

ROSANE CRISTINA DE ANDRADE

**APLICAÇÃO DO DIÓXIDO DE CLORO NO TRATAMENTO DE ÁGUA
PARA CONSUMO HUMANO: DESINFECÇÃO PARA CONTROLE DE
OOCISTOS DE *Cryptosporidium* sp., FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS
E MANUTENÇÃO DE RESIDUAIS DESINFETANTES EM SISTEMAS
DE DISTRIBUIÇÃO**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como
parte das exigências do Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Civil, para
obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2010

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV

T

A553a
2010

Andrade, Rosane Cristina de, 1977-

Aplicação do dióxido de cloro no tratamento de água para consumo humano : desinfecção para controle de oocistos de *Cryptosporidium* sp., formação de subprodutos e manutenção de residuais desinfetantes em sistemas de distribuição / Rosane Cristina de Andrade. – Viçosa, MG, 2010.

xviii, 114f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Orientador : Rafael Kopschitz Xavier Bastos.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 105-114.

1. Água - Purificação. 2. Dióxido de cloro.
3. *Cryptosporidium*. 4. Clorito. 5. Clorato.
I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22. ed. 628.1662

ROSANE CRISTINA DE ANDRADE

**APLICAÇÃO DO DIÓXIDO DE CLORO NO TRATAMENTO DE ÁGUA
PARA CONSUMO HUMANO: DESINFECÇÃO PARA CONTROLE DE
OOCISTOS DE *CRYPTOSPORIDIUM* sp., FORMAÇÃO DE
SUBPRODUTOS E MANUTENÇÃO DE RESIDUAIS DESINFETANTES
EM SISTEMAS DE DISTRIBUIÇÃO**

Dissertação apresentada à Universidade
Federal de Viçosa, como parte das exigências
do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil, para obtenção do título de
Magister Scientiae.

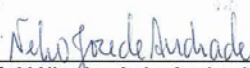
APROVADA: 7 de Outubro de 2010.



Prof.ª Paula Dias Bevilacqua
(Coorientadora)



Prof. Sérgio Francisco de Aquino



Prof. Nélcio José de Andrade



Dr. Daniel Adolpho Cerqueira



Prof. Rafael Kopschitz Xavier Bastos
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

Ao professor e orientador Rafael Bastos pelo aprendizado e incentivo ao longo dos anos de trabalho e oportunidade de amadurecimento intelectual.

Às Professoras Paula Dias Bevilacqua e Ann Mounteer, minha admiração e agradecimento pela valiosa colaboração ao longo deste trabalho.

Agradeço à Universidade Federal de Viçosa, ao Departamento de Engenharia Civil e ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Civil, pela oportunidade de realização do curso de mestrado.

A Eka Chemicals, Jundiaí, SP, em especial ao José Eduardo Gooby, Fabiane Aureliano, Kellen Souza, Kalil e Gilson, pela concessão de bolsas de Iniciação Científica, pelo fornecimento do gerador de dióxido de cloro e reagentes, pelo apoio técnico na realização das análises.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais - FAPEMIG, pela concessão da bolsa de estudos.

À Fundação Nacional de Saúde pelo financiamento da pesquisa e por toda a compreensão perante as dificuldades enfrentadas durante o curso do projeto.

À Divisão de Água e Esgoto da Universidade Federal de Viçosa (DAG-UFV), agradeço toda infra-estrutura disponibilizada para realização da pesquisa.

A minha mãe, Vera, agradeço pelo empenho e pelo exemplo que carregarei por toda a vida. As minhas irmãs, Rosângela e Roberta, agradeço pela força, amizade e amor incondicional.

Ao meu cunhado, Rodrigo, agradeço pelo apoio e carinho, opiniões e dicas essenciais para a finalização deste trabalho, além das hospedagens em São Paulo e caronas para Jundiaí – SP.

Aos amigos Demétrius Vianna e Raissa Vitareli, agradeço pela responsabilidade, dedicação e cooperação prestada, além da alegria do convívio.

À todos os colegas e companheiros do Laboratório de Controle da Qualidade da Água, pela amizade e pelo maravilhoso clima de trabalho.

Enfim, a todos que contribuíram com este trabalho e que me apoiaram durante esta jornada o meu MUITO OBRIGADA!!!!!!

BIOGRAFIA

ROSANE CRISTINA DE ANDRADE, filha de João Batista de Andrade e Vera Lucia Vieira, nasceu em 30 de janeiro de 1977, em Viçosa – MG.

Em Março de 1996, iniciou o curso de Bacharel em tecnologia de Laticínios na Universidade Federal de Viçosa, graduando-se em outubro de 2000.

Em Agosto de 2003, iniciou o curso de Engenharia Ambiental na Universidade Federal de Viçosa, graduando-se em outubro de 2007.

Em 2008, iniciou o Mestrado em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de dissertação em outubro de 2010.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE QUADROS	ix
LISTA DE TABELAS	xi
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. Desinfecção da água para consumo humano.....	5
3.1.1. Cinética da desinfecção	5
3.1.2. Escolha do agente desinfetante.....	7
3.2. Propriedades físicas e químicas do dióxido de cloro.....	11
3.3. Efeitos tóxicos do dióxido de cloro, clorito e clorato.....	14
3.4. Valores máximos permitidos de dióxido de cloro, clorito e clorato, em normas de qualidade da água para consumo humano.....	18
3.4.1. Canadá	18
3.4.2. Organização Mundial da Saúde.....	19
3.4.3. Estados Unidos	20
3.4.4. Nova Zelândia	21
3.4.5. Austrália	22
3.4.6. Brasil.....	22
3.5. Ação desinfetante do dióxido de cloro e mecanismos de inativação de micro-organismos	22
3.6. Dinâmica de dióxido de cloro, clorito e clorato em sistemas de distribuição	25
3.7. Vantagens e desvantagens do uso do dióxido de cloro no tratamento da água.....	27
3.8. Métodos analíticos de determinação de dióxido de cloro, clorito e clorato	29
4. MATERIAL E MÉTODOS	31
4.1. Descrição da infraestrutura experimental	31
4.1.1. Gerador de dióxido de cloro	31
4.1.2. Tanque de contato.....	32
4.1.3. Rede de distribuição	33
4.2. Determinação de dióxido de cloro, clorito e clorato	33
4.3. Testes de demanda de dióxido de cloro.....	33
4.4. Avaliação da geração de produtos secundários (clorito e clorato) com aplicação de dióxido de cloro em águas com qualidade diferentes.....	34
4.5. Avaliação da eficiência do dióxido de cloro na remoção de oocistos de	35

<i>Cryptosporidium</i>	37
4.6. Dinâmica de dióxido de cloro, clorito e clorato na rede de distribuição	37
4.7. Tratamento dos dados.....	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1. Demanda de dióxido de cloro.....	39
5.2. Avaliação da geração de produtos secundários (clorito e clorato) da desinfecção com dióxido de cloro em águas com qualidade diferentes.....	42
5.2.1. Água bruta do ribeirão São Bartolomeu.....	43
5.2.2. Água bruta do rio Turvo	47
5.2.3. Água decantada da ETA UFV	50
5.2.4. Água filtrada da ETA UFV	54
5.2.5. Aplicação de dióxido de cloro no tratamento da água e geração e subprodutos - síntese dos resultados	57
5.3. Avaliação da dinâmica de dióxido de cloro, clorito e clorato na rede de distribuição.....	61
5.3.1. Ensaios com aplicação de 6 mg ClO ₂ .L ⁻¹ na entrada do tanque de contato.....	63
5.3.2. Ensaios com aplicação de 3 mg ClO ₂ .L ⁻¹ na entrada do tanque de contato.....	72
5.3.3. Dinâmica do dióxido de cloro, clorito e clorato na rede de distribuição - síntese dos resultados.....	85
5.4. Avaliação da eficiência do dióxido de cloro na remoção de oocistos de <i>Cryptosporidium</i> sp	86
5.4.1. Taxa de recuperação de oocistos de <i>Cryptosporidium</i> sp.....	86
5.4.2. Experimentos de inativação de oocistos de <i>Cryptosporidium</i> sp	87
5.4.2.1. Experimentos com 10 ³ oocistos.L ⁻¹	87
5.4.2.2. Experimentos com 10 ⁴ oocistos.L ⁻¹	92
5.4.3. Avaliação da eficiência do dióxido de cloro na inativação de oocistos de <i>Cryptosporidium</i> sp. – síntese dos resultados.....	97
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	101
6.1. Aplicação do dióxido de cloro no tratamento de água para consumo humano: formação de subprodutos tóxicos e manutenção de residuais desinfetantes em sistemas de distribuição	101
6.2. Utilização do dióxido de cloro como desinfetante para o controle de <i>Cryptosporidium</i> sp	103
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Gerador de Dióxido de Cloro SVP-Pure® (Eka Chemicals do Brasil) instalado na ETA UFV.....	32
Figura 2	Tanque de contato piloto em alvenaria com capacidade de 1,5 m ³ , dividido em sete câmaras.....	32
Figura 3	Torneiras para amostragem de ao longo da rede de distribuição piloto enterrada	33
Figura 4	Demanda de dióxido de cloro na água filtrada da ETA UFV, Viçosa – MG.....	40
Figura 5	Demanda de dióxido de cloro na água decantada da ETA UFV, Viçosa – MG.....	40
Figura 6	Demanda de dióxido de cloro na água bruta do ribeirão São Bartolomeu, Viçosa –MG.....	41
Figura 7	Demanda de dióxido de cloro na água bruta do rio Turvo, Viçosa – MG.....	41
Figura 8	Concentrações de dióxido de cloro aplicadas, residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato, água bruta do ribeirão São Bartolomeu, Viçosa MG, Ensaio 1	44
Figura 9	Concentrações de dióxido de cloro, residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato, água bruta do ribeirão São Bartolomeu, Viçosa MG, Ensaio 2	45
Figura 10	Concentrações de dióxido de cloro, residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato, água bruta do ribeirão São Bartolomeu, Viçosa MG, Ensaio 3	46
Figura 11	Concentrações de dióxido de cloro, residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato, água bruta do rio Turvo, Viçosa MG, Ensaio 1.....	48
Figura 12	Concentrações de dióxido de cloro, residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato, água bruta do rio Turvo, Viçosa MG, Ensaio 2.....	49
Figura 13	Concentrações de dióxido de cloro, residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato, água decantada da ETA UFV, Viçosa MG, Ensaio 1.....	51
Figura 14	Concentrações de dióxido de cloro, residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato, água decantada da ETA UFV, Viçosa MG, Ensaio 2.....	52
Figura 15	Concentrações de dióxido de cloro, residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato, água decantada da ETA UFV, Viçosa MG,	53

