

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Grazielle da Costa Cunha

**AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE DA HUMINA NA
ADSORÇÃO/DESORÇÃO DOS TRIHALOMETANOS**

São Cristóvão – SE

2010

AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE DA HUMINA NA ADSORÇÃO/DESORÇÃO DOS TRIHALOMETANOS

Graziele da Costa Cunha

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

ORIENTADORA : Prof^a. Dr. Luciane Pimenta Cruz Romão

São Cristóvão – SE

2010

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

Cunha, Grazielle da Costa
C972a Avaliação da potencialidade da humina na adsorção/dessorção dos trihalometanos / Grazielle da Costa Cunha. – São Cristóvão, 2010.
120 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa, Universidade Federal de Sergipe, 2010.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Luciane Pimenta Cruz Romão

1. Tratamento de água. 2. Adsorção. 3. Dessorção. 4. Trihalometanos. 5. Humina. I. Título.

CDU 544.723:628.16

A Deus, aos meus pais José Francisco da Costa e Maria Enedina da Cunha,
a minha família e a Dr^a. Prof.^a Luciane Pimenta
Cruz Romão dedico com muito amor este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por mais esta conquista, que durante o período de realização deste trabalho não deixou que meus ânimos e as minhas esperanças se abalassem pelas dificuldades encontradas. Transformando este período em tempo de crescimento e amadurecimento pessoal.

Aos meus pais pelo carinho, incentivo e confiança, motivando-me nas decisões tomadas em minha vida profissional e acadêmica. Aos meus irmãos (Nilton, Bernadete, Valda, Nilena, Izaias e Luciano) e aos meus queridos sobrinhos (Marcondes, Márcio, Douglas, Diego, David, Dani, Rafael, laly e netinho). Obrigada por suportarem minha ausência, pelo apoio constante e por acreditarem que eu chegaria ao fim dessa jornada.

Ao meu grande amigo Clésio Andrade Lima, pelo amor, carinho, paciência, e incentivo, durante todos os momentos deste trabalho. Valeu chameguinho, rrsrs!!!

A minha grande mestre e professora Luciane Pimenta Cruz Romão, que desde o primeiro momento depositou em mim um voto de confiança, incentivando-me, indicando caminhos e acreditando em minha capacidade. À sua amizade e dedicação com orientações, sempre presentes, certas e incansáveis foram fundamentais na realização deste trabalho e na minha formação pessoal.

Aos Profs. Sandro, Carlos Alexandre, Marcelo, José do Patrocínio e Lara cujas discussões, paciência e incentivo foram muito importante para a condução deste trabalho.

As amigas Sandra Santos Ribeiro, Cyntia D'Ángels e Mônica Cardoso Santos que estiveram durante esta etapa de minha vida mais presente do que nunca, e que delas obtive todo o apoio, paciência, amizade e estímulo os quais foram fundamentais durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao amigo Manoel Santos Machado obrigada por tudo.

A todos do LQA, LEMON e ETA POXIM/DESO que contribuíram direta ou indiretamente, para a minha formação e pelo incentivo.

A todos os técnicos, colegas e professores do DQI pela ajuda constante nos laboratórios e pelo apoio naquilo que foi necessário.

A todos os amigos, que embora não citados nominalmente, contribuíram de alguma forma na realização deste trabalho.

A CAPES pelo apoio financeiro na concessão da bolsa.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELA	9
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE ABREVIACÕES.....	12
RESUMO	14
ABSTRACT.....	16
I - INTRODUÇÃO	18
II - OBJETIVOS.....	22
2.1 GERAL	22
2.2 ESPECÍFICOS	22
III - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
3.1 ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA.....	23
3.2 FORMAÇÃO DOS TRIHALOMETANOS	28
3.3 ASPECTOS TOXICOLÓGICOS.....	30
3.4 LEGISLAÇÃO	33
3.5 CONTROLE DA CONCENTRAÇÃO DOS THM	34
3.5.1 Adsorção.....	35
3.5.5.1 Biomassas.....	37
3.6 DETERMINAÇÃO DOS TRIHALOMETANOS.....	42
3.6.1 Metodologias de Preparação de Amostra	42
IV MATERIAL E MÉTODOS	45
4.1 TRIHALOMETANOS SELECIONADOS	45
4.2 REAGENTES	45
4.3 COLETA E PREPARO DA AMOSTRA.....	45
4.3.1 Turfa.....	45
4.3.1.1 Extração Alcalina da Humina	46
4.3.1.2 Imobilização da Humina em Silicato de Sódio	47
4.4 CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS.....	49
4.4.1 Composição Elementar.....	49
4.4.2 Teor de Cinzas.....	49
4.4.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	50

4.4.4	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	50
4.5	ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA.....	51
4.5.1	<i>Ensaio da Influência da Concentração Inicial dos THMs</i>	51
4.5.2	<i>Ensaio Cinéticos</i>	53
4.5.3	<i>Isotermas de Adsorção</i>	53
4.6	ENSAIOS EM COLUNA DE LEITO FIXO	54
4.6.1	<i>Preparo da Solução de THMs para ser Percolada na Coluna</i>	54
4.6.2	<i>Empacotamento da Humina na Coluna</i>	54
4.7	DESSORÇÃO E RECICLO DA COLUNA	55
4.7.1	<i>Validação do Sistema de Dessorção Térmica</i>	55
4.7.2	<i>Dessorção Térmica</i>	57
4.8	DETERMINAÇÃO DOS TRIHALOMETANOS	57
4.9	CONFIRMAÇÃO DA IDENTIDADE DOS TRIHALOMETANOS	59
4.10	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	60
V	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
5.1	CARACTERIZAÇÕES DA AMOSTRA.....	61
5.1.1	<i>Composição Elementar</i>	61
5.1.2	<i>Espectroscopia na Região do Infravermelho</i>	62
5.1.3	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	63
5.2	ENSAIO EM BATELADA.....	64
5.2.1	Efeitos da Concentração Inicial e Tempo de Contato	64
5.2.2	Cinética de Adsorção	68
5.2.3	Isoterma de Adsorção	72
5.3	ENSAIO EM COLUNA DE LEITO FIXO	76
5.3.1	<i>Influência do Fluxo</i>	78
5.3.2	<i>Influência da Altura</i>	80
5.4	Determinação dos parâmetros N_0 , D_0 e K	81
5.5	DESSORÇÃO E RECICLO DA COLUNA	82
5.5.1	<i>Validação da Metodologia de Dessorção Térmica</i>	82
5.5.2	Dessorção	84
5.6	CONFIRMAÇÃO DA IDENTIDADE DOS TRIHALOMETANOS	91
VI	CONCLUSÃO.....	93
	REFERÊNCIAS	95

LISTA DE TABELA

Tabela 1: Resultados médios da análise da composição elementar da humina.	62
Tabela 2: Efeito da imobilização da humina em silicato de sódio na adsorção dos THM. Condições: Concentração inicial de 250,0 $\mu\text{g. L}^{-1}$, 0,1g de humina, temperatura de $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$, tempo de contato de 240 min.....	66
Tabela 3: Capacidade adsortiva da humina <i>in natura</i> , imobilizada e do carvão ativado pelo cloro. Condições: Concentração inicial (1,00 a 4,00 mg.L^{-1}), 0,1g do adsorvente, temperatura= $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$ e tempo de contato de 240 min.	67
Tabela 4: Parâmetros cinéticos de pseudo 1ª ordem, pseudo 2ª ordem e difusão intrapartícula para a adsorção dos THM em humina.....	72
Tabela 5: Relação entre o valor de RL e o processo de adsorção.	74
Tabela 6: Parâmetros dos modelos das isotermas de Freundlich e Langmuir para a adsorção dos THM em humina.	76
Tabela 7: Parâmetros para o escalonamento do clorofórmio e TTHM.	82
Tabela 8: Testes de recuperação dos THMs nos sistema de dessorção térmica para a concentração de 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$	83
Tabela 9: Testes de Recuperação do sistema de dessorção térmica para as diferentes concentrações. Condições: Temperatura 60 $^\circ\text{C}$ e tempo de aquecimento de 10 min. ...	84
Tabela 10: Resultados da dessorção térmica para os cinco ciclos.	90

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Principais frações da turfa de acordo com a solubilidade.	41
Figura 2: Principais etapas do sistema purge & trap: (a) introdução da amostra no frasco de purga; (b) arraste dos analitos pelo gás de purga e adsorção no trap; (c) dessorção e condução ao cromatógrafo a gás.	43
Figura 3: Coleta e pré-tratamento da turfa.	46
Figura 4: Extração da humina em meio alcalino.	47
Figura 5: Imobilização de humina em silicato de sódio.....	49
Figura 6: a) Coluna empacotada com humina imobilizada em silicato de sódio e b) Sistema de percolação da amostra pela a coluna.	55
Figura 7: Esquema do sistema de dessorção térmica.	56
Figura 8: Cromatograma CG-DCE/PT obtido a partir dos ensaios de dessorção da coluna de leito fixo.....	59
Figura 9: Espectro de Infravermelho da humina <i>in natura</i> e imobilizada em silicato de sódio.....	63
Figura 10: Micrografia da superfície da humina <i>in natura</i>	64
Figura 11: Porcentagem de remoção em função da concentração dos THM. Condições: 0,1g de humina, 10 mL da solução dos THM em concentrações variadas (50,00 – 250,0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) no tempo de contato de 180 min.	65
Figura 12: Efeito do tempo de contato na adsorção dos THM. Condições: Concentração inicial de 250,0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 0,1g de humina, temperatura de $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$ e tempo de contato de 420 min.	66
Figura 14: Comparação entre os modelos cinéticos a) pseudo primeira ordem, b) pseudo segunda ordem e c) difusão intrapartícula para adsorção THM por humina.	71

Figura 15: Comparação entre os modelos das isotermas de a) Freundlich e b) Langmuir para adsorção de THM por humina em experimentos em batelada.....	75
Figura 16: Curva de ruptura para adsorção dos THM em humina imobilizada em silicato de sódio (altura do leito = 2 cm, razão do fluxo (a e b) = 2 e 3 mL.min ⁻¹ respectivamente, T = 25 ± 0,1°C).....	79
Figura 17: Curva de ruptura para adsorção dos THM em humina imobilizada em sílicato de sódio. Condições: (razão do fluxo = 2 mL.min ⁻¹ , altura do leito (a e b) = 2 e 4 cm respectivamente, T = 25 ± 0,1°C).....	80
Figura 18: Curva de ruptura para adsorção dos TTHM em humina imobilizada em silicato de sódio. Condições: (razão do fluxo = 2 e 3 mL.min ⁻¹ , altura do leito = 2 e 4 cm respectivamente, temperatura = 25 ± 0, 1°C).....	81

LISTA DE ABREVIações

THM: Trihalometanos;

TTHM: Trihalometanos Totais;

COD: Carbono Orgânico Dissolvido;

ETAs: Estação de Tratamento de Água do Poxim;

SPDs: Subprodutos da Desinfecção;

MON: Matéria Orgânica Natural;

HAA: Ácido Haloacético;

HAN: Haloacetonitrilas;

LMP: Limite Máximo Permitido;

COT: Carbono Orgânico Total;

PFTHM: Potencial de Formação dos Trihalometanos;

pH: Potencial Hidrogeniônico;

AH: Ácidos Húmicos;

HU: Humina;

AF: Ácidos Húmicos;

PT: Purge & Trap;

SPME: Microextração em Fase Sólida;

MEV-EDS: Microscopia Eletrônica de Varredura Acoplada ao Sistema de Energia Dispersiva;

DCE: Detector de Captura de Elétrons;

CG-DCE/PT: Cromatografo Gasoso com Detector de Captura de Elétrons Acoplado ao Purge& Trap;

C_i: Concentração Inicial;

C_f: Concentração Final;

CG-MS: Cromatografia Gasosa Acoplada ao Espectrometria de Massa;

IHSS: Sociedade Internacional de Substância Húmicas;

t: Tempo;

q_t : Quantidade do Adsorvato Adsorvido no Tempo;

q_e : Quantidade do Adsorvato Adsorvido no Equilíbrio;

k_1 : Constante de Velocidade de Adsorção para a Cinética de Pseudo Primeira Ordem;

k_2 : Constante de Velocidade de Adsorção para a Cinética de Pseudo Segunda Ordem;

K_i : Constante de Velocidade de Adsorção para a Cinética Difusão Intrapartícula;

C_e : Concentração do THM no Equilíbrio;

Q_0 : Capacidade de Adsorção Máxima;

b: Energia de Adsorção de Langmuir;

R_L : Fator de Separação Adimensional Constante de Langmuir;

K_F : Constante da Capacidade de Adsorção de Freundlich;

n: Constante da Intensidade de Adsorção de Freundlich;

D_0 : Comprimento do Leito Crítico;

N_0 : Capacidade Adsorvativa;

Q: Vazão da Solução do Adsorvato;

V_c : Volume do Adsorvente;

k: Constante da Taxa de Adsorção;

V: Velocidade Superficial.

RESUMO

A utilização de cloro e outros compostos nas Estações de Tratamento de Água para consumo humano têm atraído a atenção da comunidade científica devido as suas reações com a matéria orgânica natural (MON) as quais podem gerar subprodutos indesejáveis na perspectiva da saúde humana. Os trihalometanos são frequentemente encontrados nos sistemas de tratamento de água, sendo os mais comuns o clorofórmio (CHCl_3), diclorobromometano (CHBrCl_2), dibromoclorometano (CHBr_2Cl) e bromofórmio (CHBr_3). Adsorventes alternativos são pesquisados para remoção desses compostos, os quais sejam economicamente viáveis, de fácil disposição e que possam ser facilmente regenerados sem perda das suas propriedades. Assim, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a performance da adsorção em batelada e em coluna de leito fixo usando humina *in natura* e imobilizada em sílica de sódio, respectivamente, na adsorção dos principais trihalometanos (THM) encontrados no sistema de abastecimento de água, bem como avaliar a capacidade de regeneração da mesma após a dessorção térmica. Cineticamente, a adsorção dos THM por humina pode ser descrita pelo modelo de pseudo segunda ordem, com capacidade de remoção de mais de 50% nos primeiros cinco minutos para todos os compostos em estudo. O modelo da isoterma de Freundlich foi o que melhor se ajustou com tempo de equilíbrio de 240 min. Os resultados da adsorção dos THM foram significativos $p < 0,05$ para os ensaios em batelada (74,6-82,2% de remoção) e em coluna (99,7% de remoção para os testes otimizados), sendo influenciado significativamente pelo fluxo e altura do leito adsorvente. Os ensaios de dessorção térmica

comprovaram o potencial da humina na remoção dos THM, devido ao aumento significativo $p < 0,05$ de 18,88, 18,09, 24,16, 20,15 e 24,16% para o CHBr_3 , CHBr_2Cl , CHBrCl_2 , CHCl_3 e trihalometanos totais respectivamente, na capacidade de adsorção da humina entre primeiro e o quinto ciclo de reuso do leite. O trabalho demonstra o potencial da humina na remoção de THM.

Palavra chaves: Trihalometanos, humina, adsorção e tratamento de água.

ABSTRACT

The use of chlorine and other compounds to treat water for human consumption has attracted the attention of the scientific community, due to reactions with natural organic matter (NOM) that could generate subproducts undesirable from the human health perspective. The trihalomethanes (THMs) are frequently found in water treatment systems, with chloroform (CHCl_3), dichlorobromomethane (CHBrCl_2), dibromochloromethane (CHBr_2Cl) and bromoform (CHBr_3) being the most common. Alternative adsorbents for removal of these compounds are sought, that are economically viable, easily disposed of and readily regenerated without losing their properties. The objective of the present work was to assess the performance of batch and fixed bed column systems, using humin *in natura* and immobilized on sodium silicate, respectively, for adsorption of the principal THMs found in water supply systems, as well as to determine the regeneration capacity of humin following thermal desorption. Kinetically, adsorption of THMs by humin followed a pseudo-second order reaction, with more than 50 % removal in the first 5 minutes for all compounds studied, and equilibrium described by the Freundlich model reached in 240 minutes. The THM adsorption results were significant at $p < 0.05$ for both batch (74.6–83.2 % removal) and column (99.7 % removal in optimized tests) experiments, and were significantly ($p < 0.05$) influenced by flow rate and bed height. The potential of humin for removal of the THMs was confirmed in thermal desorption tests, when increases in adsorption capacity (significant at $p < 0.05$) of 18.88 % (CHBr_3), 18.09 % (CHBr_2Cl), 24.16 % (CHBrCl_2), 20.15 % (CHCl_3) and 24.16 % (total trihalomethanes) were observed

between the first and fifth uses of the same adsorbent bed. The results demonstrate the potential of humin for removal of THMs.

Keywords: Trihalomethanes, Humin, Biosorption e Water treatment

I - INTRODUÇÃO

A evolução humana tem levado ao desenvolvimento industrial e urbano desordenado com exploração inadequada dos recursos naturais e desequilíbrio ambiental. A deterioração da qualidade da água nos diferentes sistemas hídricos é preocupação crescente já que os recursos de água doce constituem um componente essencial e indispensável à sobrevivência humana.

Após meados do século XIX doenças causadas por microorganismos patogênicos, como febre tifóide, disenteria e cólera, passaram a ser uma grande preocupação em relação à qualidade da água potável. Para solucionar esse problema, em 1908, o cloro foi primeiramente utilizado como desinfetante em New Jersey (EPA, 2000).

A partir de então, devido à grande eficiência do mesmo em destruir e/ou inativar os organismos causadores de diversas enfermidades (Langmuir, 1997 e Nikolaou *et al.* 2004), o cloro continua sendo bastante empregado nas estações de tratamento de água (ETAs) para o consumo humano em todo mundo.

Dessa forma, a aplicação do cloro no processo de desinfecção química no tratamento de água representou um grande avanço para a saúde pública mundial, porque proporcionou uma redução significativa na mortalidade humana ocasionada por doenças de veiculação hídrica.

Apesar dos benefícios oriundos na desinfecção, a utilização de cloro e outros compostos têm merecido atenção da comunidade científica, devido suas reações com a matéria orgânica natural (MON), as quais podem formar

subprodutos de desinfecção indesejáveis a saúde humana como os trihalometanos, ácidos haloacéticos (HAA) e haloacetoneitrilas (HAN), entre outros (Hong, 2007; Nikolaou *et al.*, 2002 e Zhao *et al.*, 2004).

Os trihalometanos (THM) são os subprodutos mais frequentemente encontrados nos sistemas de tratamento de água (Batterman *et al.*, 2002 e Golfinopoulos *et al.*, 2001), sendo, o Clorofórmio (CHCl_3), Diclorobromometano (CHBrCl_2), Dibromoclorometano (CHBr_2Cl) e Bromofórmio (CHBr_3) os mais frequentemente encontrados (Espigares *et al.*, 2003; Singer, 1994). Além disso, apresentam um alto potencial carcinogênico e mutagênico (Gopal *et al.*, 2007 e Lee *et al.*, 2004).

A exposição aos THM ocorre não apenas pela ingestão da água de abastecimento clorada, mas também, quando a água é utilizada para trabalhos domésticos e atividades recreativas (Bloemen e Burn, 1993). Os THM já foram detectados em diversos produtos alimentícios tais como: sorvetes, sucos e refrigerantes. Isso ocorre em virtude da lipossolubilidade dos mesmos (Simpson *et al.*, 1998 e Wei e Cook, 1993).

Devido à alta toxicidade desses compostos, os Estados Unidos da América (EUA) em 1984 estabeleceram o valor máximo permitido dos trihalometanos totais (TTHM) em água de abastecimento público em $100 \mu\text{g.L}^{-1}$, porém, atualmente esse valor foi reduzido para $80 \mu\text{g.L}^{-1}$ (USEPA, 1998).

Há duas vertentes para reduzir a concentração de trihalometanos na água de consumo humano, uma delas procura evitar a formação dos THM através da remoção da MON (coagulação otimizada, floculação e a filtração por membranas) antes da desinfecção, e a outra consiste na remoção desses após

a sua formação, sendo a adsorção o método mais empregado. Essa última consiste na separação de certos componentes por uma superfície de um sólido adsorvente, podendo interagir física ou quimicamente com essa superfície.

Dentre os adsorventes mais empregados, o carvão ativado comercial é o material mais utilizado nas ETAs na remoção dos THM, principalmente, por possuir uma alta capacidade de remoção e controle de poluentes, conforme a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (Crini, 2006). Contudo, sua eficiência está condicionada ao emprego de elevadas dosagens e tempos reduzidos (Kostopoulou *et al.*, 2000), em contrapartida, seu custo é bastante elevado.

O preço do carvão ativado em pó no Brasil é de aproximadamente R\$ 3,00.Kg⁻¹. Para uma estação de tratamento de água do porte da ETA Poxim na cidade de Aracaju (SE), responsável por cerca de 40% do fornecimento de água da capital de Sergipe, com vazão média de 3000 L.h⁻¹, um gasto médio mensal de, aproximadamente, R\$ 50.000,00 e anual de R\$ 600.000,00 é esperado com carvão ativado.

A fim de diminuir o custo do tratamento, há uma busca por adsorventes alternativos, os quais sejam economicamente mais viáveis e facilmente disponíveis e, sobretudo, que possam ser prontamente regenerados sem perderem suas características e propriedades, fornecendo uma recuperação quantitativa. Entretanto, a literatura ainda é limitada à disponibilidade de adsorventes que apresentem as características supracitadas e produzam soluções mitigadoras com elevada eficiência na adsorção desses compostos.

Assim, faz-se necessário a utilização de materiais alternativos que propiciem uma solução mitigadora mais eficiente, com menor custo para adsorção desses compostos. Entre os adsorventes de baixo custo, os bioadsorventes têm merecido atenção especial pela disponibilidade e abundância, e por apresentarem custo significativamente reduzido comparado a outros adsorventes sintéticos. (Batista *et al.*, 2009; Romão *et al.*, 2007 e Mohan e Pittman, 2006).

II - OBJETIVOS

2.1 GERAL

- ❖ Avaliar o potencial da humina *in natura* e imobilizada em silicato de sódio na adsorção dos principais trihalometanos encontrados no sistema de abastecimento de água em batelada e em coluna de leito fixo, respectivamente, bem como avaliar a capacidade de regeneração da humina após a dessorção térmica.

2.2 ESPECÍFICOS

- ❖ Efetuar algumas caracterizações da humina;
- ❖ Avaliar os efeitos da concentração inicial dos THM na adsorção;
- ❖ Estudar cinética e a capacidade de adsorção da humina *in natura* e imobilizada em silicato sódio;
- ❖ Construir as isotermas de adsorção;
- ❖ Conhecer a dinâmica de adsorção de trihalometanos;
- ❖ Compreender as técnicas de confecção de coluna de leito fixo;
- ❖ Compreender os mecanismos de adsorção dos THMs em coluna de leito fixo;
- ❖ Obter curvas de ruptura para diferentes vazões e alturas de leito;
- ❖ Realizar ensaios de dessorção e reciclos da coluna.

III - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA

Em 1848, John Snow, demonstrou a correlação entre a água para consumo humano e doenças por meio de mapeamento e técnicas de levantamento. Ele demonstrou que as residências abastecidas pela água do rio que recebia descargas de esgotos domésticos e indústrias a montante apresentavam uma taxa de mortalidade por cólera seis vezes mais acentuada comparada àquelas residências que utilizavam água antes do lançamento dos esgotos, constatando que a água servia como veículo para a transmissão de doenças. De posse desses conhecimentos, Estações de Tratamento de Água foram criadas, objetivando fornecer água à população livre de microrganismos patogênicos, sólidos suspensos e coloidais, matéria orgânica ou outras substâncias que podem ser prejudicial à saúde.

O tratamento da água tem por objetivo condicionar as características da água bruta ou *in natura*, isto é, a água encontrada na natureza, a fim de atender à qualidade necessária a um determinado uso (Bom, 2002 e Ohira, 2005).

Inquestionavelmente, os processos de tratamento contribuíram enormemente para o declínio das doenças transmissíveis pela água. Conforme a American Works Water Association, a incidência de febre tifóide constitui-se um seguro indicador de contaminação bacteriológica de um suprimento de água. Nos EUA a média da mortalidade por febre tifóide no período entre 1880 e 1889 era de 58 por 100 mil habitantes. Com a entrada em operação naquele

país dos primeiros sistemas de abastecimento de água e a extensão do benefício à comunidade, essa taxa decaiu de 35/100 mil habitantes (período 1900-1909) para 0,16/100 mil habitantes no ano de 1946. Sendo considerado um dos maiores avanços em saúde pública no período (Calderon, 2000).

O tratamento de água envolve processos complexos decompostos em diversas fases. De acordo com a qualidade da água captada, o processo de tratamento pode ter mais ou menos 5 fases e os reagentes utilizados podem diferir. No entanto, genericamente, esse processo é composto por 4 fases: Coagulação, Floculação, Filtração e Desinfecção, mas no presente trabalho iremos discursar principalmente sobre as etapas que influenciam diretamente a formação dos trihalometanos.

A água pode conter uma variedade de impurezas, destacando-se as partículas coloidais, substâncias húmicas e organismos em geral. Tais impurezas apresentam carga superficial negativa, impedido que as mesmas se aproximem umas das outras, permanecendo no meio líquido se suas características não forem alteradas. Por isso, é necessário alterar a força iônica do meio, o que, no tratamento de água, é feito, principalmente, pela adição de sais de alumínio ou ferro ou de polímeros (sintéticos ou vegetais catiônicos), caracterizando o fenômeno de coagulação (Di Bernardo, 2005).

Quando a coagulação não é realizada de modo adequado, compromete o desempenho de todas as unidades de tratamento à jusante (Libânio, 2005). Assim, a coagulação tem por objetivo remover principalmente turbidez, cor e matéria orgânica coloidal, eliminando os precursores da formação de trihalometanos e elevando a qualidade da água distribuída.

Devido à importância da MON na formação dos THM a EPA recomenda que 35% do carbono orgânico dissolvido (COD) deve ser removido durante o processo de coagulação, uma grande diversidade de coagulantes são usados para esse fim, por exemplo, os sais metálicos de ferro e de alumínio, sais de metais polimerizados e polímeros.

Conforme Uyak e Toroz, (2007), a otimização da coagulação pode aumentar a remoção de precursores dos subprodutos da desinfecção, nesse trabalho foi avaliado a influência de diferentes dosagens de coagulante e do pH na remoção da MON para três sistema de abastecimento de água de Istambul. Foi constatado um aumento de 15% para a 50% na remoção da MON nos três locais estudados para os ensaios otimizados.

Segundo Khan, *et al.* (2009) a combinação da coagulação otimizada com a pré-ozonização pouco influenciou na remoção da fração hidrofílica quando comparado com a fração hidrofóbica da MON, destacando a importância da coagulação por si só na remoção dos precursores dos THM. Enquanto, Uyak, *et al.* (2007) investigaram a remoção dos precursores dos THM por coagulação otimizada e adsorção com carvão ativado. Os resultados desse estudo indicaram que adsorção com carvão ativado complementa a eficiência do coagulante cloreto férrico na remoção da MON, por esse ser eficiente na remoção da MON de menor peso molecular ao contrário do coagulante, assim essa a combinação aumentaria a porcentagem de remoção da MON.

A filtração é a operação que se segue à decantação e consiste na remoção das partículas suspensas e coloidais e dos microrganismos presentes na água que escoam através de meio filtrante. O meio filtrante e tipo de filtração

variam de acordo com a qualidade da água *in natura* e do país, mas de forma genérica é formada por uma camada simples de areia ou camada dupla de areia e carvão sobre uma camada suporte de pedregulho. Vários países, especialmente os desenvolvidos, utilizam a filtração com membrana e a nano filtração objetivando reduzir a formação ou a remoção dos THM, técnicas as quais são onerosas.

Bodzek, *et al.* (2002), estudaram o desempenho e a viabilidade da utilização da osmose reversa, nano filtração e da ultrafiltração na remoção dos THM. Os resultados mostraram que a utilização ultrafiltração foi mais eficaz na remoção dos THM.

Uyak, *et al.* (2008) determinaram eficiência de remoção dos THM utilizando a nano filtração com técnicas NF200 e membrana DS5, as quais se mostraram muito eficiente na remoção desses compostos.

A desinfecção constitui-se na etapa do tratamento cuja função principal consiste na inativação dos microrganismos patogênicos, realizada por intermédio de agentes físicos e/ou químicos, através da ocorrência de um ou mais dos seguintes mecanismos: destruição da estrutura celular ou interferência na biossíntese e no crescimento celular. Ainda que nas demais etapas haja redução no número de microrganismos agregados às partículas coloidais, tal intento não consiste no objetivo principal dos demais processos e operações unitárias usuais no tratamento da água de abastecimento.

A depender da qualidade da *in natura* a desinfecção pode ocorrer em duas ou em uma única etapa: pré e pós-desinfecção. A pré-desinfecção quando empregada é a primeira etapa do tratamento de água e tem por

objetivo a oxidação da matéria orgânica, ferro e remoção de cor, porém contribui para uma maior formação de subprodutos da desinfecção, quando o oxidante empregado é cloro. Enquanto a pós-cloração pode ocorrer em dois momentos distintos antes ou após a filtração e é empregada objetivando inativar os microorganismos patogênicos.

Dentre os produtos químicos que são utilizados para inativar os microrganismos patogênicos, temos o dióxido de cloro, cloro, cloramina, ozônio, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio, hipoclorito de sódio e hipoclorito de cálcio. Dentre os reagentes citados, o cloro é o agente mais usado. A primeira vez em que o cloro foi usado correntemente num processo de tratamento de água foi numa cidade da Bélgica, aproximadamente em 1900. Nos EUA, um dos primeiros usos contínuos da prática da cloração foi realizado na cidade de Jersey City, no Estado de Nova Jersey em 1908. No Canadá, a primeira cidade foi Peterborough, Ontário, em 1916 (Wigle, 1998). No Brasil, a sua utilização é recente 1926 e foi no Rio de Janeiro.

Hua, *et al.* (2007) compararam a contribuição de diferentes desinfectantes na formação dos SPDs estabelecendo a seguinte ordem cloraminas>dióxido de cloro> cloro>ozônio.

Bougeard, *et al.* (2009) estudaram a influência do cloro e da monoclорamina no potencial de formação dos trihalometanos em 11 diferentes sistemas de tratamento de água e observaram uma redução significativa na formação dos THMs quando o cloro foi substituído pela monoclорamina.

Entretanto, o cloro continua sendo o desinfectante mais empregado nas ETAs em todo mundo pelos seguintes aspectos: é facilmente disponível

como gás, líquido ou sólido; é economicamente mais viável; de fácil de aplicação devido sua alta solubilidade; deixa um residual em solução protegendo água de possíveis recontaminações, além de seus diversos compostos destruírem ou inativarem a maioria dos microrganismos causadores de enfermidade. Vale ressaltar que essa ação se dá a temperatura ambiente e em tempo relativamente curto, reduzindo dramaticamente a incidência de doenças promovidas pela água (Azevedo, *et al.*, 1987, Dychdala, 1983, Bryant, *et al.*, 1992 e Meyer, 1994 e Golfinopoulos, *et al.*, 1998). Porém, a reação entre a MON e o desinfetante tem como inconveniente formação de subprodutos indesejáveis a saúde humana.

3.2 FORMAÇÃO DOS TRIHALOMETANOS

As reações de oxidação e desinfecção têm apresentado, recentemente, aspectos negativos, principalmente no que se refere à produção de compostos e subprodutos indesejáveis, provenientes das reações entre a matéria orgânica natural (substâncias húmicas) e os produtos químicos utilizados. Em 1974, pesquisadores holandeses e americanos (Rook, 1974 e Bellar *et al.*, 1974) foram os pioneiros a detectar a presença de subprodutos halogenados após processos de desinfecção final de águas para abastecimento público. Estudos recentes corroboram com esses pesquisadores, indicando que o uso do cloro como oxidante promove a formação de subprodutos da desinfecção (SPDs). As principais classes desses compostos são representadas pelos trihalometanos (THM), ácidos haloacéticos

(HAA), haloacetoneitrilas (HAN), entre outros (Serodes et al., 2003; Yoon et al., 2003; White et al., 2003; Kim et al., 2002).

A reação de formação de trihalometanos acontece por adição nucleofílica, a qual é conhecida como reação de formação de halofórmio. Essa é assim chamada porque o trihalometano formado é o clorofórmio, bromofórmio, ou o iodofórmio, dependendo, do agente desinfetante empregado.

Quando o cloro é adicionado à água quimicamente pura ocorre à seguinte reação (Meyer, 1994):



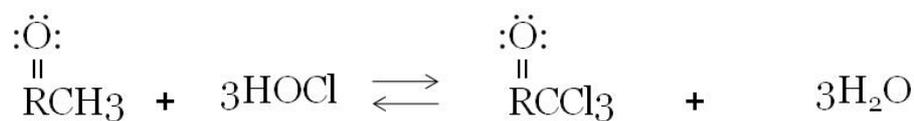
Na temperatura ambiente, o tempo de reação é de décimos de segundos. Em solução diluída e pH acima de 4, o equilíbrio da reação é deslocado para a direita, reduzindo a concentração de Cl_2 na solução. Já em valores de pH mais baixos, a reação predominante é no sentido da formação do cloro.

O ácido hipocloroso (HOCl) formado pela adição de cloro à água, se dissocia rapidamente segundo a equação:

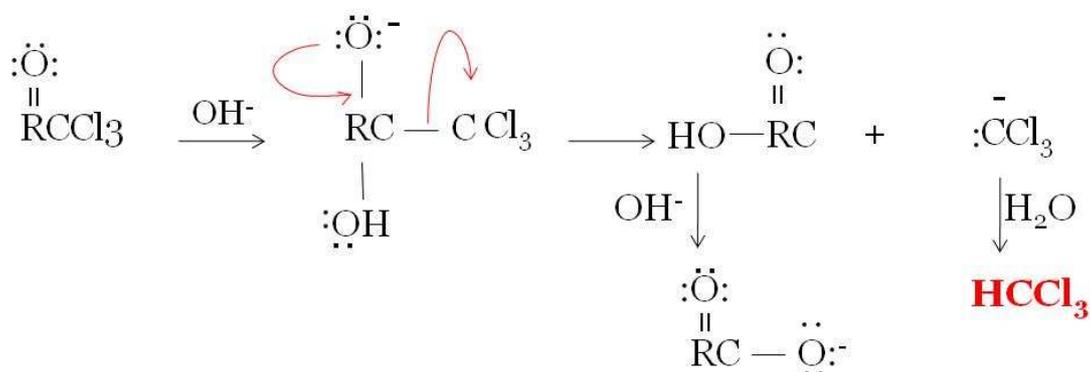


A ação desinfetante e oxidante do cloro é controlada pelo ácido hipocloroso, um ácido fraco. Esse é responsável pela formação dos THM. O ácido hipocloroso reage com o grupo da matéria orgânica contendo radical

cetona ou aldeído, ocorrendo uma rápida halogenação desses grupos, formando o trihalometano cetona, de acordo com a seguinte reação (Cominote, 2004 e Mohaned, et al., 1995):



O trihalometano cetona formado sofre uma adição nucleofílica do íon hidróxido no grupo carbonil, como pode ser observado na equação abaixo, facilitando a sua dissociação pela clivagem da ligação do grupo CCl₃ que reage com a água formando o trihalometano (Marmos, 2005 e Meyer, 1994).



Conforme Ivancev-Tumbas *et al.* (1999), a reação de formação dos THM sofre influência do tempo de contato com o oxidante, da concentração do oxidante, pH, temperatura, concentração de brometos e da característica e concentração da matéria orgânica natural.

3.3 ASPECTOS TOXICOLÓGICOS

As primeiras indicações de correlação entre água de abastecimento, THM e câncer foram apresentadas em pesquisas realizadas em Nova Orleans em 1974, onde a taxa de mortalidade por câncer era uma das mais altas dos EUA. (Bellar *et al.*, 1974). Os efeitos tóxicos decorrentes da exposição aos THM através da água de abastecimento tratada por cloração, em virtude da alta frequência, tempo prolongado e baixas concentrações tende a trazer efeitos sistêmicos (Tominaga e Mídio, 1999).

Desde então, são inúmeros os estudos epidemiológicos que visam investigar a correlação entre a cloração da água e a mortalidade por câncer.

Tominaga e Midio (1999) realizaram uma revisão de literatura sobre a exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada em um período compreendido entre 1974 a 1998. Nesse trabalho, os autores descrevem os aspectos da formação, toxicologia, disposição cinética e estudos sobre efeitos carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos sobre esses compostos e concluíram que é muito difícil calcular as condições seguras para a exposição a esses compostos, assim como definir os limites máximos permitidos.

Wang *et al.* (2007) investigaram o risco de desenvolvimento de câncer pela exposição aos THM, monitoram as três principais vias de contaminação (ingestão, inalação, e absorção cutânea) para avaliar a importância relativa de cada espécie de THM no desenvolvimento de câncer, os quais estabeleceram a seguinte ordem de toxicidade clorofórmio>diclorobromometano>diclorobromometano >bromofórmio sendo a ingestão a maior contribuição. Sendo corroborados por Nazir, *et al.* (2006), os quais usaram abordagens determinísticas e probabilísticas para calcular o risco

de desenvolvimento de câncer em humanos associados ao consumo de água de abastecimento clorada de três cidades do Canadá avaliando as principais vias de contaminação.

Tokmak *et al.* (2004) avaliaram a ocorrência de trihalometanos e os riscos de desenvolvimento de câncer em 22 distritos na Turquia. A concentração média de trihalometanos obtida na água na seção de saída das estações de tratamento foi em média de 35 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Foi concluído, que o desenvolvimento de câncer por trihalometanos dá-se, principalmente, através da via oral, sendo superior a 1 caso a cada 1 milhão de pessoas em todas as cidades analisadas. Apesar dos níveis de THM serem inferiores ao estipulado pela EPA (80 $\mu\text{g.L}^{-1}$), existiam riscos aproximados de desenvolvimento de câncer, a cada ano, de 1 caso de câncer num universo de 5 milhões de pessoas que vivem nesse país e mantêm contato com a água distribuída pelas companhias locais.

Mais recentemente, Legay, *et al.* (2010) realizaram uma revisão sobre os efeitos epidemiológicos dos THM sobre a saúde humana, especialmente, sobre o desenvolvimento de câncer e danos ao sistema reprodutivo. Constataram que os THM induziram câncer de fígado, tireóide e rins em camundongos e abortos espontâneos. Já em seres humanos, foram verificadas associações positivas entre a ingestão dessas substâncias e o desenvolvimento de câncer de estômago, cólon, bexiga e reto e também a abortos espontâneos e deformações fetais.

Assim, a partir de 1974 vários países revisaram e/ou criaram legislações acrescentando o limite máximo permitido de THM em água de abastecimento.

3.4 LEGISLAÇÃO

Devido à alta toxicidade, vários países, em caráter preventivo, criaram legislações as quais fixam o limite máximo permitido (LMP) dos THM na água para consumo humano. O pioneiro foi os EUA que em 1979 estabeleceu o limite de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ para THM totais (TTHM). Porém, atualmente, esse valor é de $80 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Tominaga e Melo, 1999).

Outros países seguiram os EUA sendo adotados os padrões de $350 \mu\text{g.L}^{-1}$ no Canadá, $25 \mu\text{g.L}^{-1}$ na Alemanha, $75 \mu\text{g.L}^{-1}$ na Holanda e $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ na França (World Health Organization, 2004). No Canadá em 2005 o limite foi reduzido para $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Libânio, 2005). No Brasil, a partir da promulgação da Portaria Nº 36, de 19/01/90, do Ministério da Saúde, foram estabelecidos novos padrões de potabilidade da água, os quais passaram a vigorar em 23/01/92. Conforme essa legislação, o teor máximo de trihalometanos em água potável foi fixado em $100 \mu\text{g.L}^{-1}$, valor esse mantido pelas Portarias do Ministério da Saúde 1469/2000 e 518/2004, vigente até o momento.

Os diferentes LMP de THM refletem claramente as práticas adotadas no tratamento, na distribuição da água e principalmente a qualidade da água bruta dos diferentes países. Na Alemanha, por exemplo, onde são utilizadas águas que possuem níveis de carbono orgânico total (COT) reduzidos (2mg.L^{-1}) e dosagem de cloro limitada a menos de 1mg.L^{-1} , apresentam níveis de THM mais baixos do que nos Estados Unidos, onde os processos de pré-cloração consomem maiores dosagens de cloro. No Reino Unido, os valores médios desses compostos são elevados, fato o qual pode ser

explicado pelas características da água *in natura* a qual apresenta altos teores de COT.

Devido aos diversos danos que os THM podem ocasionar na saúde humana, pesquisadores em todo o mundo procuram compreender o comportamento dos THM no corpo humano, bem como, o desenvolvimento de técnicas capazes de reduzir suas concentrações. Atualmente, o controle dos THM na água destinada ao consumo humano segue duas vertentes: procurar meios de evitar sua formação e a remoção dos THM formados.

3.5 CONTROLE DA CONCENTRAÇÃO DOS THM

As principais formas de controle de THM no sistema de abastecimento de água são através da remoção dos precursores, a coagulação otimizada, a filtração por membranas, a substituição do desinfectante e adsorção.

A remoção dos precursores pode ser realizada por diferentes técnicas, por exemplo, Chiang, *et al.* (2009) estudaram os efeitos da combinação da pré-ozonização com a coagulação otimizada na remoção dos precursores dos THM, os resultados mostraram ser possível reduzir em 60% o Potencial de Formação dos Trihalometanos (PFTHM) empregando as condições otimizadas. Já Chen, *et al.* (2009), conduziram experimentos usando a ozonização catalítica e a biofiltração na redução dos principais SPDs e concluíram ser possível reduzir entre 31,7 a 48,3% os subprodutos a depender da concentração do catalisador, resultados os quais foram melhorados através

da combinação da ozonização catalítica com a biofiltração, a qual ocasionou a redução da formação dos THM em 81,3%.

Wei, *et al.* (2009) aplicaram diversos tratamentos avançados na remoção dos precursores dos THM em estação de tratamento de água da China, e encontraram a seguinte ordem de eficiência na redução dos precursores: carbono ativado granular combinado com o tratamento de aquífero em escala de laboratório > carvão ativado granular > tratamento de aquífero em escala de laboratório > filtro de areia > biodegração em coluna de fluxo horizontal.

Chung, *et al.* (2009) utilizaram membranas hidrofílicas e hidrofóbica por processo de ultrafiltração para remoção dos THM e observaram que a eficiência da membrana está diretamente relacionada a características da membrana e pressão de operação, tendo essa última apresentado melhores resultados. Sendo corroborados por Mohiuddin, *et al.*, 2009 e Shao, *et al.*, 2008.

Porém, essas técnicas são onerosas e de difícil automação, enquanto a adsorção por sua vez é um dos mais eficientes métodos de remoção de poluentes provenientes de águas residuais e tem sido relatada em vários trabalhos (Khaled *et al.*, 2009; Amin *et al.*, 2008; Basibuyuk *et al.*, 2003).

3.5.1 Adsorção

A adsorção se baseia na separação de componentes através do fenômeno de transferência de massa de uma mistura. Na mistura há um componente diluído na fase líquida, que pode estar na forma de gasoso ou líquida

denominado de adsorvato e um sólido, denominado de adsorvente. Quando essas duas fases entram em contato, o componente líquido se difunde, transferindo-se do seio da solução líquida para a superfície do adsorvente (MALIK, 2003).

A adsorção é muito usada na remoção de diversas categorias de poluentes por ser um método que permite a remoção completa dos poluentes tanto de soluções diluídas quanto de concentradas, simplicidade de operação, baixo custo quando comparado a outros métodos, biodegradabilidade dos adsorventes, além de possibilitar a recuperação do adsorvato e a reutilização do adsorvente no processo (Arami, 2005 e Chakraborty, 2005).

Ainda são poucos os trabalhos existentes na literatura abordando a adsorção como método para a remoção dos trihalometanos do sistema hídrico.

Morawski e Inagaki, 1997 empregaram esferas de carbono sintético derivado de resina de fenol (APT, APT-P e GP-30) “*in natura*” e modificadas quimicamente com ácido nítrico para purificação de água contendo trihalometanos. Foi constatado que o tratamento ácido contribui significativamente para o aumento da capacidade de adsorção nas esferas, as quais, anteriormente ao tratamento, não apresentaram capacidade adsorvente para os THM.

Kim e Kang, 2008 monitoraram por três anos a eficiência de filtros convencionais e construídos com carvão ativado na remoção dos subprodutos de desinfecção. Os resultados evidenciaram que os filtros com carvão ativado são mais eficientes e apresentam uma maior preferência pela adsorção dos ácidos haloacéticos, em detrimento aos THM, tendo sua capacidade adsorvente

reduzida substancialmente nos primeiros três meses de operação sendo necessária a reconstrução do leito filtrante.

Lu, *et al.* (2005) estudaram a eficiência de nanotubos de carbono purificados com ácido e de carvão ativado em pó na remoção dos trihalometanos em água. O primeiro apresentou uma preferência pelo clorofórmio em contraste ao segundo, o qual foi mais eficiente na remoção do bromofórmio.

Morawski, *et al.* (2000) verificaram a capacidade adsortiva das esferas de carvão ativado para os THM e encontraram a mesma ordem de seletividade encontrada por Lu, *et al.* (2005) para o carvão ativado em pó.

Todos os trabalhos encontrados nas principais bases de dados disponíveis no país restringem a utilização de diferentes tipos de carvão ativado *in natura* e modificado ou nanotubos de carbono na adsorção dos THM. Porém, esses materiais apresentam alto custo de aplicação e utilização. Assim, a busca de novos adsorventes que apresentem alta eficiência, baixo custo e abundância tornam-se fundamental para o desenvolvimento tecnológico do setor de tratamento de água. Dentre esses adsorventes temos as biomassas.

3.5.5.1 Biomassas

Os carvões ativados são os adsorventes mais utilizados na remoção de poluentes, por apresentar alta área superficial e porosidade desenvolvida. O custo dos carvões ativados comerciais e as altas dosagens necessárias são os principais empecilhos do seu uso em larga escala industrial, o que tem

conduzido a pesquisas de novos produtos adsorventes, de custo inferior aos carvões ativados comerciais (Viraraghavan *et al.*, 1998).

