (Aguilera-Herrador *et al.*, 2008; Pavón *et al.*, 2008a). Contudo, segundo Pavón *et al.* (2008a), as concentrações nas águas não sujeitas à cloração são muito inferiores às encontradas, por exemplo, na água da torneira.

Estes compostos têm potencial cancerígeno e mutagénico, confirmado em diferentes espécies animais, deste modo, é necessário que sejam controlados. Dentre todos os THMs que se formam, são determinados rotineiramente o clorofórmio (CHCl_3), o diclorobromometano (CHCl_2Br), o clorodibromometano (CHClBr_2) e o bromofórmio (CHBr_3) por serem os que apresentam maior predominância nas águas sujeitas a cloração. Na figura 2.3 são apresentadas as suas formas estruturais. Segundo vários autores o clorofórmio é o composto que atinge maiores concentrações nas águas de distribuição (Pavón *et al.*, 2008a; Pavón *et al.*, 2008b; Ruiz-Bevia *et al.*, 2009).

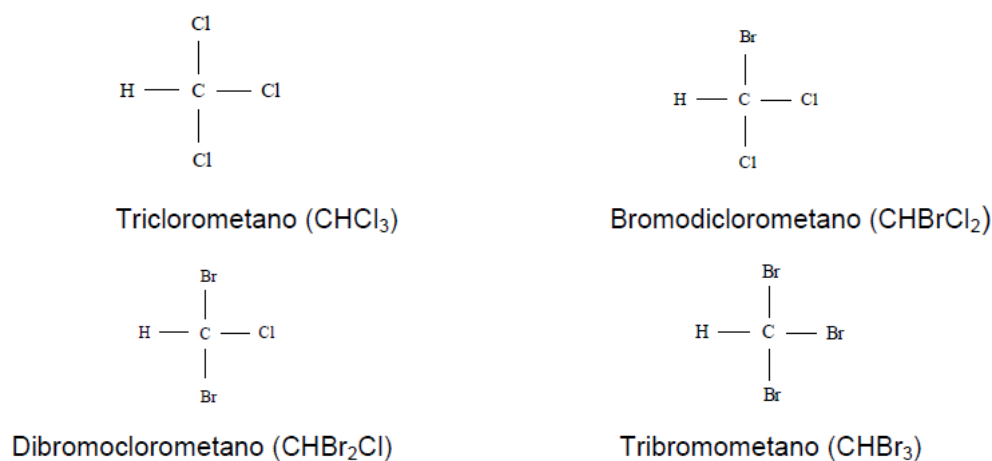


Figura 2.3- Formas estruturais dos principais THMs encontrados nas águas (adaptada de Macedo, et al., 1999).

A grande reactividade do cloro e a sua grande eficácia trazem problemas devido à formação de compostos organoclorados, que resultam da reacção entre os compostos com cloro utilizados na desinfecção e os “precursores dos THMs” que existem nas águas, sendo estes precursores substâncias naturais de origem orgânica, na sua maioria húmicas e fúlvicas que resultam da decomposição de folhas da vegetação (Meyer, 1994). Existem também aminoácidos e compostos fenólicos que apresentam estruturas semelhantes à dos ácidos húmicos e fúlvicos, tornando-se potenciais precursores (Tor e Aydin, 2006).

A formação dos THMs tem início quando há contacto entre os reagentes (cloro e precursores) e pode continuar a ocorrer durante muito tempo. A concentração dos THMs em águas cloradas varia de acordo com a concentração dos seus precursores, ou seja, da matéria orgânica (Sérodes *et al.*, 2003; Jackman e Hughes, 2010).

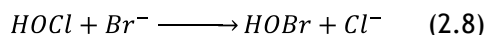
O consumo de cloro e a formação de THMs são influenciados pelas características da matéria orgânica presente na água, uma vez que nem todos os compostos constituintes da matéria orgânica reagem com o cloro do mesmo modo (Xue *et al.*, 2009). Os estudos

existentes indicam que quanto maior for a quantidade de cloro e a concentração de matéria orgânica presente maior será a tendência para a formação de THMs (Nikolaou *et al.*, 2004).

Outros factores que afectam a formação dos THMs durante o processo de cloração são o pH, a temperatura e o tempo de contacto entre o cloro e a água (Sérodes *et al.*, 2003; Serrano e Gallego, 2007; Pavón *et al.*, 2008b; Jackman e Hughes, 2010). De um modo geral, quanto maiores os valores desses parâmetros maior é o nível de formação de THMs (Sérodes *et al.*, 2003).

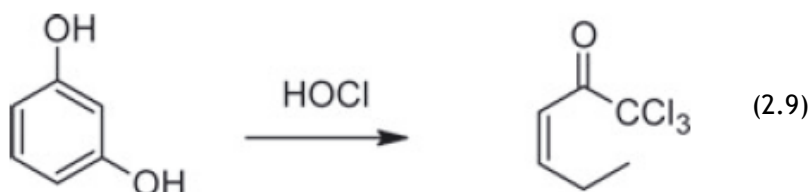
Valores de pH baixos podem conduzir à formação de produtos poliméricos de difícil degradação (Chen e Chen, 2006) e de compostos halogenados que podem ser mais perigosos para o ambiente do que os compostos orgânicos iniciais. No entanto, segundo Iniesta *et al.* (2001), em meio básico o cloro electrogerado é convertido em ião hipoclorito, e sendo esta espécie um agente oxidante forte e um fraco agente de cloração, não ocorre a formação de quantidades significativas de compostos halogenados.

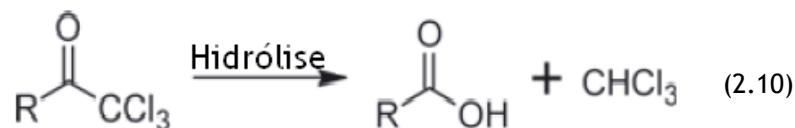
A concentração do ião brometo também é considerada um factor que afecta a formação de THMs pois influencia o tipo de SPDs que são formados. Quando existe nas águas a presença do ião brometo a tendência para a formação de espécies bromadas aumenta, o ácido hipocloroso (HOCl) pode oxidar os brometos a ácido hipobromoso (HOBr) ou ião hipobromito (BrO⁻) (equação 2.8), que é um agente halogenante mais forte que o ácido hipocloroso e reage com a matéria orgânica (Sérodes *et al.*, 2003; Serrano e Gallego, 2007; Pavón *et al.*, 2008a; Pavón *et al.*, 2008b).



Embora o mecanismo de formação de THMs não seja totalmente conhecido, acredita-se que envolve a reacção do catecol contendo a substância orgânica com uma espécie reactiva de cloro, como hipoclorito de sódio.

Segundo o resumo feito por Jackman e Hughes (2010) o mecanismo reactivo envolve a reacção do HOCl ou HOBr com porções de moléculas contendo espécies de 1,3-dihidroxibenzeno (grupo catecolico), onde R representa um átomo de hidrogénio ou uma cadeia orgânica. O mecanismo proposto nas equações 2.9 e 2.10 envolve a clivagem do grupo -CH₂- formando um grupo funcional trihaloacetil que depois é hidrolisado e forma THMs. O ácido hipobromoso formado quando existem iões brometo reage de forma idêntica ao ácido hipocloroso.





2.2.2 Controlo de Trihalometanos

A importância dos THMs a nível mundial deve-se ao facto de serem considerados carcinogénicos e indicadores da possível presença de outros compostos organoclorados, também resultantes do processo de cloração das águas e mais perigosos que os próprios THMs (Macedo, et al., 1999). De modo a proteger a saúde pública dos possíveis efeitos carcinogénicos e mutagénicos dos THMs, é da competência das entidades que gerem os sistemas de distribuição de água assegurar a eficácia dos processos de desinfecção e garantir que a contaminação por THMs é de baixo nível e que não põe em causa a qualidade da água para consumo humano. Para isso foi estabelecido um nível máximo de contaminação para a concentração dos trihalometanos totais (TTHMs), que segundo o decreto-lei nº 306/2007 de Agosto de 2007 é de 100 µg/L.

Devido à elevada volatilidade dos THMs, considera-se que a maioria destes compostos é transferida para o ar, estando as populações expostas a estes compostos não só pela ingestão da água mas também pela ingestão de alimentos expostos a águas de consumo e pela inalação do ar e absorção dérmica no banho, nas piscinas ou jacuzzis, nas águas de lavagem (loição, roupa, alimentos), entre outras (Pavón *et al.*, 2008a).

O controlo dos THMs nas águas destinadas ao consumo humano prende-se com factores exteriores ao tratamento pois, uma vez formados estes compostos, eles persistem ao longo do processo de tratamento. As recomendações para o controlo dos THMs variam de pequenas alterações nos tipos de tratamento existentes até mudanças de alto custo nos sistemas de tratamento. O importante é que qualquer mudança proposta para um sistema de tratamento não acarrete uma deterioração na qualidade da água.

A exposição prolongada aos THMs pode levar ao aparecimento de efeitos tóxicos, mas apesar destes riscos, a formação de THMs nunca pode pôr em causa a prática de desinfecção das águas de consumo. A formação de THMs tem de ser controlada tendo em consideração as normas de qualidade estabelecidas destinadas ao abastecimento público (Rebelo, 2010a).

Para minimizar a formação de THMs pode-se escolher fontes naturais de água com baixo teor de matéria orgânica, controlar as dosagens de cloro adicionadas durante o tratamento da água e escolher outros modos de desinfecção como o dióxido de cloro, o ozono e a radiação ultravioleta. No entanto, tem de se assegurar o controlo microbiológico pois o uso destes métodos alternativos pode não ser eficaz. De algum modo, todos apresentam desvantagens.

Os métodos para o controle da formação dos THMs podem constituir na redução da concentração dos precursores e no uso de processos alternativos para a desinfecção. Outra alternativa de controlo é a eliminação dos THMs já formados, mas os processos físicos são ineficazes na sua remoção e o uso de carvão activado só é eficaz em grande quantidade e por curtos períodos de tempo (Alegria *et al.*, 1998).

Os processos alternativos de desinfecção da água, que evitam a formação de THMs, são aqueles que não utilizam cloro livre, tais como, radiação UV, dióxido de cloro e ozono, como já foi descrito anteriormente, entre outros desinfectantes, como permanganato de potássio, cloroaminas, peróxido de hidrogénio, cloreto de bromo, bromo, iodo e ião ferrato (Meyer, 1994).

2.3 Determinação de Trihalometanos

As implicações adversas que a presença de THMs nas águas de consumo humano têm na saúde humana exigem métodos analíticos simples, rápidos e confiáveis para a sua determinação. Muitos métodos para a determinação de THMs e outros VOCs existentes nas águas têm sido desenvolvidos e a maioria usa cromatografia gasosa, combinada com um passo prévio de concentração da amostra, seguida de detecção por um *electron capture detectors* (ECD) ou por um espectrofotómetro de massa (MS). O desenvolvimento e optimização da sensibilidade, rapidez e simplicidade é essencial para monitorizar as concentrações de THMs na água de consumo humano para melhor compreender a sua formação e remoção nos sistemas de distribuição. Com esta informação é possível estimar a exposição dos humanos aos THMs e optimizar as práticas de tratamento de modo a reduzir a poluição pelos SPDs, minimizando assim os riscos para a saúde tanto quanto possível (Pavón *et al.*, 2008a).

2.3.1 Separação Cromatográfica

A cromatografia gasosa é uma técnica que permite a separação de misturas complexas. Contudo, uma vez separados, detectados e quantificados os componentes individuais de uma amostra, o único dado de que se dispõe, para a identificação de cada um destes, é o tempo de retenção dos correspondentes picos cromatográficos, não sendo estes dados suficientes para uma identificação inequívoca, em especial quando se analisam amostras com um elevado número de componentes (Rebelo, 2010b). Diferentes colunas cromatográficas foram utilizadas na determinação de THMs em amostras de água, tais como, colunas capilares revestidas com sílica fundida. As colunas normalmente têm uma fase estacionária não polar combinada com diferentes grupos, obtendo diferentes graus de polaridade (Pavón *et al.*, 2008a).

O tempo de execução necessário para separar os quatro THMs (clorofórmio, diclorobromometano, clorodibromometano e o bromofórmio) por cromatografia gasosa convencional varia entre 15 e 35 minutos dependendo do equipamento usado (Pavón *et al.*,

2008a). O uso intensivo da cromatografia gasosa e os consequentes desenvolvimentos tecnológicos resultaram numa poderosa técnica de separação, que possibilita a detecção de analitos virtualmente puros, embora esta técnica dependa da qualidade da etapa de preparação da amostra, pois quase nenhuma matriz pode ser directamente injectada num cromatógrafo gasoso (GC).