	Ensaio 3.....	
Figura 16	Concentrações de dióxido de cloro, residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato, água decantada da ETA UFV, Viçosa MG, Ensaio 3.....	55
Figura 17	Concentrações de dióxido de cloro, residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato, água filtrada da ETA UFV, Viçosa MG, Ensaio 2...	56
Figura 18	Concentrações de dióxido de cloro, clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 1: aplicação de 6 mg $\text{ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato e coleta de amostras com todas as torneiras abertas, Viçosa-MG	62
Figura 19	Concentrações de dióxido de cloro, clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 2: aplicação de 6 mg $\text{ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato aberto e coleta de amostras na rede com todas as torneiras abertas, Viçosa-MG	64
Figura 20	Concentrações de dióxido de cloro, clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 3a: aplicação de 6 mg $\text{ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato aberto e coleta de amostras na rede com todas as torneiras abertas, Viçosa-MG	65
Figura 21	Concentrações de dióxido de cloro, clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 3b: aplicação de 6 mg $\text{ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato fechado e coleta de amostras na rede com todas as torneiras abertas, Viçosa-MG	65
Figura 22	Concentrações de dióxido de cloro, clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 4a: aplicação de 3 mg $\text{ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato fechado e coleta de amostras após duas horas com todas as torneiras abertas, Viçosa-MG.....	72
Figura 23	Concentrações de dióxido de cloro, clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 4b: aplicação de 3 mg $\text{ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato fechado e coleta de amostras após quatro horas com todas as torneiras abertas, Viçosa-MG.....	73
Figura 24	Concentrações de dióxido de cloro, clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 5a: aplicação de 3 mg $\text{ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato fechado e coleta de amostras após três horas com todas as torneiras abertas, Viçosa-MG.....	74
Figura 25	Concentrações de dióxido de cloro, clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 5b: aplicação de 3 mg $\text{ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato fechado e coleta de amostras após seis horas com todas as torneiras abertas, Viçosa-MG.....	74
Figura 26	Concentrações de dióxido de cloro, clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 6: aplicação de 3 mg $\text{ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ na entrada	

	do tanque de contato fechado e coleta de amostras após três horas com todas as torneiras abertas, Viçosa-MG.....	75
Figura 27	Eficiência de remoção (%) de oocistos de <i>Cryptosporidium</i> com diferentes arranjos de CT (mg.min.L^{-1}), inóculo de 10^3 oocistos. L^{-1} , sem considerar o sedimento	89
Figura 28	Eficiência de remoção (log) de oocistos de <i>Cryptosporidium</i> com diferentes arranjos de CT (mg.min.L^{-1}), inóculo de 10^3 oocistos. L^{-1} , sem considerar o sedimento	89
Figura 29	Eficiência de remoção (%) de oocistos de <i>Cryptosporidium</i> com diferentes arranjos de CT (mg.min.L^{-1}), inóculo de 10^3 oocistos. L^{-1} , considerando o volume do sedimento após etapa de concentração	91
Figura 30	Eficiência de remoção (log) de oocistos de <i>Cryptosporidium</i> com diferentes arranjos de CT (mg.min.L^{-1}), inóculo de 10^3 oocistos. L^{-1} , considerando o volume do sedimento após etapa de concentração	91
Figura 31	Comparação das eficiências de remoção (log) de oocistos estimadas (EPA) e observadas, considerando e não considerando o volume do sedimento após a etapa de concentração da amostra pela técnica MF, experimentos com inoculação de 10^3 oocistos. L^{-1}	92
Figura 32	Eficiência de remoção (%) de oocistos de <i>Cryptosporidium</i> com diferentes arranjos de CT (mg.min.L^{-1}), inóculo de 10^4 oocistos. L^{-1} , sem considerar o sedimento após etapa de concentração da amostra	94
Figura 33	Eficiência de remoção (log) de oocistos de <i>Cryptosporidium</i> com diferentes arranjos de CT (mg.min.L^{-1}), inóculo de 10^4 oocistos. L^{-1} , sem considerar o sedimento após etapa de concentração da amostra	94
Figura 34	Eficiência de remoção (%) de oocistos de <i>Cryptosporidium</i> com diferentes arranjos de CT (mg.min.L^{-1}), inóculo de 10^4 oocistos. L^{-1} , considerando o sedimento após etapa de concentração da amostra	96
Figura 35	Eficiência de remoção (log) de oocistos de <i>Cryptosporidium</i> com diferentes arranjos de CT (mg.min.L^{-1}), inóculo de 10^4 oocistos. L^{-1} , considerando o sedimento após etapa de concentração da amostra	96
Figura 36	Comparação das eficiências de remoção (log) de oocistos estimadas (EPA) e observadas, considerando e não considerando o volume do sedimento após a etapa de concentração da amostra pela técnica MF, experimentos com inoculação de 10^4 oocistos. L^{-1}	97

LISTA DE QUADROS

Quadro 1	Matriz de correlação de entre variáveis envolvidas no consumo das doses de dióxido de cloro e na formação de clorito e clorato, ensaios de bancada	59
Quadro 2	Matriz de correlação entre variáveis envolvidas no consumo das doses de dióxido de cloro e na formação de clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 2, aplicação de 6 mg $\text{ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato aberto e coleta de amostras na rede com todas as torneiras abertas, Viçosa-MG.....	68
Quadro 3	Matriz de correlação entre variáveis envolvidas no consumo das doses de dióxido de cloro e na formação de clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 3a, aplicação de 6 mg $\text{ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato aberto e coleta de amostras na rede com toda as torneiras abertas	69
Quadro 4	Matriz de correlação entre variáveis envolvidas no consumo das doses de dióxido de cloro e na formação de clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 3b, aplicação de 6 mg $\text{ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato coberto e coleta de amostras na rede com toda as torneiras abertas	70
Quadro 5	Matriz de correlação entre variáveis envolvidas no consumo das doses de dióxido de cloro e na formação de clorito e clorato na rede piloto de distribuição, ensaios com aplicação de 6 mg $\text{ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato e coleta de amostras na rede com toda as torneiras abertas.....	71
Quadro 6	Matriz de correlação entre variáveis envolvidas no consumo das doses de dióxido de cloro e na formação de clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 4a, aplicação de 3 mg $\text{ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato fechado e coleta de amostras após duas horas com todas as torneiras abertas.....	78
Quadro 7	Matriz de correlação entre variáveis envolvidas no consumo das doses de dióxido de cloro e na formação de clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 4b, aplicação de 3 mg $\text{ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato fechado e coleta de amostras após quatro horas com todas as torneiras abertas.....	79
Quadro 8	Matriz de correlação entre variáveis envolvidas no consumo das doses de dióxido de cloro e na formação de clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 5a, aplicação de 3 mg $\text{ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato fechado e coleta de amostras após três	

	horas com todas as torneiras abertas.....	80
Quadro 9	Matriz de correlação entre variáveis envolvidas no consumo das doses de dióxido de cloro e na formação de clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 5b, aplicação de 3 mg ClO ₂ .L ⁻¹ na entrada do tanque de contato fechado e coleta de amostras após seis horas com todas as torneiras abertas.....	81
Quadro 10	Matriz de correlação entre variáveis envolvidas no consumo das doses de dióxido de cloro e na formação de clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 6, aplicação de 3 mg ClO ₂ .L ⁻¹ na entrada do tanque de contato fechado e coleta de amostras após três horas com todas as torneiras abertas.....	82
Quadro 11	Matriz de correlação entre variáveis envolvidas no consumo das doses de dióxido de cloro e na formação de clorito e clorato na rede piloto de distribuição, ensaios com aplicação de 3 mg ClO ₂ .L ⁻¹ na entrada do tanque de contato fechado e coleta de amostras com todas as torneiras abertas	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Valores de CT (mg.min.L ⁻¹) para inativação de oocistos de <i>Cryptosporidium</i> com dióxido de cloro, pH de 6 a 9, temperatura ≤ 0,5°C a 30 °C.....	24
Tabela 2	Demanda de dióxido em água bruta superficial em pH 8,5 e 23°C	28
Tabela 3	Características das amostras de água utilizadas nos testes de determinação de demanda de dióxido de cloro.....	39
Tabela 4	Massa molecular e peso equivalente das espécies ClO ₂ , ClO ₂ ⁻ e ClO ₃ ⁻	42
Tabela 5	Características das amostras de água do ribeirão São Bartolomeu utilizadas nos testes de determinação de subprodutos da aplicação de dióxido de cloro	43
Tabela 6	Doses de dióxido de cloro, concentrações residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato e estimativas das frações de dióxido de cloro envolvidas na formação de subprodutos e de perdas volatilização, água bruta do ribeirão São Bartolomeu, Viçosa MG, Ensaio 1.....	44
Tabela 7	Doses de dióxido de cloro, concentrações residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato e estimativas das frações de dióxido de cloro envolvidas na formação de subprodutos e de perdas volatilização, água bruta do ribeirão São Bartolomeu, Viçosa MG, Ensaio 2.....	46
Tabela 8	Doses de dióxido de cloro, concentrações residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato e estimativas das frações de dióxido de cloro envolvidas na formação de subprodutos e de perdas volatilização, água bruta do ribeirão São Bartolomeu, Viçosa MG, Ensaio 3.....	47
Tabela 9	Características das amostras de água do rio São Turvo utilizadas nos testes de determinação de subprodutos da aplicação de dióxido de cloro	47
Tabela 10	Doses de dióxido de cloro, concentrações residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato e estimativas das frações de dióxido de cloro envolvidas na formação de subprodutos e de perdas volatilização, água bruta do rio Turvo, Viçosa MG, Ensaio 1.....	48
Tabela 11	Doses de dióxido de cloro, concentrações residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato e estimativas das frações de dióxido de cloro envolvidas na formação de subprodutos e de perdas	49