Entre os adsorventes de baixo custo, temos as biomassas, as quais têm merecido atenção especial, devido serem facilmente disponíveis, abundantes, biodegradável e por apresentarem custo significativamente reduzido comparado aos adsorventes sintéticos.

Biomassa é um termo utilizado para representar uma série de materiais orgânicos, como os resíduos agrícolas, industriais e domésticos, que podem ser direta ou indiretamente empregados para a geração de combustíveis, como etanol, metanol, biogás, carvão vegetal, ou ser empregado como adsorvente. São vários os trabalhos empregam diferentes biomassas na remediação de diversas categorias de poluentes.

Bhatti, *et al.* (2010) avaliaram a utilização de resíduos de frutas cítricas na remediação de Pb(II) e Co(II) em soluções aquosas, os apresentaram uma capacidade de remoção de 41,16 e 52,64 mg.g⁻¹ no pH 5 e 7 para Pb(II) e Co(II), respectivamente.

Šæiban, *et al.* (2008) estudaram a eficiência de diversos subprodutos da indústria (trigo cru, palhas de trigo e feijão) na remoção de metais pesados (cobre, níquel, cádmio) de efluentes, obtiveram resultados muito significativos.

Vijayaraghavan, *et al.* (2006) empregaram casca de caranguejo na remoção de Cu(II) e Co(II) em solução aquosa nas condições otimizadas obtiveram uma máxima remoção 243,9 e 322,6 mg/g, respectivamente.

Mishra e Tripathi, (2008) utilizaram três tipos diferente de macrófitas para a adsorção de cinco metais pesados (Fe, Zn, Cu, Cr e Cd). Os resultados revelaram uma remoção maior que 90% para todos os metais em estudo para as condições otimizadas.

Crini, (2006) realizou uma revisão de literatura sobre a utilização de adsorventes de baixo custo e não convencional para remoção de corantes, destacando a utilização das biomassas.

Dentre esses vários adsorventes cita-se a turfa, um solo orgânico formado continuamente por um complexo processo de decomposição e humificação de resíduos de plantas através de oxidação microbológica (Batista *et al.*, 2009; Mohan e Pittman, 2006 e Romão *et al.*, 2007).

Os principais constituintes da turfa são: lignina, celulose e frações húmicas. Os grupos funcionais polares existentes nesse material, como alcoóis, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, hidroxilas fenólicas e éteres, estão envolvidos na formação das ligações químicas e a ionização dos grupamentos ácidos explicam a grande atração por cátions básicos (Brown *et al.*, 2000). Ademais, turfas têm alta capacidade adsortiva para metais e moléculas orgânicas polares, devido à alta porosidade e área específica. As propriedades físicas e químicas permitem que as turfas sejam utilizadas em processos que removam ou mudem o estado redox de certos contaminantes (Malterer *et al.*, 1996).

Existem vários trabalhos na literatura utilizando a turfa para remoção de diferentes categorias de poluentes, principalmente de metais pesados e corantes reativos têxteis. Por exemplo, Liu, *et al.* (2008) estudaram a eficiência

da turfa na remediação dos metais Cobre, Cádmio e Níquel. Batista, *et al.* (2009) realizaram estudos de adsorção empregando turfa *in natura* e quimicamente modificada para remoção de Cr(III). Enquanto, Sun e Yang, 2003; Allen, *et al.*, 2004 e Fernandes, *et al.*, 2007 avaliaram a eficiência da turfa na adsorção de diferentes categorias de corantes reativos têxteis.

De acordo com Mohan e Pittman (2006), o custo da turfa é de 0,09 US\$.kg⁻¹ enquanto que o preço comercial das resinas de troca iônica variam de 4,40 a 22,00 US\$.kg⁻¹ e o preço do carvão ativado é de aproximadamente de 1,10 US\$.kg⁻¹. Desta forma a turfa é um adsorvente competitivo e poder ser testada na remoção de outras categorias de poluentes, a exemplo dos THM.

As três principais frações das substâncias húmicas presentes na turfa, são definidas operacionalmente em termos de suas solubilidades, *Figura 1*. A humina é definida como a fração insolúvel em solução aquosa em qualquer pH. É o residual da matéria orgânica do solo após a remoção dos ácidos húmicos e fúlvicos (Drori *et al.*, 2008).

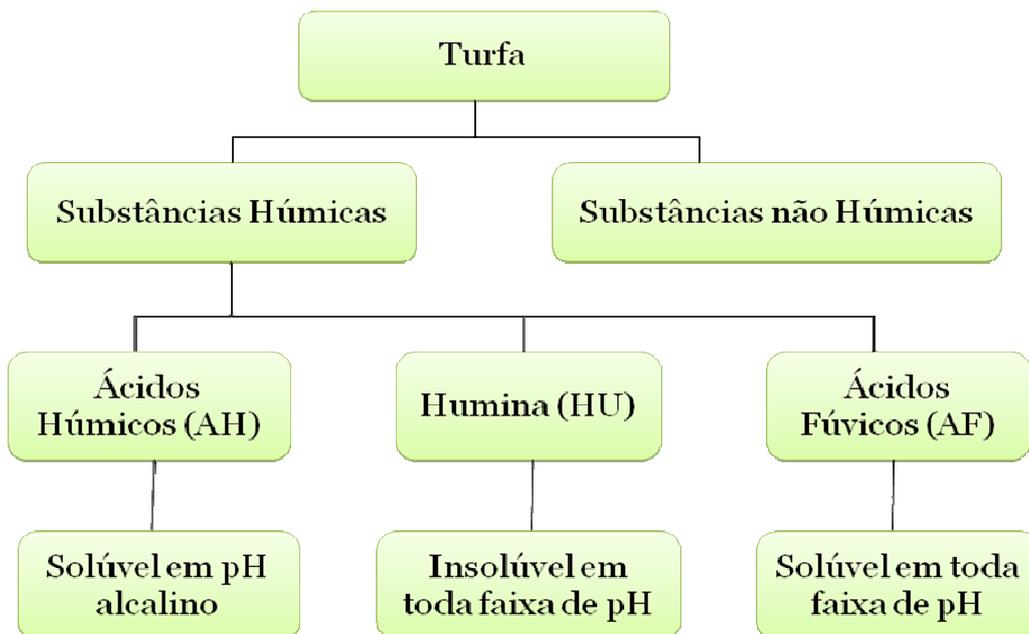


Figura 1: Principais frações da turfa de acordo com a solubilidade.

A humina é a fração com maior peso molecular e conteúdo de carbono comparado às outras frações húmicas. Além disso, é muito resistente à degradação microbiana e é considerada a fração mais humificada. Essa possui vários grupos funcionais como uma série de ésteres metílicos de ácido graxo (FAMES), metoxi alcanos e grupos aromáticos polares, os quais formam vários sítios de ligação. Ademais, a humina é extremamente porosa e conseqüentemente possui uma grande área superficial tornando-a um adsorvente em potencial (De la Rosa *et al.*, 2003).

De La Rosa, *et al.*, 2003 avaliaram a eficiência na humina imobilizada em silicato de sódio na remediação de metais pesados obtendo resultados satisfatórios. Alvarez-Puebla, *et al.* (2006) estudaram a capacidade adsortiva da humina para o cobalto e os resultados encontrados foram consideravelmente significativos. Mas, é escasso na literatura informações

sobre a utilização da humina como adsorventes para outras categorias de poluentes.

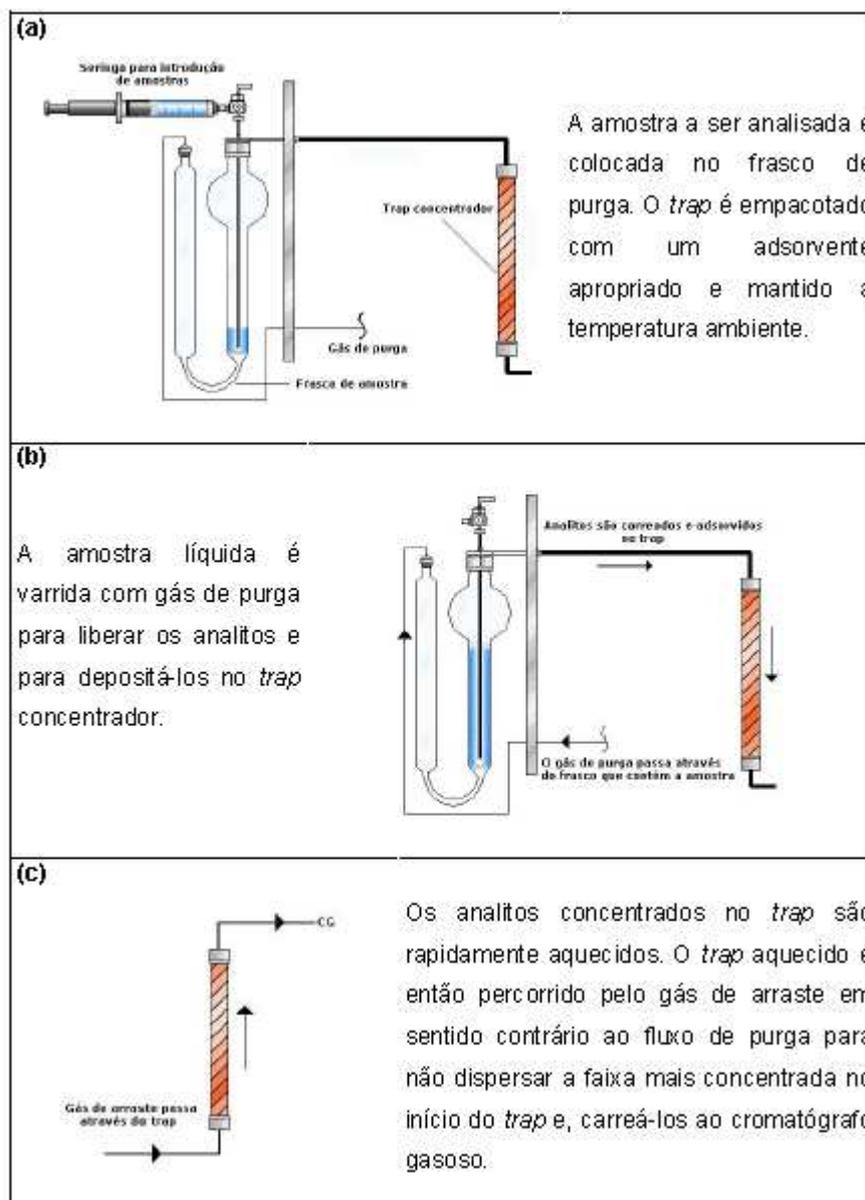
3.6 DETERMINAÇÃO DOS TRIHALOMETANOS

3.6.1 Metodologias de Preparação de Amostra

Os métodos analíticos para a determinação de quantidades muito pequenas de compostos halogenados em água, normalmente requerem uma etapa de pré-concentração conforme trabalhos de Golfinopoulos, *et al.* (2001) e Ketola, *et al.* (1997). Dentre as diversas técnicas existentes para pré-concentrar os analitos temos: extração líquido-líquido, microextração em fase sólida (SPME), hedspace estático e dinâmico ou purge & trap (PT), dentre essas técnicas a última, merece atenção especial, devido às demais, empregarem emprego de altas dosagens de solventes de alta pureza, alto custo, além de muitos deles gerarem agentes tóxicos e carcinogênicos como subprodutos. Além disso, usualmente são difícil automação.

O *purge & trap* é a técnica recomendada pela USEPA na análise de THM (Chen e Her, 2001 e Allonier, *et al.*, 2000). A amostra de água é injetada em um frasco de purga, um tubo de vidro na forma de U e os compostos orgânicos voláteis são extraídos pela passagem de um gás inerte, usualmente He ou N₂ através da amostra. Extraídos, os analitos na fase de vapor são, então, coletados em um *trap* que contém material adsorvente apropriado. Depois da adsorção no adsorvente, os compostos retidos são desorvidos por aquecimento e transferidos através de uma linha aquecida até o injetor do

cromatógrafo a gás. A *Figura 2* ilustra resumidamente as principais etapas do sistema PT.



FONTE: BUDZIAK, D. UFSC, 2005.

Figura 2: Principais etapas do sistema purge & trap: (a) introdução da amostra no frasco de purga; (b) arraste dos analitos pelo gás de purga e adsorção no trap; (c) dessorção e condução ao cromatógrafo a gás.

Lara-Gonzalo, *et al.* (2008) compararam a eficiência da SPME e do PT acoplado ao GC-MS (Cromatografia Gasosa acoplado ao espectrometria de massa) para quantificar oito categorias diferentes de subprodutos da

desinfecção inclusive os THM e concluíram que o PT é a técnica mais eficiente para essa determinação.

Ruiz-Bevia, *et al.* (2009), avaliaram a eficiência da purga para diferentes concentrações e temperatura na determinação de trihalometanos usando o purge & trap e cromatografia gasosa, os resultados evidenciaram relação direta entre o aumento na temperatura da câmara de purga e/ou diminuição do volume de amostra com o aumento da recuperação.

Pavón, *et al.* (2008) realizaram uma revisão das diversas técnicas empregadas no pré-tratamento de amostras para a quantificação e/ou identificação de THM, e concluíram que a metodologia de PT foi a que apresentou os melhores resultados, principalmente, devido a sensibilidade e fácil automação.

Campillo, *et al.* (2004), desenvolveram um método para a determinação simultânea de 10 compostos orgânicos voláteis halogenados, incluindo os quatro trihalometanos em água e bebidas. Os analitos foram pré-concentrado utilizando a metodologia do PT, o clorofórmio, bromofórmio e bromodiclorometano foram encontrados em algumas das amostras de suco, clorofórmio só foi detectado em amostras de cerveja. Os mesmos concluírem que o método é viável e pode ser usado para monitoramento diário das concentrações de THM em águas e bebidas. Sendo corroborado por (Culea, *et al.*, 2009).

Os trabalhos de Aguilera-Herrador, *et al.*, 2008, e Zoccolillo, *et al.*, 2005 também enfocam a utilização do Purge & Trap no pré-tratamento de amostra para a quantificação dos THM

IV MATERIAL E MÉTODOS

4.1 TRIHALOMETANOS SELECIONADOS

Os trihalometanos selecionados para realização do presente trabalho foram Clorofórmio, Diclorobromometano, Dibromoclorometano, e Bromofórmio.

4.2 REAGENTES

O Clorofórmio, Diclorobromometano, Dibromoclorometano, Bromofórmio e p-flúor-bromo-benzeno (padrão interno) utilizados para a construção das curvas analíticas, e para os testes de adsorção em batelada foram padrão analítico de elevado grau de pureza (99%) produzido pela AccuStandard. A solução estoque foi preparada em metanol (99% de pureza) adquirido da J.T.Baker, USA.

4.3 COLETA E PREPARO DA AMOSTRA

4.3.1 Turfa

A amostra de turfa foi coletada na turfeira, *Figura 3* localizada em Santo Amaro das Brotas no Estado de Sergipe, Brasil. A turfa foi seca ao ar, triturada com o auxílio de almofariz e pistilo e peneirada a 9 mesh para a

remoção dos galhos e raízes, e posteriormente foi peneirada a 48 mesh para obtenção de partículas mais uniformes *Figura 3* (Fernandes *et al.*, 2007).



Figura 3: Coleta e pré-tratamento da turfa.

4.3.1.1 Extração Alcalina da Humina

A turfa *in natura* não foi utilizada como adsorvente para o desenvolvimento do presente trabalho, devido a faixa de pH da água nas Estações de Tratamento variarem de 6,5-9,0, o que inviabilizaria a futura aplicação do material, devido á dissolução dos ácidos húmicos e fúlvicos. Assim, a humina foi utilizada por ser a fração insolúvel em toda faixa de pH. A humina foi extraída segundo procedimento recomendado pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (*IHSS*). Para esse propósito, 50,0 g de turfa foi tratada com uma solução de ácido clorídrico (HCl) 0,1 mol L⁻¹ na razão

1:10 turfa/extrator. O pH da solução foi ajustado em 1,0 com HCl 1,0 mol L⁻¹. A mistura de turfa/HCl foi mantida sob agitação por uma 1 h. Em seguida a suspensão obtida foi centrifugada a 1478 g por 10 min. O sedimento obtido foi neutralizado com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1,0 mol. L⁻¹ até ser alcançado pH 7,0. Posteriormente, foi adicionado NaOH 0,1 mol. L⁻¹ na razão 1:10 turfa/extrator, sob atmosfera de nitrogênio (N₂), durante 4 horas, para extrair a humina da mistura dos ácidos fúlvicos e húmicos. Após extração, o material foi centrifugado a 1478 g por 10 min. para separar a humina, a fração insolúvel. Essa foi lavada com água deionizada por várias vezes, até que alcalinidade fosse totalmente eliminada, e então o material foi seco em estufa com circulação de ar, Figura 4.



Figura 4: Extração da humina em meio alcalino.

4.3.1.2 Imobilização da Humina em Silicato de Sódio

Empregamos a humina imobilizada em silicato de sódio devido ser impossível a utilização da humina “*in natura*” na realização dos experimentos em coluna de leito fixo por conta do entupimento do leito. O procedimento para imobilização da humina em silicato de sódio foi semelhante ao descrito por De la Rosa *et al.* (2003). Para esse propósito, 20,0 g de humina foi previamente peneirada a 100 mesh e em seguida lavada duas vezes com HCl 0,01 mol.L⁻¹ e uma com água deionizada, para eliminar possíveis contaminações. O sobrenadante foi evaporado e o sólido foi pesado para registrar qualquer perda de biomassa. Posteriormente, 300 mL de ácido sulfúrico a 5% (H₂SO₄) foi adicionado ao becker de 2,0L, no qual foi adicionado em seguida silicato de sódio 6% (Na₂SiO₃) até pH 2,0. O material ficou sob agitação constante por 15 min. O pH foi aumentado gradualmente até 7,0 pela adição de Na₂SiO₃ a 6%. O gel polimérico foi lavado várias vezes com água deionizada até que o teste para a presença de sulfato fosse negativo, usando o BaCl₂ (formação do precipitado de BaSO₄). O polímero foi colocado em uma bandeja e seco durante a noite a 60 °C, depois triturado com o auxílio de almofariz e pistilo. Finalmente o material foi passado numa peneira de 20-40 mesh para obtenção de partículas uniformes, *Figura 05*.



Figura 5: Imobilização de humina em silicato de sódio.

4.4 CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS

4.4.1 Composição Elementar

A composição elementar da humina foi determinada em relação ao conteúdo de carbono, hidrogênio e nitrogênio em equipamento da Shimadzu com combustão a 1000°C. O teor de oxigênio foi determinado indiretamente pela diferença dos teores somados de C, H, N e cinzas pelo total.

4.4.2 Teor de Cinzas

O teor de cinzas foi determinado segundo o procedimento descrito por Rosa, *et al.*, (2001). O material foi calcinado a 750 °C por 4 horas em

cadinho previamente tarado. O teor de cinzas foi determinado pela relação entre massa de amostra seca submetida à calcinação e o resíduo obtido da calcinação.

4.4.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram feitos para a humina *in natura* e imobilizada em silicato de sódio. Esses foram obtidos de pastilhas preparadas da mistura de KBr seco com os materiais em estudo e analisados pelo modo de transmissão com resolução de 4 cm^{-1} e acumulação de 16 varreduras. As medidas foram feitas utilizando o espectrômetro PERKIN ELMER (região de 400 a 4000 cm^{-1}).

4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O material adsorvente previamente seco foi analisado em microscópio eletrônico de varredura JOEL-JSM 5800, sob as seguintes condições analíticas: feixe de elétrons 20 KV, ultra vácuo e tempo de contagem do EDS 100s.

4.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA

4.5.1 Ensaios da Influência da Concentração Inicial dos THMs.

Os testes para avaliar a influência da concentração inicial dos THM foram realizados para cada um dos THM em estudo. Foram realizados em frascos âmbar com 0,1g de humina e 10,0 mL da solução de THM em concentrações variadas (50,00 – 250,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$). O experimento foi conduzido sob temperatura ($25 \pm 0,2$ °C) e agitação constante a 150 rpm por 180 min. Após esse intervalo, as amostras foram filtradas com filtro Millipore de 0,45 μm . E em seguida, a concentração individual dos THM foi quantificada em cromatógrafo gasoso (Varian, USA) com detector de captura de elétrons (DCE) acoplado ao *purge and trap* (Mason, USA) (CG-DCE/PT) tendo o padrão interno adicionado no momento da injeção, para evitar quaisquer perdas. A solução controle foi preparada sem o material húmico e todos os experimentos foram executados em triplicata.

Como os experimentos em coluna de leito fixo seriam conduzidos com a humina imobilizada em silicato de sódio, realizou-se um controle para avaliar se o silicato de sódio influenciaria na adsorção dos THM, para tanto conduziu-se alguns experimentos em batelada com a humina imobilizada em silicato sódio seguindo mesmo procedimento descrito anteriormente para a concentração de 250 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e as alíquotas foram retiradas após 240 min de agitação. A solução controle foi preparada sem o material húmico imobilizado e todos os experimentos foram executados em triplicata.

Testes para avaliar a capacidade da humina em adsorver cloro foram conduzidos também, para certificar que o material adsorvente não vá consumir o cloro e possibilitar a recontaminação da água na rede de distribuição. Os ensaios foram realizados com a humina *in natura*, imobilizada e com o carvão ativado comercial, nas mesmas condições dos experimentos com THM, com solução de hipoclorito de sódio nas concentrações variando 1,0 a 4,0 mg.L⁻¹. As alíquotas foram retiradas após 240 min de agitação e o cloro quantificado de acordo com metodologia proposta no Standard Methods (1998). A solução controle foi preparada sem os adsorventes e todos os experimentos foram executados em triplicata.

Os resultados foram expressos em porcentagem de remoção, calculados usando a seguinte expressão: % remoção = $[(C_i - C_f) / C_i \times 100]$, onde C_i e C_f são concentrações iniciais e finais, respectivamente dos THM.

Para investigar a viabilidade da humina como adsorvente na remoção dos THM em sistemas aquosos foi averiguada a possibilidade da lixiviação da matéria orgânica com conseqüente formação de outros SPDs. Para tanto, foram conduzidos experimentos de adsorção nas mesmas condições dos ensaios em batelada com uma solução de hipoclorito de sódio nas concentrações de 2, 5, 10 e 20 mg.L⁻¹. Alíquotas foram retiradas após 60 min. e a quantificação dos prováveis SPDs foi feita por CG-DCE/PT por essa apresenta-se como a técnica de melhor sensibilidade analítica na detecção de compostos orgânicos halogenados. A solução controle foi preparada sem o material adsorvente e todos os experimentos foram executados em triplicata.

4.5.2 Ensaio Cinéticos

Foram realizados em frascos âmbar com 0,1g humina e 10,0 mL da solução de THMs na concentração de $250,0 \mu\text{g.L}^{-1}$. O experimento foi conduzido sob temperatura ($25 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$) e agitação constante em a 150 rpm. As amostras foram retiradas em intervalos de tempos preestabelecidos distribuídos em 420 min. Após os intervalos de tempo as amostras foram filtradas com filtro millipore de $0,45 \mu\text{m}$. E em seguida, a concentração dos THM foi estabelecida por CG-DCE/PT, tendo o padrão interno adicionado no momento da injeção, para evitar quaisquer perdas. Os resultados experimentais foram interpretados utilizando os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula. A solução controle foi preparada sem o material adsorvente e todos os experimentos foram executados em triplicata.