2.3.2 Preparação da Amostra

A preparação das amostras é um dos passos mais críticos nas análises. Neste passo, os compostos de interesse são separados da matriz e são pré-concentrados para melhorar a selectividade, sensibilidade, confiabilidade, exactidão e reprodutibilidade da análise. (Pavón *et al.*, 2008a). Este passo é o mais demorado e é a principal fonte de erro. Existem diferentes procedimentos, sendo as técnicas mais usadas as de extracção líquido-líquido (LLE), de microextracção de fase sólida (SPME) (Macedo, *et al.*, 1999; Cho *et al.*, 2003), de microextracção de fase líquida (LPME) (Zhao *et al.*, 2004; Tor e Aydin, 2006; Aguilera-Herrador *et al.*, 2008; Tor e Aydin, 2006), de *headspace* (HS) (Kuivinen e Johnsson, 1999; Serrano e Gallego, 2007; Pavón *et al.*, 2008b), e *purge and trap* (PT) (Zygmunt, 1996; Allonier, *et al.*, 2000; Budziak, 2005; Brown *et al.*, 2007; Ruiz-Bevia *et al.*, 2009).

Técnicas de Extracção

A técnica tradicional LLE é um método sensível na determinação de THMs com vista à determinação do potencial de formação de SPDs durante a cloração. No entanto, apesar das vantagens de ser uma técnica simples e versátil, ela tende a ser muito demorada, e é necessário uma grande manipulação da amostra, o que pode levar a perdas de compostos voláteis. Além disso, são necessárias grandes quantidades de solventes orgânicos que são altamente poluentes que normalmente apresentam alta pureza e alto custo, além de muitos deles serem tóxicos (Zhao *et al.*, 2004; Budziak, 2005; Tor e Aydin, 2006; Pavón *et al.*, 2008a).

Apareceram modificações desta técnica de modo a que o problema do uso de grandes quantidades de solvente seja resolvido, tais como, as técnicas de microextracção, SPME e LPME (Pavón *et al.*, 2008a).

Na técnica de SPME, uma fibra de sílica fundida é coberta com uma fase estacionária. A fibra é exposta numa solução aquosa ou gasosa até atingir o equilíbrio entre os analitos da amostra e os adsorvidos na fibra. Depois deste passo, a fibra é retirada da amostra e inserida no injector do cromatógrafo a gás, onde os analitos são termicamente desadsorvidos e analisados na coluna cromatográfica (Budziak, 2005).

A técnica de LPME é baseada no uso de quantidades reduzidas de solventes, levando a um processo de extracção rápido, simples e de baixo custo. Esta técnica elimina as desvantagens dos métodos de extracção convencionais, tais como tempo e aparelhos especializados. O

método LPME tem sido usado com sucesso na determinação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, poluentes organoclorados, herbicidas, cocaína, etc. Segundo Tor e Aydin (2006), a análise de matrizes de águas reais não causa nenhum efeito adverso na técnica de LPME.

Desde que a técnica LPME foi desenvolvida, outras metodologias diferentes foram evoluindo, como, LPME usando uma fibra de membrana oca porosa que foi desenvolvida para melhorar a estabilidade do solvente (figura 2.4). Com esta fibra os THMs são extraídos de amostras de água com um solvente orgânico impregnado nos poros e no interior da fibra de membrana oca. Após a extracção, o solvente é introduzido directamente no GC (Pavón *et al.*, 2008a).

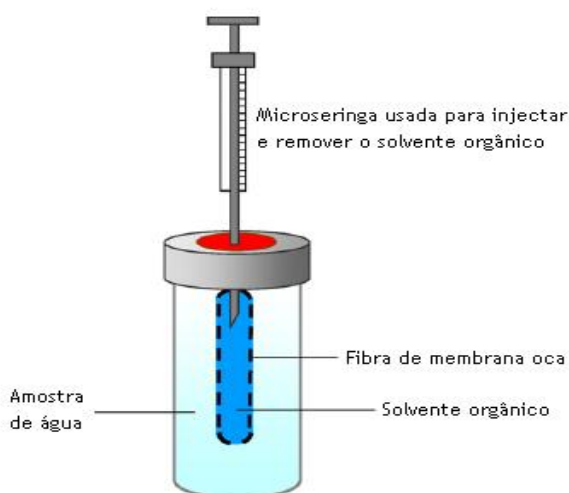


Figura 2.4- Diagrama esquemático da técnica LPME usando uma fibra de membrana oca (adaptada de Pavón, et al., 2008a).

Existe ainda uma técnica chamada microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME). Neste método, uma solução turva é formada quando uma mistura apropriada do solvente de extração e do solvente dispersivo é rapidamente injectada numa amostra aquosa contendo os analitos de interesse (figura 2.5). A solução turva consiste em numerosas gotas da mistura de solventes que são distribuídas em toda a solução aquosa. A transferência dos compostos da fase aquosa para o solvente é muito rápida devido à grande superfície de contacto. Após a extração, a amostra é submetida a centrifugação para separar as duas fases e a fase que contem os analitos concentrados é analisada por GC (Pavón *et al.*, 2008a).

As vantagens desta técnica são o tempo de extração muito curto, como já foi dito, o método não requerer cuidados especiais e ser muito simples, fácil de usar e relativamente barato. As principais desvantagens são a intensa manipulação da amostra e o facto de as etapas de pré-concentração e análise serem realizadas separadamente e difíceis de integrar (Pavón *et al.*, 2008a).

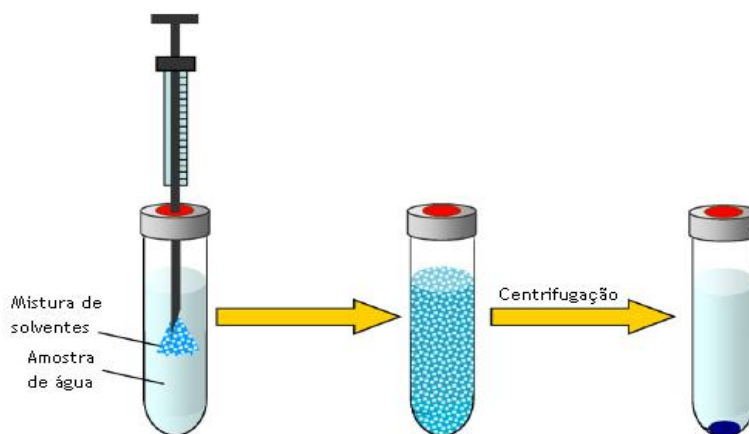


Figura 2.5- Diagrama esquemático da técnica DLLME (adaptada de Pavón, et al., 2008a).

Técnicas *Headspace*

A principal vantagem das técnicas de HS é que permitem que os compostos voláteis das amostras sejam analisados sem interferência da matriz não volátil. Nestes sistemas a manipulação da amostra é mínima, de tal forma que os erros são reduzidos. Além disso, estas técnicas não exigem o uso de solventes orgânicos e pode ser acoplado em linha com a cromatografia gasosa, permitindo a análise completa de uma amostra.

A técnica de HS estática é a alternativa mais rápida e simples, pois extrai-se uma pequena quantidade de VOCs contidos na fase de vapor que está em equilíbrio com a amostra líquida. Aqui é introduzido um fluxo de gás de arraste que transporta os compostos para a coluna. Têm sido desenvolvidas diferentes modificações, como por exemplo, a introdução de uma *trap* com o objectivo de separar os elementos voláteis do resto dos componentes.

A principal desvantagem associada à técnica de HS é a sua baixa sensibilidade, pois a concentração dos analitos não pode estar abaixo do limite de detecção. Se for feita uma tentativa para aumentar a sensibilidade, aumentando o volume de amostra introduzido na coluna, pode ocorrer a perda de resolução, formando uma banda larga. Portanto, a sensibilidade depende, para além da sensibilidade do detector, da capacidade da coluna (Pavón *et al.*, 2008a).

De todas as técnicas de HS a mais usada é a HS-SPME, que é simples, confiável e muito sensível, em que uma fibra de sílica coberta com um material polimérico é introduzida no *headspace* do frasco que contem a amostra. Após se atingir o equilíbrio, a fibra com os compostos voláteis adsorvidos é introduzida na câmara de vaporização do cromatógrafo de gás e os analitos são transferidos para a coluna cromatográfica.

A sensibilidade do método depende do tipo de fibra seleccionada. Segundo a revisão de Pavón *et al.* (2008a) têm sido realizados muitos estudos sobre qual o tipo de revestimento polimérico mais adequado para diferentes compostos.

Além da escolha da fibra, há outras variáveis importantes a serem optimizadas, como o volume, a adição de sal, a agitação da amostra, a quantidade de vezes que se faz a extracção

e a temperatura. Segundo a revisão feita por Pavón *et al.* (2008a), a adição de sal, por exemplo, cloreto de sódio, e a agitação durante o procedimento de extracção parece melhorar a transferência dos compostos da água para o *headspace* e tem sido amplamente utilizada.

Na técnica de HS dinâmica (*purge and trap*) a extracção é realizada pela remoção contínua da fase gasosa. Assim, os compostos voláteis são na sua maioria removidos da amostra. Esta técnica baseia-se no facto de alguns compostos orgânicos voláteis poderem ser transferidos da fase aquosa para a fase gasosa, fazendo borbulhar um gás inerte através de uma amostra de água contida numa câmara de purga, à temperatura ambiente. O vapor é então arrastado através de material adsorvente ou *trap* que retém o analito de interesse. Após a purga estar completa, o *trap* é aquecido e lavado em contra-corrente com o mesmo gás inerte. Esta mistura é arrastada para a coluna cromatográfica. A técnica PT tem-se tornado um método muito usado para análises de VOCs na água, mas é um pouco demorada e é necessária instrumentação complexa. As principais interferências desta técnica são a presença de impurezas no gás utilizado para a purga e a libertação de compostos orgânicos gasosos ao longo do *trap* (Pavón *et al.*, 2008a; Ruiz-Bevia *et al.*, 2009).

Outra forma da técnica de HS dinâmica consiste em recircular o gás de purga, uma e outra vez num sistema fechado, passando o gás em cada ciclo por um *trap* muito pequeno de carvão. Os compostos orgânicos normalmente são extraídos por um filtro de carbono activado com dissulfureto de carbono. Este método é chamado *closed-loop stripping analysis* (CLSA) e é muito usado para a análise de um espectro amplo de compostos orgânicos de volatilidade e peso molecular intermédio. Apesar da alta sensibilidade e confiabilidade da técnica, o tempo de extracção é muito elevado (Pavón *et al.*, 2008a; Ruiz-Bevia *et al.*, 2009).

Outra possibilidade desenvolvida a partir da técnica LPME é a microextracção de gota única (SDME) que é baseada na distribuição dos analitos do *headspace* da amostra entre a microgota do solvente orgânico (figura 2.6). A amostra aquosa é colocada num frasco que é vedado hermeticamente e perfurado com uma microseringa em que na ponta está suspensa uma gota de solvente. A gota do solvente orgânico é exposta ao *headspace* da solução e os analitos alvo são extraídos da matriz da amostra para a gota. Depois de se atingir o equilíbrio, a gota com os analitos concentrados é transferida para a zona de injeção do cromatógrafo de gás para se realizar a análise (Zhao *et al.*, 2004; Tor e Aydin, 2006; Aguilera-Herrador *et al.*, 2008; Pavón *et al.*, 2008a). Têm sido usados muitos solventes orgânicos como extractores, mas a alta instabilidade da gota e o baixo nível de precisão têm sido relatados por vários autores como resultado da evaporação e baixa viscosidade do solvente orgânico. Os líquidos iónicos têm surgido como alternativa a estes solventes convencionais, devido às suas propriedades únicas, incluindo baixa pressão de vapor, alta viscosidade e boa estabilidade térmica. Estas propriedades fazem com que estes solventes sejam óptimos para serem usados na técnica SDME obtendo-se um volume de extracção maior (Aguilera-Herrador *et al.*, 2008).

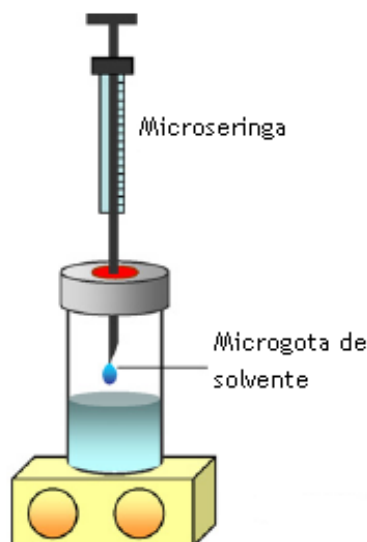


Figura 2.6 - Diagrama esquemático da técnica SDME (adaptada de Pavón, et al., 2008a).

A técnica SDME é simples, barata, rápida, exige pequenas quantidades de solventes orgânicos e não requer equipamento especializado. Além de tudo isto, uma das principais vantagens é que combina a extracção, concentração e introdução da amostra numa única etapa. Apesar de tudo isto, a instabilidade da gota e a baixa sensibilidade do método levantam dúvidas sobre as suas vantagens (Pavón *et al.*, 2008a).