Tabela 12	volatilização, água bruta do rio Turvo, Viçosa MG, Ensaio 2..... Características das amostras de água decantada da ETA UFV utilizadas nos testes de determinação de subprodutos da aplicação de dióxido de cloro	50
Tabela 13	Doses de dióxido de cloro, concentrações residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato e estimativas das frações de dióxido de cloro envolvidas na formação de subprodutos e de perdas volatilização, água decantada da ETA UFV, Viçosa MG, Ensaio 1 ..	51
Tabela 14	Doses de dióxido de cloro, concentrações residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato e estimativas das frações de dióxido de cloro envolvidas na formação de subprodutos e de perdas volatilização, água decantada da ETA UFV, Viçosa MG, Ensaio 2.	52
Tabela 15	Doses de dióxido de cloro, concentrações residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato e estimativas das frações de dióxido de cloro envolvidas na formação de subprodutos e de perdas volatilização, água decantada da ETA UFV, Viçosa MG, Ensaio 3 ..	54
Tabela 16	Características das amostras de água filtrada da ETA UFV utilizadas nos testes de determinação de subprodutos da aplicação de dióxido de cloro	54
Tabela 17	Doses de dióxido de cloro, concentrações residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato e estimativas das frações de dióxido de cloro envolvidas na formação de subprodutos e de perdas volatilização, água filtrada da ETA UFV, Viçosa MG, Ensaio 1	55
Tabela 18	Doses de dióxido de cloro, concentrações residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato e estimativas das frações de dióxido de cloro envolvidas na formação de subprodutos e de perdas volatilização, água filtrada da ETA UFV, Viçosa MG, Ensaio 2	57
Tabela 19	Estimativa da demanda de dióxido de cloro, das respectivas frações envolvidas na formação de clorito e clorato e de perdas por volatilização no tanque de contato e na rede piloto de distribuição, Ensaio 1, aplicação de 6 mg ClO ₂ .L ⁻¹ na entrada do tanque de contato sem cobertura e coleta de amostras na rede com todas as torneiras abertas.	63
Tabela 20	Concentração residual e demanda de dióxido de cloro, frações de clorito, clorato e de perdas por volatilização, ensaios 2, 3a (tanque de contato aberto) e 3b (tanque coberto), aplicação de 6 mg ClO ₂ .L ⁻¹ na entrada do tanque de contato	67
Tabela 21	Estatística descritiva das variações da demanda e do residual de dióxido de cloro e da formação de clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 2, aplicação de 6 mg ClO ₂ .L ⁻¹ na entrada do tanque de contato aberto e coleta de amostras na rede com toda as torneiras abertas	68

Tabela 22	Estatística descritiva das variações da demanda e do residual de dióxido de cloro e da formação de clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 3a, aplicação de 6 mg $\text{ClO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato aberto e coleta de amostras na rede com todas as torneiras abertas	69
Tabela 23	Estatística descritiva das variações da demanda e do residual de dióxido de cloro e da formação de clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 3b, aplicação de 6 mg $\text{ClO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato coberto e coleta de amostras na rede com todas as torneiras abertas	70
Tabela 24	Estatística descritiva das variações da demanda e do residual de dióxido de cloro e da formação de clorito e clorato na rede piloto de distribuição, ensaios com aplicação de 6 mg $\text{ClO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato e coleta de amostras na rede com todas as torneiras abertas	71
Tabela 25	Concentração residual e demanda de dióxido de cloro, frações de clorito, clorato e de perdas por volatilização, aplicação de 3 mg $\text{ClO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato fechado e coleta de amostras após duas (Ensaio 4a) e quatro horas (Ensaio 4b) com todas as torneiras abertas, Viçosa-MG	76
Tabela 26	Concentração residual e demanda de dióxido de cloro, frações de clorito, clorato e de perdas por volatilização, aplicação de 3 mg $\text{ClO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato fechado e coleta de amostras após três (Ensaio 5a) , seis horas (Ensaio 5b) e ensaio 6 com todas as torneiras abertas, Viçosa-MG.....	77
Tabela 27	Estatística descritiva das variações da demanda e do residual de dióxido de cloro e da formação de clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 4a, aplicação de 3 mg $\text{ClO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato fechado e coleta de amostras após duas horas com todas as torneiras abertas	79
Tabela 28	Estatística descritiva das variações da demanda e do residual de dióxido de cloro e da formação de clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 4b, aplicação de 3 mg $\text{ClO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato de alvenaria fechado e coleta de amostras após quatro horas com todas as torneiras abertas	80
Tabela 29	Estatística descritiva das variações da demanda e do residual de dióxido de cloro e da formação de clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 5a, aplicação de 3 mg $\text{ClO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato fechado e coleta de amostras após três horas com todas as torneiras abertas.	81
Tabela 30	Estatística descritiva das variações da demanda e do residual de	

	dióxido de cloro e da formação de clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 5b, aplicação de 3 mg $\text{ClO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato fechado e coleta de amostras após seis horas com todas as torneiras abertas	82
Tabela 31	Estatística descritiva das variações da demanda e do residual de dióxido de cloro e da formação de clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 6, aplicação de 3 mg $\text{ClO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato fechado e coleta de amostras após seis horas com todas as torneiras abertas	83
Tabela 32	Estatística descritiva das variações da demanda e do residual de dióxido de cloro e da formação de clorito e clorato na rede piloto de distribuição, ensaios com aplicação de 3 mg $\text{ClO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato fechado e coleta de amostras com todas as torneiras abertas	84
Tabela 33	Resultados dos testes de regressão para modelagem do decaimento de dióxido de cloro em função da distância percorrida na rede de distribuição piloto, ensaios de 1 a 6	84
Tabela 34	Taxa de recuperação de oocistos de <i>Cryptosporidium</i> e de microesferas utilizando a técnica da membrana filtrante.....	86
Tabela 35	Remoção de oocistos de <i>Cryptosporidium</i> em ensaios de bancada, inoculação de 10^3 oocistos. L^{-1} em amostras de água filtrada da ETA UFV, combinação de diferentes doses de dióxido de cloro e tempos de contato, sem considerar o sedimento após etapa de concentração da amostra	88
Tabela 36	Remoção de oocistos de <i>Cryptosporidium</i> em ensaios de bancada, inoculação de 10^3 oocistos. L^{-1} em amostras de água filtrada da ETA UFV, combinação de diferentes doses de dióxido de cloro e tempos de contato, considerando o volume do sedimento após etapa de concentração da amostra.....	90
Tabela 37	Remoção de oocistos de <i>Cryptosporidium</i> em ensaios de bancada, inoculação de 10^4 oocistos. L^{-1} em amostras de água filtrada da ETA UFV, combinação de diferentes doses de dióxido de cloro e tempos de contato, sem considerar o sedimento após etapa de concentração da amostra	93
Tabela 38	Remoção de oocistos de <i>Cryptosporidium</i> em ensaios de bancada, inoculação de 10^4 oocistos. L^{-1} em amostras de água filtrada da ETA UFV, combinação de diferentes doses de dióxido de cloro e tempos de contato, considerando o volume do sedimento após etapa de concentração da amostra.....	95
Tabela 39	Formação de clorito e clorato nos ensaios de bancada de eficiência do dióxido de cloro na remoção de oocistos de <i>Cryptosporidium</i> utilizando água filtrada da ETA UFV	

RESUMO

ANDRADE, Rosane Cristina de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Outubro de 2010.

Aplicação do dióxido de cloro no tratamento de água para consumo humano: desinfecção para controle de oocistos de *Cryptosporidium* sp., formação de subprodutos e manutenção de residuais desinfetantes em sistemas de distribuição.

Orientador: Rafael Kopschitz Xavier Bastos. Co-Orientadores: Paula Dias Bevilacqua e Ann Honor Mounteer.