4.5.3 Isotermas de Adsorção

Os experimentos foram realizados em frascos âmbar com 0,1g humina e 10,0 mL da solução de THM em concentrações variadas ($50,0 - 250,0 \mu\text{g.L}^{-1}$) sob temperatura ($25 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$) e agitação constant e a 150 rpm por 240 min, tempo de equilíbrio . Após esse intervalo, as amostras foram filtradas com filtro millipore de $0,45 \mu\text{m}$. E em seguida, a concentração dos THM foi determinada por CG-DCE/PT, tendo o padrão interno adicionado no momento da injeção, objetivando evitar quaisquer perdas. Os dados experimentais foram interpretados usando as isotermas de Freundlich e Langmuir. O controle foi

preparado sem o material adsorvente e todos os experimentos foram executados em triplicata.

4.6 ENSAIOS EM COLUNA DE LEITO FIXO

4.6.1 Preparo da Solução de THMs para ser Percolada na Coluna

Devido á quantidade de solução de THM necessária para a realização do experimento de adsorção em coluna de leito fixo ser alta, impossibilitando economicamente a utilização de padrões analíticos, foi produzida uma solução rica em THM pela reação de uma água natural rica em matéria orgânica natural (23 mg. L⁻¹ COD) com uma solução de cloro de concentração conhecida mais uma determinada massa de brometo de potássio. E em seguida, a concentração individual dos THM foi quantificada por CG-DCE/PT, tendo o padrão interno adicionado no momento da injeção. Dessa forma foram determinadas as seguintes concentrações para o Clorofórmio, Diclorobromometano, Dibromoclorometano e Bromofórmio: 210,0; 70,84; 50,00; 111,2 µg.L⁻¹, respectivamente.

4.6.2 Empacotamento da Humina na Coluna

A humina imobilizada em silicato de sódio foi empacotada em coluna de vidro de 20 cm de comprimento, por 2,0 cm de diâmetro *Figura 6a* por onde foi percolada uma solução de THM preparada como descrito no item 4.6.1 em fluxo descendente, usando uma bomba peristáltica (modelo Miniplus 3, Gilson)

Figura 6b. Foi monitorada a influência da altura e do fluxo na adsorção dos THM. Para obtenção das curvas de ruptura (C/C_0 versus tempo, onde: C é a concentração na saída da coluna e C_0 é a concentração inicial), alíquotas foram coletadas em frascos âmbar em diferentes intervalos de tempo. A concentração dos THM remanescente retirada na saída da coluna foi obtida mediante a quantificação em CG-DCE/PT, tendo o padrão interno adicionado no momento da injeção.

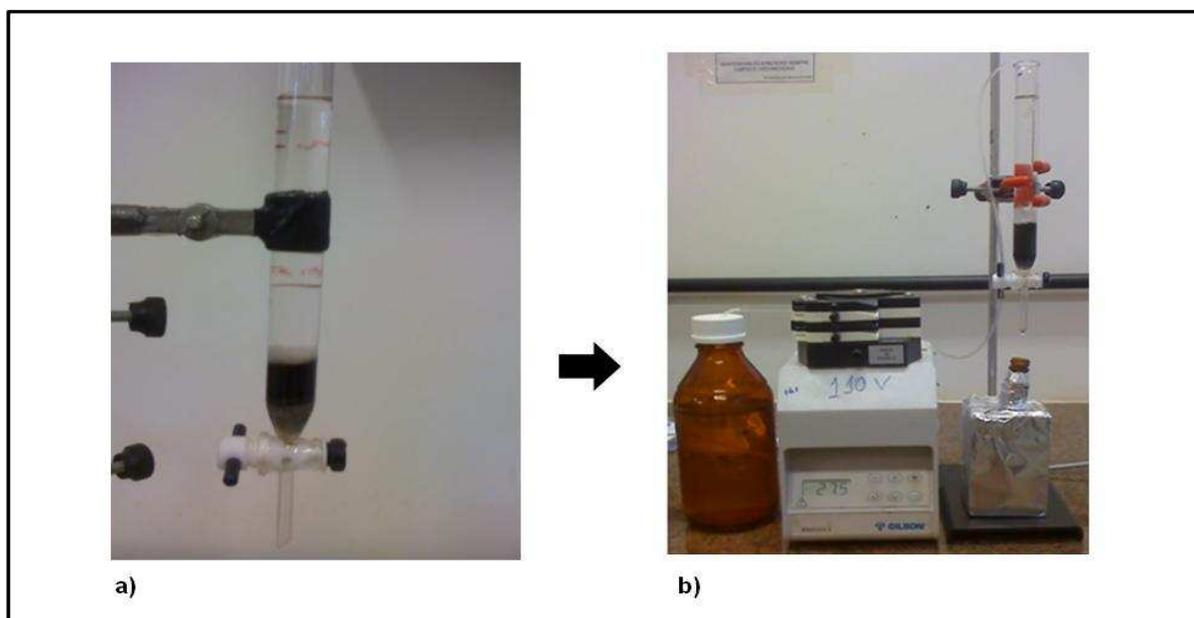


Figura 6: a) Coluna empacotada com humina imobilizada em silicato de sódio e b) Sistema de percolação da amostra pela a coluna.

4.7 DESSORÇÃO E RECICLO DA COLUNA

4.7.1 - Validação do Sistema de Dessorção Térmica

Como os compostos estudados são voláteis foi desenvolvido um sistema de dessorção térmica como esquematizado na *Figura 7*. Optou-se pelo

desenvolvimento dessa metodologia na tentativa de minimizar a produção de resíduos talvez até mais tóxicos que os THM.

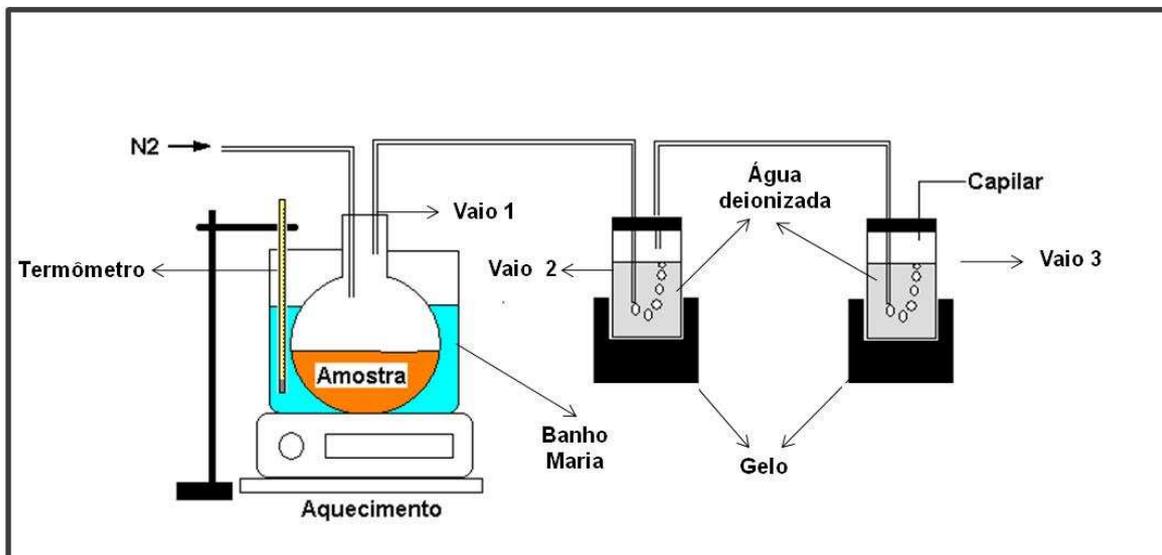


Figura 7: Esquema do sistema de dessorção térmica.

Foi avaliada a influência da temperatura (40, 60 e 80 °C) e do tempo de aquecimento (10, 15 e 30 min), no frasco 1 onde adicionado 20 mL da solução de clorofórmio na concentração de 100 µg.L⁻¹ e nos frascos 2 e 3 onde foram adicionados, em cada, 10 mL de água deionizada. Em seguida o frasco 1 foi aquecido a 40 °C por 10 min. Posteriormente, a amostra contida nos frasco 1, 2 e 3 foram coletada e a concentração de THM quantificada por CG-DCE/PT seguido o mesmo procedimento já citado anteriormente. Os ensaios foram conduzidos para as demais temperaturas e tempo. Após ter encontrado a melhor temperatura e tempo de aquecimento, investigou-se a influência da concentração (25, 50, 200 µg.L⁻¹). Os experimentos foram conduzidos para os demais THM.

4.7.2 - Dessorção Térmica

Após 10 horas de percolação da solução de THM, nas seguintes concentrações 224,8, 45,57, 57,35, 101,5 e 429,3 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para clorofórmio, diclorobromometano, dibromoclorometano, bromofórmio e TTHM, respectivamente, pela coluna empacotada com humina imobilizada em silicato de sódio, nas condições otimizadas (altura do leito 4 cm e fluxo 2 mL.min^{-1}), foi iniciado o processo de dessorção térmica. Para tanto, foi retirada a solução restante na coluna e a mesma foi desempacotada. A humina foi adicionada no frasco 1, *Figura 7*, o qual foi aquecido em Banho Maria por 15 min a 60 °C, nas condições otimizadas e citadas anteriormente. A concentração de THM dissolvidos foi determinada por CG-DCE/PT através da análise das amostras contidas nos frascos 2 e 3. Em seguida, a coluna é novamente empacotada e percolada a solução de THM. Foram conduzidos cinco ciclos de reutilização da mesma coluna a fim de avaliar a capacidade de regeneração da humina imobilizada na adsorção dos THM.

4.8 DETERMINAÇÃO DOS TRIHALOMETANOS

A análise das amostras foi realizada no Cromatógrafo Gasoso (VARIAN, Califórnia, USA) modelo CP-3800 equipado com detector de captura de elétrons (DCE) acoplado ao purge & trap, com sistema de injeção capilar split/splitless. A coluna utilizada para a separação cromatográfica foi CP- Sil 5 - CB, CP 7709 com 25 m de comprimento, espessura do filme 0,4 μm e diâmetro

externo 0,25 mm. As condições operacionais da coluna foram 50 °C por 3,0 min. e em seguida foi aumentada gradualmente de 10 °C.min⁻¹ até 80 °C permanecendo por 7,0 min. Posteriormente foi aumentada de 50 °C.min⁻¹ até atingir 200 °C permanecendo por 2,0 min. A temperatura do injetor e do detector foi mantida em 200 e 250 °C, respectivamente. O nitrogênio foi utilizado como gás de arraste com razão de fluxo de 1 mL.min⁻¹ e as injeções foram realizadas no modo split com uma razão de 1:100. Nessas condições, os picos 1, 2, 3, 4 e 5 que pode ser observados no cromatograma na *Figura 8*, são, respectivamente, Clorofórmio, Diclorobrometano, Dibromoclorometano, Bromofórmio e o p-flúor-bromo-benzeno e apresentaram os seguintes tempos de retenção: 1,17, 1,63, 2,56, 4,10 e 5,02 min, respectivamente. O pico 6 observado no cromatograma foi encontrado em todas as análises, até mesmo na análise do branco, sendo possivelmente uma contaminação. As curvas de calibração para Clorofórmio, Diclorobromometano, Dibromoclorometano e Bromofórmio apresentaram os seguintes coeficientes de correlação: 0,997, 0,998, 0,996 e 0,995.

A pré-concentração das amostras foi realizada usando o concentrador da Tekmar 3100 Purge & Trap (PT) (Dohrmann, Cincinnati, Ohio, USA) o qual foi acoplado ao cromatógrafo gasoso da Varian. Com as seguintes condições operacionais: amostra foi purgada por 11 minutos e os compostos adsorvidos no trap que continha o VOCARBTM 4000 (Supelco, Bellefonte-PA, USA), para a dessorção dos analitos, foi pré-aquecido inicialmente (sem fluxo de gás) a 230°C e posteriormente aumentada para 250 °C com fluxo de gás nitrogênio, o qual arrasta os compostos retidos e os transporta através de uma linha de transferência aquecida 150°C até o injetor do cromatógrafo. Uma

seringa de vidro (SGE, Austrália) foi utilizada para introduzir as amostras no sistema PT.

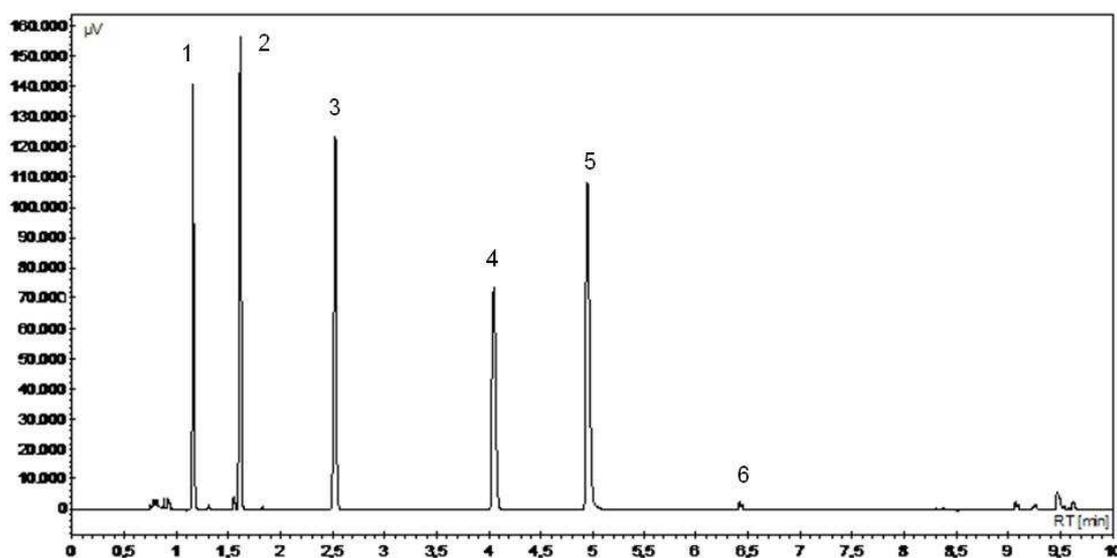


Figura 8: Cromatograma CG-DCE/PT obtido a partir dos ensaios de dessorção da coluna de leito fixo.

4.9 CONFIRMAÇÃO DA IDENTIDADE DOS TRIHALOMETANOS

A confirmação da identidade dos compostos foi realizada no Cromatógrafo Gasoso (Shimadzu modelo 17A) acoplado ao espectrômetro de massas (CG-MS) (Shimadzu modelo QP5050A). Como o sistema purge & trap não estava acoplado ao GC-MS, à técnica usada na extração de THM foi headspace na temperatura de 60°C e tempo de extração de 15 minutos, empregando as mesmas condições cromatográficas utilizadas no CG-DCE. Todas as determinações foram realizadas em triplicata.

4.10 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para observar a normalidade dos dados foi utilizado o teste Shapiro-Wilk através do pacote estatístico XLSTAT-Pro. A avaliação da influência da concentração e do tempo na adsorção de THM por humina foi verificada através dos testes de correlação paramétrico de Pearson ou não paramétrico de Spearman quando necessário. As diferenças significativas entre as variáveis dependentes foram verificadas através dos testes paramétricos de student e ANOVA “one way” ou “two way” seguida do pós-teste de Bonferroni e do teste não-paramétrico de Mann-Whitney quando necessário. O nível de significância adotado entre as variáveis foi $p < 0,05$.

V - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÕES DA AMOSTRA

5.1.1 Composição Elementar

A análise elementar tem sido uma técnica amplamente utilizada para a caracterização da matéria orgânica do solo. Os resultados de composição elementar da matéria orgânica do solo permitem a obtenção de informações relacionadas com a sua característica estrutural, fórmula molecular, pureza, geoquímica e diagênese.

A *Tabela 1* mostra os resultados da composição elementar da humina. De acordo com Stevenson (1994), a razão atômica C/H está relacionada com o grau de aromaticidade das substâncias húmicas, ou seja, quanto maior o valor da razão C/H maior o grau de aromaticidade. O valor menor que 1 obtido revela uma amostra com relativa aromaticidade. Ainda segundo Stevenson (1994) a razão atômica C/N é um indicativo do grau de decomposição da matéria orgânica (ou grau de humificação). O material é considerado humificado quando essa relação está próxima de 15, assim podemos concluir que a humina encontra-se em elevado grau de humificação. Enquanto a razão C/O está relacionada com os teores de carboidratos das substâncias húmicas, elevados valores dessa razão indicam maior grau de humificação, devido a uma diminuição nos teores de carboidratos.

Tabela 1: Resultados médios da análise da composição elementar da humina.

Material	Composição elementar média*					Razões atômicas			
	N (%)	C (%)	H (%)	O** (%)	S*** (%)	C/N	C/H	C/O	Cinzas (%)
Humina	9,32 ± 0,08	58,82 ± 2,27	12,68 ± 0,06	8,98 ± 0,04	nd	15,10 ± 1,31	0,92 ± 0,04	1,29 ± 0,04	10,20 ± 0,23

* Resultados em duplicata

** Resultados obtidos por diferença

*** Não detectado

5.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho

O infravermelho é uma técnica espectroscópica usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. Uma informação estrutural obtida através do espectro IV requer, em geral, confirmações através de outras técnicas. Isto porque uma determinada vibração molecular pode representar mais de um grupo funcional.

Na *Figura 9* temos infravermelho da humina *in natura* e imobilizada em silicato de sódio. Podemos observar que a banda de absorção em torno de 1622 cm⁻¹ é o indicativo da existência de grupos carboxilatos devido ao estiramento das bandas de CH observadas em torno de 2926 cm⁻¹.

A contribuição do espectro da humina *in natura* na banda em torno de 830 a 1110 cm⁻¹ a qual está associada ao estiramento Si-O é menor quando comparado com a humina imobilizada em silicato de sódio evidenciando interação entre ambos. Foi observada também, uma redução acentuada nas bandas em torno de 2926 e 1622 cm⁻¹ estão relacionadas à presença de grupos carboxilatos evidenciando a interação entre a sílica com esses grupos. Esses resultados corroboram com os encontrados por Romão *et al.* (2002), que

estudaram a eficiência da imobilização das substâncias húmicas aquáticas em aminopropil sílica.

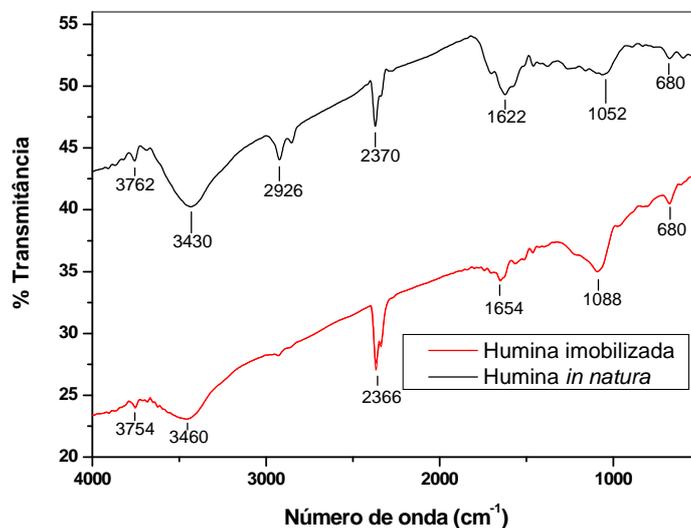


Figura 9: Espectro de Infravermelho da humina *in natura* e imobilizada em silicato de sódio.

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

O adsorvente em estudo apresenta uma superfície irregular com uma grande quantidade de fendas e cavidades, tratando-se de um sólido poroso, como pode ser observado na *Figura 10*, características as quais torna a humina um adsorvente em potencial.

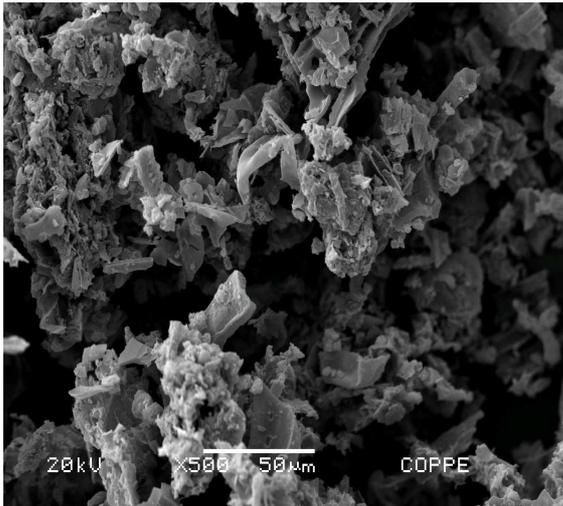


Figura 10: Micrografia da superfície da humina *in natura*.

5.2 ENSAIO EM BATELADA

5.2.1 Efeitos da Concentração Inicial e Tempo de Contato

A *Figura 11* mostra que houve aumento significativo $p < 0,05$ na porcentagem de remoção em função da concentração, com uma forte correlação na remoção de Bromofórmio ($r=0,99$), Dibromoclorometano ($r=0,96$) e Clorofórmio ($r=0,97$) por humina em função da concentração dos THM, com exceção do Diclorobromometano ($r=0,86$) que não foi significativo $p > 0,05$. Quando a concentração inicial é maior, aumenta a diferença entre as concentrações dos compostos entre a fase líquida e sólida, e, portanto, aumentando a força motriz à transferência de massa entre as fases. Além disso, para uma mesma massa de humina, há uma quantidade maior de moléculas disponíveis inicialmente, logo, a tendência é que uma quantidade maior de molécula seja adsorvida (Srisvastava *et al.*, 2005).

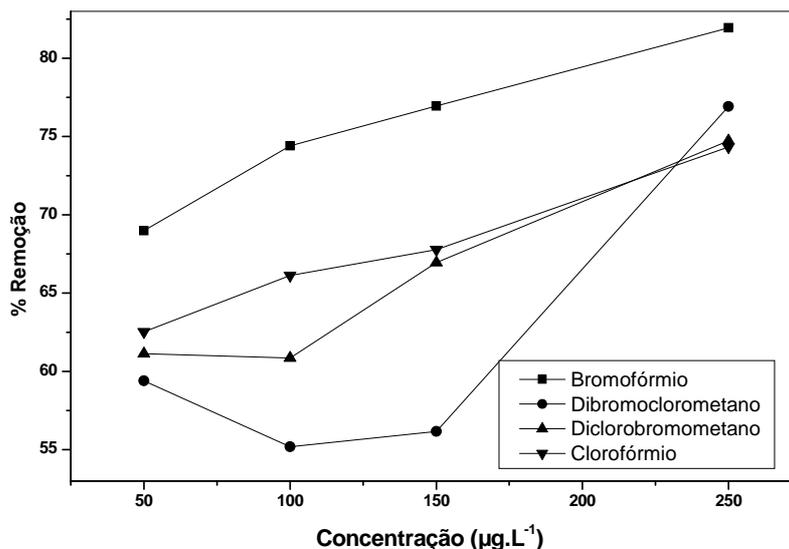


Figura 11: Porcentagem de remoção em função da concentração dos THM. Condições: 0,1g de humina, 10 mL da solução dos THM em concentrações variadas (50,00 – 250,0 µg.L⁻¹) no tempo de contato de 180 min.