O processo de HS-SPME não envolve o uso de solventes e é usado simultaneamente para a extracção e pré-concentração dos analitos contidos no *headspace* da amostra. O seu princípio é baseado na separação dos analitos entre as matrizes das amostras e as fibras revestidas de polímeros. Existem vários tipos de fibras de SPME e a selectividade do método para as diferentes classes de compostos depende da polaridade e da espessura do filme de revestimento. As fibras de SPME são bastante caras e têm um tempo de vida limitado, pois degradam-se com o uso. Além disso, as características de cada fibra variam de análise para análise, devido por exemplo aos diferentes analitos a determinar (Tor e Aydin, 2006). Esta técnica de microextracção de fase sólida é promissora, mas está sujeita às interferências da matriz e também pode apresentar problemas na recuperação do analito (Brown *et al.*, 2007).

O método usado por Tor e Aydin (2006), HS-LPME é, segundo os mesmos, preciso, reprodutível, linear numa ampla gama de concentrações, requer um pequeno volume de solvente orgânico bem como de amostra, é viável, rápido e fácil de usar na análise de THMs em água, mas segundo Aguilera-Herrador *et al.* (2008) a técnica SDME com um líquido iónico acoplada à cromatografia gasosa com espectrofotómetro de massa é a ferramenta adequada para a determinação de THMs em amostras de água. O uso do líquido iónico 1-octil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato (Omim-PF₆) como extractor é uma vantagem, pois não evapora o solvente durante o procedimento da extracção, levando a uma maior reprodutibilidade das medições. Da mesma maneira, a baixa pressão de vapor do solvente permite a determinação dos analitos com um tempo de retenção cromatográfico baixo. Por outro lado, este método

requer um longo tempo de extração e tem de se ter em atenção os níveis de sensibilidade quando comparado com outros métodos.

Técnicas de Membrana

Nas técnicas baseadas em membranas a introdução dos analitos no sistema é feita directamente através da membrana que vai reter os compostos que não são para analisar e deixa passar os compostos de interesse. É deste modo que ocorre a separação. A parte do dispositivo com a membrana está imerso na amostra de água ou ligado directamente ao sistema de distribuição para realizar as medições das concentrações de THMs em tempo real. Os THMs passam pela membrana e são transportados para o cromatógrafo de gás através de um fluxo de azoto (Pavón *et al.*, 2008a).

Uma técnica de membrana que tem sido amplamente utilizada para a monitorização de VOCs de soluções aquosas é a *membrane introduction mass spectrometry* (MIMS). Nesta técnica, os compostos orgânicos são introduzidos directamente na fonte de ionização do analisador de massa através de uma membrana. A exclusão de possíveis compostos iónicos, sólidos em suspensão, compostos de alto peso molecular, etc, elimina a necessidade de uma etapa de preparação da amostra (Pavón *et al.*, 2008a).

A principal vantagem das técnicas de membrana é não ser necessário o uso de solventes e a principal desvantagem é o facto de que há a possibilidade de exceder a capacidade da membrana quando as amostras de água têm concentrações elevadas de THMs (Pavón *et al.*, 2008a).

2.3.3 Detectores

Os detectores mais usados na análise de VOCs em amostras de água são o espectrofotómetro de massa (MS) e o *Electron capture detectors* (ECD).

O MS é um detector que permite uma identificação qualitativa rápida dos analitos pela comparação do seu espectro de massa com espectros de compostos conhecidos existentes na literatura (Pavón *et al.*, 2008a). Este detector possibilita o reconhecimento de qualquer substância pura. Porém, de um modo geral, não permite a identificação dos componentes individuais de uma mistura, sem que estes tenham sido previamente separados, devido à extrema complexidade do espectro obtido, causada pela sobreposição dos espectros particulares de cada constituinte da mistura (Rebelo, 2010b). Na análise de THMs em amostras de água são obtidos cromatogramas complexos devido à contaminação das amostras (Pavón *et al.*, 2008a).

O ECD é específico para compostos halogenados e por isso é indicado para a determinação de THMs em amostras de água. Geralmente, estes detectores têm bons limites de detecção, além de serem simples de manusear (Pavón *et al.*, 2008a).

Além destes dois detectores, MS e ECD, foram usados outros, tais como, detector de fluorescência, em que os THMs reagem com uma solução específica para dar produtos fluorescentes que são então detectados, detector de fotoionização, em que os compostos são ionizados por fótons e os electrões resultantes são direccionados para um eléctrodo colector sendo detectados, e detector de condutividade electrónica, que opera fazendo reagir os THMs com oxigénio a 1000 °C de modo a detectar dióxido de cloro e dióxido de bromo. Com os últimos detectores mencionados obtêm-se níveis de sensibilidade mais baixos (Pavón *et al.*, 2008a).

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Materiais e Métodos

Neste capítulo, efectua-se uma descrição sumária das características dos reagentes usados no presente trabalho. São descritos os métodos efectuados para a desinfecção das águas residuais, determinação de cloro, de CQO e de THMs.

3.1 Preparação de águas residuais sintéticas

Neste estudo, as águas residuais foram simuladas em laboratório conforme descrito por Saby *et al.* (2002). A respectiva composição e características estão indicadas na tabela 3.1. Os reagentes usados para a preparação das águas residuais foram peptona (Merk), extracto de levedura (Merk), dihidrogenofosfato de potássio (KH_2PO_4) (Merk, com 99% pureza), hidrogenofosfato de potássio (HK_2PO_4) (Fluka, com 99% pureza), hidrogenofosfato de sódio dihidratado ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Merk, com 99,5% pureza), cloreto de amónio (NH_4Cl) (José M. Vaz Pereira, S. A.) cloreto de cálcio (CaCl_2) (CG Chemikalien, com 98% pureza), sulfato de magnésio (MgSO_4) (José M. Vaz Pereira, S. A.) e cloreto de ferro hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Panreac, com 98% pureza). Foi sempre preparado 1000 mL de água para as diferentes desinfecções efectuadas.

Tabela 3.1- Características e composição da água residual simulada no laboratório (adaptada de Saby *et al.*, 2002).

Composição		Características	
Reagentes	Concentração (mg/L)	Análises	Valores
Peptona	75	CQO	330 mg/L
Extracto de levedura	150	Azoto total	58 mg/L
KH_2PO_4	68	Azoto amoniacal	36 mg/L
K_2HPO_4	174	Nitratos	2 mg/L
Na_2HPO_4	169,6	Fósforo	10 mg/L
NH_4Cl	120,6	Sólidos em suspensão	0 mg/L
CaCl_2	54,26	Temperatura	20 °C
MgSO_4	22,5	pH	7,7
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,25		

3.2 Desinfecção

A desinfecção com cloro foi realizada através da adição de hipoclorito de sódio (NaOCl) (Higilim, com 13% de cloro activo) com concentrações diferentes fixando os valores de matéria orgânica consoante a preparação das amostras de água descrita anteriormente. O volume de hipoclorito de sódio adicionado foi variando de ensaio para ensaio, desde 0 até 2 mL aumentando assim a concentração de cloro livre em cada amostra. A tabela 3.2 apresenta os valores utilizados em cada amostra dos diferentes ensaios.

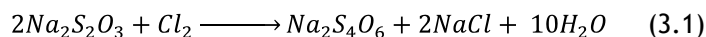
Tabela 3.2- Volume de hipoclorito de sódio adicionado a cada uma das amostras nos diferentes ensaios.

	Amostras (1000 mL)	Volume de NaOCl adicionado (mL)
	Branco	0
Ensaio 1	A1	0,08
	A2	0,15
	A3	0,22
	A4	0,3
	A5	0,42
Ensaio 2	A1	0,2
	A2	0,3
	A3	0,4
	A4	0,5
	A5	0,7
Ensaio 3 e 4	A1	0,3
	A2	0,7
	A3	1
	A4	2

Foram retiradas amostras ao longo do tempo. Os tempos de contacto foram de 0, 2, 6, 8, 10, 12, 24, 48, 72, 96 e 120 horas.

Para fazer a extracção dos THMs com a técnica HS-SDME foram retiradas amostras de 9 mL para frascos de vidro de 10 mL (Supelco), às quais foi adicionado cerca de 2 mg de tiosulfato de sódio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (Ridel-de-Haën, com 99,5% pureza) para parar a reacção entre o cloro e a matéria orgânica, como mostra a equação 3.1, e cerca de 3 mg/L de cloreto de sódio (NaCl) (José Manuel Gomes dos Santos, Lda, com 99,8% pureza) para

aumentar a força iónica e diminuir a solubilidade dos analitos nas amostras de modo a melhorar a extracção como sugerido por Aguilera-Herrador *et al.* (2008).



Nos frascos que contêm as amostras acrescentou-se ainda um agitador magnético com 8 mm de comprimento e 3 mm de diâmetro (Sigma-Aldrich) antes de selar. Para fechar os frascos usou-se septos de silicone e tampas de alumínio (ambos Supelco) juntamente com uma pinça apropriada usada para selar os frascos (Supelco).

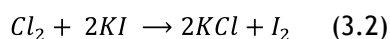
Para fazer a extracção dos THMs com a técnica *purge and trap* foram retiradas amostras de 40 mL para frascos de vidro de 40 mL (Supelco), às quais foi adicionado apenas 10 mg tiosulfato de sódio pentahidratado.

Para ambas as técnicas de extracção as amostras foram guardadas no escuro e a 4 °C.

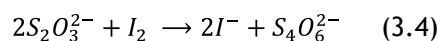
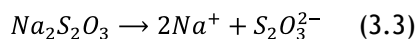
3.3 Determinação de cloro residual

A quantidade de cloro residual existente inicialmente em cada amostra foi determinada para os 4 ensaios, para o ensaio 1, 2 e 3 foi feito o estudo ao longo do tempo. Para isso utilizou-se o método iodométrico de acordo com o procedimento descrito no Standard Methods (APHA, 1995) (apêndice A).

Quando a solução apresenta um pH de 8 o cloro reage com o iodeto de potássio (KI) (Riedel-de Haën, com 99,5% pureza) e liberta iodo livre (equação 3.2).



O iodo livre foi titulado num titulador automático da Metrohm 775 Dosimat, com uma solução de tiosulfato de sódio e amido (Riedel-de Haën) como indicador (equação 3.4).



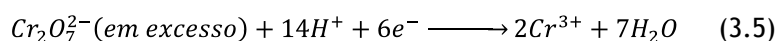
Adicionou-se ácido acético (CH₃COOH) (Pronalab, com 99% pureza) porque algumas formas de cloro combinado não reagem a pH neutro. Assim a titulação tem de ser efectuada a pH próximo de 3 ou 4. Concentrações abaixo de 1 mg/L não podem ser detectadas usando este método.

3.4 Determinação de Carência Química de Oxigénio (CQO)

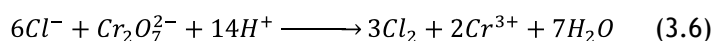
Para o ensaio 3 efectuou-se o estudo da variação de CQO ao longo do tempo.

A carência química de oxigénio permite quantificar o oxigénio necessário à oxidação da fracção orgânica de amostra, que é susceptível de ser oxidada por um oxidante químico forte. No presente trabalho utilizou-se o método titrimétrico com refluxo fechado de acordo com o procedimento descrito no Standard Methods (APHA, 1995) (apêndice B).

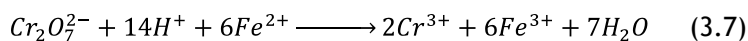
A oxidação da matéria orgânica presente na amostra foi efectuada em refluxo fechado num digestor spectroquant TR420 da Merck, por um oxidante químico forte adicionado em excesso. Para o efeito usou-se dicromato de potássio (Aldrich Chemical Company Lda, com 99% de pureza), em meio ácido, ácido sulfúrico (Sigma- Aldrich com 97% de pureza), na presença de um catalisador, sulfato de prata (Panreac, com 99,5% de pureza) para garantir a oxidação de álcoois e ácidos de cadeia longa. A reacção prossegue durante duas horas, à temperatura de refluxo do ácido (148 °C). Nestas condições, a matéria orgânica susceptível de oxidação é oxidada a CO₂ e H₂O, com a redução de dicromato (cor amarela) a crómio (cor verde) de acordo com a equação 3.5.



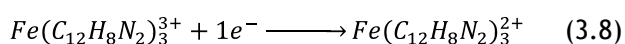
A presença de cloretos nas amostras interferem na análise sendo também oxidados. Por outro lado, o excesso de cloreto em solução precipita o catalisador sob a forma de AgCl levando a valores mais baixos de CQO (equação 3.6). Esta interferência foi ultrapassada pela adição de sulfato de mercúrio que complexa os cloretos.



Depois da oxidação, o dicromato em excesso foi titulado, com sulfato ferroso amoniacal (SFA), usando como indicador uma solução aquosa de ferroína, num titulador automático da Metrohm 725 Dosimat plus.



A cor vermelha acastanhada no ponto de equivalência é devida à formação de um complexo do ião ferroso com a fenantrolina, que tem lugar quando todo o dicromato é reduzido a Cr (III), e portanto um excesso de sulfato ferroso amoniacal resulta num excesso de Fe (II).



3.5 Determinação de THMs

Existem várias técnicas para extrair THMs. As técnicas utilizadas para a extracção neste trabalho foram a HS-SDME e a *purge and trap*. Após a extracção ser efectuada, os THMs foram determinados num sistema de GC-MS.