Esse projeto objetivou avaliar a aplicação do dióxido de cloro no tratamento de água para consumo humano, com ênfase na formação de subprodutos (clorito e clorato), manutenção de residuais desinfetantes em sistemas de distribuição e remoção de oocistos de *Cryptosporidium* sp. Em ensaios de jarros, a aplicação de dióxido de cloro em amostras de água bruta (simulando pré-oxidação), decantada e filtrada (simulando desinfecção) provocou demanda desse oxidante e formação de clorito e clorato de acordo com as características da água, expressas pela turbidez e cor. Os residuais de dióxido de cloro e as concentrações de clorato mostraram-se associados com as doses de dióxido de cloro aplicadas, mas as de clorito não. O tempo de reação mostrou associação com o residual de dióxido de cloro, mas não com as concentrações resultantes de clorito e clorato. A aplicação de 2,5-6 mg $\text{ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ resultou na formação de clorito em concentrações acima do valor máximo permitido pela Portaria 518/2004 (0,2 mg $\text{ClO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$), mas, por outro lado, poucas vezes em concentrações acima do valor máximo recomendado (0,8 mg $\cdot \text{L}^{-1}$) e raramente acima do valor máximo permitido (1 mg $\cdot \text{L}^{-1}$) pela Environmental Protection Agency dos Estados Unidos. Em experimentos em tanque de contato e rede de distribuição (escala piloto), a aplicação de 3-6 mg $\text{ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ em água filtrada (0,2-0,3 uT e 5-10 uC) resultou em demanda de 0,9-1,3 mg $\text{ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, promovendo residuais de dióxido de cloro na saída do tanque de 4,7 mg $\cdot \text{L}^{-1}$ (dose de 6 mg $\cdot \text{L}^{-1}$) e em torno de 2 mg $\cdot \text{L}^{-1}$ (dose de 3 mg $\cdot \text{L}^{-1}$), os quais tenderam a decrescer ao longo da rede de distribuição, mantendo-se, entretanto, em concentrações relativamente estáveis. As concentrações de clorito na saída do tanque de contato variaram entre 0,2 e 0,4 mg $\cdot \text{L}^{-1}$ e também tenderam a crescer na rede de distribuição, mantendo-se sempre abaixo de 0,9 mg $\cdot \text{L}^{-1}$. As concentrações de clorato na rede variaram entre 0,8 e 2,4 mg $\cdot \text{L}^{-1}$ (1,7 mg $\cdot \text{L}^{-1}$ em média) com aplicação de 6 mg $\text{ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ e entre 0,7 e 1,4 mg $\cdot \text{L}^{-1}$ (média de 1,1 mg $\cdot \text{L}^{-1}$) com aplicação de 3 mg $\text{ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$. Em ensaio de jarros envolvendo a inoculação de 10^3 e 10^4 oocistos de *Cryptosporidium* por litro, foram testadas várias combinações de concentração residual de dióxido de cloro (C) e tempos de contato (T). Em termos gerais, os resultados confirmam o

potencial do uso do dióxido de cloro para o controle de *Cryptosporidium*, porém se apresentaram em banco de dados com ampla dispersão, não sendo possível ajustar modelos matemáticos de estimativa de eficiência de remoção de oocistos em função de valores de CT. Não obstante, os resultados obtidos encontram-se dentre faixas relatadas na literatura.

ABSTRACT

ANDRADE, Rosane Cristina, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, October, 2010.
Chlorine dioxide use in drinking-water treatment: disinfection control of *Cryptosporidium* sp., byproducts formation, and maintenance of disinfectant residuals in distribution systems. Adviser: Rafael Kopschitz Xavier Bastos. Co-advisers: Paula Dias Bevilacqua e Ann Honor Mounteer.

This work aimed at evaluating the use of chlorine dioxide in drinking-water treatment, with emphasis on byproducts formation, maintenance of disinfectant residuals in distribution systems and removal of *Cryptosporidium* oocysts. In jar test experiments, the application of chlorine dioxide in samples of raw water (simulating pre-oxidation), settled and filtered water (simulating disinfection) led to oxidant demand and chlorite and chlorate formation according to the water characteristics, expressed by turbidity and color. Chlorine dioxide residuals and chlorate concentrations were associated with chlorine dioxide doses, but the chlorite concentrations were not. Reaction times were associated with chlorine dioxide residuals, but not with the resulting chlorite and chlorate concentrations. The application of 2.5-6 mg $\text{ClO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ led to chlorite formation always above the maximum contaminant level established in the Brazilian drinking-water standard (0.2 mg $\text{ClO}_2\cdot\text{L}^{-1}$), but only a few times above the maximum contaminant level goal (0.8 mg L^{-1}), and rarely above the maximum contaminant level (1 mg L^{-1}) set by the *US Environmental Protection Agency*. In the experiments using a contact chamber and a distribution system (both in pilot scale), the application of 3-6 mg $\text{ClO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ in filtered water samples (0.2-0.3 NTU and 5-10 color units) led to oxidant demand of 0.9-1.3 mg L^{-1} , and chlorine dioxide residuals at the contact chamber outlet of 4,7 mg L^{-1} (when dosing 6 mg $\text{ClO}_2\cdot\text{L}^{-1}$) and around 2 mg L^{-1} (when dosing 3 mg $\text{ClO}_2\cdot\text{L}^{-1}$); these residuals tended to decrease in the distribution system, staying however rather stable. Chlorite concentrations at the contact chamber outlet ranged from 0.2 to 0.4 mg L^{-1} , also tended to decrease in the distribution system, but stayed always below 0.9 mg L^{-1} . Chlorate concentrations in the distribution system ranged from 0.8 to 2.4 mg L^{-1} (average of 1.7 mg L^{-1}) when dosing 6 mg $\text{ClO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ and from 0.7 to 1.4 mg L^{-1} (average of 1.1 mg L^{-1}) when dosing 3 mg $\text{ClO}_2\cdot\text{L}^{-1}$. In jar test experiments involving the inoculation of 10^3 and 10^4 *Cryptosporidium* oocysts per liter, several combinations of chlorine dioxide residuals (C) and contact times (T) were tried. Overall, it was confirmed that chlorine dioxide is effective for *Cryptosporidium* control, but the results varied widely and it was not possible to fit a model to

predict *Cryptosporidium* oocysts removal as a function of CT values. Nevertheless, the results were consistent with the range reported in the literature.

1 – INTRODUÇÃO

Desde as últimas décadas do século XX, atenção crescente tem sido dada à transmissão de protozoários via abastecimento de água para consumo humano, vários dos quais têm nos esgotos sanitários e nas atividades agropecuárias algumas das principais fontes de contaminação de mananciais de abastecimento. Diversos protozoários têm sido associados à transmissão via consumo de água (por exemplo, *Giardia* spp., *Cryptosporidium* spp., *Cyclospora cayetanensis*, *Toxoplasma gondii* e *Isospora belli*), mas o conhecimento sobre a *Giardia* e o *Cryptosporidium*, em particular sobre aspectos de veiculação hídrica, é muito mais amplo do que o da maioria dos outros protozoários patogênicos (KARANIS *et al.* 2007).

No Brasil, existem vários relatos da circulação de oocistos de *Cryptosporidium* no ambiente, incluindo esgotos sanitários e águas superficiais, muitas das quais constituem mananciais de abastecimento para consumo humano (DIAS JÚNIOR, 1999; FARIAS, 2000; FRANCO *et al.*, 2001; BASTOS *et al.*, 2004; HACHICH *et al.*, 2004; LADEIA *et al.*, 2005; FALCCHI, 2006; MACHADO, 2006; DIAS, 2007). Entretanto, ainda não há casos comprovados sobre a ocorrência de surtos de criptosporidiose de transmissão hídrica no país. Estes têm de fato sido notificados, mas ocorrendo, principalmente, em creches e com via de transmissão por contato interpessoal (www.cve.saude.sp.gov.br).

Os protozoários *Giardia* e *Cryptosporidium* apresentam ciclos biológicos complexos, incluindo estágios de reprodução assexuada ou sexuada no organismo do hospedeiro até a formação de cápsulas protetoras, os (oo)cistos. Do ponto de vista da Engenharia Sanitária e Ambiental, importa reconhecer que os (oo)cistos são as formas excretadas, infectantes, que circulam no ambiente e são ingeridas por novos hospedeiros; são formas resistentes às condições ambientais e, portanto, chegam às estações de tratamento de água e aí necessitam de ser removidas.

Dadas as dimensões e outras características dos (oo)cistos, estes se comportam de forma semelhante às partículas inorgânicas, coloidais ou em suspensão, e são passíveis de remoção por técnicas usuais de tratamento de água, tais como coagulação, floculação, decantação e filtração, desde que submetidas a rigoroso controle operacional. O *Cryptosporidium* vem, mais recentemente, recebendo maior atenção na área de Engenharia Sanitária e Ambiental, pois seus oocistos são mais resistentes, menores e menos densos do que os cistos de *Giardia* e, portanto, apresentam sobrevivência mais prolongada no ambiente, maior resistência à ação

de desinfetantes e remoção mais difícil por processos de separação, como a decantação e a filtração. As doses de cloro usualmente empregadas em estações de tratamento de água são praticamente inofensivas aos oocistos de *Cryptosporidium*, os quais, entretanto, podem ser inativados com aplicação de outros desinfetantes tais como dióxido de cloro, ozônio e radiação ultravioleta (UV) (USEPA, 2006). Por sua vez, os cistos de *Giardia* são passíveis de inativação com cloro, desde que a desinfecção seja precedida de efetiva remoção na filtração (USEPA, 1989, USEPA, 1991).