O efeito do tempo de contato na adsorção dos THM foi realizado na concentração que apresentou a melhor porcentagem de remoção (250,0 µg.L⁻¹) mostrado na *Figura 12*. Observou-se um aumento rápido na capacidade de adsorção da humina pelos THM nos primeiros minutos, atingido equilíbrio em torno de 240 min, o que caracteriza uma cinética relativamente rápida. A porcentagem de remoção de Bromofórmio, Dibromoclorometano, Diclorobromometano e Clorofórmio foram de $83,2 \pm 0,1$; $78,0 \pm 0,1$; $77,0 \pm 0,1$ e $74,6 \pm 0,1$ %, respectivamente. A seguinte ordem de seletividade foi verificada: $\text{CHBr}_3 > \text{CHBr}_2\text{Cl} > \text{CHBrCl}_2 > \text{CHCl}_3$. Resultado semelhante foi encontrado por Lu, *et al.*, 2005, para a adsorção de THM por carvão ativado em pó e por Morawski, *et al.* 2000 estudando a capacidade adsorptiva de esfera de carbono na adsorção dos THM. Porém, essa seletividade não apresentou diferença significativa $p > 0,05$. Sugerindo que os sítios ativos da humina não apresentaram preferência na adsorção entre os THM em estudo. Além disso, é

possível verificar correlação significativa $p < 0,05$ entre a porcentagem de adsorção dos THM por humina em função do tempo (Bromofórmio $r=0,98$; Dibromoclorometano $r=0,96$; Clorofórmio $r=0,99$ e Diclorobromometano $r=1,0$).

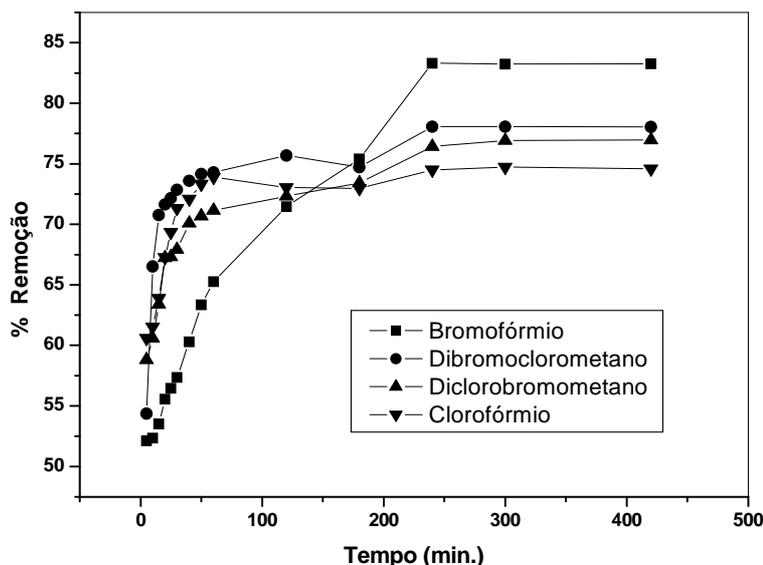


Figura 12: Efeito do tempo de contato na adsorção dos THM. Condições: Concentração inicial de $250,0 \mu\text{g. L}^{-1}$, $0,1\text{g}$ de humina, temperatura de $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$ e tempo de contato de 420 min .

Os experimentos em batelada conduzidos com a humina imobilizada em silicato de sódio evidenciaram que o silicato não contribui significativamente ($p>0,05$) na adsorção dos THM, como pode ser observado na *Tabela 2*.

Tabela 2: Efeito da imobilização da humina em silicato de sódio na adsorção dos THM. Condições: Concentração inicial de $250,0 \mu\text{g. L}^{-1}$, $0,1\text{g}$ de humina, temperatura de $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$, tempo de contato de 240 min .

TRIHALOMETANOS	% DE REMOÇÃO	
	HUMINA IN NATURA	HUMINA IMOBILIZADA
Bromofórmio	83,2	84,8
Dibromoclorometano	78,0	79,2
Diclorobromometano	77,0	78,2
Clorofórmio	74,6	76,1

Foi constatado que o carvão ativado comumente utilizado nas ETAs apresentou uma afinidade maior pelo cloro do que a humina *in natura* e a imobilizada, o teste estatístico mostrou diferença significativa entre os dois primeiros, *Tabela 3*. Mas, em todos os experimentos a concentração de cloro permaneceu dentro dos padrões de potabilidade exigidos pela legislação brasileira em vigor (0,2 a 5,0 mg.L⁻¹), sendo 2,0 o valor máximo recomendado. A humina foi eficiente como adsorvente em meio aquoso para essa categoria de poluente, podendo ser empregada nas ETAs nos moldes usados para o carvão ativado comercial.

Tabela 3: Capacidade adsortiva da humina *in natura*, imobilizada e do carvão ativado pelo cloro. Condições: Concentração inicial (1,00 a 4,00 mg.L⁻¹), 0,1g do adsorvente, temperatura= 25 ± 0,2°C e tempo de contato de 240 min.

ADSORVENTES	CONCENTRAÇÃO mg.L ⁻¹		
	1,00	2,00	4,00
HUMINA <i>IN NATURA</i>	0,85	1,8	3,8
HUMINA IMOBILIZADA	0,84	1,8	3,8
CARVÃO ATIVADO	0,42	1,1	2,1

Na *Figura 13* foi verificado que a interação da humina com uma solução aquosa de hipoclorito de sódio não permitiu a formação dos THM nem de outros SPDs. Já que os THM não foram identificados e os mesmos são indicadores da provável presença de outros compostos halogenados. Isso vem comprovar que não ocorre lixiviação de matéria orgânica com subsequente formação de subprodutos com solução de cloro. O pico 1 observado na *Figura*

13 foi encontrado em todas as análises, até mesmo na linha base do branco, sendo possivelmente uma contaminação do detector.

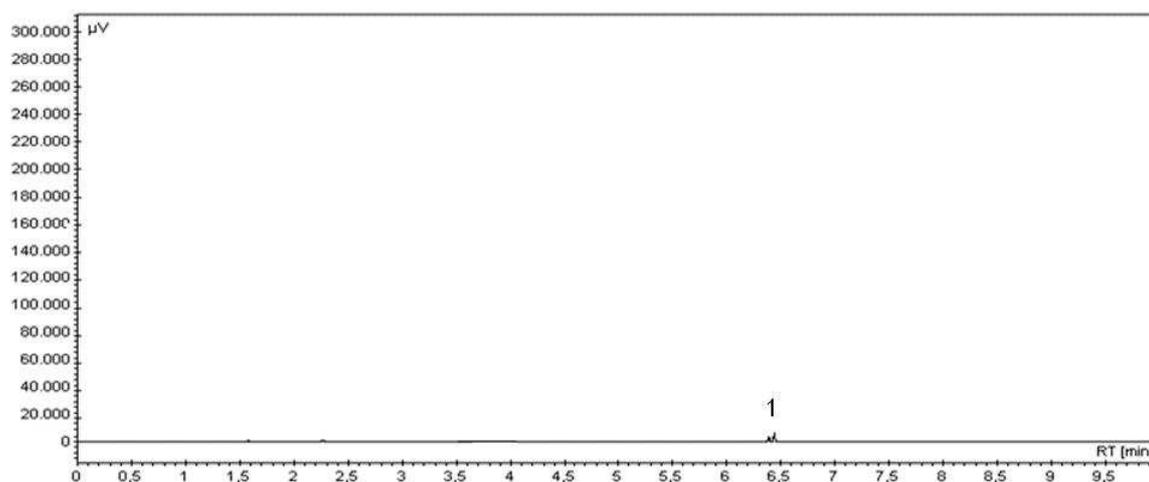


Figura 13: Cromatograma CG-DCE/PT obtido a partir da reação entre o cloro e a humina. Condições: Concentração do cloro $10,0 \text{ mg.L}^{-1}$, 0,1g de humina, temperatura= $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$; tempo de contato 240 min.

5.2.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Na adsorção, o estudo cinético é muito importante por mostrar a influência do tempo de contato sobre a quantidade adsorvida pelo adsorvente (Wang, *et al.*, 2005).

O processo de adsorção de um fluido em um sólido poroso envolve as seguintes etapas:

- ❖ Transporte das moléculas de fluido do interior da fase fluida até a camada limite que circunda o sólido;
- ❖ Movimento das moléculas do fluido através da camada limite até a superfície externa do sólido e adsorção nos sítios superficiais externos;
- ❖ Difusão das moléculas de fluido no interior dos poros do sólido;

- ❖ Adsorção das moléculas do fluido nos sítios disponíveis na superfície interna do sólido.

Uma ou mais dessas etapas pode ser a etapa limitante do processo de adsorção, podendo ser descrito por modelos matemáticos. A velocidade final do processo de adsorção será controlada pela etapa mais lenta.

Vários modelos foram estudados para verificar qual é o mecanismo ou etapa limitante em cada processo adsorptivo específico. Dentre os vários modelos cinéticos os mais frequentemente usados são: cinética de pseudo primeira ordem; pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula.

O modelo de cinética de pseudo primeira ordem é empregado para descrever o processo de difusão entre o adsorvato e a superfície do adsorvente, descrito pela *Equação 1* (Liu, *et al.*, 2010 e Gulnaz, *et al.*, 2005).

$$dq_t / dt = k_1 (q_e - q_t) \quad \text{Eq. 1}$$

Onde:

q_t quantidade do adsorvato adsorvido no tempo t (min); q_e quantidade do adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg.g^{-1}) e k_1 é a constante de velocidade de adsorção (min^{-1}).

Após a integração e aplicação das condições $q_t = 0, t = 0$; quando $q_t = q_e, t = t$ tem-se a *Equação 2*.

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - k_1 \cdot t / 2,03 \quad \text{Eq. 2}$$

Através da *Equação 2*, apresentada na forma linearizada, pode-se por meio do gráfico de $\log (q_e - q_t)$ vs t encontrar os valores q_e e k_1 .

A cinética de pseudo segunda ordem pode ser expressa na forma da *Equação 3* (Liu, *et al.*, 2010 e Chatterjee, *et al.*, 2009).

$$dq_t / dt = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad \text{Eq. 3}$$

Onde:

k_2 é a constante de velocidade de adsorção ($\text{g.mg}^{-1} \text{ min}$).

Integrando, nos mesmos limites da *Equação 2*, a *Equação 3* pode ser apresentada na forma da *Equação 4*.

$$1/q_t = 1/k_2 q_e^2 + 1.t/q_e \quad \text{Eq. 4}$$

A partir das retas dos gráficos de t/q vs t , os valores das constantes k_2 e q_e podem ser calculados.

Segundo Dogan e Alkan (2003) a difusão intrapartícula ocorre quando a difusão dentro do sólido é a etapa controladora da velocidade de adsorção. Podendo ser descrita pela *Equação 5*.

$$K_i = q / t^{0,5} \quad \text{Eq. 5}$$

Onde:

q é a quantidade do adsorvato adsorvido e t o tempo de agitação.

O valor de k_i pode ser obtida da inclinação da curva do gráfico q (mg.g^{-1}) vs $t^{0,5}$ ($\text{min}^{0,5}$). Tais gráficos podem apresentar multi-linearidade, indicando que duas ou mais etapas limitam o processo de adsorção. A primeira

etapa é a adsorção instantânea ou adsorção na superfície externa. A segunda etapa é o estágio de adsorção gradual onde a difusão dentro da partícula é a etapa limitante. A terceira etapa é o estágio de equilíbrio final, onde a difusão dentro da partícula começa a diminuir, devido a concentrações extremamente baixas do adsorbato na solução (Chatterjee, *et al.*, 2009).

A Figura 14 a, b e c mostra a validade dos modelos lineares das cinéticas. Os dados experimentais obedeceram à cinética de pseudo segunda ordem para os quatro THM em estudo, como pode ser observado na Tabela 4. Os valores de k_2^2 foram maiores que os de k_1^2 e k_i^2 , bem como os valores R_2^2 .

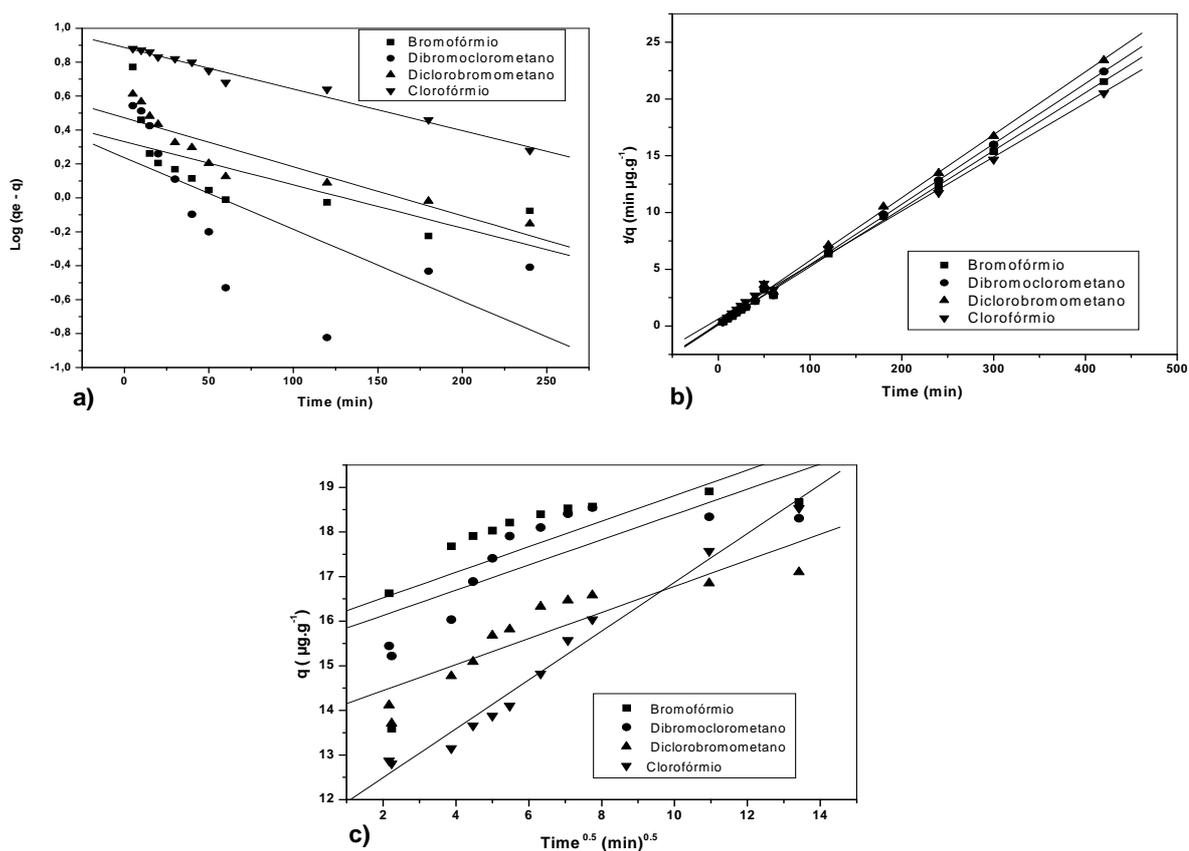


Figura 14: Comparação entre os modelos cinéticos a) pseudo primeira ordem, b) pseudo segunda ordem e c) difusão intrapartícula para adsorção THM por humina.

No entanto, o processo teve também contribuição da difusão interpartícula como evidenciado na *Figura 14c*. Contudo, nessa *Figura*, as linhas não passam pela origem, evidenciando que esse mecanismo não é o determinante da velocidade e indicando um mecanismo complexo consistindo de adsorção e transferência intrapartícula.

Os valores de q_e (experimental) e o obtido a partir do coeficiente angular da reta, o q_t (teórico), apresentam uma boa concordância entre si, como pode ser observado na *Tabela 4*.

Tabela 4: Parâmetros cinéticos de pseudo 1ª ordem, pseudo 2ª ordem e difusão intrapartícula para a adsorção dos THM em humina.

THMs	qt	qe	$k_1^2 \times 10^{-5}$ (min^{-1})	R_1^2	$k_2^2 \times 10^{-4}$ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}$)	R_2^2	$k_i^2 \times 10^{-4}$ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{0,5}$)	R_i^2
	$\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$	$\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$						
Bromofórmio	19,60	19,51	6,67	0,477	3,38	0,999	2,60	0,984
Dibromoclorometano	18,81	17,73	1,53	0,389	7,34	0,999	3,90	0,989
Diclorobromometano	18,05	17,89	8,90	0,804	1,67	0,999	1,57	0,817
Clorofórmio	21,01	20,45	3,18	0,508	1,39	0,997	1,00	0,963

5.2.3 Isoterma de Adsorção

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através de isotermas. Essas mostram a relação do equilíbrio entre o adsorvato e o adsorvente na solução. As isotermas são uma estimativa da capacidade máxima de adsorção, fornece informações fundamentais para avaliar a afinidade e a capacidade de um adsorvente, constituindo um dos critérios mais importante na escolha de adsorvente eficiente (Yang e Al-Duri, 2005).

Dependendo do sólido adsorvente existem vários tipos de isotermas, porém os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais frequentemente

usados para descrever isotermas para aplicações em tratamento de águas e efluentes.

O modelo de Langmuir considera que a superfície do adsorvente é homogênea, apresenta um número definido de sítios de adsorção e as superfícies adsorvidas interagem somente com sítio e não entre si, sendo a adsorção limitada a uma monocamada. Além disso, assume que todos os sítios de adsorção possuem entalpia igual entre si e constante (Tan, *et al.*, 2008 e Cheung, *et al.*, 2009).

A equação semi-empírica de Langmuir é:

$$q_e = Q_0 b C_e / 1 + C_e \quad \text{Eq. 6}$$

Equação 6 na forma linearizada é:

$$C_e / q_e = 1 / Q_0 b + C_e / Q_0 \quad \text{Eq. 7}$$

Onde:

C_e é a concentração do THM no equilíbrio (mg.L^{-1}); q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}); Q_0 (mg.g^{-1}) e b (L.mg^{-1}) são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção máxima e energia da adsorção, respectivamente. O gráfico linear C_e/q_e vs. C_e confirma a validade do modelo de Langmuir, onde pela equação da reta obtém a intercessão $1/Q_0$ e inclinação $1/Q_0 b$.

As características essenciais de uma isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de um fator de separação adimensional constante ou comumente chamado de parâmetro de equilíbrio, R_L , que é definido pela

Equação 8. O valor do parâmetro R_L indica o tipo de isoterma de adsorção e se a mesma é favorável ou desfavorável, *Tabela 5* (Ciola, 1981).

$$R_L = 1 / (1 + b \cdot C_0) \quad \text{Eq. 8}$$

Onde:

C_0 é a concentração inicial do adsorbato (mg.L^{-1}) e b é a constante de Langmuir;

Tabela 5: Relação entre o valor de R_L e o processo de adsorção.

R_L	Processo de adsorção
>1	Não favorável
$= 1$	Linear
$0 < 1 < 0$	Favorável
$= 0$	Irreversível

A isoterma de Freundlich considera a adsorção em multicamadas e é útil para descrever a adsorção em superfícies altamente heterogêneas (El-Naas, *et al.*, 2010). A expressão de Freundlich é dada por:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad \text{Eq. 9}$$

Forma linear da *Equação 9* é:

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad \text{Eq. 10}$$

Onde:

C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1}) e q_e é quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}) e $K_F [(\text{mg.L}^{-1}) (\text{L.mg}^{-1})^{1/n}]$ e n são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção, respectivamente. Os valores de K_F e n podem ser obtidos pela interseção e inclinação do gráfico linear de $\log q_e$ vs $\log C_e$. O expoente n representa adsorção favorável quando apresenta valor entre 2 e 10 indicando a tendência do soluto em migrar para o sólido.

Os dados do equilíbrio foram analisados usando-se os modelos das isothermas Freundlich e Langmuir para os quatro THM estudados e são mostrados na *Figura 15 a e b*.

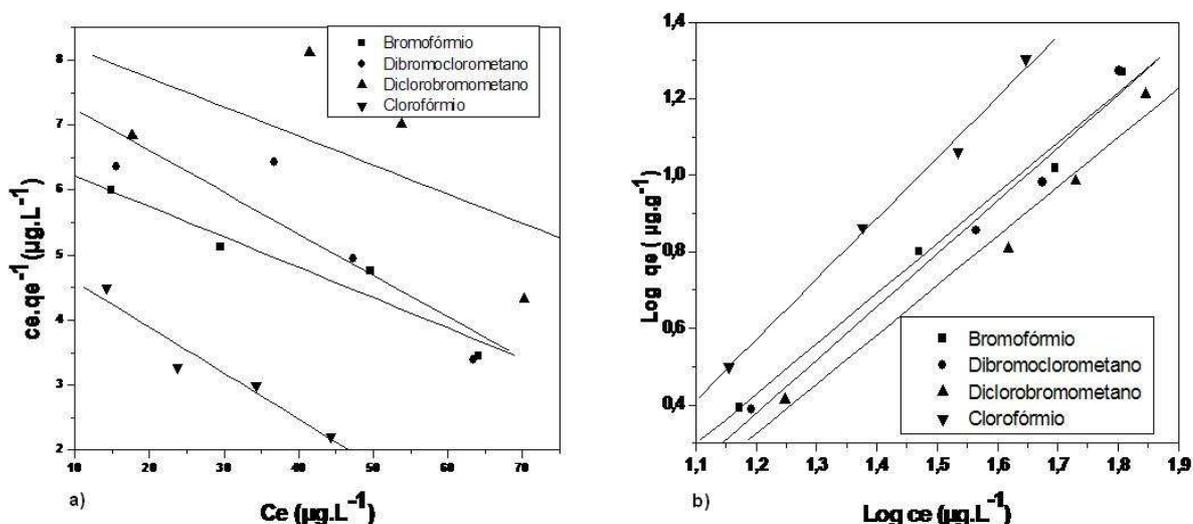


Figura 15: Comparação entre os modelos das isothermas de a) Freundlich e b) Langmuir para adsorção de THM por humina em experimentos em batelada.

Os dados experimentais ajustaram ao modelo de Freundlich, pois além de apresentar o maior valor do coeficiente de correlação R^2 como pode ser observada na *Tabela 6*, a característica essencial da isoterma de Langmuir, o fator de separação (R_L) não foi favorável ($R_L > 1$), resultados os quais era de

se esperar uma vez que a microscopia revelou que humina apresenta uma superfície heterogênea. Esses resultados corroboram com os encontrados por Li, *et al.*, 1997, os quais compararam a capacidade de adsorção de fibra de carvão ativado com o carbono ativado granular na remoção dos THM.

Tabela 6: Parâmetros dos modelos das isotermas de Freundlich e Langmuir para a adsorção dos THM em humina.