3.5.1 HS-SDME

A realização da técnica de extracção HS-SDME e a análise dos THMs por GC-MS foi efectuada na Faculdade de Farmácia da Universidade de Lisboa, para o ensaio 3. Para a realização desta técnica, foi utilizado n-hexano (Sigma-Aldrich, com 99% pureza) como solvente de extracção (Tor e Aydin, 2006).

A técnica de extracção foi realizada usando os frascos de vidro de 10 mL que contêm as amostras e o agitador magnético. A microseringa de 10 μ L com a ponta em *bevel* (Sigma-Aldrich) foi cheia com 2 μ L de n-hexano e é inserida no frasco através do septo. A microseringa foi posicionada de modo a colocar a ponta da agulha numa posição estável no *headspace* da amostra. Depois o pistão é empurrado até formar uma microgota de n-hexano na ponta da agulha. Depois de 30 minutos de extracção, sempre com agitação, o pistão é puxado de novo para cima e transfere-se a microseringa para a zona de injeção do GC.

Com esta técnica de extracção os padrões usados foram os quatro principais THMs, clorofórmio (CHCl_3) (Sigma-Aldrich, com 99% pureza), diclorobromometano (CHCl_2Br) (Sigma-Aldrich, com 98% pureza), clorodibromometano (CHClBr_2) (Sigma-Aldrich, com 98% pureza) e bromofórmio (CHBr_3) (Sigma-Aldrich, com 99% pureza).

As soluções padrão foram preparadas em metanol (CH_3OH) (Pronalab) com a concentração de 100 mg/L e foram guardadas no escuro a 4 °C. As soluções de trabalho foram preparadas com as seguintes concentrações, 5, 20, 50, 70 e 100 $\mu\text{g/L}$, fazendo diluições rigorosas das soluções padrão em água destilada. Estas são conservadas do mesmo modo que as amostras de água residual.

Na detecção dos THMs foi usado um cromatógrafo gasoso Claurus 500 acoplado a um detector de espectrometria de massa Claurus 500 D, ambos da PerkinElmer. A separação dos THMs foi realizada com uma coluna capilar ID-BPX50 de 30 m \times 0,25 mm, revestida com 50% *phenylpolysilphenylene-siloxane*. As temperaturas do injector, da linha de transferência e da fonte de ionização são mantidas a 200 °C, 250 °C e 200 °C, respectivamente. O programa de temperatura do forno do cromatógrafo é o seguinte: Durante 3 min é mantido a 40° C, depois começa a aumentar 5 °C/min até 70 °C, aumentando logo de seguida 35 °C/min até 200 °C, permanecendo nesta temperatura durante 2 min. É usado hélio com um fluxo de 1 mL/min (Aguilera-Herrador *et al.*, 2008).

3.5.2 *Purge and trap*

A realização da técnica de extracção PT e a análise dos THMs por GC-MS foi efectuada no laboratório de cromatografia do Citeve Alimentar na Covilhã, para os ensaios 3 e 4. Para a realização desta técnica, usou-se o sistema de purga Velocity XPT Purge and Trap Sample Concentration acoplado a um auto-sampler Aquatek 70 vial autosample ambos da Teledyne Tekmar. A câmara de purga recolhe 25 mL de amostra. Como gás de purga foi usado Hélio com um fluxo de 40 mL/min. A purga foi feita durante 11 min à temperatura de 35 °C.

Nesta técnica de extracção foi usada uma solução, CLP Volatile Mix 1 da Supelco, contendo todos os padrões necessários, uma solução de fortificação, EPA 524 L Fortification solution da Supelco, contendo o padrão interno (fluorobenzeno) e uma solução EPA 502/524.2 VocMix Oekanal da Fluka, contendo o padrão de controlo.

As soluções padrão foram preparadas em metanol com a concentração de 200 mg/L e foram guardadas no escuro a 4 °C. As soluções de trabalho foram preparadas com as seguintes concentrações: 10, 20, 40, 60, 80 e 100 µg/L, fazendo diluições rigorosas das soluções padrão em água destilada. Estas foram conservadas do mesmo modo que as amostras de água residual.

Na detecção dos THMs foi usado um cromatógrafo gasoso CP 3800 Gas Chromatograph acoplado a um detector de espectrometria de massa Saturn 2200 GC/MS/MS ambos da Varian. A separação dos THMs foi realizada com uma coluna capilar VF 624 MS de 30 m × 0,25 mm. As temperaturas do injector e da linha de transferência do sistema de purga para o GC e da linha de transferência do GC para o MS são mantidas a 180 °C, 150 °C e 240 °C, respectivamente. O programa de temperaturas do forno do cromatógrafo é o seguinte: Durante 2 min é mantido a 35 °C, depois começa a aumentar 10 °C/min até 165 °C, aumentando logo de seguida 70 °C/min até 250 °C. É usado hélio com um fluxo de 1,2 mL/min.

Capítulo 4

Resultados Experimentais e Discussão

Resultados Experimentais e Discussão

Um dos objectivos deste trabalho foi o estudo da influência da concentração de cloro e do tempo de contacto, na formação de THMs em águas residuais. Assim, neste trabalho experimental foi realizada a desinfecção de águas residuais sintéticas, com diferentes concentrações de cloro, sendo retiradas amostras para análise à medida que o tempo de contacto ia aumentando.

Neste capítulo, vão ser apresentados os resultados obtidos com as diferentes técnicas utilizadas para detectar THMs, além de outras análises como a determinação de cloro e CQO.

4.1 Variação de cloro residual

Para realizar a desinfecção foi usado hipoclorito de sódio. Este foi adicionado a 1000 mL de água residual com diferentes volumes para cada uma das amostras. Depois de ter sido adicionado o hipoclorito de sódio, os recipientes das águas residuais foram tapados e guardados no escuro pois a luz degrada os compostos clorados, e o objectivo é observar a quantidade de cloro que reage e não o que evapora.

Na tabela 4.1 é apresentada a concentração inicial de cloro em cada uma das amostras de água residual. Como se pode observar nesta tabela, de ensaio para ensaio, para o mesmo volume de hipoclorito de sódio, a concentração de cloro residual vai diminuindo. Vejamos, por exemplo, os ensaios 3 e 4, onde o volume adicionado às quatro amostras é o mesmo, isto é, 0,3 mL à A1, 0,7 mL à A2, 1 mL à A3 e 2 mL à A4, mas observando a coluna da concentração de cloro residual destas amostras de ensaios diferentes esta vai diminuindo, passando de 7,6 para 1,8 mg/L, de 13,0 para 8,0 mg/L, de 21,9 para 11,4 mg/L e de 35,3 para 22,2 mg/L, nos ensaios 3 e 4, respectivamente. Isto acontece porque a adição de hipoclorito de sódio às amostras de cada ensaio é realizada em dias diferentes e a concentração de cloro residual no próprio frasco do reagente vai diminuindo ao longo do tempo devido à evaporação e à degradação causada pela luz.

Tabela 4.1- Volume de hipoclorito de sódio (NaOCl) adicionado a cada uma das amostras e a respectiva concentração inicial de cloro residual.

	Amostras (1000 mL)	Volume de NaOCl adicionado (mL)	Concentração inicial de cloro residual (mg/L)
	Branco	0	0
Ensaio 1	A1	0,08	3,1
	A2	0,15	3,9
	A3	0,22	8,6
	A4	0,3	12,3
	A5	0,42	18,6
Ensaio 2	A1	0,2	7,5
	A2	0,3	11,8
	A3	0,4	15,2
	A4	0,5	21,6
	A5	0,7	22,6
Ensaio 3	A1	0,3	7,6
	A2	0,7	13
	A3	1	21,9
	A4	2	35,3
Ensaio 4	A1	0,3	1,8
	A2	0,7	8,0
	A3	1	11,4
	A4	2	22,2

Nas tabelas 4.2, 4.3 e 4.4 são apresentados os valores da concentração de cloro residual ao longo do tempo para os ensaios 1, 2 e 3 e nas figuras 4.1, 4.2 e 4.3 observa-se a variação da concentração de cloro ao longo do tempo para as diferentes amostras dos mesmos ensaios.

Analisando os valores da tabela 4.2 vê-se que ao fim de 48 horas, na amostra A1 já não é possível detectar qualquer cloro com este método de determinação.

Tabela 4.2 - Valores da concentração de cloro residual para diferentes tempos de contacto das amostras do ensaio 1.

Ensaio 1					
t (h)	Concentração Cloro Residual (mg/L)				
	A1	A2	A3	A4	A5
0	3,1	3,9	8,6	12,3	18,6
12	1,6	2,7	3,5	4,3	6,7
24	1,5	1,9	2,2	2,9	4,2
48	0	1,6	1,7	1,9	2,6
120	0	0	1,4	1,3	1,8

No gráfico da figura 4.1 observa-se que nas primeiras 12 horas ocorre um grande decaimento da concentração de cloro residual.

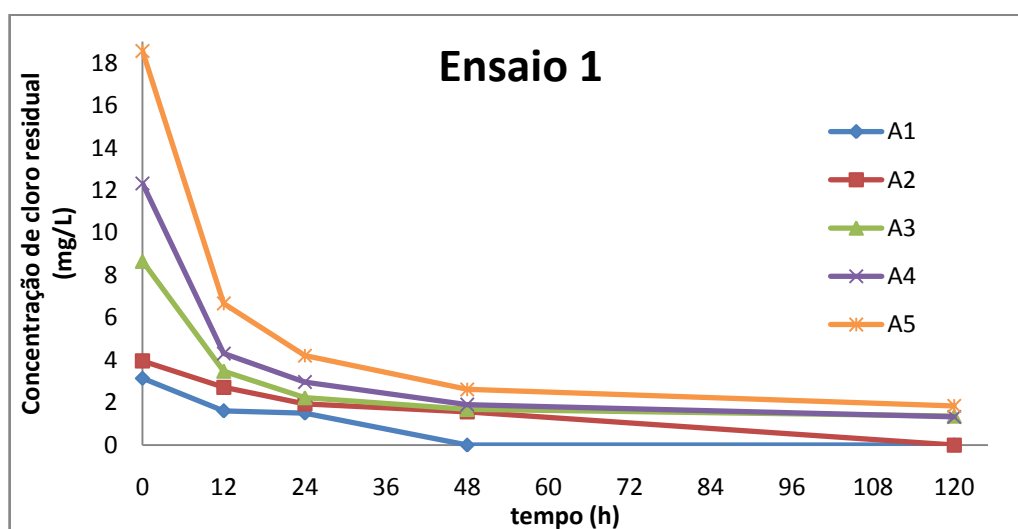


Figura 4.1 - Gráfico da variação da concentração de cloro em função do tempo de contacto das amostras do ensaio 1.

Como no ensaio 1 a amostra A1 não apresentava qualquer valor de cloro a partir das 48 horas, no ensaio 2 aumentou-se o volume de hipoclorito de sódio adicionado. Por outro lado, como no ensaio 1 se observou um decaimento acentuado nas primeiras 12 horas em todas as amostras, para o ensaio 2 efectuou-se o estudo da concentração de cloro nessas primeiras 12 horas, medindo a concentração de 2 em 2 horas. Os resultados estão apresentados na tabela 4.3 e na figura 4.2. Observando os valores da tabela 4.3, vê-se que a amostra A1 a partir das 48 horas tem valores de cloro inferiores a 1 mg/L e nas amostras A2 e A3 às 120 horas acontece o mesmo. Como foi dito no ponto 3.3 deste trabalho, este método de determinação de cloro não detecta valores abaixo de 1 mg/L, logo os valores apresentados para estas

amostras são inferiores ao limite de detecção do método de análise, embora tenham sido obtidos nestas determinações e são aqui apresentados.

Tabela 4.3 - Valores da concentração de cloro residual para diferentes tempos de contacto das amostras do ensaio 2.

Ensaio 2					
t (h)	Concentração Cloro Residual (mg/L)				
	A1	A2	A3	A4	A5
0	7,5	11,8	15,2	21,6	22,6
2	5,8	10,8	14,7	18,8	21,7
4	5,2	8,7	12,8	13,7	15,8
6	4,6	7,5	10,5	12,5	15,2
8	3,6	5,6	8,5	9,4	12,2
10	3,6	5,5	7,9	8,8	12,0
12	3,4	5,2	6,8	7,8	10,6
24	1,2	1,5	3,5	3,1	10,0
48	0,7	1,0	2,1	2,2	6,0
120	0,3	0,5	0,8	1,6	3,9

No gráfico da figura 4.2 observa-se um decaimento mais ou menos constante nas primeiras 12 horas, como era esperado pelos resultados do ensaio 1.