Em vários exemplos de normas e diretrizes vigentes em diversos países, em geral não são estabelecidos valores máximos permitidos (VMP) como limites numéricos para microorganismos patogênicos, mas valor máximo desejável (VMD) de ‘zero’. Além disso, a abordagem para o controle de organismos patogênicos costuma combinar critérios de tratamento requerido, qualidade da água tratada com base em parâmetros indicadores da eficiência de tratamento (por exemplo, turbidez da água filtrada e parâmetros de controle da desinfecção) e de Avaliação Quantitativa de Risco Microbiológico (AQRM) (USEPA, 2006; WHO, 2006). Em resumo, conhecida a concentração de determinado organismo na água tratada e assumido um padrão de consumo de água ($L.d^{-1}$), se pode estimar o risco de infecção em base temporal (diário, anual) e compará-lo a níveis de risco assumidos como toleráveis. Entretanto, dadas as reduzidas concentrações de (oo)cistos na água tratada, o monitoramento dos protozoários nesse tipo de amostra torna-se impraticável. Assim, de forma inversa, estabelecido o risco tolerável, se pode estimar a concentração admissível de organismos patogênicos na água tratada e, por conseguinte, o grau de tratamento requerido em função da concentração de patógenos na água bruta.

Esta é, por exemplo, a abordagem adotada na regulamentação dos Estados Unidos (USEPA, 2006): (i) com base na ocorrência de oocistos de *Cryptosporidium* na água bruta são estabelecidas exigências de remoção (unidades logarítmicas) para o atendimento de um nível de risco tido como tolerável; (ii) são atribuídos créditos de remoção ao sistema existente em função da técnica de tratamento empregada e da turbidez da água filtrada (por exemplo, 3 log de remoção para o tratamento em ciclo completo desde que a turbidez da água filtrada seja igual ou inferior a 3 uT); (iii) caso se faça necessária, remoção complementar deve ser promovida por meio da desinfecção com emprego de ozônio, dióxido de cloro ou radiação UV, sendo atribuídas eficiências de remoção (log) de acordo com os parâmetros de controle desses processos (dose ou residual desinfetante e tempo de contato).

O cloro é o desinfetante empregado na quase totalidade das estações de tratamento de água em operação no Brasil. Não obstante, o dióxido de cloro tem ganhado mercado. Como aspectos positivos relacionados ao dióxido de cloro podem ser citados o reduzido potencial de formação de trihalometanos e seu elevado potencial oxidante e desinfetante, mas, por outro lado, como limitações, a relativa instabilidade dos residuais de dióxido de cloro e do principal subproduto – o clorito, além do potencial tóxico do mesmo.

Dado o largo e tradicional emprego do cloro no Brasil, a Portaria MS nº 518/2004 (BRASIL, 2004) refere-se explicitamente a esse agente quando do estabelecimento de parâmetros de controle da desinfecção e da qualidade da água no sistema de distribuição, porém deixa aberta a possibilidade da utilização de outros agentes desinfetantes, desde que comprovada sua eficácia. Em que pese a vasta literatura sobre o emprego do dióxido de cloro no tratamento da água para consumo humano, ainda são escassas as informações geradas com base na realidade brasileira. O objetivo do presente trabalho vem, portanto, no sentido de contribuir para o preenchimento de tais lacunas de informação.

2 – OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliar a aplicação do dióxido de cloro no tratamento de água para consumo humano.

2.2. Objetivos específicos

Avaliar a demanda de dióxido de cloro em águas com qualidade diversa.

Avaliar a formação de subprodutos, clorito e clorato, a partir da aplicação de dióxido de cloro em águas com qualidade diversa.

Avaliar a dinâmica do dióxido de cloro, clorito e clorato em sistemas de distribuição de água para consumo humano.

Avaliar a eficiência do dióxido de cloro na desinfecção de água para consumo humano visando a remoção de oocistos de *Cryptosporidium* sp.

3 - REVISÃO DE LITERATURA

3.1 – Desinfecção da água para consumo humano

3.1.1. Cinética da desinfecção

O processo de desinfecção constitui a etapa do tratamento da água na qual ocorre inativação dos microorganismos patogênicos, realizada por intermédio de agentes físicos ou químicos (DANIEL, 2001). Os agentes desinfetantes provocam a destruição da estrutura celular, interferem no metabolismo, na biossíntese e no crescimento celular, inativam enzimas, bloqueando a síntese de proteínas, ácidos nucleicos e coenzimas e, dependendo do agente, pode haver combinação desses mecanismos (USEPA, 1999).

O principal modelo utilizado para descrever o decaimento microbiano em processos de desinfecção é o de Chick-Watson, proposto em 1908 (USEPA, 1999; LECHEVALIER e AU, 2004; HIJNEN, 2006). Em resumo, de acordo com esse modelo, a taxa de inativação depende da concentração do desinfetante e do tempo de contato (Equação 1). A Equação 2 representa a forma integrada da Equação 1, considerando que a concentração do desinfetante não varia durante o tempo de contato.

$$dN/dt = -k C^n N \quad (1)$$

$$\ln (N/N_0) = -k C^n t \quad (2)$$

Onde:

dN/dt = taxa de inativação

k = constante de inativação

C = concentração do desinfetante

n = coeficiente empírico (coeficiente de diluição)

N = concentração inicial de microorganismos

N = concentração de microorganismos em um instante t

t = tempo de contato

Como variante do modelo de Chick-Watson, Hom propôs, em 1972, outro modelo que considera a relação entre a concentração do desinfetante e do tempo de contato, de acordo com constantes empíricas m e n (Equação 3). A Equação 4 representa a forma integrada da Equação 3, considerando ainda que a concentração do desinfetante não varie durante o tempo de contato. O modelo de Hom converte-se no de Chick-Watson quando $m = 1$.

$$dN/dt = -k C^n t^{m-1} N \quad (3)$$

$$\ln (N/N_0) = -K C^n t^m \quad (4)$$

Onde:

K, m, n = constantes empíricas

$K = k/m$

As constantes e coeficientes dos modelos acima descritos podem ser obtidos por regressão em ensaios de desinfecção sob condições controladas e específicas, por exemplo, de pH, temperatura, cor e turbidez da água. Portanto, alteradas uma ou mais dessas características as constantes e coeficientes dos modelos assumem valores diferentes.

Outro aspecto importante é reconhecer que a concentração do desinfetante decresce ao longo do tempo de contato, devido às reações do agente desinfetante com constituintes da água, orgânicos e inorgânicos. Essas reações são relativamente rápidas e preferenciais. Portanto, de fato, a taxa de inativação dos microorganismos ao longo do tempo de contato não é constante e nem toda a dose aplicada estará disponível para a desinfecção. Em geral, admite-se que o decréscimo da concentração do desinfetante se dê de acordo com cinética de primeira ordem (Equação 5).

$$C = C_0 e^{-k't} \quad (5)$$

Nesse sentido, Haas *et al.* (1995), citados por LeChevallier e Au (2004), apresentam a Equação 6, que vem a ser a forma integrada da substituição da Equação 5 na Equação 2.

$$\ln(N/N_0) = -(m/nk')^m * k C_0^n [1 - e^{(-nk't/m)}]^m \quad (6)$$

Onde:

k' = taxa de decaimento da concentração do desinfetante

Co = concentração inicial do desinfetante

k, m, n: constantes empíricas do modelo de Hom

t = tempo de contato.

Entretanto, na prática, tem-se utilizado o modelo mais simples de Chick-Watson com base na concentração residual do desinfetante (a que estará efetivamente presente na água após a satisfação da demanda) e não na dose aplicada (LECHEVALLIER e AU, 2004).

A temperatura afeta a taxa de reação de acordo com a equação de Arrhenius (Equação 7), embora isso não se aplique a todos desinfetantes.

$$K_T = A' e^{(-E_a/RT)} \quad (7)$$

Onde:

K_T = constante de reação de Arrhenius

A' = fator de frequência

E_a = energia de ativação (J/mol); função do pH

R = constante universal dos gases (8,31 J/mol K)

T = temperatura absoluta (K)

3.1.2. Escolha do agente desinfetante

Diferentes desinfetantes podem ser utilizados na desinfecção da água de consumo, sendo que os mais comumente utilizados são o cloro, o dióxido de cloro, o ozônio e a radiação ultravioleta (UV). A escolha do desinfetante deve levar em conta aspectos tais como (adaptado de Di BERNARDO, 2005):

- Capacidade de destruir, ou inativar, desde o ponto de vista de factibilidade técnica e econômica, os diversos organismos patogênicos com ocorrência possível em mananciais de abastecimento de água;
- Não ser tóxico ao ser humano e aos animais domésticos e, nas dosagens usuais, não produzir sabor e odor objetáveis na água;
- Produzir residuais persistentes na água, assegurando a qualidade da água contra eventuais contaminações nas diferentes partes do sistema de abastecimento;

- Quando da formação de produtos secundários tóxicos, que estes sejam controláveis em níveis seguros à saúde.
- Estar disponível a custo acessível e oferecer condições seguras de transporte, armazenamento, manuseio e aplicação na água;
- Ter sua concentração na água medida de forma rápida por meio de métodos simples e confiáveis;

Atualmente não existe um desinfetante que preencha todos esses requisitos e que, portanto, possa ser considerado ideal.