THMs	Freundlich			Langmuir			
	$k_f (\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	n	R^2	$Q_0 (\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$b (\text{L}\mu\text{g}^{-1}) \times 10^{-4}$	RL	R^2
Bromofórmio	0,071	2,570	0,977	21,31	7,03	1,32	0,929
Dibromoclorometano	0,068	1,181	0,998	15,62	8,13	1,97	0,793
Diclorobromometano	0,061	1,305	0,989	22,38	5,22	3,28	0,838
Clorofórmio	0,049	1,296	0,993	14,17	1,33	1,49	0,932

Os valores encontrados são considerados satisfatórios e estão condizentes com o trabalho de De la Rosa *et al.* (2003) mostraram que humina é extremamente porosa e possui alta área superficial mostrando-se eficiente como material adsorvente para metais. É mostrado no atual trabalho a alta eficiência da humina também para remoção de poluentes orgânicos.

5.3 ENSAIO EM COLUNA DE LEITO FIXO

O estudo de adsorção em sistemas dinâmicos reflete melhor o comportamento real do processo, pois envolve o fluxo líquido e transferência de massa complexa. O comportamento dinâmico envolve a saturação ao longo da coluna em relação ao tempo, espaço e comprimento da coluna de adsorção simultaneamente (Gutsche and Hartmann, 2006). Experiências desse tipo

permitem também testar a capacidade de reciclagem das colunas empacotadas com biomassa.

Os resultados da adsorção dos THM na humina imobilizada em sílicato de sódio usando sistema contínuo foram apresentados na forma de curvas “breakthrough” ou de ruptura, as quais mostram o comportamento da adsorção dos THM pela humina. Adsorção desses na solução aquosa foi expresso em termos da normalização da concentração, definido pela razão entre a concentração final (C) e a inicial (C₀) em função do tempo (C/C₀ vs. t) (Aksu e Gönen, 2004).

Uma alternativa confiável para o projeto de sistemas de adsorção de leito fixo é a obtenção de dados de testes em escala laboratorial sob condições similares as de operação em planta real. A obtenção de dados é baseada na utilização da equação de Borhart e Adam apresentada por Ramalho (1983), mediante a introdução dos conceitos de comprimento de leito crítico, capacidade adsortiva e a constante da taxa de adsorção, os quais são apresentados a seguir:

a) Comprimento do leito crítico (D₀): é o comprimento teórico de leito empacotado para prevenir que a concentração de efluente não exceda o valor permissível da “Concentração de Breakthrough” no tempo t = 0.

b) Capacidade Adsorativa (N₀): é a máxima quantidade de soluto que pode ser adsorvida pelo adsorvente (µg de soluto/L adsorvente) quando a saturação acontece, dada conforme a *Equação 11*:

$$N_0 = Q / V_C \int (C_0 - C_e).dt \quad \text{Eq. 11}$$

Onde:

C_0 concentração inicial; C_e concentração da saída; Q vazão da solução do adsorvato e V_c volume do adsorvente.

c) Constante da Taxa de Adsorção (K): é a constante da taxa de adsorção linear, dada pela *Equação 12*:

$$r = k \times C \quad \text{Eq. 12}$$

O comprimento de leito crítico, a capacidade adsortiva e a constante da taxa estão relacionadas com o tempo de operação dado pela equação de Bohart e Adam (*Equação 13*):

$$t_s = (N_0/C_0 \cdot V) \cdot D_0 - 1/kC_0 \cdot \ln(C_0/C_e - 1) \quad \text{Eq. 13}$$

Onde:

N_0 é a capacidade adsortiva ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$); C_0 concentração inicial em ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$); V velocidade superficial ($\text{L} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$); D_0 comprimento de leito crítico (cm) e K constante da taxa de adsorção ($\text{L}^{-1} \cdot \mu\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$).

A determinação dos parâmetros D_0 , N_0 e K é realizada a partir de dados experimentais de adsorção em colunas de leito fixo e aplicados na *Equação 13* com a velocidade superficial constante. Estes parâmetros permitirão o escalonamento (*scale-up*) do sistema a nível laboratorial para um sistema em planta piloto.

5.3.1 Influência do Fluxo

O efeito da variação do fluxo na adsorção dos THM por humina imobilizada em sílicato de sódio foi investigado para dois diferentes fluxos (2 e 3 mL.min⁻¹). De acordo com resultados apresentados nas Figuras 16a e 16b o aumento do fluxo ocasionou uma redução significativa $p < 0,05$ na capacidade de adsorção da humina pelos THM. Este comportamento deveu-se ao fato de que o aumento do fluxo diminuiu o tempo residual do soluto no leito adsorvente, sendo esse insuficiente para a difusão do soluto para dentro dos poros do adsorvente (Padmesh e Vijayaraghavan, 2006; Malkoc e Nuhoglu, 2006).

Os resultados experimentais demonstraram que a humina imobilizada em sílicato de sódio é um adsorvente em potencial para a remoção dos THM, resultados semelhantes foram encontrados por Contreras *et al.*, 2006 e De la Rosa *et al.*, 2003 para a adsorção de íons metálicos.

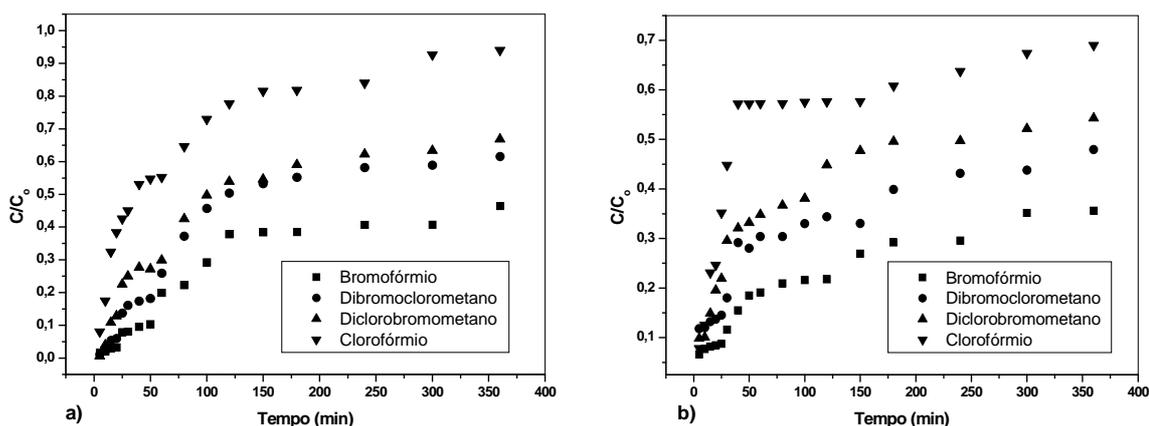


Figura 16: Curva de ruptura para adsorção dos THM em humina imobilizada em sílicato de sódio (altura do leito = 2 cm, razão do fluxo (a e b) = 2 e 3 mL.min⁻¹ respectivamente, T = 25 ± 0,1°C).

5.3.2 Influência da Altura

As Figuras 17a e 17b mostram a curva de ruptura obtida na adsorção dos THM em humina em diferentes alturas de leito (2 e 4 cm) para o fluxo constante de $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. O aumento da altura do leito proporcionou um aumento significativo $p < 0,05$ na adsorção dos THM. Este fenômeno deve-se ao fato de que o aumento na altura do leito proporcionou o aumento da superfície de contato consequentemente o número de sítios ativos disponíveis para a adsorção (Taty-Costodes *et al.*, 2005; Kavitha e Namasivayam, 2007; Shu *et al.*, 1997). O ensaio realizado com o leito de 4 cm foi aproximadamente 30% mais eficiente na remoção dos THM quando comparado ao conduzido com uma altura de 2 cm. A adsorção dos THM por humina apresentou a seguinte ordem de seletividade com diferença significativa $p < 0,05$: $\text{CHBr}_3 > \text{CHBr}_2\text{Cl} > \text{CHBrCl}_2 > \text{CHCl}_3$.

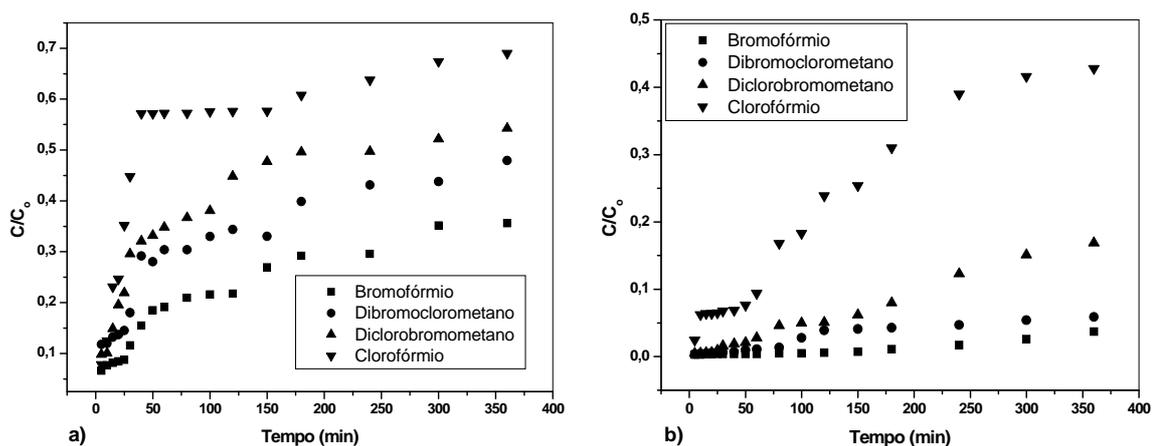


Figura 17: Curva de ruptura para adsorção dos THM em humina immobilizada em sílicato de sódio. Condições: (razão do fluxo = $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, altura do leito (a e b) = 2 e 4 cm respectivamente, $T = 25 \pm 0,1^\circ\text{C}$).

Podemos observar na *Figura 18* que a adsorção de TTHM pela humina imobilizada também sofreu influência significativa $p < 0,05$ em função do fluxo e da altura do leito. Estes resultados corroboram com o encontrado por Ozdemira *et al.* 2009. Vale ressaltar que após o tempo de 6 horas de percolação pela coluna, a concentração dos TTHM estava abaixo do valor máximo permitido ($100 \mu\text{g.L}^{-1}$), para o ensaio otimizado, pela portaria nº 518 do Ministério da Saúde. Confirmando a eficiência da humina como adsorvente para essa categoria de contaminantes.

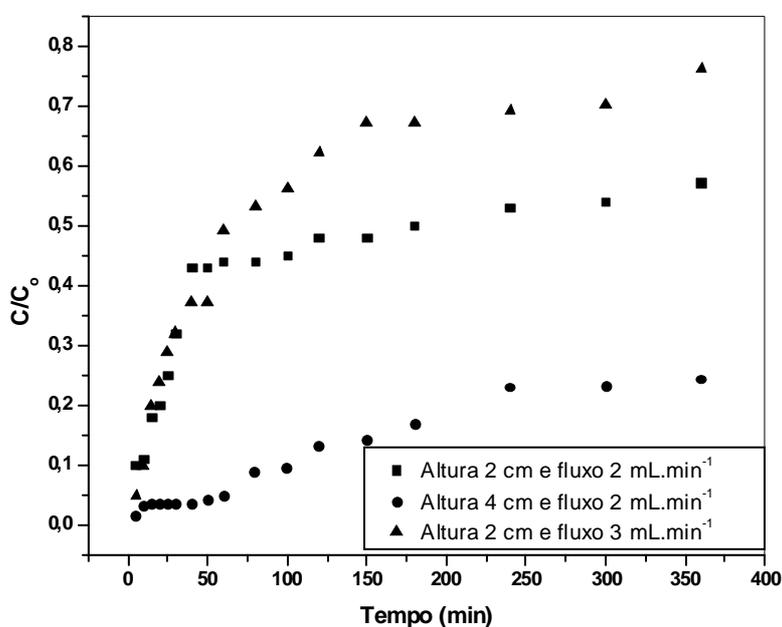


Figura 18: Curva de ruptura para adsorção dos TTHM em humina imobilizada em silicato de sódio. Condições: (razão do fluxo = 2 e 3 mL.min⁻¹, altura do leito = 2 e 4 cm respectivamente, temperatura = 25 ± 0, 1°C).

5.4 Determinação dos Parâmetros N₀, D₀ e K

Devido à grande capacidade de adsorção da humina pelos THM especialmente aos bromados, as curvas de rupturas foram obtidas até que a concentração do clorofórmio atingisse na saída da coluna aproximadamente

50% da concentração de entrada ($C/C_0 \approx 0,5$). Para obtenção do tempo de saturação total para cada um dos THM em estudo, ou seja, quando $C/C_0 = 1$, seria necessário um longo tempo de acompanhamento da adsorção. Com isso, foram determinados os parâmetros N_0 , D_0 e K somente para o clorofórmio e para TTHM.

A *Tabela 7* mostra os parâmetros para o escalonamento da adsorção de THM por humina imobilizada em silicato de sódio. Podemos observar que capacidade adsortiva (N_0) aumentou em função do fluxo e diminuiu em função da altura do leito, isto ocorreu devido à coluna não ter alcançado a saturação total em nenhum dos ensaios, e como descrito pela *Equação 11*, N_0 é dependente da concentração de saída da coluna. Já o comprimento do leito crítico (D_0) como se esperava aumentou com a elevação do fluxo e diminuiu com altura do leito.

Tabela 7: Parâmetros para o escalonamento do clorofórmio e TTHM.

THMs	Comprimento do leito cm	Vazão ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	Velocidade Superficial ($\text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^2$)	Velocidade Superficial ($\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^2$)	Velocidade Superficial V ($\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$)	No ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	K ($\text{L} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	Do (m)
Clorofórmio	2	2	1,062	3823,2	3,822	9,718	$7,390 \times 10^{-6}$	3,042
Clorofórmio	2	3	1,592	5731,2	5,731	11,383	$6,176 \times 10^{-6}$	4,904
Clorofórmio	4	2	1,062	3823,2	3,822	8,625	$7,740 \times 10^{-6}$	1,991
TTHMs	2	2	1,062	3823,2	3,822	23,994	$6,147 \times 10^{-6}$	6,124
TTHMs	2	3	1,592	5731,2	5,731	26,85	$6,147 \times 10^{-6}$	6,854
TTHMs	4	2	1,062	3823,2	3,822	19,811	$6,228 \times 10^{-6}$	4,489

5.5 DESSORÇÃO E RECICLO DA COLUNA

5.5.1 Validação da Metodologia de Dessorção Térmica

Os testes de recuperação dos TTHM no sistema de dessorção térmica foram conduzidos para cada um dos TTHM em estudo na concentração

de 100 µg.L⁻¹ para as diversas temperaturas e tempo de aquecimento, como mostrado na Tabela 8, objetivando definir as melhores condições de trabalho e avaliar a exatidão do método.

Tabela 8: Testes de recuperação dos THMs nos sistema de dessorção térmica para a concentração de 100 µg.L⁻¹.

THMs	C.E ^a	% R								
		10 min			15 min			30 min		
		40 °C	60 °C	80°C	40 °C	60 °C	80°C	40 °C	60 °C	80°C
Bromofórmio	99,82	79,45	95,32	80,14	76,82	70,45	65,12	60,13	55,89	47,12
Dibromoclorometano	101,12	80,32	96,89	77,63	72,46	68,10	60,12	65,33	50,49	42,16
Clorofórmio	106,62	82,24	98,40	65,12	61,97	59,27	50,04	54,39	43,73	35,54
Diclorobromometano	98,78	81,79	97,56	74,89	70,12	63,46	59,13	62,13	40,14	39,78

^a Concentração encontrada (µg.L⁻¹)

Pode-se observar na *Tabela 8* que os melhores resultados foram obtidos para a temperatura de 60 °C e tempo de 10 min. Para a temperatura de 40°C observamos que a recuperação não foi satisfatória, mesmo com o aumento do tempo de aquecimento. Já para a temperatura e tempos superiores foi constatada uma redução significativa $p < 0,05$ na recuperação, fato o qual pode ser explicado pelo ponto de ebulição dos THM. Os compostos mais voláteis apresentaram uma maior taxa de perda, tendo sido observado uma concentração maior de todos os THM no segundo frasco evidenciando uma perda para o meio ambiente.

Após ter sido estabelecido a melhor temperatura e o tempo foi avaliado a influência da concentração na eficiência do sistema de dessorção térmica para os THM, *Tabela 9*.

Tabela 9: Testes de Recuperação do sistema de dessorção térmica para as diferentes concentrações. Condições: Temperatura 60 °C e tempo de aquecimento de 10 min.

THMs	% Recuperação		
	Concentração (µg.L ⁻¹)		
	25	200	600
Bromofórmio	96,87	95,32	96,80
Dibromoclorometano	97,32	96,89	97,14
Clorofórmio	99,17	98,78	98,02
Diclorobromometano	98,46	97,89	98,49

^a Concentração encontrada (µg.L⁻¹)

Observamos na *Tabela 9* que a variação da concentração não influenciou de forma significativa ($p > 0,05$) o nível de recuperação do sistema de dessorção térmica para os THM, mantendo-se dentro dos níveis aceitáveis, e assim comprovando a eficiência do mesmo na dessorção dos THM. Evidenciando assim, a importância do desenvolvimento dessa metodologia, a qual evita a produção de resíduos e ainda possibilita a reutilização dos compostos recuperados em outros processos, por exemplo, o clorofórmio o qual é um solvente orgânico empregado indústria farmacêutica na produção de tinturas e pesticidas, o qual poderia ser obtido após a dessorção dos THM em humina imobilizada em silicato de sódio.

5.5.2 Dessorção

Os experimentos de dessorção dos THM em colunas de leito fixo foram realizados segundo descrito no item 4.7.2. O estudo em múltiplos ciclos é importante para testar e regeneração/reutilização da biomassa. Isso mostra a potencialidade econômica do material, tornando o processo de adsorção mais

atrativo e ocasionando uma diminuição na dependência do mesmo no suprimento continuado do bioadsorvente.

Devido á grande capacidade de adsorção da humina pelos THM especialmente os bromados, as curvas de rupturas foram obtidas até que a concentração do clorofórmio atingisse na saída da coluna aproximadamente 60% da concentração de alimentação. Para obtenção do tempo de saturação total para cada um dos THM em estudo, ou seja, quando $C/C_0 = 1$, seria necessário um longo tempo de acompanhamento da adsorção. A partir dos dados coletados, chegaram-se as curvas de ruptura experimentais, as quais permitirão determinar a massa retida através de processo numérico de integração.

A retenção é calculada pela *Equação 14*, resultando no gráfico de retenção mássica vs tempo (*Figura 18*).

$$\dot{m} = dm/dt = Q(C_0 - C) \quad \text{Eq. 14}$$

Onde:

\dot{m} = retenção mássica;

Q = vazão do líquido ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$);

C_0 = concentração inicial dos THM ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

C = concentração de THM na saída da coluna ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

A *Equação 14* fornece massa por unidade de tempo, assim a integração da retenção em relação ao tempo fornece a massa retida. Como não é conhecida algebricamente a função que a descreve, recorreu-se a métodos numéricos para avaliação da integral em questão. Dentre as aproximações conhecidas, a mais útil foi à regra do trapézio por requerer apenas os pontos conhecidos.

Através dessa regra calculou-se a massa retida na coluna por integração numérica utilizando o método dos trapézios. Foi obtida a seguinte equação, o qual forneceu a massa retida:

$$m_{\text{retida}} = \int_0^t m \times dt \approx \frac{1}{2} \sum [m_k + m_{k+1}] \Delta t_k \quad \text{Eq. 15}$$

m_k é a retenção no instante t_k ;

Δt_k é o intervalo de tempo $t_{k+1} - t_k$

A eficiência de retenção é dada pela razão entre a massa retida e a massa total, que pode ser determinada pela expressão a seguir:

$$m_{\text{Total}} = C_0 \times Q \times \Delta t \quad \text{Eq. 16}$$

A *Figura 19* foi concebida aplicando a *Equação 14* aos dados experimentais da retenção em função do tempo.

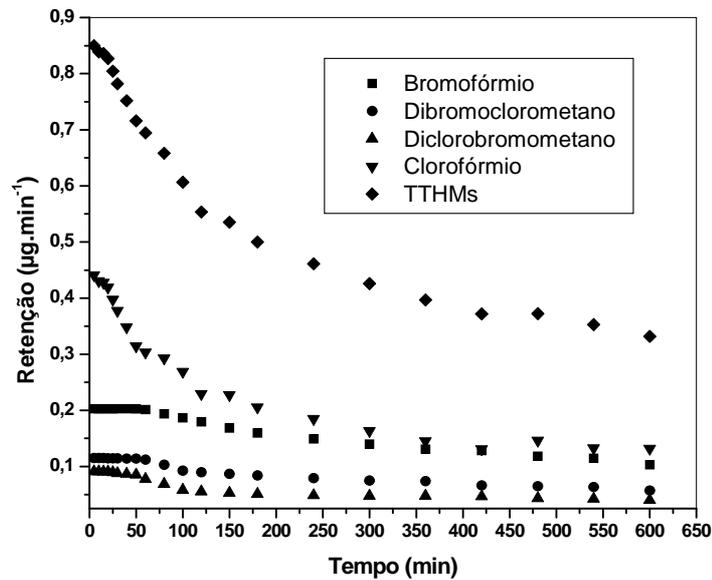


Figura 19: Retenção dos THM na coluna por humina imobilizada em silicato de sódio obtido através dos dados experimentais de retenção vs tempo. Condições: primeiro ciclo, altura do leito crítico 4 cm e fluxo 2 mL.min⁻¹.

Utilizando-se a *Equação 19*, chegou-se aos valores de 66,1, 39,1, 26,2, 103,1 e 239,8µg de Bromofórmio, Dibromoclorometano, Diclorobromometano, Clorofórmio e TTHM retidos para o primeiro ciclo e uma eficiência de 71,2, 68,3, 57,5, 45,9 e 55,8% respectivamente, para uma saturação da coluna levando-se em consideração aos TTHM de aproximadamente 60,0%.

Para a realização dessorção foi utilizada a metodologia descrito no item 4.7.2. De posse dos dados de massa retida e de massa dessorvida podemos calcular então a eficiência de dessorção do sistema aqui proposta para dessorção de THM adsorvidos por humina imobilizada em silicato de sódio. Na *Tabela 10* podemos observa a dessorção para cada um dos THM em estudo e para os TTHM para os cinco ciclos.

De modo que a massa removida total foi determinada pela soma das concentrações encontradas em cada um dos frascos. Efetuando-se os cálculos descritos, encontrou-se no processo de dessorção no primeiro ciclo uma massa removida total de 90,85, 52,90, 43,29 223,17 e 410,20 µg de Bromofórmio, Dibromoclorometano, Diclorobromometano, Clorofórmio e TTHM, respectivamente, levando a uma eficiência de regeneração da coluna 90,01, 92,24, 94,99, 99,25, e 95,55%, respectivamente. Pode-se estabelecer a seguinte ordem de seletividade de dessorção com diferença significativa $p < 0,05$ $\text{CHCl}_3 > \text{CHBrCl}_2 > \text{CHBr}_2\text{Cl} > \text{CHBr}_3$. Comportamento esse o qual está associado diretamente ao ponto de ebulição dos mesmos que apresentam a mesma ordem.