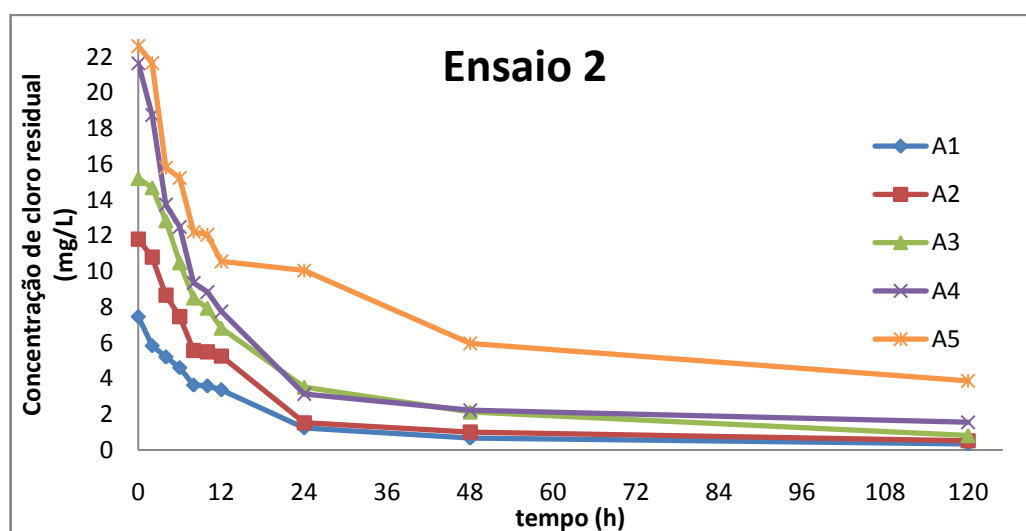


Figura 4.2 - Gráfico da variação da concentração de cloro em função do tempo de contacto das amostras do ensaio 2.

Como no ensaio 2 continuou a existir amostras com concentração abaixo de 1 mg/L, no ensaio 3 aumentou-se mais uma vez o volume de hipoclorito de sódio adicionado a cada amostra, fez-se ainda determinações entre as 48 e as 120 horas que não tinham sido efectuadas nos ensaios anteriores. Os resultados são mostrados na tabela 4.4 e na figura 4.3. Na tabela 4.4 observa-se que mesmo aumentando o volume de hipoclorito ainda há valores abaixo de 1 mg/L como na amostra A1 mas só a partir das 72 horas e na amostra A2 às 120 horas.

Tabela 4.4 - Valores da concentração de cloro residual para diferentes tempos de contacto das amostras do ensaio 3.

Ensaio 3				
t (h)	Concentração Cloro Residual (mg/L)			
	A1	A2	A3	A4
0	7,6	13,0	21,9	35,3
2	3,5	9,2	19,4	32,2
6	3,0	5,9	13,0	23,3
12	1,8	3,7	9,8	18,9
24	1,4	1,7	7,6	16,1
72	0,9	1,1	5,9	12,0
96	0,5	0,5	4,8	10,4
120	0,3	0,3	3,2	7,1

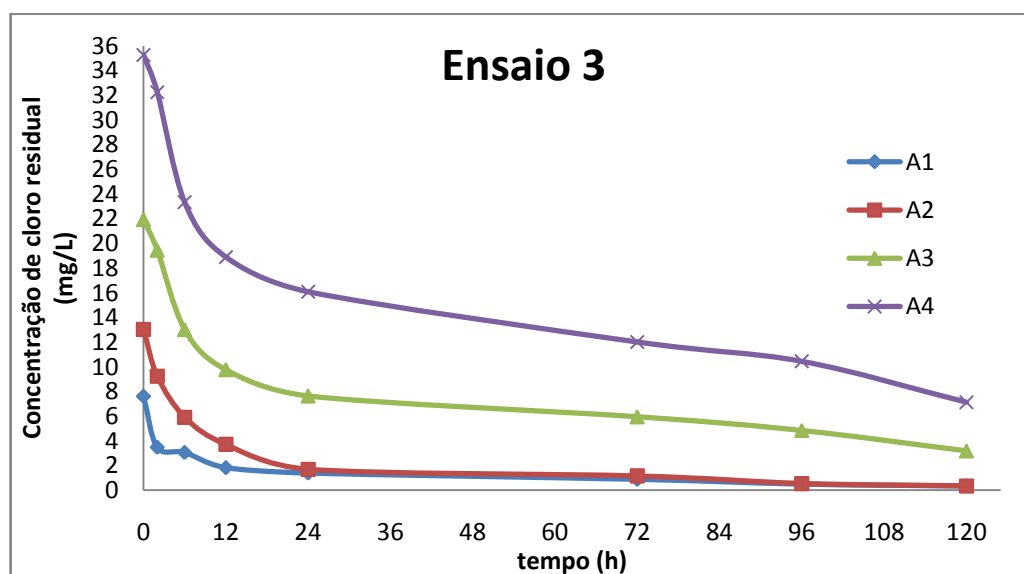


Figura 4.3 - Gráfico da variação da concentração de cloro em função do tempo de contacto das amostras do ensaio 3.

A análise destes três gráficos (figuras 4.1, 4.2 e 4.3) permite verificar que, em todas as amostras, ocorre uma diminuição brusca da concentração de cloro nas primeiras doze horas, o que sugere que nestas doze horas ocorre a maior parte da reacção entre a matéria orgânica e o cloro residual. Depois destas 12 horas a concentração de cloro vai diminuindo de forma gradual.

Apesar de existir um grande decréscimo ao longo do tempo, este pode não ser só devido à reacção entre a matéria orgânica e o cloro mas também devido ao mau isolamento, e portanto haver alguma evaporação do cloro, e à degradação por acção da luz nos momentos em que as amostras estavam a ser manuseadas.

Como vimos até agora, a parte mais significativa da reacção entre o cloro residual e a matéria orgânica ocorre nas primeiras 12 horas de desinfecção. Tentou-se então apresentar uma equação que permitisse o cálculo da velocidade de decaimento da concentração de cloro residual para as diferentes amostras. Assim, verifica-se que a curva que melhor se ajusta ao gráfico da figura 4.3 é uma equação potencial do tipo:

$$[\text{Cloro Residual}] = a \times t^b \quad (4.1)$$

Esta expressão não corresponde a qualquer equação cinética, logo não permite o cálculo da constante da velocidade de decaimento. Isto acontece provavelmente devido ao facto do decréscimo da concentração de cloro observado na figura 4.3 não ser devido a uma simples reacção. Para formar os quatro THMs ocorrem quatro reacções diferentes e ainda poderá ocorrer a formação de outros produtos clorados que não estão a ser contabilizados. Sendo assim, o decaimento observado não é devido a uma simples reacção química mas sim a várias reacções, não sendo possível fazer um estudo cinético de uma reacção em particular.

4.2 Variação de CQO

No ensaio 3 a desinfecção também foi seguida com análises de CQO. Os valores de CQO para cada amostra ao longo do tempo são apresentados na tabela 4.5. O valor de CQO para o Branco (sem qualquer adição de cloro) é de 361 mg/L o que está de acordo com o valor de CQO indicado por Saby *et al.* (2002) e apresentado na tabela 3.1. De acordo com esta referência está também o valor de pH medido que foi de 7,4. No final de 120 horas efectuou-se novamente a medição de CQO do branco e verificou-se um decréscimo, sendo de 96 mg/L. Logo verifica-se que, mesmo sem adição de cloro ocorre uma diminuição da matéria orgânica susceptível de ser oxidada pelo ião dicromato.

Tabela 4.5 - Valores de CQO de cada amostra de água residual ao longo do tempo para as amostras do ensaio 3.

Ensaio 3					
t (h)	CQO (mg/L)				
	Branco	A1	A2	A3	A4
0	361	99	91	149	169
2	--	195	174	266	312
6	--	72	139	183	198
12	--	295	275	236	248
24	--	337	405	337	311
72	--	125	187	226	205
96	--	267	355	247	357
120	96	133	160	190	195

Os resultados de CQO obtidos experimentalmente ao longo do tempo, para todas as amostras são apresentados na figura 4.4. De uma maneira geral, observa-se um comportamento semelhante para as quatro amostras, embora não exista um comportamento regular ao longo do tempo. Os valores de CQO aumentam e diminuem.

Estas análises apresentam interferências devido ao cloreto existente nas amostras como indicado na equação 2.5, cloreto este que também é oxidado, segundo a equação 3.6. Deste modo, os valores apresentados na figura 4.4 podem não ser apenas matéria orgânica, mas os cloretos podem estar também a ser contabilizados.

Os resultados observados na figura 4.4 não estão de acordo com os obtidos anteriormente no estudo do cloro, ou seja, era esperado que tanto o cloro como a matéria orgânica fossem diminuindo ao longo do tempo e a CQO tivesse uma variação inferior, ou se mantivesse quase constante, mas tal não se verificou.

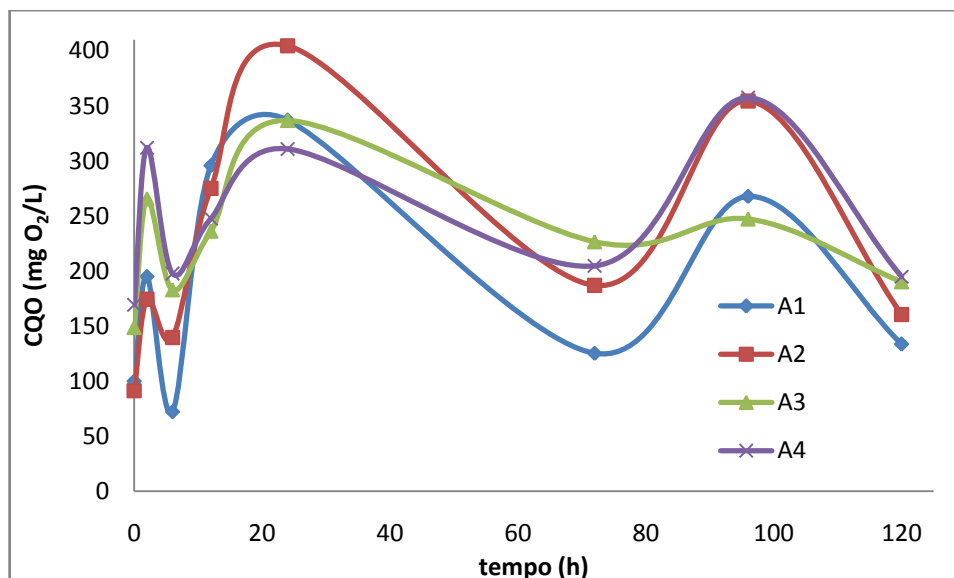


Figura 4.4 - Gráfico da variação de CQO em função do tempo de contacto para as amostras do ensaio 3.

4.3 Formação de THMs

Para o ensaio 3 efectuou-se o estudo da formação de THMs. Foram utilizadas duas técnicas na extração de THMs, a HS-SDME e a PT. Nos subcapítulos seguintes vão ser descritos os diferentes resultados obtidos com cada uma das técnicas.

4.3.1 HS-SDME

Na determinação de THMs, usando a técnica de extração HS-SDME e a coluna capilar ID-BPX50, não se conseguiu obter resultados fiáveis. Na figura 4.5 estão apresentados os cromatogramas dos quatro padrões (clorofórmio, diclorobromometano, clorodibromometano e bromofórmio) todos com a concentração de 100 µg/L.

Como se pode observar, os diferentes padrões apresentam todos cromatogramas semelhantes. Os principais picos aparecem todos aproximadamente aos mesmos tempos de retenção, cerca 1,6 min o que indica que os diferentes compostos não estão a ser bem separados na coluna cromatográfica.