Os principais desinfetantes utilizados no tratamento de água são o cloro, o dióxido de cloro, o ozônio e a radiação ultravioleta (UV). Os três primeiros são agentes químicos oxidantes e, portanto, a inativação é resultado de interações químicas. Em geral, quanto maior o poder oxidante do agente químico, maior também é seu poder desinfetante e, nesse sentido, o desinfetante químico mais potente é o ozônio, seguido do dióxido de cloro, do cloro e das cloraminas (METCALF e EDDY, 1991). No caso da radiação ultravioleta, a inativação é decorrência da penetração dos raios UV pela parede celular e por reações fotoquímicas que interferem nas funções celulares, incluindo danos aos ácidos nucleicos (RNA e DNA) (BRYANT *et al.*, 1992 citado em USEPA 1999). A radiação UV é considerada eficaz contra a maioria dos patógenos que podem ser transmitidos através do consumo de água, com exceção do adenovírus e de alguns esporos de bactérias (HIJNEN *et al.*, 2006). Como desvantagem da radiação UV, pode haver fotorreativação, ou seja, o reparo do dano fotoquímico ao DNA nos organismos sob irradiação de luz visível. Esse mecanismo permite que microorganismos inativos se recuperem se doses subletais de luz UV forem aplicadas (TOSA e HIRATA, 1999).

Em linhas gerais, os organismos patogênicos se apresentam na seguinte ordem crescente de resistência aos agentes desinfetantes: bactérias, vírus, protozoários e helmintos. As bactérias são sensíveis a maioria dos agentes desinfetantes referidos e seu controle é relativamente fácil, com doses e tempos de contato usualmente praticados em estações de tratamento de água (BASTOS *et al.*, 2001). Em termos gerais, o mesmo se aplica aos vírus, com a particularidade de que alguns vírus são resistentes à ação da radiação UV, por exemplo, os adenovírus (NWACHUKU e GERBA, 2004). A efetividade do controle de protozoários depende do organismo considerado e do agente desinfetante, sendo que os oocistos de *Cryptosporidium* são mais resistentes do que os cistos de *Giardia*. A inativação de oocistos de *Cryptosporidium* pelo cloro não é praticável, mas a de cistos de *Giardia* com cloro livre sim,

ainda que com valores relativamente elevados de doses de desinfetantes e, ou de tempos de contato. Por sua vez, a inativação de cistos de *Giardia* e de oocistos de *Cryptosporidium* é factível com emprego de dióxido de cloro, ozônio e radiação UV. Os (oo)cistos são particularmente sensíveis à ação dos raios UV (USEPA, 2006). Os ovos de helmintos são praticamente imunes à ação da maioria dos desinfetantes, mas apresentam tamanhos e densidades tais que favorecem a remoção pelos processos de clarificação (sedimentação e, principalmente, filtração) (BASTOS *et al.*, 2001)¹.

Conforme visto no item anterior, a eficácia da desinfecção é usualmente aferida pelos valores de CT (dose ou residual desinfetante x tempo de contato) necessários e suficientes para determinada eficiência de inativação (expresso em valores percentuais ou unidades logarítmicas) sob condições específicas, por exemplo, de pH e, ou temperatura. Os valores de CT trazem implícitas as seguintes informações (MINISTRY OF HEALTH, 2005):

- Fornecem indicação do poder desinfetante do agente considerado sobre determinado microorganismo;
- Representam a resistência de diferentes microorganismos a determinado desinfetante;
- Permitem calcular o tempo de contato necessário para determinada dose de desinfetante ou, a partir de determinado tempo de contato, calcular a dose necessária do desinfetante.

Além do potencial de inativação de microorganismos, a escolha de um desinfetante deve levar em consideração o potencial de formação de subprodutos da desinfecção (SPD), alguns de toxicidade comprovada, e a capacidade de manutenção de residuais estáveis no sistema de distribuição.

Uma das principais desvantagens da utilização do cloro reside no potencial considerável de formação de subprodutos tóxicos, resultantes, principalmente, de reações de oxidação da matéria orgânica natural (ácidos húmicos e fúlvicos). Os principais subprodutos da desinfecção com cloro são os trihalometanos (THM), os ácidos haloacéticos (AHA) e as haloacetônitrilas (HAN), dentre outros (WHO, 2006;CESCO, 2007).

As quatro principais espécies de THM formadas são: clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano e bromofórmio. A soma da concentração desses compostos é denominada trihalometanos totais. A maioria das normas de potabilidade da água estabelece

¹ A transmissão de helmintos via abastecimento de água é, em geral, considerada menos importante do que por outros modos de transmissão, tais como a ingestão de alimentos ou o contato com solos contaminados (WHO, 2006).

limite máximo para o total de THM, como as dos Estados Unidos (EUA) (USEPA, 2009), Canadá (HEALTH CANADA, 2008) e Brasil (BRASIL, 2004); na Nova Zelândia (NHMRC, NRMMC, 2004), Austrália (MINISTRY OF HEALTH, 2005) e nas Diretrizes da OMS (WHO, 2006) são estabelecidos valores máximos permitidos individualmente para os quatro THM referidos.

Os cinco principais AHA são: ácido monocloroacético, ácido dicloroacético, ácido tricloroacético, ácido monobromoacético e ácido dibromoacético. A Organização Mundial da Saúde – OMS (WHO, 2006) estipula valor limite individual para três dos AHA citados, ao passo que os EUA (USEPA, 2009) e Canadá (HEALTH CANADA, 2008) estipulam valor limite para o total de AHA. A Portaria 518/2004 não faz menção aos AHA.

Na presença de compostos nitrogenados, as reações destes com o cloro geram cloroaminas (monocloroaminas, dicloroaminas e tricloreto de nitrogênio). As cloroaminas são conhecidas como as formas de cloro combinado e apresentam potencial desinfetante muito inferior do que as formas de cloro livre. Por outro lado, apresentam menor capacidade de reação com a matéria orgânica (portanto menor potencial de formação de TMH) e os residuais são mais estáveis do que os de cloro livre. Por isso, a cloração com cloro livre é preferível à cloroamoniação e o principal uso das cloraminas é como desinfetante secundário, com o objetivo de manter residuais na rede de distribuição (USEPA, 1999).

Por ser um oxidante seletivo, o dióxido de cloro não forma trihalometanos e ácidos haloacéticos a partir de reações com a matéria orgânica (GATES, 1998). Entretanto, dissocia-se rapidamente em clorito e, em menor intensidade, em clorato e cloretos. O dióxido de cloro e os subprodutos clorito e clorato, principalmente o primeiro, apresentam potencial tóxico. A OMS (WHO, 2006) e a Nova Zelândia (NHMRC, NRMMC, 2004) estipulam limites para clorito e clorato; os EUA (USEPA, 2009) e a Austrália (MINISTRY OF HEALTH, 2005) para dióxido de cloro e clorito; a norma brasileira apenas para clorito (BRASIL, 2004). Os residuais de dióxido de cloro são menos estáveis do que os de cloro e o clorito não é efetivo como desinfetante em sistemas de distribuição; entretanto, dosagens mais elevadas de ClO_2 com vistas à manutenção de residuais também mais elevados podem resultar em problemas, como gosto e odor na água ou superar os limites impostos para clorito e clorato (ver item 3.4).

Assim como o dióxido de cloro, as reações de oxiredução do ozônio (O_3) com a matéria orgânica não geram subprodutos halogenados (trihalometanos e ácidos haloacéticos). Entretanto, vários outros subprodutos orgânicos e inorgânicos podem ser formados, com

destaque para os bromatos, na presença de íons brometo na água. Por causa de seu potencial tóxico, a maioria das normas de qualidade de água inclui valor máximo permitido para bromato. Uma das grandes desvantagens do uso do ozônio é sua incapacidade de manter residuais no sistema de distribuição e, assim, o O₃ só pode ser utilizado como desinfetante primário e deve ser aplicado em conjunto com um desinfetante secundário, como, por exemplo, cloro ou dióxido de cloro (USEPA, 1999).

Nas doses e comprimentos de onda usualmente aplicados no tratamento de água, a radiação UV não provoca maiores alterações na química da água nem interage de forma intensa com as substâncias químicas presentes na água. Portanto, uma das principais vantagens da radiação UV é que a geração de trihalometanos e de outros produtos secundários é mínima. Por outro lado, também não são produzidos residuais desinfetantes (USEPA, 1999).

Do exposto, depreende-se que o cloro apresenta algumas desvantagens em relação a outros agentes desinfetantes; entretanto, ainda apresenta vasto uso (sendo o desinfetante empregado na quase totalidade das estações de tratamento de água em operação no Brasil) devido a vantagens comparativas tais como: custo, produção de residuais relativamente estáveis, facilidade de transporte, manuseio, armazenamento, aplicação e determinação analítica (LIBÂNIO, 2008). Como principal desvantagem do uso do cloro destaca-se sua limitação na inativação de organismos mais resistentes, como os protozoários, o que pode ser suprido pelo emprego de outros agentes mais potentes, como o dióxido de cloro, ou pela combinação de mais de um agente.

3.2 – Propriedades físicas e químicas do dióxido de cloro

O dióxido de cloro (ClO₂) é uma combinação neutra de oxigênio e cloro no estado de oxidação +4, sendo um radical livre com a seguinte estrutura química:

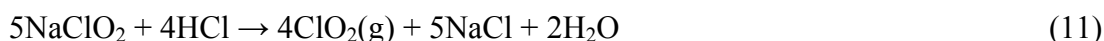


É um gás sintético com coloração amarelo-esverdeado, com odor semelhante ao do gás cloro à temperatura ambiente; em baixas temperaturas pode condensar tornando-se alaranjado. Seu ponto de fusão é -59°C e seu ponto de ebulição é 11°C (a 101,3 kPa). O ClO₂ é cerca de 2,4 vezes mais pesado do que o ar. Esse gás apresenta elevada solubilidade na água. É aproximadamente dez vezes mais solúvel que o cloro gás, mas é extremamente volátil e pode ser facilmente removido por aeração ou recarbonatação com dióxido de carbono.