Na *Tabela 10* podemos constatar que aplicação da dessorção térmica aumentou a capacidade de adsorção da humina de 18,9, 18,1, 24,2, 20,3 e 21,6% para o Bromofórmio, Dibromoclorometano, Diclorobromometano, Clorofórmio e TTHM sem diferença significativa $p > 0,05$ entre os dois primeiros, mas com diferença significativa $p > 0,05$ entre esses e dos demais. Observamos também que a dessorção térmica favoreceu a adsorção do Diclorobromometano e do Clorofórmio, provavelmente o aquecimento ativou os sítios mais eletropositivos

Li, et al., 1997 encontrou resultados semelhantes quando estudou a eficiência de carvão ativado na remoção dos THM, eles observaram que durante o verão a capacidade adsorptiva do carvão aumentava significativamente. A turfa corresponde uma etapa anterior a formação do carvão mineral, assim o aquecimento pode ter ocasionado ativação de outros

sítios de adsorção diferentes dos já existentes pela volatilização de alguns compostos presente no material em questão.

Assim, aplicação da dessorção térmica mostrou-se ser uma técnica viável para a dessorção dos THM retidos pelo humina, demonstrando e/ou comprovando a potencialidade da humina da remoção dessa categoria de poluentes.

Tabela 10: Resultados da dessorção térmica para os cinco ciclos.

Ciclos	Bromofórmio				Dibromoclorometano				Diclorobromometano				Clorofórmio				TTHMs			
	Massa Ret.(µg)	Efic. de Ret.	Massa Dess.	Efic. de Dess.	Massa Ret.(µg)	Efic. de Ret.	Massa Dess.	Efic. de Dess.	Massa Ret.(µg)	Efic. de Ret.	Massa Dess.	Efic. de Dess.	Massa Ret.(µg)	Efic. de Ret.	Massa Dess.	Efic. de Dess.	Massa Ret.(µg)	Efic. de Ret.	Massa Dess.	Efic. de Dess.
1	88,96	71,23	90,85	90,01	46,98	68,27	52,90	92,24	31,43	57,47	43,29	94,99	124,67	45,88	223,17	99,25	295,68	55,85	410,20	95,55
2	106,07	76,77	101,08	90,08	57,76	77,93	55,79	90,27	36,14	62,45	44,84	93,71	137,75	50,30	224,39	99,05	318,96	61,98	426,10	95,23
3	121,96	81,78	110,33	90,91	68,58	83,24	60,71	89,53	45,96	70,03	45,99	90,43	147,96	54,46	225,65	98,68	395,39	68,11	442,69	95,03
4	140,39	85,22	123,31	89,47	72,17	79,68	66,71	89,05	47,18	74,70	48,64	87,26	160,28	57,27	227,58	98,22	426,78	71,04	474,85	94,89
5	163,16	90,11	135,59	89,48	88,01	86,36	65,14	80,20	60,29	81,63	54,6	86,90	188,05	66,03	228,51	97,80	498,54	77,44	495,71	94,06

5.6 CONFIRMAÇÃO DA IDENTIDADE DOS TRIHALOMETANOS

A *Figura 20* mostra os cromatogramas obtidos da solução padrão dos THM, usando o sistema GC-MS. Os picos contidos nos cromatogramas comprovaram a identidade dos THM na mesma ordem de saída: Clorofórmio, Diclorobromometano, Dibromoclorometano e Bromofórmio, e já determinados por GC-DCE/PT. A identificação foi possível através da comparação dos espectros obtidos a partir das amostras, com espectros teóricos extraídos da base de dados NIST de padrões de referência.

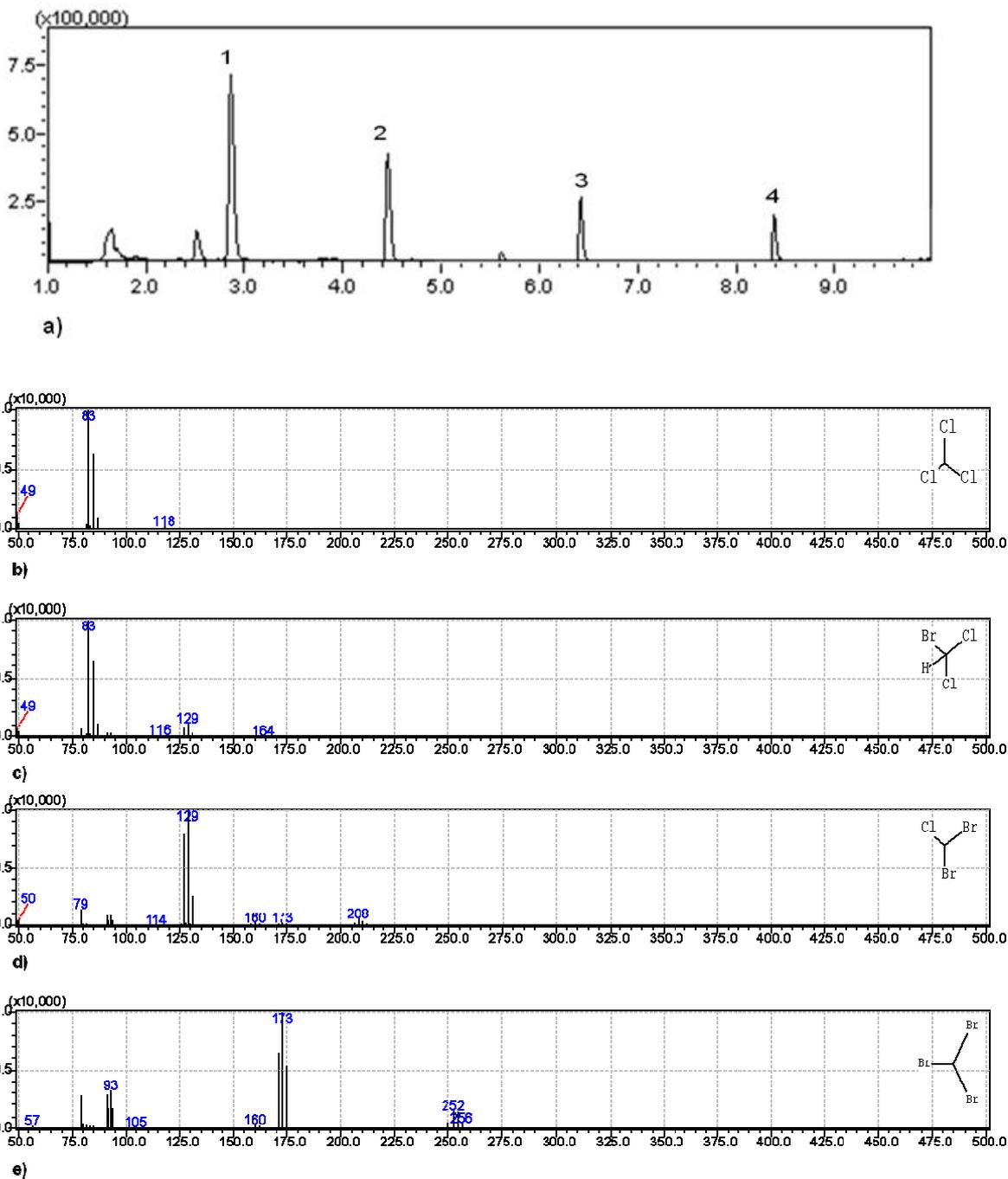


Figura 20: (a) Cromatograma GC-MS obtido de soluções padrões de trihalometanos em metanol e (b-e) Espectro MS do clorofórmio, diclorobromometano, dibromoclorometano e bromofórmio, respectivamente. Os picos enumerados são: 1-clorofórmio, 2-diclorobromometano, 3-dibromoclorometano e 4-bromofórmio.

VI - CONCLUSÃO

A fração insolúvel da turfa, a humina mostrou-se eficiente na adsorção dos principais THMs encontrados nos sistema de abastecimento de água.

A análise elementar da humina evidenciou um material com relativo grau de aromaticidade e elevada humificação. A análise por infravermelho da humina *in natura* e imobilizada evidenciou a ocorrência da imobilização no material. Enquanto a microscopia eletrônica mostrou que a humina é um material com superfície irregular.

A cinética de adsorção dos THM foi relativamente rápida, atingindo o equilíbrio em cerca de 240 min, e o incremento da concentração favoreceu a velocidade de adsorção devido ao aumento da força motriz e a transferência de massa entre as fases líquida e sólida. Foi verificado uma adsorção mínima de 74,6% e uma máxima de 83,2%, com a seguinte ordem de seletividade: Bromofórmio>Dibromoclorometano> Diclorobromometano>Clorofórmio com diferença significativa $p < 0,05$. Foi obedecida uma cinética de pseudo segunda ordem e a isoterma que melhor se ajustou foi a do modelo de Freundlich.

Os resultados de adsorção em coluna de leito fixo comprovaram a eficiência da humina como adsorvente, extraindo no mínimo 77,0% e um máximo de 89,0 % dos TTHM para os ensaios otimizados. Sendo que após 6 horas em nenhum dos ensaios foi alcançado a saturação total da coluna. A capacidade de adsorção em leito fixo usando humina imobilizada em silicato de sódio seguiu a mesma seletividade da adsorção em batelada.

Os resultados da dessorção térmica possibilitaram avaliar e/ou comprovar tanto o potencial do uso dessa técnica na eficiência de regeneração da coluna para cada um dos THM quanto à capacidade adsortiva da humina, a qual teve um aumento significativo $p < 0,05$ de 18,9, 18,1, 24,2, 20,2 e 24,2% para o CHBr_3 , CHBr_2Cl , CHBrCl_2 , CHCl_3 e os TTHMs respectivamente entre primeiro e o quinto ciclo de reuso do leito.

Com esse estudo, foi observado a importância do uso de materiais alternativos, alguns dos quais podem ser encontrados no ambiente natural e apresentar elevada eficiência. Desse modo, pode-se obter adsorventes de baixo custo, com boa capacidade e potencial na remoção de compostos orgânicos presentes nos sistemas de tratamento de água.

REFERÊNCIAS

Arami, M., Limau, N. Y., Mahmoodi, N. M., Tabrizi, N. S., 2005. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies. *J. Colloid Interface Sci*, 288, 371-376.

Azevedo, N. J. M., Parlatore, A. C., Rossin, A. C., Manfrini, C., Hespanhol, L., Campos, J. R., 1987. *Técnica de abastecimento e tratamento de água*. 3ª ed. São Paulo: CETESB.

Batista, A. P. S., Romão, L. P. C., Arguelho, M. L. P. M., Garcia, C. A. B., Alves, J. P., Passos, E. A., Rosa, A. H., 2009. Biosorption of Cr (III) using in natura and chemically treated tropical peats. *J. Hazard. Mater.*, 163, 517- 523.

Batterman, S., Zhang, L., Wang, S., Franzblau, A., 2002. Partition coefficients for the trihalomethanes among blood, urine, water, milk and air. *Sci. Total Environ.*, 284, 237 - 247.

Bellar, T. A., Lichtenberg, J. J., Kroner, R. C., 1974. The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters. *J. Am. Water Works Assoc.*, 66, 703-706.

Bhatti, H. N., Bajwa, I. I., Hanif, M. A., Bukhari, I. H., 2010. Removal of lead cobalt using lignocellulosic fiber derived from citrus reticulate waste biomass. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 27, 218-227.

Bodzek, M., Waniek, A., Konieczny, K., 2002. Pressure driven membrane techniques in the treatment of water containing THMs. *Desalination*, 147, 101-107.

BOM, D. j. A influência da qualidade da água em reservatórios domiciliares na qualidade de vida da população de Umuarama-PR. Faculdade Federal de Santa Catarina, Dissertação de Mestrado.

Bougeard, C. M. M., Goslan, E. H., Jefferson, B., Parsons, S. A., 2009. Comparison of the disinfection by-product formation potential of treated waters exposed to chlorine and monochloramine. *Water Res.* 44, 729-740.

Brasil, 1990. Ministério da Saúde. Portaria nº 36 de 19 de janeiro 1990. Normas e padrão de potabilidade das águas destinadas ao consumo humano. Brasília.

Brasil, 2000. Ministério da Saúde. Portaria 1469 de 29 de dezembro de 2000. Normas e padrão de potabilidade das águas destinadas ao consumo humano. Brasília.

Brasil, 2004. Ministério da Saúde. Portaria 518 de 24 de março de 2004. Normas e padrão de potabilidade das águas destinadas ao consumo humano. Brasília.

Brown, P. A., Gill, S. A., Allen, J., 2000. Metal removal from wastewater using peat. *Water Res.* 34, 3907-3916.

Bryant, E. A., Fulton, G. P., Budd, G. C., 1992. Disinfection Alternatives for Safe Drinking Water. [S.I.]: Van Nostrand Reinhold.

Budziak, D., Desenvolvimento de método para a determinação de trihalometanos em águas de Florianópolis-SC usando purge e trap e cromatografia gasosa. Universidade Federal de Santa Catarina, Dissertação de Mestrado.

Calderon, R. L., 2000. The epidemiology of chemical contaminants of drinking water. Food Chemical Toxicol., 38, 13 - 20.

Calderon, R. L., 2000. The epidemiology of chemical contaminants of drinking water. Food Chem. Toxicol. 38, 13-20.

Campillo, N., Viñas, P., López-García I., Aguinaga, N., Hernández-Córdoba, M., 2004A. Determination of volatile halogenated organic compounds in soils by purge and trap capillary gas chromatography with atomic emission detection. Talanta, 64, 584 - 589.

Chakraborty, S., De, S., Dasgupta, S., Basu, J. K., 2005. Adsorption study for the removal of basic dye: experimental and modeling. Chemosphere, 58, 1079-1086.

Chatterjee, S., Lee, M. W., Woo, S. H., 2009. Adsorption of congo red by chitosan hydrogel beads impregnated with carbon nanotubes. *Bioresour. Technol.*, 101, 1800-1806.

Chen, K., Wang, Y., Chang, Y., 2009. Using catalytic ozonation and biofiltration to decrease the formation of disinfection by-products. *Desalination*, 249, 929-935.

Chen, T., e Her, G., 2001. On-line monitoring of trihalomethanes in drinking water using continuous-flow purge and cryofocusing gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.*, 927, 229-232.

Cheung, W. H., Szeto, Y. S., McKay, G., 2009. Enhancing the adsorption capacities of acid dyes by chitosan nano particles. *Bioresour. Technol.*, 100, 1143-1148.

Chiang, P., Chang, E., Chang, P., Huang, C., 2009. Effects of pre-ozonation on the removal of THM precursors by coagulation. *Sci. Total Environ.* 407, 5735-5742.

Ciola, R., 1981. *Fundamentos da catálise*, 1ª edição, Editora da Universidade de São Paulo.

Cominote, M., 2004. *Avaliação da Oxidação da Matéria Orgânica e do Consumo de Cloro no Processo de Cloração de Água, Utilizando-se Águas*

Sintéticas e Naturais. Universidade Federal do Espírito Santo, Dissertação Mestrado.

Contreras, C., De La Rosa, G., Peralta-Videa, J. R., Gardea-Torresdey, J. L., 2006. Lead adsorption by sílica-immobilized humin under flow and batch conditions: assessment of flow rate and calcium and magnesium interference. *J. Hazard. Mater.*, 133, 79-84.

Crini, G., 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresour. Technol.*, 97, 1061-1085.

Culea, M., Iordache, A., Cozar, O., Ristou, D., 2009. Trihalomethanes analysis in drinking water. *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 10, 342-350.

De La Rosa, G., Peralta-Videa, J. R., Gardea-Torresdey, J. L., 2003. Utilization of ICP/OES for the determination of trace metal binding to different humic fractions. *J. Hazard. Mater.* 97, 207-218.

Di Bernardo, L., Dantas, A. B., 2005. Métodos e Técnicas de Tratamento de Água. Segunda edição, Volume 1 e 2, Editora Rima.

Dogan, M., Alkan, M., 2003. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. *Chemosphere*, 50, 517-528.

Drori, Y., Aizenshtat, Z., Chefetz, B., 2008. Sorption of organic compounds to humin from soils irrigated with reclaimed wastewater. *Geoderma*, 145, 98-106.

Dychdala, G. R., 1983. Chlorine and chlorine compounds. In: Block SS, editor. *Disinfection, sterilization and preservation*. 3^a ed. Philadelphia: Lea & Febiger; 157- 82.

El-Naas, M. H., Al-Zuhair, S., Alhaija, M. A., 2010. Reduction of COD in refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon. *J. Hazard. Mater.*, 173 , 750-757.

Espigares, M., Lardelli, P., Ortega, P., 2003. Evaluating trihalomethanes content in drinking water on the basis of common monitoring parameters: Regression models. *J. Environ. Health.*, 66, 9 - 13.

Fawell, J., 2000. Risk assessment case study - chloroform and related substances. *Food chem. Toxicology*, 91-95.

Fernandes, A. N., Almeida, C. A. P., Menezes, C. T. B., Debacher, N. A., Sierra, M. M. D., 2007. Removal of methylene blue from aqueous solution by peat. *J. Hazard. Mater.*, 144, 412-419.

Golfiopoulos, S. K., Kostopoulou, M. N., Lekkas, T. D., 1998. Volatile halogenated organics in the water supply system in Athens, Greece. *Water Resear.*, 32, 1812 - 1818.

Golfinopoulos, S. K., Lekkas, T. D., Nikolaou, A. D., 2001. Comparison of methods for determination of volatile organic compounds in drinking water. *Chemosphere*, 45, 275 - 284.

Gopal, K., Tripathy, S. S., Bersillon, J., Dubey, S. P., 2007. Chlorination byproducts, their toxicodynamics and removal from drinking water. *J.Hazard Mater.*, 140, 1-6.

Gulnaz, O., Saygideger, S., Kusvuran, E., 2005. Study of Cu (II) biosorption by dried activated sludge: effect of physico-chemical environment and kinetics study. *J. Hazard. Mater.*, 120, 193-200.

Gutsche, R., Hartmann, K., 1996. Generalized criteria for predicting the dynamics of continuous-flow chemical systems-I. Application to adsorber systems. *Chemi. Eng. Sci.*, 51, 3519-3536.

Hong, H. C., Liang, Y., Han, B. P., Mazumder, A., Wong, M. H., 2007. Modeling of trihalomethane (THM) formation via chlorination of the water from Dongjiang River (source water for Hong Kong's drinking water). *Sci. Total Environ.*, 385, 48 - 54.

Hong, H. C., Liang, Y., Han, B. P., Mazumder, A., Wong, M. H., 2007. Modeling of trihalomethane [THM] formation via chlorination of the water from Dongjiang

River [source water for Hong Kong's drinking water]. *Sci. Total Environ.*, 385, 48-54.

Hua, G., e Reckhow, D., 2007. Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants. *Water Resour.*, 41, 1667-1678.

Isaac, R. L., 1993. Controle de trihalometanos em sistemas de abastecimento: Remoção por adsorção em coluna de carvão ativado granular em Estação de Tratamento água. São Carlos: Escola Politécnica da Universidade Federal de São Paulo, Dissertação de Mestrado.

Ivance-Tumbas, I., Dalmacija, B., Tamas, Z. A., Karlovic, E., 1999. The effect of different drinking water treatment processes on the rate of chloroform formation in the reactions of natural organic matter with hypochlorite. *Wat. Resour.*, 33, 3715-3722.

Kapoor, A., Viraraghavan, T., 1998. Biosorption of heavy metals on *Aspergillus niger*: effect of pretreatment. *Bioresour. Technol.*, 63, 109-113.

Kavitha, D., Namasivayam, C., 2007. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresour. Technol.*, 98, 14-21.

Keskinkon, O., Goksu, M. Z. L., Yucur, A., Basibuyuk, M., Forster, C. F., 2003. Heavy metal adsorption characteristic of a submerged aquatic plant [*Myriophyllum spicatum*]. *Process Biochem.* 39, 179-183.

Ketola, R. A., Virkki, V. T., Ojala, M., Komppa, V., Kotiaho, T., 1997. Comparison of different methods for the determination of volatile organic compounds in water samples. *Talanta*, 44, 373-382.

Khaled, A., El-Nemr, A., El-Sikaily, A., Abdelwahad, O., 2009. Removal of direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: adsorption isotherm and kinetic studies, 2009. *J. Hazard. Mater.*, 165, 100-110.

Khan, T., Lewandowski, Z., Tahizawa, K. Y., Katayama, H., Yamamoto, K., Ohgaki, S., 2009. Continuous and efficient removal of THMs from river water using MF membrane combined with dose of PAC. *Desalination*, 249, 713-720.

Kim, J., Chung, Y., Shin, D., Kim, M., Lee, Y., Lim, Y., Lee, D., 2002. Chlorination by-product in surface water treatment process. *Desalination*, 15, 1-9.

Kim, J., e Kang, B., 2008. DBPs removal in GAC filter-adsorber. *Water Resour.* 42, 145-152.

Kostopoulou, M. N., Golfinopoulos, S. K., Nikolaou, A. D., Xilourgidis, N. K., Lekkas, T. D., 2000. Volatile organic compounds in the surface waters of Northern Greece. *Chemosphere*, 40, 527-532.

Lara-Gonzalo, A., Sánchez-Uría, J. E., Segovia-García, E., Sanz-Medel, A., 2008. Critical comparison of automated purge and trap and solid-phase

microextraction for routine determination of volatile organic compounds in drinking Waters by GC-MS. *Talanta*, 74, 145-162.

Lee, S. C., Guo, H., Lam, S. M. J., Lau, S. L. A., 2004. Multipathway risk assessment on disinfection by-products of drinking water in Hong Kong. *Environ. Res.*, 94, 48 - 55.

Legay, C., Rodriguez, M. J., Sérodes, J. B., Levallois, P., 2010. Estimation of chlorination by-products presence in drinking water in epidemiological studies on adverse reproductive outcomes: A review. *Sc. Total Environ.*, 408, 456-472.

LIBÂNIO, M., 2005. *Fundamentos de Qualidade e tratamento de água*. Editora Átomo.

Liu, S., Gao, J., Yang, Y., Yang, Y., Ye, Z., 2010. Adsorption intrinsic kinetics and isotherms of lead ions on steel slag. *J. Hazard. Mater.*, 173, 558-562.

Liu, Z., Zhou, L., Wei, P., Zeng, K., Wen, C., Lan, H., 2008. Competitive adsorption of heavy metal ions on peat. *Journal of China University of Mining & Technology*, 18, 255-260.

Lu, C. S., Chung, Y. L., Chang, K. F., 2005. Adsorption of trihalomethanes from water carbon nanotubes. *Water Res.* 39, 1183-1189.

Lu, C., Chung, Y., Chang, K., 2006. Adsorption thermodynamic and kinetic studies of trihalomethanes on multiwalled carbon nanotubes. *J. Hazard. Mater.*, 138, 304-310.

Malik, P. K., 2003. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk of adsorption of acid dyes: a case study of acid yellow 36. *Dyes Pigm.* 56, 239-249.

Malkac, E., Nuhoglu, V., 2006. Fixed bed studies for the sorption of chromium [VI] onto tea factory waste. *Chem. Eng. Sci.* 61, 4363-4372.

Malterer, T., Mccarthy, B., Adams, R., 1996. Use of peat in waste treatment. *Mining Engineering*, 10, 53-56.