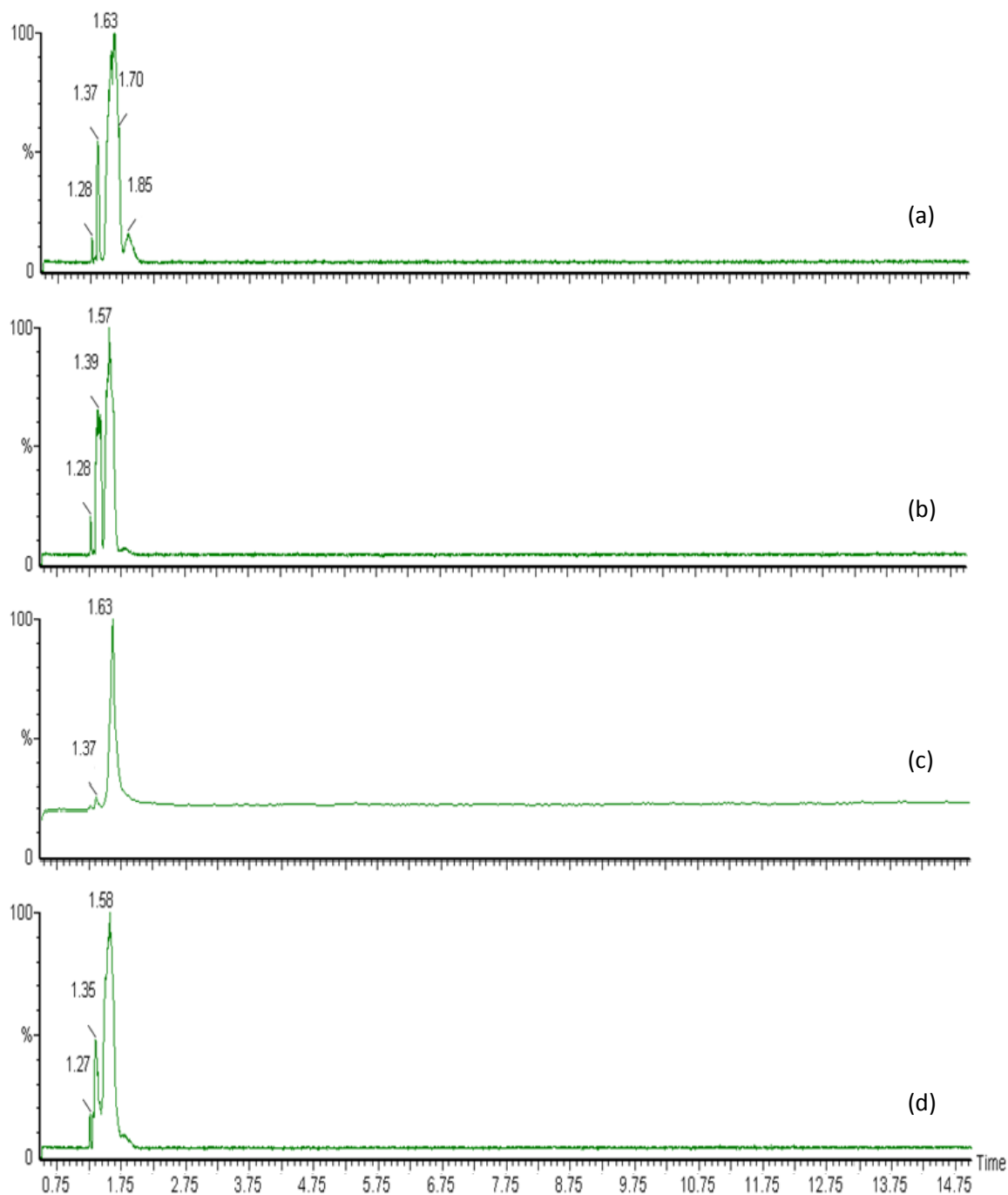


Figura 4.5 - Cromatogramas dos quatro principais THMs, (a) clorofórmio, (b) diclorobromometano, (c) clorodibromometano e (d) bromofórmio, com a concentração de 100 $\mu\text{g/L}$, obtidos com a técnica HS-SDME.

Na figura 4.6 é apresentado um cromatograma da amostra A2 do ensaio 3, ao fim de 120 horas de desinfecção e observa-se que os picos que aparecem são aproximadamente na mesma zona em que aparecem os padrões, logo todos os compostos existentes na amostra estão a ser detectados com os mesmos tempos de retenção. Deste modo, é impossível tirar qualquer conclusão pois não se consegue identificar os diferentes compostos existentes.

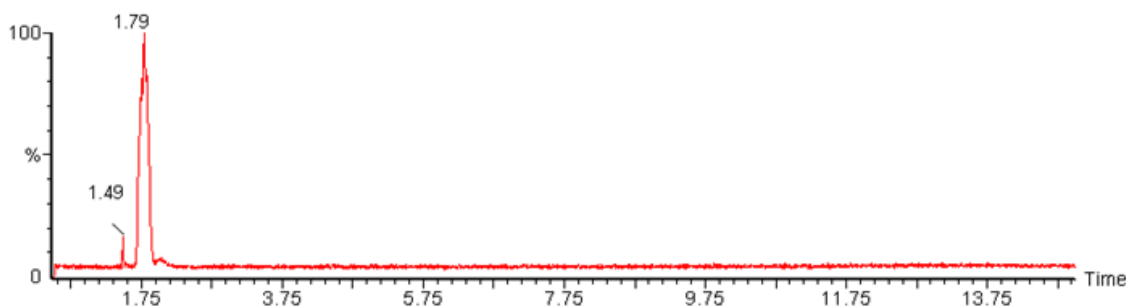


Figura 4.6 - Cromatograma da amostra A2 do ensaio 3 ao fim de 120 horas de desinfecção, obtido com a técnica HS-SDME.

Os compostos estão a sair todos ao mesmo tempo de retenção porque provavelmente a coluna utilizada não foi a adequada para a separação de THMs. Além disso, a técnica de HS-SDME não é fácil de se utilizar devido ao uso de n-hexano como solvente de extracção que tem problemas como a instabilidade da microgota e os baixos níveis de precisão, causados pela evaporação do solvente orgânico e a baixa viscosidade. Talvez por esse motivo não esteja a ser injectado no GC todo o volume (2 μ L) porque podem existir perdas quando a gota está suspensa no *headspace* da amostra.

Para ultrapassar estes problemas causados pelo solvente de extracção, segundo Aguilera-Herrador *et al.* (2008) surgem como alternativa os líquidos iónicos, por exemplo, Omim-PF₆, pois estes líquidos apresentam propriedades únicas e valiosas, incluindo baixa pressão de vapor, alta viscosidade e boa capacidade térmica. Estas características fazem destes ζ solventes quase perfeitos no uso da técnica SDME, pois segundo os mesmos autores permitem obter valores fiáveis e reprodutíveis. No entanto, não foi possível a utilização de um destes líquidos iónicos pois não estavam disponíveis no mercado.

4.3.2 *Purge and Trap*

Quando a determinação de THMs foi feita usando a técnica *purge and trap* e a coluna capilar VF 624 MS os cromatogramas são bastante diferentes dos anteriores. Nas figuras 4.7 e 14 são apresentados dois cromatogramas, um da solução que contem os quatro THMs e outro da amostra desinfectada com 0,7 mL de NaOCl, a A2 do ensaio 3 ás 120 horas, respectivamente. Os restantes cromatogramas podem ser consultados no anexo A.

Como se pode observar no cromatograma da figura 4.7 os diferentes THMs estão bem separados e cada um aparece num tempo de retenção diferente: o clorofórmio a 5,4 min, o diclorobromometano a 7,3 min, o clorodibromometano a 9,3 min e o bromofórmio a 11,1 min. Neste caso, consegue-se distinguir todos os THMs e deste modo é possível serem identificados, ao contrário do que acontecia com os cromatogramas da figura 4.5 em que todos os compostos se sobrepunham mais ou menos nos mesmos tempos de retenção, sendo impossível identificá-los.

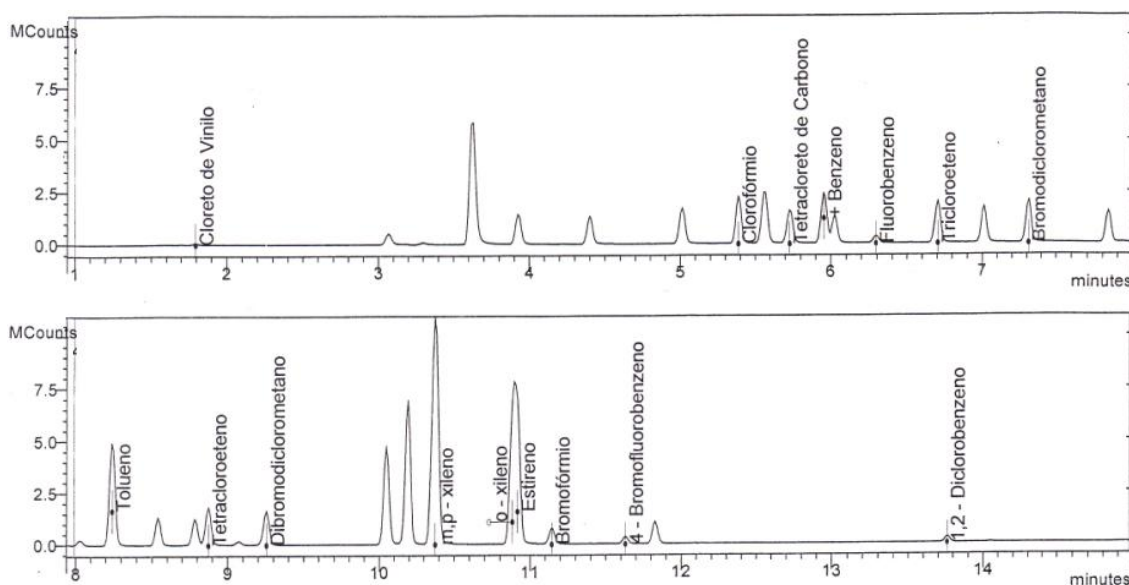


Figura 4.7 - Cromatograma da solução que contém os padrões dos THMs, com a concentração de 100 $\mu\text{g/L}$, obtidos com a técnica PT.

O cromatograma indicado na figura 4.8 é da amostra A2 do ensaio 3 ao fim de 120 horas de desinfecção e apresenta vários picos além dos quatro THMs que se quer quantificar. O pico do Fluorobenzeno e do 4-Bromofluorobenzeno, situados aos tempos de retenção de 6,3 min e de 11,6 min, respectivamente, aparecem neste cromatograma pois fazem parte da solução de fortificação adicionada a todas as amostras e padrões, como também acontecia na solução que contém os padrões. Mas além destes picos que se sabe que não fazem parte da amostra ainda aparecem dois picos com altura considerável, um entre 6,1 e 6,2 min e outro a 13,8 min que não estão identificados pois não fazem parte dos padrões e não se sabe ao certo a que composto correspondem. Dos quatro THMs que se quer quantificar, consegue distinguir-se um pico pequeno com tempo de retenção de 5,4 min que corresponde ao cloroformio. Os outros três THMs, apesar de se conseguir detectar têm valores muito inferiores ao primeiro padrão injectado (10 $\mu\text{g/L}$) logo são valores vestigiais e não se consegue observar a formação de picos no cromatograma. O THM que se detecta mais claramente é o cloroformio pois, uma vez que não foram adicionados compostos bromados na preparação das águas residuais, é provável não existirem em quantidades significativas os THMs que contém bromo e apenas ser visível o cloroformio.

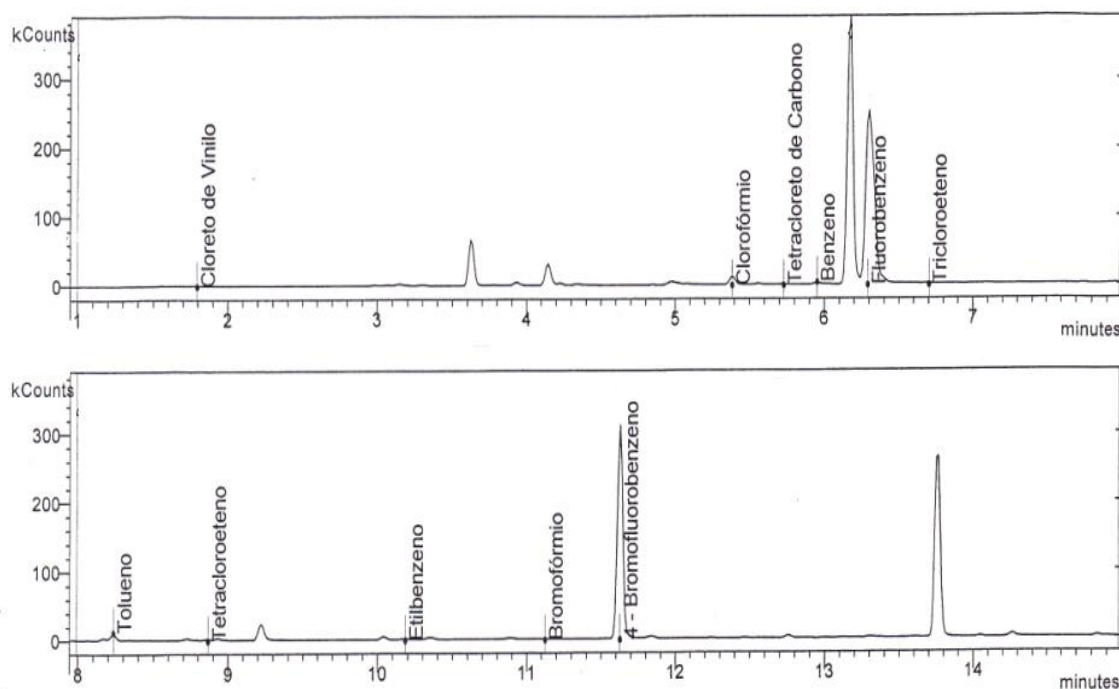


Figura 4.8 - Cromatograma da amostra A2 do ensaio 3 ao fim de 120 horas de desinfecção, obtido com a técnica PT.

Para efectuar o estudo da formação de THMs ao longo do tempo, usou-se a amostra A2 do ensaio 3 e mediu-se a concentração de THMs à medida que o tempo ia passando. Os resultados observados na tabela 4.6 mostram que nas primeiras duas horas há a formação de 6,2 µg/L de clorofórmio, 2,0 µg/L de diclorobromometano, 1,6 µg/L de clorodibromometano e 0,9 µg/L de bromofórmio.

Tabela 4.6 - Valores da concentração de THMs da amostra de água residual A2 do ensaio 3, ao longo do tempo.