Diferentemente do cloro gás, não se hidrolisa com facilidade, permanecendo na água na forma de gás dissolvido. Também em contraste com o que ocorre com o cloro, o ClO_2 se mantém na forma molecular nas faixas de pH usualmente encontradas em águas naturais (USEPA, 1999; WHO, 2002).

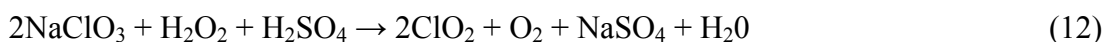
Seu poder de oxidação e, portanto, de desinfecção, é superior aos de outros oxidantes utilizados para o tratamento de água, como cloro e cloraminas. Porém, o dióxido de cloro não pode ser comprimido e vendido comercialmente por ser explosivo a baixa pressão e, conseqüentemente, não se recomenda seu transporte. É considerado explosivo quando em concentrações que excedem 10% (v/v) em ar (USEPA, 1999; WHO, 2002). Por isso, tem de ser gerado no local de aplicação.

Um dos processos mais comuns de geração de dióxido de cloro para aplicação em estações de tratamento de água utiliza soluções de clorito de sódio (NaClO_2) e gás cloro (Cl_2), conforme as Equações 9, 10 e 11 (WHITE, 1999):



Esse processo apresenta a desvantagem de gerar cloro livre, que, em excesso, pode resultar em grandes concentrações de clorito, enquanto a sua ausência, acarreta formação de clorato (GORDON *et al.*, 2005). Além disso, a presença do cloro pode levar à formação de subprodutos halogenados, como os trihalometanos e os ácidos haloacéticos.

A geração de dióxido de cloro pode também se dar por meio da mistura de solução de ácido sulfúrico com peróxido de hidrogênio e de solução de clorato de sódio, conforme a Equação 12:



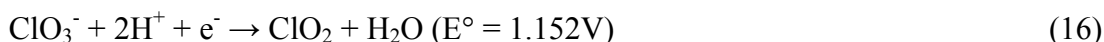
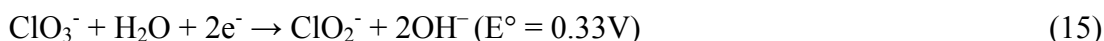
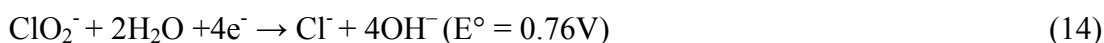
A geração de dióxido de cloro à base de clorato é mais usual na indústria de papel e celulose, mas vem ganhando aplicação também no tratamento de água para consumo humano. Sua vantagem reside no fato de não gerar cloro como subproduto e, conseqüentemente,

trihalometanos e ácidos haloacéticos a partir de reações do cloro com a matéria orgânica (GATES, 1998).

Quando aplicado à água, por mecanismos de transferência de elétrons e na presença de substâncias redutoras (matéria orgânica, por exemplo), o dióxido de cloro reduz-se a, principalmente, a clorito (Equação 13).



Outras reações de oxiredução importantes são:



O clorito pode ser oxidado a clorato na presença de cloro livre (Equação 17).



Além disso, em condições fortemente alcalinas ($\text{pH} > 9$), o dióxido de cloro decompõe-se em clorito e clorato, conforme a Equação 18.



De acordo com as equações apresentadas anteriormente, os principais subprodutos das reações do dióxido de cloro na água são clorito, clorato e cloretos, sendo o clorito o produto final predominante. Sob condições estáticas a 25°C, cerca de 50-70% do dióxido de cloro é convertido em clorito e 30% em clorato e cloretos (USEPA, 1999).

A distribuição de cloritos e cloratos depende do pH, da razão da demanda e dose aplicada de dióxido de cloro, da eficiência da reação para geração de dióxido de cloro e de reações fotoquímicas, prevalecendo cloratos em valores elevados de pH e na presença de luz ultravioleta (USEPA, 1999).

O ClO_2^- é relativamente estável na presença de matéria orgânica mas, de acordo com a Equação 17, pode ser oxidado a ClO_3^- na presença de cloro livre.

A eficiência da reação para geração do dióxido de cloro pode ser calculada de acordo com a equação 19, (USEPA, 1999)

$$\text{Eficiência} = \frac{[\text{ClO}_2]}{[\text{ClO}_2] + [\text{ClO}_2^-] + (67,45/85,45)[\text{ClO}_3^-]} \times 100 \quad (19)$$

Onde:

$[\text{ClO}_2]$: Concentração de dióxido de cloro (mg.L^{-1})

$[\text{ClO}_2^-]$: Concentração de clorito (mg.L^{-1})

$[\text{ClO}_3^-]$: Concentração de clorato (mg.L^{-1})

(67,45/85,45): razão peso molecular clorito / clorato

Em resumo, apesar de Richardson *et al.* (1994) terem identificado mais de 40 tipos de subprodutos orgânicos semivoláteis, tais como ácidos carboxílicos, usualmente o ClO_2 gera poucos subprodutos orgânicos, incluindo quantidades pequenas de haletos orgânicos (TOX) e, na ausência de cloro, não forma trihalometanos e ácidos haloacéticos. Por outro lado, são gerados compostos inorgânicos a partir dos íons clorato (ClO_3^-) e clorito (ClO_2^-). Pode-se, assim, dizer que, diferentemente da maioria dos outros desinfetantes, os subprodutos do dióxido de cloro são predominantemente oriundos da decomposição do próprio desinfetante e não da reação com precursores (WHO, 2000).

3.3 – Efeitos tóxicos do dióxido de cloro, clorito e clorato

Não existem evidências suficientes de que o dióxido de cloro, bem como o clorito e o clorato, sejam carcinogênicos aos seres humanos. Nos critérios de classificação canadense, o clorito é incluído no grupo de substâncias Grupo IVA, para as quais não existem dados adequados para avaliação de carcinogenicidade aos seres humanos (HEALTH CANADA, 1994). De forma análoga, a OMS e a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*Environmental Protection Agency* – EPA) incluem o clorito, e no caso da EPA também o dióxido de cloro, respectivamente nos Grupo 3 e D (substâncias não classificáveis em termos de

carcinogenicidade humana (IARC, 2001; USEPA, 2009). O clorato é classificado como substância do Grupo IVB no Canadá, para as quais não existem dados disponíveis para adequada avaliação de carcinogenicidade humana (HEALTH CANADA, 1994). A IARC e a EPA sequer classificam o clorato em termos de carcinogenicidade. Porém, há evidências de outros efeitos à saúde causados pelo dióxido de cloro, clorito e clorato, sobre o que se discorre a seguir com base em USEPA (2000), WHO (2000), WHO (2002), WHO (2005), HEALTH CANADA (2008).

De início, é preciso registrar que o dióxido de cloro, assim como o cloro, pode provocar irritações respiratórias. Informações relativas à irritação ocular se limitam à exposição à forma gasosa. Porém, informações sobre a farmacocinética por inalação ou exposição dérmica são escassas.

Como o dióxido de cloro se dissocia rapidamente em clorito e, em menor intensidade, em clorato e cloretos, existe uma pronta interconversão entre essas espécies na água e também no organismo após ingestão. Portanto, o que de fato se apresenta no estômago é uma mistura dessas espécies químicas, além dos produtos de suas reações com o conteúdo gastrointestinal (USEPA, 2000). O dióxido de cloro é rapidamente absorvido no trato gastrointestinal, mas não há indícios de concentração seletiva em qualquer órgão. A excreção se dá essencialmente via urina e, secundariamente, com as fezes. Há sugestões de que a taxa de absorção do dióxido de cloro seja superior à do cloro, cloraminas, cloretos, clorito e clorato; entretanto, esses estudos são inconclusivos. Por sua vez, e de forma mais nítida e comparável ao caso de outros desinfetantes à base de cloro, parece que a eliminação se dá preponderantemente na forma de cloretos (USEPA, 2000).

Estudos com cobaias sugerem que o dióxido de cloro possa causar problemas neurológicos e neurocomportamentais a partir de exposição perinatal. Outros estudos, também com cobaias e exposição via consumo de água, sugerem efeitos de depressão hormonal da tireóide. Em estudos sobre reprodução com animais machos, foram observadas alterações na morfologia abdominal e na mobilidade e no índice espermato gênico, porém sem dados consistentes que confirmem essas suposições; alterações nos parâmetros hematológicos ocorreram apenas em altas doses (USEPA, 2000).

Os estudos existentes sobre ingestão oral humana não detectaram efeitos adversos à saúde em adultos ou neonatos residentes em áreas abastecidas com água desinfetada com dióxido de cloro. Entretanto, esses estudos são sujeitos a críticas metodológicas importantes (tais como a

ausência de caracterização de exposição a outros agentes na água de consumo, bem como de controle de fatores de confundimento) e, portanto, pouco acrescentam em termos de possíveis associações do dióxido de cloro e do clorito a efeitos adversos à saúde humana (USEPA, 2000).

Em que pesem os indícios de toxicidade do dióxido de cloro, dada sua rápida conversão à, preponderantemente, clorito, e à similaridade dos efeitos tóxicos do dióxido de cloro e do clorito, estes podem ser considerados em conjunto. Em outras palavras, os efeitos tóxicos do dióxido de cloro são, em geral, avaliados com base nas evidências relativas ao clorito (USEPA, 2000; WHO, 2000).

Vários estudos experimentais com cobaias apontam também diversos efeitos à saúde provocados pelo clorito e pelo clorato, principalmente em relação ao primeiro. Existem informações, dentre outras, de redução de peso cerebral, lesões de estômago, alterações nas hemácias, de peso do fígado e neurocomportamentais.