Marmo, R. M., 2005. Formação e remoção de trihalometanos em águas de abastecimento tratadas, na pré-oxidação, com cloro livre. Faculdade de Engenharia Civil, Universidade de Campinas, Dissertação de Mestrado.

Meyer, S. T., 1994. O uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. *Caderno de Saúde Pública*, Rio de Janeiro, 99-110.

Mishra, V. K., Tripathi, B. D., 2008. Concurrent removal and accumulation of heavy metals by the three aquatic macrophytes. *Bioresour. Technol.*, 99, 7091-7097.

Mohamed, A. E., Rizka, K. A., 1995. THMs formation during chlorination of raw Nile river water. *Water Res.*, 29, 375-378.

Mohan, D., e Pittman, C. U. Jr., 2006. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *J. Hazard. Mater.*, B137, 762 - 811.

Mohiuddin, M. D., Khan, T., Lewandowski, Z., Takizawa, S., Yamada, K., 2009. Continuous and efficient removal of THMs from river water using MF membrane combined with of PAC. *Desalination*, 249, 713-720.

Morawski, A. W., Inagaki, M., 1997. Application of modified synthetic carbon for adsorption of trihalomethanes [THMs] from water. *Desalination*, 114, 107-112.

Morawski, A. W., Kalenczuk, R., Inagaki, M., 2000. Adsorption of trihalomethanes [THMs] onto carbon spheres. *Desalination*, 130, 107-112.

Nazir, M., Khan, F. I., 2006. Human health risk modeling for various exposure routes of trihalomethanes [THMs] in potable water supply. *Desalination*, 21, 1416-1429.

Nikolaou, A. D., Golfinopoulos, S. K., Arhonditsis, G. B., Kolovoyiannis, V., Lekkas, T. D., 2004. Modeling the formation of chlorination by-products in river waters with different quality. *Chemosphere*, 55, 409-420.

Nikolaou, A. D., Lekkas, T. D., Golfinopoulos, S. K., Kostopoulou, M. N., 2002. Application of different analytical methods for determination of volatile chlorination by-products in drinking water. *Talanta*, 56, 717-726.

Ozdemira, O., Turana, M., Turana, M., Turanb, A. Z., Fakia, A., Enginc, A. B. 2009. Feasibility analysis of color removal from textile dyeing wastewater in a fixed-bed column system by surfactant-modified zeolite [SMZ]. *J. Hazard. Mater.* 166, 647-654.

Padmesh, T. V. N., Vijayaraghavan, K., Sekaran, G., Velan, M., 2006. Biosorption of Acid Blue 15 using fresh water macroalga *Azolla filiculoides*: batch and column studies. *Dyes Pig.*, 71, 77-82.

Pardo, S. D. A., 1996. Avaliação do potencial de formação de trihalometanos em sistemas de abastecimento de água. Faculdade de Engenharia Civil Universidade de Campinas, Dissertação Mestrado.

Pavón, J. L. P., Martín, S. H., Pinto, C. G., Cordero, M. B., 2008. Determination of trihalomethanes in water samples: A review. *Anal. Chim. Acta.*, 629, 6-23.

Romão, L. P. C., Araújo, A. B., Rocha, J. C., Rosa, A. H., 2002. Redução de crômio hexavalente por substância húmicas aquáticas imobilizadas em aminopropil sílica. *Eclética Química*, São Paulo, 27, 383-391.

Romão, L. P. C., Lead, J. R., Rocha, J. C., Oliveira, L. C., Rosa, A. H., Mendonça, A. G. R., Ribeiro, A. S., 2007. Structure and properties of Brazilian

peat: Analysis by spectroscopy and microscopy. J. Braz. Chem. Soc., 18, 714-720.

Rook, J. J., 1974. Formation of haloforms during chlorination of natural waters. Water Treatment and Examination., 23, 234-243.

Rosa, A. H., 2001. Substâncias Húmicas: extração, caracterização, novas perspectivas e aplicações. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

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 chromatographic. Anal. Chim. Acta., 632, 304-314.

Serodes, J., Rodriguez, M., L. I. H., Bouchard, C., 2003. Occurrence of THMs and HAAs in experimental chlorinated waters of the Quebec City Area (Canada). Chemosphere, 51, 253-263.

Shao, J. H., Fang, X. L., He, Y. L., Jin, Q., 2008. Emergency membrane contactor based adsorption system for ammonium leaks in water treatment plants. Journal of Environmental sciences-china, 20, 1189-1194.

Shu, H., Li, D., Scala, A. A., Ma, Y. H., 1997. Adsorption of small pollutants from aqueous streams by aluminosilicate-based microporous materials. Sep. and Purif. Technol. 11, 27-36.

Simpson, K. L., Hayes, K. P., 1998. Drinking water disinfection by-products: an Australian perspective. *Water Res.*, 32, 1522-1527.

Singer, P. C., 1994. Control of disinfection by-products in drinking water. *J. Environ. Eng. (Reston, VA, U.S.)*, 120, 727-741.

Srivastana, V. C., Swamy, M. M., Mall, I. D., Prasad, B., Mishara, I. M., 2005. Adsorptive removal of phenol by bagasse flyash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamic colóides and surfaces. *Physicochem Eng. Aspects*. 272, 89-104.

Stevenson, F. J., 1994. *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. 2^a Edição, New York: John Wiley e Sons.

Sun, Q., Yang, L., 2003. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle. *Water Res.*, 37, 1535-1544.

Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., Hameed, B. H., 2008. Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies. *Desalination*, 225, 13-28.

Taty-Costodes, V. C., Fauduet, H., Porte, C., Ho, Y. S., 2005. Removal of head [II] ions from synthetic and real effluents using immobilized pinus sylvestris sawdust: adsorption on a fixed-bed column. *J. Hazard. Mater.* 123, 135-144.

Tokmak, B., Capar, G., Dilek, F. B., Yetis, U., 2004. Trihalomethanes and associated potencial câncer risks in the water supply in Ankara, Turkey. *Water Res.*, 93, 345-352.

Tominaga, M. Y., Midio, A. F., 1999. Exposição humana a trialometanos presentes em água tratada. *Revista de Saúde Pública*, São Paulo, 33, 421-434.

Trussell, R. R., Umphres, M. D., 1978. The formation of trihalomethanes. *Journal Awwa*, 70, 604-610.

US EPA, National Primary Drinking Water Regulations: Disinfectants and Disinfection By-products Rule: Final Rule, Fed. Reg. 63, 241, 68390, December, 16, 1998.

US EPA, The History of Drinking Water Treatment, Office of Water, February, 2000.

Uyak, V., Koyuncu, I., Oktem, I., Cakmakci, M., Toroz, I., 2008. Removal of trihalomethanes from drinking water by nanofiltration membranes. *J. Hazard. Mater.*, 152, 789-794.

Uyak, V., Toroz, I., 2007. Disinfection by-product reduction by various coagulation techniques in Istanbul water supplies. *J. Hazard. Mater.*, 141, 320-328.

Uyak, V., Yavuz, S., Toroz, I., Ozaydin, S., Genceli, E. A., 2007. Disinfection by-products precursors removal by enhanced coagulation and PAC adsorption. *Desalination*, 216, 334-344.

Viggi, C. C., Pagnanelli, F., Cibati, A., Uccelletti, D., Palleschi, C., Toro, L., 2010. Biotreatment and bioassessment of heavy metal removal by sulfate reducing bacteria in fixed bed reactors. *Water Res.* 44, 151-158.

Vijayaraghavan, K., Palanivelu, K., Velan, M., 2006. Biosorption of copper (II) and cobalt (II) from aqueous solutions by crab shell particles. *Bioresour. Technol.*, 93, 3433-3439.

Wang, G., Deng, Y., Lin, T., 2007. Cancer risk assessment from trihalomethanes in drinking water. *Sci. Total Environ.*, 387, 86-95.

Wang, S., Zhu, A. C., Haghseresht, F., Lu, G. Q., 2005. The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater. *J. Colloid and Interface Sci.*, 284, 440-446.

Wei, C., Cook, D. L., Kirk, J. R. 1985. Use of chlorine compounds in the food industry. *Food Technol.*, 39, 107-115.

Wei, L., Zhao, Q., Xue, S., Chan, C., Tang, F., Liang, G., Jia, T., 2009. Reduction of trihalomethane precursors of dissolved organic matter in the

secondary effluent by advanced treatment processes. J. Hazard. Mater. 169, 1012-1021.

White, D. M., Garland, D. S., Narr, J., Woolard, C. R., 2003. Natural organic matter and DBP formation potential in Alaskan water supplies. Water Res., 37, 939-947.

White, G. C., 1999. Handbook of chlorination and alternative disinfectants. Van Nostrand Company, New York, NY, 4th ed.

Wigle, D. T., 1998. Safety drinking water. Chronic diseases in Canada – CDIC. v. 19, n. 3.

World Health Organization, Guidelines for drinking water quality. 2004. Ed. 2^a, volume 2, Editora Gêneva.

World Health Organization, Guidelines for drinking water quality. 2^a Edição, volume 2, Editora Gêneva, 2004.

Yang, X., Al-duri, B. K., 2005. Modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. J. Colloid Interface Sci., 287, 25-34.

Yoon, J., Choi, Y., Cho, S., Lee, D., 2003. Low trihalomethane formation in Korean drinking water. Sci. Total Environ. 302, 157-166.

Zhao, R., Lao, W., Xu, X., 2004. Headspace liquid-phase microextraction of trihalomethanes in drinking water and their gas chromatographic determination. *Talanta*, 62, 751-755.

Zoccolillo, I., Amendola, L., Cafaro, C., Insogna, S., Improved analysis of volatile halogenated hydrocarbons in water by purge-and-trap with gas chromatography and mass spectrometric detection. *J. Chromatogr. A.*, 1077, 181-187.

Graziele da Costa Cunha
Curriculum Vitae

Junho/2010

Graziele da Costa Cunha

Curriculum Vitae

Dados Pessoais

Nome Graziele da Costa Cunha
Nascimento 10/08/1982 - Frei Paulo/SE - Brasil
CPF 00419996575

Formação Acadêmica/Titulação

- 2008 - 2010** Mestrado em Química.
Universidade Federal de Sergipe, UFS, Sao Cristovao, Brasil
Título: Potencialidade da humina na adsorção/dessorção de trihalometanos,
Ano de obtenção: 2010
Orientador: Luciane Pimenta Cruz Romão
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- 2003 - 2007** Graduação em química licenciatura.
Universidade Federal de Sergipe, UFS, Sao Cristovao, Brasil
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

Formação complementar

- 2009 - 2009** Extensão universitária em Seminário Técnica de Absorção Atômica.
Instituto Tecnológico e de Pesquisas do Estado de Sergipe, ITPS, Aracaju, Brasil
- 2008 - 2008** Extensão universitária em Course for Reading Skills.
Nymber One, NUMBER ONE, Brasil
- 2006 - 2006** Curso de curta duração em Qualidade da água para o consumo humano.
Universidade Federal de Sergipe, UFS, Sao Cristovao, Brasil
- 2006 - 2006** Extensão universitária em Inglês Básico.
Universidade Federal de Sergipe, UFS, Sao Cristovao, Brasil
- 2006 - 2006** Curso de curta duração em Catálise aplicada á indústria do petróleo.
Universidade Federal de Sergipe, UFS, Sao Cristovao, Brasil
- 2006 - 2006** Curso de curta duração em Catálise na Petroquímica.
Sociedade Brasileira de Química, SBQ, Sao Paulo, Brasil
- 2005 - 2006** Curso de curta duração em Tratamento de Gás Natural.
Universidade Federal de Sergipe, UFS, Sao Cristovao, Brasil
- 2006 - 2006** Curso de curta duração em A contextualização no ensino-apred. da química.
Sociedade Brasileira de Química, SBQ, Sao Paulo, Brasil
- 2005 - 2005** Curso de curta duração em Meio Ambiente e Recuperação de Solos.
Universidade Federal de Sergipe, UFS, Sao Cristovao, Brasil

2005 - 2005	Extensão universitária em Mecanismos de Transdução Celular. Universidade Federal de Sergipe, UFS, Sao Cristovao, Brasil
2005 - 2005	Curso de curta duração em Recuperação Secundária. Universidade Federal de Sergipe, UFS, Sao Cristovao, Brasil
2005 - 2005	Curso de curta duração em Automação em química analítica. Universidade Federal de Sergipe, UFS, Sao Cristovao, Brasil
2005 - 2005	Extensão universitária em Produção de Biodiesel. Universidade Federal de Sergipe, UFS, Sao Cristovao, Brasil
2004 - 2004	Curso de curta duração em Simulação e obtenção de um composto de lanthanídeo. Universidade Federal de Sergipe, UFS, Sao Cristovao, Brasil
2004 - 2004	Curso de curta duração em Contextualização do ensino de cinética. Universidade Federal de Sergipe, UFS, Sao Cristovao, Brasil
2004 - 2004	Extensão universitária em Estereoquímica: Conceitos básicos para a graduação. Universidade Federal de Sergipe, UFS, Sao Cristovao, Brasil
2004 - 2004	Curso de curta duração em Substâncias Húmicas Aquáticas. Universidade Federal de Sergipe, UFS, Sao Cristovao, Brasil

Atuação profissional

1. Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq

Vínculo institucional

2009 - Atual Vínculo: Bolsista de Mestrado , Enquadramento funcional: Bolsista de Mestrado , Carga horária: 20, Regime: Dedicção Exclusiva

Atividades

2010 - 2011 Projetos de pesquisa, Diretoria de Unidades de Pesquisa
Participação em projetos:
Avaliação da biodegradação de efluentes da indústria do leite do alto sertão sergipano

2005 - 2010 Projetos de pesquisa, Diretoria de Unidades de Pesquisa
Participação em projetos:
Cooperação Acadêmica UFS-UFMG-UNESP para o Fortalecimento do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada ao Estudo de Recursos Hídricos

2. Secretária de Educação do Estado de Sergipe - SEED

Vínculo institucional

2007 - 2007 Vínculo: Contratada , Enquadramento funcional: Professora do ensino fundamental , Carga horária: 40, Regime: Integral

3. Universidade Federal de Sergipe - UFS

Vínculo institucional

2005 - 2006 Vínculo: Bolsista Iniciação Científica , Enquadramento funcional: Bolsista Iniciação Científica , Carga horária: 20, Regime: Dedicção Exclusiva

Atividades

2009 - 2010 Projetos de pesquisa, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Participação em projetos:
HUMINA: ADSORVENTE ALTERNATIVO NA REMOÇÃO DE TRIHALOMETANOS EM SISTEMAS AQUÁTICOS

2008 - 2010 Projetos de pesquisa, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Participação em projetos:
Adsorção de trihalometanos utilizando materiais alternativos e tecnológicos , Avaliação da eficiência de diferentes coagulantes no potencial de formação de trihalometanos em diferentes qualidade de água

2005 - 2006 Projetos de pesquisa, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Participação em projetos:
INFORMAÇÕES CINÉTICAS SOBRE A COMPETIÇÃO DE COBRE, CROMO E NÍQUEL POR MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA EM AMOSTRAS DE ÁGUA DO PARQUE NACIONAL DA SERRA ITABAIANA (SE) UTILIZANDO ULTRAFILTRAÇÃO EM FLUXO TANGENCIAL

2005 - 2007 Projetos de pesquisa, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Participação em projetos:
EFEITOS DA INTERAÇÃO DE CRÔMIO HEXAVALENTE COM COMPONENTES DE TURFAS

4. Laboratório de Química Analítica Ambiental - LQA

Vínculo institucional

2004 - 2005 Vínculo: Bolsista voluntaria , Enquadramento funcional: Estagiária , Carga horária: 20, Regime: Parcial

5. secretaria de educação de sergipe - SEED

Vínculo institucional

2003 - 2004 Vínculo: contratada , Enquadramento funcional: professora do ensino fundamental , Carga horária: 40, Regime: Integral

Projetos

2010 - 2011 Avaliação da biodegradação de efluentes da indústria do leite do alto sertão sergipano
Situação: Em Andamento Natureza: Pesquisa
Integrantes: Grazielle da Costa Cunha (Responsável); ; LUCIENE; CARLOS; ELIZANGELA; NAVICKIENE, S.(sandro Navickiene
Financiador(es):

2009 - 2010 HUMINA: ADSORVENTE ALTERNATIVO NA REMOÇÃO DE TRIHALOMETANOS EM SISTEMAS AQUÁTICOS

Situação: Em Andamento Natureza: Pesquisa
Alunos envolvidos: Graduação (1); Mestrado acadêmico (1);
Integrantes: Grazielle da Costa Cunha; LUCIENE (Responsável); SANTOS, M. C
Financiador(es):

2008 - 2010 Adsorção de trihalometanos utilizando materiais alternativos e tecnologicos
Descrição: Avaliação o potencial de diferentes materiais alternativo e tecnológicos na adsorção dos principais trihalometanos encontrados no sistema de abastecimento de água.

Situação: Em Andamento Natureza: Pesquisa
Alunos envolvidos: Graduação (1); Mestrado acadêmico (2);
Integrantes: Grazielle da Costa Cunha (Responsável); ;
Financiador(es):

2008 - 2010 Avaliação da eficiência de diferentes coagulantes no potencial de formação de trihalometanos em diferentes qualidade de água

Situação: Em Andamento Natureza: Pesquisa
Integrantes: Grazielle da Costa Cunha (Responsável); ;
Financiador(es):

2006 - 2007 EFEITOS DA INTERAÇÃO DE CRÔMIO HEXAVALENTE COM COMPONENTES DE TURFAS

Situação: Concluído Natureza: Pesquisa
Integrantes: Grazielle da Costa Cunha (Responsável); ;
Financiador(es):

2005 - 2006 INFORMAÇÕES CINÉTICAS SOBRE A COMPETIÇÃO DE COBRE, CROMO E NÍQUEL POR MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA EM AMOSTRAS DE ÁGUA DO PARQUE NACIONAL DA SERRA ITABAIANA (SE) UTILIZANDO ULTRAFILTRAÇÃO EM FLUXO TANGENCIAL

Situação: Concluído Natureza: Pesquisa
Integrantes: Grazielle da Costa Cunha (Responsável); ;
Financiador(es):

2005 - 2010 Cooperação Acadêmica UFS-UFMG-UNESP para o Fortalecimento do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada ao Estudo de Recursos Hídricos

Situação: Concluído Natureza: Pesquisa
Integrantes: Grazielle da Costa Cunha (Responsável); ;
Financiador(es):

Produção em C, T& A

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. Cunha, G. da C., ROMÃO, L. P. C., SANTOS, M. C (monica), ARAUJO, B. R., Navickiene, S., Paula, V.L
Adsorption of Trihalomethanes by Humin: Batch and fixed bed column studies. Bioresource Technology. , v.101, p.3345 - 3354, 2010

Trabalhos publicados em anais de eventos (completo)

1. CUNHA, G. C., Goveia, D, ROMÃO, L. P. C., GARCIA, C. A. B., ALVES, J. P., ROSA, A. H., Costa Jr., N
Effect of the Competition of Cu(II) and Ni(II) on the Kinetic of Cr(III)-Organic Ligand Complexes using Competitive Ligand Exchange and Tangential-Flow Ultrafiltration. In: 13 th Meeting of the International Humic Substances Society, 2006, Karlsruhe.
13 th Meeting of the International Humic Substances Society. DVGW, 2006. v.II. p.749 - 752

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

1. CUNHA, G. C., CUNHA, B.B, ROMÃO, L. P. C., BELLIN, I.C., Goveia, D, GARCIA, C. A. B., ALVES, J. P., ROSA, A. H.
Determinação e comparação de parâmetros cinéticos de Cr(III) em amostras de matéria orgânica natural e substâncias húmicas aquáticas In: 30 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, AGUAS DE LINDOIAS/SP.
30 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. , 2007. v.1. p.AB002 - AB002
2. CUNHA, G. C., ALVES, J. P., PASSOS, E.A., VIANA, R.D., GARCIA, C. A. B.
Níveis de metais traços em batata doce cultivada no perímetro irrigado Jacarecica I em Itabaiana - Se pelo uso indiscriminado de agroquímicos. In: 14 Encontro Nacional de Química Analítica, 2007, João Pessoa-PB.
14 Encontro Nacional de Química Analítica. , 2007. v.1. p.QB066. - QB066.
3. CUNHA, G. C., CUNHA, B.B., ROMÃO, L. P. C., Goveia, D, GARCIA, C. A. B., ALVES, J. P., ROSA, A. H.
Utilização do sistema de ultrafiltração em fluxo tangencial na comparação do comportamento cinético de Cr(III) em amostras de MON e SHA In: II Congresso Iberoamericano Y IV Cngreso Argentino de Quimica Analítica, 2007, BUENOS ARIS.
II Congresso Iberoamericano Y IV Cngreso Argentino de Quimica Analítica. , 2007. p.330 - 330

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo expandido)

1. CUNHA, G. C., ROMÃO, L. P. C., SANTOS, M. C (monica), (Valeria)
Biossorção de Trihalometanos por Humina In: 61ª Reunião Anual da SBPC, 2009, MANAUS.
61ª Reunião Anual da SBPC. , 2009.
2. CUNHA, G. C., SANTOS, M. C (monica), ROMÃO, L. P. C., SANTOS, M. L. N.(Luordes)
Efeitos de diferentes coagulantes no potencial de formação de trihalometanos determinados por GC/ECD/PT In: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza.
32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. , 2009.
3. CUNHA, G. C., ROMÃO, L. P. C., SANTOS, M. C (monica), ARAUJO, B. R.
HUMINA: UM ADSORVENTE ALTERNATIVO NA REMOÇÃO DE TRIHALOMETANOS NOS SISTEMAS ÁQUATICOS. In: VII Encontro Brasileiro de Substância Húmicas, 2009, Pelotas.
VII Encontro Brasileiro de Substância Húmicas. , 2009.
4. CUNHA, G. C., Goveia, D, ROMÃO, L. P. C., GARCIA, C. A. B., ALVES, J. P., ROSA, A. H., Costa Jr., N
Avaliação da competição de Cu(II) e Ni(II) na estabilidade cinética do complexo Cr(III)-matéria orgânica natural por ultrafiltração tangencial. In: 29a Reunião Anual da SBQ, 2006, AGUAS DE LINDOIAS.
29a Reunião Anual da SBQ. , 2006.
5. CUNHA, G. C., Rodrigues, Mesquita, FREIRE, R.O., Costa Jr., N

Síntese e Estudos Espectrocópicos dos Polímeros de Coordenação $\text{Ln}_2(5\text{AIP})_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. In: 29
Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóias.
29 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. , 2006.

Produção Técnica

Demais produções técnicas

1. CUNHA, G. C., ROMÃO, L. P. C.

EFEITOS DA INTERAÇÃO DE CRÔMIO HEXAVALENTE COM COMPONENTES DE TURFAS, 2006. (Relatório de pesquisa)

2. CUNHA, G. C., ROMÃO, L. P. C.

INFORMAÇÕES CINÉTICAS SOBRE A COMPETIÇÃO DE COBRE, CROMO E NÍQUEL POR MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA EM AMOSTRAS DE ÁGUA DO PARQUE NACIONAL DA SERRA ITABAIANA (SE) UTILIZANDO ULTRAFILTRAÇÃO EM FLUXO TANGENCIAL, 2006. (Relatório de pesquisa)