A2 do ensaio 3				
t (h)	Concentração de THMs (mg/L)			
	CHCl ₃	CHCl ₂ Br	CHClBr ₂	CHBr ₃
0	0	0	0	0
2	6,2	2,0	1,6	0,9
6	6,0	2,0	1,7	0,8
12	6,1	2,0	1,6	0,8
24	6,2	2,0	1,6	0,8
72	6,3	2,0	1,6	0,8
96	6,3	2,0	1,6	0,8
120	5,8	2,0	1,6	0,8

Observando a figura 4.9 verifica-se que a partir das 2 horas a concentração destes compostos mantém-se mais ou menos constante. Segundo vários estudos encontrados na literatura, à medida que o tempo de contacto aumenta também aumenta a concentração de THMs a não ser que algum dos percursores se esgote. Como visto anteriormente nas figuras 4.3 e 4.4, existe durante todo o tempo de contacto cloro e matéria orgânica o que deveria levar à contínua formação de THMs, mas os resultados indicam que esta formação parece ser bastante rápida inicialmente e depois a sua concentração mantém-se constante.

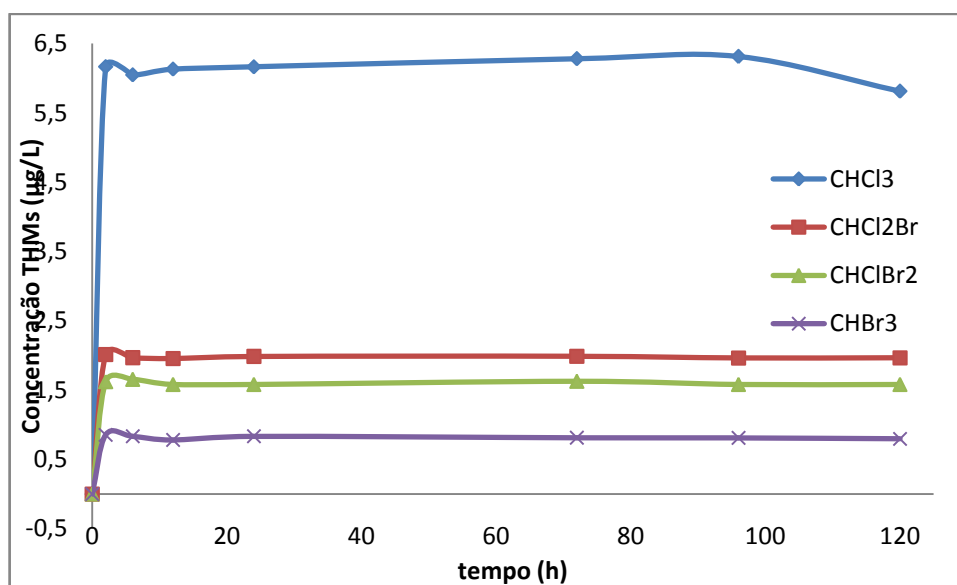


Figura 4.9 - Gráfico com a variação da concentração de THMs da amostra A2 do ensaio 3 em função do tempo de contacto.

Garrido e Fonseca (2009) fizeram o estudo da cinética de formação de THMs em águas de consumo humano no México tratadas com hipoclorito de sódio, sendo a concentração de cloro residual 1,1 mg/L. Para determinar a concentração de THMs foi usada a técnica de extracção PT, tal como neste trabalho. O tempo de contacto variou de 0 a 270 min. Na figura 4.10 é apresentado o gráfico da variação da concentração de TTHMS em função do tempo de contacto obtido por estes autores.

No estudo da figura 4.10 vê-se que até aos 120 min (2 horas) há um aumento acentuado na concentração de THMs e que a partir desse tempo continua a ocorrer a formação de THMs mas não de uma forma tão acentuada, mantendo-se quase constante.

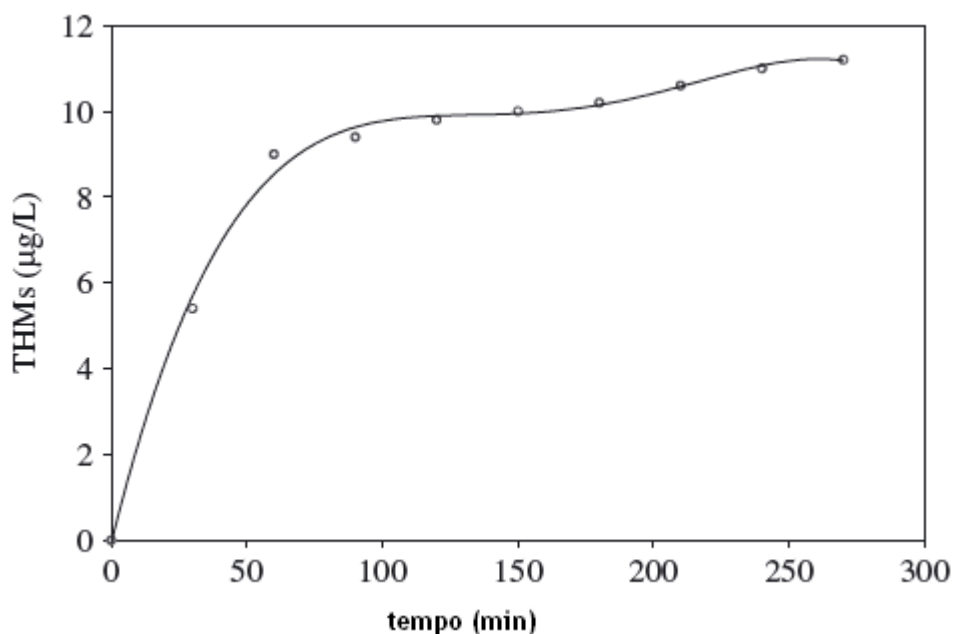


Figura 4.10 - Efeito do tempo de contacto na formação de THMs (adaptada de Garrido e Fonseca, 2009)

Ao comparar a figura 4.9 com a figura 4.10 observa-se um comportamento semelhante dos diferentes THMs estudados neste trabalho e os resultados obtidos para os TTHMs por Garrido e Fonseca (2009). Para se ter uma melhor percepção disto somou-se os valores da concentração dos quatro THMs obtendo-se os valores indicados na tabela 4.7 e no gráfico da figura 4.11. Ao fim de 2 horas obteve-se uma concentração de TTHMs de 10,66 µg/L que está de acordo com o estudo da figura 4.10 onde se vê que ao fim de 120 min (2 horas) forma-se aproximadamente 10 µg/L de TTHMs.

Tabela 4.7 - Valores da concentração de TTHMs da amostra de água residual A2 do ensaio 3, ao longo do tempo.

t (h)	Concentração de TTHMs (µg/L)
0	0
2	10,66
6	10,50
12	10,45
24	10,56
72	10,71
96	10,67
120	10,16

Comparando agora a figura 4.10 com a figura 4.11 observa-se que, em ambos os estudos, até às 2 horas há um aumento significativo da concentração de THMs e a partir desse período a concentração mantém-se mais ou menos constante. Deste modo, teriam de ser efectuadas medições de THMs com tempos de contacto mais curtos nessas 2 horas, por exemplo de 15 em 15 min, visto ser nesse tempo que se forma a maioria dos THMs.

Apesar do meio onde se deu a reacção ser diferente nas duas situações, isto é, água residual no presente trabalho e água de consumo no referido estudo (Garrido e Fonseca, 2009), a desinfecção efectuada em hipoclorito de sódio parece conduzir à formação de THMs com idêntica concentração, num intervalo de tempo de cerca de 1 hora.

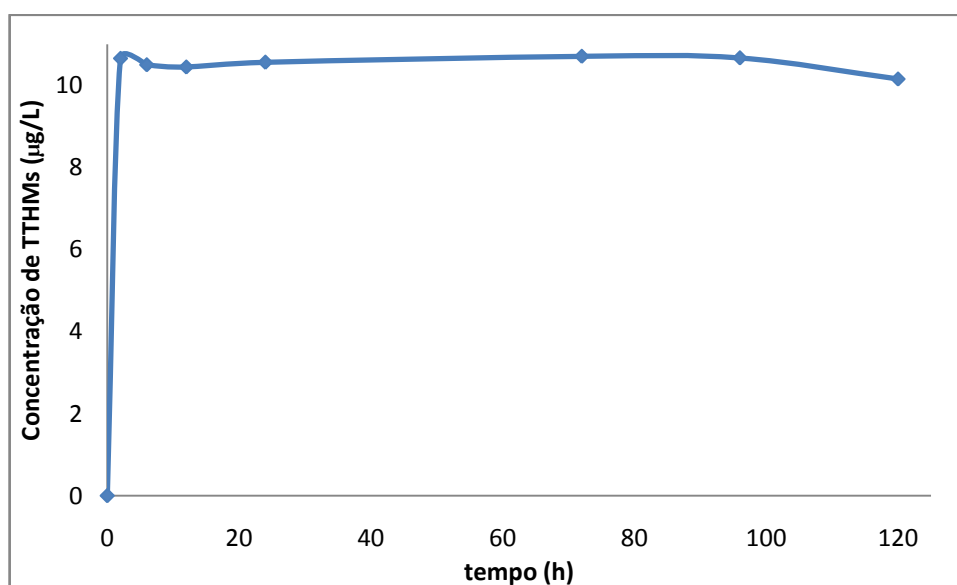


Figura 4.11 - Gráfico com a variação da concentração de TTHMs da amostra A2 do ensaio 3 em função do tempo de contacto.

Depois de ter sido efectuado o estudo da concentração de THMs ao longo do tempo (figura 4.9) procurou-se ver de que modo a concentração de cloro influencia a formação de THMs. Foram usadas as quatro amostras do ensaio 4 e, visto que a partir das 2 horas a maioria dos THMs já estão formados, escolheu-se o tempo de 6 horas para fazer a determinação. Como os valores apresentados na figura 4.9 para o diclorobromometano, o clorodibromometano e para o bromofórmio são muito pequenos, neste estudo apenas se determinou a concentração do clorofórmio pois é superior aos outros THMs. Na tabela 4.6 temos o valor da concentração de clorofórmio às 6 horas, da amostra A2 do ensaio 3 que foi desinfectada com a mesma quantidade de hipoclorito de sódio que a amostra A2 do ensaio 4. Na tabela 4.8 e na figura 4.12 além de mostrar-se os valores e a variação da concentração de clorofórmio em função do volume de hipoclorito adicionado a cada amostra do ensaio 4 e também o valor da amostra A2 do ensaio 3 nas mesmas condições.

Tabela 4.8 - Concentração de cloro residual inicial e a respectiva concentração de clorofórmio (CHCl_3) obtida para a amostra A2 do ensaio 3 e para todas as amostras do ensaio 4 ao fim de 6 horas.

	Amostras (1000 mL)	Volume de NaOCl adicionado (mL)	Concentração de CHCl_3 ($\mu\text{g/L}$)
	Branco	0	0
Ensaio 3	A2	0,7	6,0
	A1	0,3	3,1
Ensaio 4	A2	0,7	3,1
	A3	1	4,0
	A4	2	8,3

Observa-se na figura 4.12 que ao aumentar o volume de hipoclorito de sódio adicionado a cada amostra, aumenta a concentração de clorofórmio para o mesmo tempo de contacto. Como o volume de hipoclorito de sódio é directamente proporcional à concentração de cloro residual pode deduzir-se que ao aumentar a concentração de cloro residual aumenta a formação de clorofórmio, e o mesmo deverá acontecer para os restantes THMs.

Ao comparar o ponto da amostra A2 do ensaio 3 com o ponto da amostra A2 do ensaio 4, observa-se que no ensaio 3 para o mesmo volume de hipoclorito de sódio adicionado há uma maior formação de clorofórmio que no ensaio 4. Isto pode ser explicado atendendo a que ensaios não são realizados nos mesmos dias e ao longo do tempo o próprio frasco de hipoclorito de sódio vai perdendo cloro. Deste modo, apesar de se adicionar a mesma quantidade de hipoclorito de sódio a concentração de cloro não é a mesma, como foi visto na tabela 4.1 do subcapítulo 4.1. Sendo assim, observa-se mais uma vez que ao aumentar a concentração de cloro residual aumenta a concentração de THMs, pois a amostra A2 do ensaio 4 tem 8 mg/L de cloro residual e formou-se 3,1 $\mu\text{g/L}$ de clorofórmio, enquanto que a amostra A2 do ensaio 3 tem 13 mg/L de cloro residual e formou-se 6,0 $\mu\text{g/L}$ de clorofórmio.

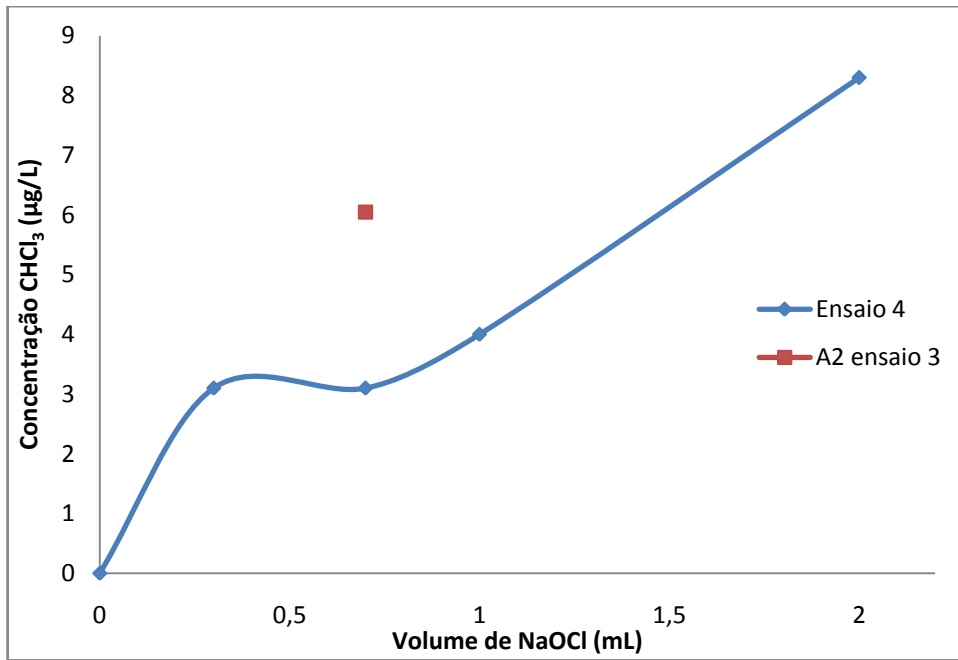


Figura 4.12 - Gráfico da variação da concentração de clorofórmio (CHCl_3) em função do volume de hipoclorito de sódio NaOCl adicionado a cada amostra do ensaio 4 e da amostra A2 do ensaio 3, depois de 6 horas.

Capítulo 5

Conclusões

Conclusões

Do estudo da formação de THMs em águas residuais desinfectadas com diferentes concentrações de cloro residual, ao longo de diferentes tempos de contacto, destacam-se as seguintes conclusões:

- Ao observar o estudo da variação do cloro residual com o tempo nos três ensaios efectuados, conclui-se que ocorre uma diminuição acentuada da concentração de cloro nas primeiras 12 horas e que depois vai diminuindo de forma gradual. Este decaimento sugere que a maior parte da reacção entre o cloro residual e a matéria orgânica ocorre nas primeiras 12 horas.

Ao observar os valores da concentração de cloro residual obtidos ao tempo de contacto zero nos quatro ensaios conclui-se que a diminuição de cloro pode não ser apenas devida à reacção que está a ocorrer mas também devida a alguma evaporação e degradação pela luz pois o cloro vai também diminuindo ao longo do tempo no próprio frasco de NaOCl onde é guardado, onde nenhuma reacção ocorre.

- No estudo da variação de CQO com o tempo observa-se que as diferentes amostras têm um comportamento semelhante, todas com variações acentuadas, aumentando ou diminuindo ao longo do tempo. Nestas determinações é previsível a interferência de iões cloreto que não tenham sido completamente eliminados pela adição de sulfato de mercúrio. Embora este parâmetro seja importante para a caracterização das águas residuais, verifica-se que não é adequado para o estudo da reacção em causa.

- Na determinação de THMs com a técnica de extracção de HS-SDME não foi possível medir a sua concentração de forma credível, visto os compostos existentes na amostra e os padrões aparecerem todos aproximadamente aos mesmos tempos de retenção, sendo impossível identificá-los. Provavelmente a coluna de separação cromatográfica não era adequada para este tipo de compostos e não foi possível a sua substituição em tempo útil.

- Na determinação de THMs com a técnica de extracção PT obteve-se cromatogramas bem definidos onde foi possível identificar os diferentes compostos, aparecendo o clorofórmio a 5,4 min, o diclorobromometano a 7,3 min, o clorodibromometano a 9,3 min e o bromofórmio a 11,1 min.

Para a mesma concentração inicial de hipoclorito de sódio, os THMs vão aumentando à medida que o tempo de contacto também aumenta. Verificou-se que nas primeiras 2 horas forma-se a maioria dos THMs mantendo-se depois a sua concentração mais ou menos constante ao longo do tempo.

Quando o volume de 0,7 mL de hipoclorito de sódio é adicionado inicialmente, obteve-se os valores dos diferentes THMs, clorofórmio, diclorobromometano, clorodibromometano e bromofórmio, ao fim de 2 horas de contacto, que são 6,2 µg/L, 2,0 µg/L, 1,6 µg/L e 0,9 µg/L, respectivamente.

Do estudo da variação da concentração de clorofórmio em função da concentração de cloro residual inicial, conclui-se que o aumento da concentração de cloro residual influencia a formação de THMs. Para o mesmo tempo de contacto, a concentração de clorofórmio aumentou de forma aproximadamente linear com a concentração inicial de cloro residual.

Verifica-se assim, que a presença de clorofórmio na água depende, em grande parte, da concentração inicial de cloro e forma-se num período de tempo bastante curto, depois da adição do desinfectante.

Para finalizar, e na sequência do trabalho desenvolvido, sugere-se as seguintes perspectivas de trabalho futuro no sentido de se esclarecer, mais claramente o processo de formação de THMs quando as águas residuais são desinfectadas com hipoclorito de sódio:

- Fazer variar, além da concentração de cloro residual, a concentração de bromo e, por outro lado, alterar a composição das águas residuais, modificando o tipo de matéria orgânica presente, incluindo ácidos húmicos e fúlvicos, de modo a observar de que modo estes parâmetros influenciam a formação de THMs.
- Determinar o TOC nas amostras ao longo do tempo, para comparar essas análises com a variação de CQO.
- Melhorar a técnica de extracção HS-SDME, usando líquidos iónicos como solvente de extracção e uma coluna cromatográfica adequada à separação de THMs.
- Efectuar o estudo cinético da formação de THMs ao longo do tempo fazendo para isso determinações de THMs a intervalos de tempo inferiores a 2 horas.

Referências Bibliográficas

- Aguilera-Herrador, E.; Lucena, R.; Cárdenas, S.; Valcárcel, M. (2008). Determination of trihalomethanes in waters by ionic liquid-based single drop microextraction/gas chromatographic/mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1209, 76-82.
- Alegria, A.; Sousa, I.J.; Santos, S. A.; Cavaco, M. A.; Coimbra, M. F.; Cruz, V.; Hespanhol, I.; Mateus, I.; Santos, E. P. (1998). Trihalometanos - Análise da situação em Portugal. 4º Congresso da Água - A água como recurso estruturante do desenvolvimento.
- Allonier, A-S.; Khalanski, M.; Bermond, A.; Camel, V. (2000). Determination of trihalomethanes in chlorinated sea water samples using a purge-and-trap system coupled to gas chromatography. *Talanta*, 51, 467-477.
- Brown, M. A.; Miller, S.; Emmert, G. L. (2007). On-line purge and trap gas chromatography for monitoring of trihalomethanes in drinking water distribution systems. *Analytica Chimica Acta*, 592, 154-161.
- Budziak, D. (2005). Desenvolvimento de método para a determinação de trihalometanos em águas de Florianópolis - sc usando purge & trap e cromatografia gasosa. Dissertação de Mestrado em Química na Universidade Federal de Santa Catarina.
- Chen, X.; Chen, C. (2006). Anodic oxidation of orange II on Ti/BDD electrode: Variable effects. *Separation and Purification Technology*, 48, 45-49.
- Cho, D. H.; Kong, S. H.; Oh, S. G. (2003). Analysis of trihalomethanes in drinking water using headspace-SPME technique with gas chromatography. *Water Research*, 37, 402-408.
- Deborde, M.; Gunten, U. V. (2008). Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-Kinetics and mechanisms: A critical review. *Water Research*, 42, 13-51.
- Decreto Lei número 306/2007 de 27 de Agosto de 2007.
- Iniesta, J.; Garcia, G.; Exposito, E.; Montiel, V. e Aldaz, A. (2001). Influence of chloride ion on electrochemical degradation of phenol in alkaline medium using bismuth doped and pure PbO₂ anodes. *Water Research*, 14, 3291-3300.

- Jackman, T. A.; Hughes, C. L. (2010). Formation of Trihalomethanes in Soil and Groundwater by the Release of Sodium Hypochlorite. *National Ground Water Association & Remediation*, **30**, 72-76.
- Kuivinen, J.; Johnsson, H. (1999). Determination of trihalomethanes and some chlorinated solvents in drinking water by headspace technique with capillary column gas-chromatography. *Water Research*, **33**, 1201-1208.
- Macedo, J. A. B.; Andrade, N. J.; Chaves, J. B. P.; Araújo, J. M. A.; Silva, M. T. C.; Jordão, C. P. (1999). Formação de trihalometanos em soluções sanificantes utilizadas no processo de desinfecção de indústrias de alimentação. *Revista do instituto de laticínios Cândido Tostes*, **54(309)**, 216-230.
- Martínez-Huitle, C. A.; Brillas, E. (2009). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, **87**, 105-145.
- Meyer, S. T. (1994). Chlorine use in water disinfection, trihalomethane formation and potential risks to public health. *Cad. Saude Publ., Rio de Janeiro*, **10(1)**, 99-110.
- Nikolaou, A.; Goufopoulos, S.; Lekkas, T.; Arhonditis, G. (2004). Factors Affecting the formation of organic by-products during water chlorination: A bench-scale study. *Water, Air and Soil Pollution*, **154**, 357-371.
- Pavón, J. L. P.; Martín, S. H.; Pinto, C. G.; Cordero, B. M. (2008a). Determination of trihalomethanes in water samples: A review. *Analytica Chimica Acta*, **629**, 6-23.
- Pavón, J. L. P.; Martín, S. H.; Pinto, C. G.; Cordero, B. M. (2008b). Headspace-programmed temperature vaporizer-fast gas chromatography-mass spectrometry coupling for the determination of trihalomethanes in water. *Journal of Chromatography A*, **1194**, 103-110.
- Rebelo, A. (2010a). Subprodutos da desinfecção por cloração contaminação dos recursos hídricos por trihalometanos. Relatório no âmbito da unidade curricular Seminário de Investigação em Química na Universidade da Beira Interior.
- Rebelo, A. (2010b). Metodologias Analíticas - Determinação de Trihalometanos. Relatório no âmbito da unidade curricular Metodologias Experimentais Avançadas na Universidade da Beira Interior.

- Ruiz-Bevia, F.; Fernandez-Torres, M. J.; Blasco-Aleman, M. P. (2009). Purge efficiency in the determination of trihalomethanes in water by purge-and-trap gas chromatography. *Analytica Chimica Acta*, **632**, 304-314.
- Saby, S.; Djafer, M.; Chen, G-H. (2002). Feasibility of using a chlorination step to reduce excess sludge in activated sludge process. *Water Research*, **36**, 656-666.
- Sérodes, J-B.; Rodriguez, M. J.; Li, H.; Bouchard, C.(2003). Occurrence of THMs and HAAs in experimental chlorinated waters of the Quebec City area (Canada). *Chemosphere*, **51**, 253-263.
- Serrano, A.; Gallego, M. (2007). Rapid determination of total trihalomethanes index in drinking water. *Journal of Chromatography A*, **1154**, 26-33.
- Solsona, F.; Vega, J. (2003). Water Desinfection. Pan American Center for Sanitary Engineering and Environmental Sciences.
- Tor, A.; Aydin, M. E. (2006). Application of liquid-phase microextraction to the analysis of trihalometanes in water. *Analytica Chimica Acta*, **575**, 138-143.
- Xue, S.; Wang, K.; Zhao, Q-L.; Wei, L-L. (2009). Chlorine reactivity and transformation of effluent dissolved organic fractions during chlorination. *Desalination*, **249**, 63-71.
- Zhao, R.; Lao, W.; Xu, X. (2004). Headspace liquid-phase microextraction of trihalomethanes in drinking water and their gas chromatography determination. *Talanta*, **62**, 751-756.
- Zygmunt, B. (1996). Determination of trihalomethanes in aqueous samples by means of a purge-and-trap system with on sorbent focusing coupled to gas chromatography with electron-capture detection. *Journal of Chromatography A*, **725**, 157-163.

Anexo A

Cromatogramas obtidos usando a técnica *purge and trap* e a coluna capilar VF 624 MS.

São apresentados os cromatogramas da solução que contém os padrões em diferentes concentrações. As diferentes concentrações estão indicadas segundo a identificação de cada padrão, ou seja, para 0 ppb é o cromatograma identificado por “Padrão 0 ppb” e assim sucessivamente. Obteve-se então seis cromatogramas, Padrão 0 ppb, Padrão 10 ppb, Padrão 20 ppb, Padrão 40 ppb, Padrão 60 ppb, Padrão 80 ppb e Padrão 100 ppb

São também apresentados os cromatogramas da amostra A2 do ensaio 3 para diferentes tempos de contacto. Os cromatogramas estão identificados como A 5635, A 5636, A 5637, A 5638, A 5639, A 5640 e A 5641 correspondendo ao tempo de contacto 2, 6, 12, 24, 72, 96 e 120 horas, respectivamente.

Apêndice A

Método Iodométrico I usado neste trabalho para a determinação de cloro residual descrito no Standard Methods (APHA, 1995).

Apêndice B

Método Titrimétrico com Refluxo Fechado usado neste trabalho para a determinação de Carência Química de Oxigênio (CQO) descrito no Standard Methods (APHA, 1995).