No caso do clorito, o estudo tomado como referência por várias instituições (USEPA, 2000; WHO, 2005; HEALTH CANADA, 2008) envolveu a administração oral, a ratos, de água contendo 0, 35, 70 e 300 ppm de clorito de sódio e a observação dos seguintes efeitos sobre duas gerações subsequentes de filhotes: redução de peso cerebral, alterações de peso do fígado e auditivas (comprometimento de reações ao barulho) (CMA, 1996; GILL *et al.*, 2000). O nível do efeito não observado (NOAEL)² nesse estudo foi de 35 ppm ou 2,9 mg clorito por kg de massa corporal (mc) por dia.

Com base no valor de NOAEL de 2,9 mg.kg_{mc}⁻¹.dia⁻¹ e na adoção de um fator de incerteza (FI) de 100 (10 para variações intraespécie e 10 para interespécies)³, a ingestão diária tolerável (IDT) adotada nos EUA, Canadá e pela OMS é de 0,029 mg clorito kg_{mc}⁻¹.dia⁻¹

² NOAEL (*No-Observed-Adverse-Effect Level*) - Dose para Efeito Adverso Não Observado: nível de exposição (dose ou concentração mais elevada) para o qual não se observam aumentos significativos (estatísticos ou biológicos) na frequência ou severidade de efeitos adversos entre a população exposta e a população-controle (www.tera.org/iter).

³ A partir da comprovação da existência de toxicidade crônica e do estabelecimento do NOAEL para as espécies estudadas em ensaios de laboratório e a fim de definir um nível de exposição seguro para seres humanos, são aplicados fatores de incerteza (FI), considerando: variações interespécie (animal e seres humanos), variações intraespécie (visando proteger grupos ou indivíduos mais sensíveis ou suscetíveis), a confiabilidade dos estudos ou da base de dados e/ou a natureza ou severidade dos efeitos adversos. Esses aspectos são considerados, conjuntamente, de forma produtória. Em geral, aos valores de NOAEL, determinados para os efeitos adversos observados em animais é aplicado um fator de incerteza de 100, considerando as variações interespécie (10) e as variações entre indivíduos de populações humanas (10) (WHO, 2006a).

(USEPA, 2000a; WHO, 2005; HEALTH CANADA, 2008)^{4 5}.

Cabe o registro de que esse valor de IDT é consistente com informações de estudo com voluntários humanos durante 12 semanas, no qual não foram observados efeitos hematológicos na dose testada mais elevada: 0,036 mg.kg_{mc}⁻¹.dia⁻¹ (LUBBERS *et al.*, 1982). Este valor de IDT referente ao clorito é o mesmo utilizado para a especificação de ingestão diária tolerável de dióxido de cloro, ou seja, 0,03 mg.kg_{mc}⁻¹.dia⁻¹ (USEPA, 2000; WHO, 2000).

Devido ao fato de ser utilizado em herbicidas, o clorato tem sido implicado em vários casos de intoxicação, cujos sintomas incluem a metehemoglobinemia, dores abdominais e falência renal. Doses orais letais para adultos humanos são estimadas em torno de 20 g de clorato de sódio ou 230 mg clorato por kg de massa corporal. Estudos sobre efeitos subcrônicos ou crônicos provocados pelo clorato são mais escassos e, ou menos consistentes do que os sobre clorito. Não obstante, exposições subcrônicas em ensaios de laboratório com cobaias indicam efeitos tais como: redução de peso de órgãos diversos, alterações nas hemácias, anormalidades na glândula pituitária e na tireóide. O estudo considerado mais consistente, e muitas vezes tomado como referência (USEPA, 2000; WHO, 2005; HEALTH CANADA, 2008), envolveu a administração oral via água, a ratos, de doses de 250, 1.000 e 4.000 mg.L⁻¹ durante 90 dias, tendo sido observados os seguintes efeitos: redução de ganho de peso, redução de peso de vários órgãos, redução de níveis de hemoglobina e hematócritos e de contagem de hemácias, lesões na glândula pituitária e efeitos na tireóide. O NOAEL obtido nesse estudo foi de 30 mg por kg de massa corporal por dia, baseado nos efeitos observados sobre a glândula tireóide (McCAULEY *et al.*, 1995).

Com base no valor de NOAEL de 30 mg kg_{mc}⁻¹.dia⁻¹ e na adoção de um fator de incerteza de 1.000, a ingestão diária tolerável (IDT) estimada no Canadá e pela OMS é de 0,03 mg clorato. kg_{mc}⁻¹.dia⁻¹ (WHO, 2005; HEALTH CANADA, 2008), ou seja, praticamente a mesma do clorito. Nesse caso, foi adotado um fator de incerteza de 1000 com os seguintes pressupostos: 10 para variações intraespécie, 10 para interesespécie e 10 devido ao estudo-referência ser de

⁴ Da expressão inglesa TDI – *Tolerable Daily Intake* (WHO, 2006). O termo “intake” costuma referir-se à exposição por ingestão, de água e alimentos (HEALTH CANADA, 1995a; WHO, 2006a), muito embora às vezes englobe também a inalação. A assimilação por absorção pela pele costuma ser diferenciada como uso do termo ‘uptake’. Quando se considera a exposição global (ingestão, inalação e absorção), costuma-se empregar o termo dose (USEPA, 1992; USEPA, 1997).

⁵ A USEPA trabalha com o conceito de Dose de Referência (*Reference Dose*) (R_fD) como análogo à IDT. (USEPA, 2009) e adota valores arredondados de NOAEL de 3 mg/kg_{pc}.dia e de IDT de 0,03 mg/kg_p.dia (USEPA, 2000a).

curta duração.

De forma similar ao observado para o clorito, esse valor de IDT é consistente com os resultados do estudo de Lubbers *et al.* (1982), no qual a administração de dose de $0,036 \text{ mg. kg}_{\text{mc}}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$ durante 12 semanas a voluntários humanos não resultou em efeitos adversos.

3.4 – Valores máximos permitidos de dióxido de cloro, clorito e clorato, em normas de qualidade da água para consumo humano

A concentração limite (valor máximo permitido - VMP) para uma substância na água é calculada considerando as seguintes variáveis: massa corporal, fração da IDT atribuída ao consumo de água e consumo diário de água (Equação 20).

$$\text{VMP} = (\text{IDT} \times \text{mc} \times F_a) / C \quad (20)$$

Onde:

VMP: valor máximo permitido (mg.L^{-1})

IDT: Ingestão Diária Tolerável ($\text{mg. kg}_{\text{mc}}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$)

mc: massa corporal média (kg)

F_a : Fração da IDT atribuída ao consumo de água

C: consumo diário de água (L.d^{-1})

A OMS adota os seguintes valores médios para adultos: $\text{mc} = 60 \text{ kg}$; $C = 2 \text{ L}$ (WHO, 2006a). O Canadá, por sua vez, adota os seguintes parâmetros: $\text{mc} = 70 \text{ kg}$; $C = 1,5 \text{ L}$ (HEALTH CANADA, 1995). Nos EUA, Nova Zelândia e Austrália, os valores de referência são: $\text{mc} = 70 \text{ kg}$; $C = 2 \text{ L}$ (NHMRC, NRMMC, 2004; MINISTRY OF HEALTH, 2005; USEPA, 2006). Em se tratando de desinfetantes e produtos secundários da desinfecção, em geral, é adotado valor mínimo de 80% para a fração da IDT atribuída ao consumo de água (F_a), pois este é o principal modo de exposição.

3.4 1. Canadá

O Canadá estipula VMP de 1 mg.L^{-1} para clorito e clorato (Equações 21 e 22) (HEALTH CANADA, 2008).

$$\text{VMP ClO}_2^- (\text{Canadá}) = (0,029 \text{ mg kg}_{\text{mc}}^{-1} \text{ d}^{-1} \times 70 \text{ kg} \times 0,8) / 1,5 \text{ L.d}^{-1} = 1,083 \approx 1 \text{ mg.L}^{-1} \quad (21)$$

$$\text{VMP ClO}_3^- (\text{Canadá}) = (0,03 \text{ mg kg}_{\text{mc}}^{-1} \text{ d}^{-1} \times 70 \text{ kg} \times 0,8) / 1,5 \text{ L.d}^{-1} = 1,12 \approx 1 \text{ mg.L}^{-1} \quad (22)$$

Não é estabelecido VMP para dióxido de cloro no entendimento de que este é rapidamente convertido em clorito e clorato e, por isso, tende a estar presente na água em concentrações bem abaixo dos níveis de alerta à saúde. Além disso, pressupõe-se que o VMP para clorito promove proteção adequada contra os efeitos tóxicos potenciais do dióxido de cloro. Entretanto, por medida de precaução é estabelecido valor máximo de 1,2 mg.L⁻¹ para a concentração de dióxido de cloro na entrada do sistema de distribuição, buscando garantir que os VMPs de clorito e clorato sejam atendidos e ao mesmo tempo promover a adequada proteção aos efeitos do dióxido de cloro em si (HEALTH CANADA, 2008).

3.4 2. Organização Mundial da Saúde

A OMS estipula VMP de 0,7 mg.L⁻¹ para clorito e clorato (Equação 23). A abordagem em relação ao dióxido de cloro é essencialmente a mesma do Canadá, ou seja, não é recomendado VMP para dióxido de cloro. De fato, a terminologia adotada pela OMS é valor guia (VG) e não VMP. Além disso, os VG de clorito e clorato são considerados ‘provisórios’, no reconhecimento que o uso do dióxido de cloro como desinfetante pode resultar em concentrações de clorito e clorato acima dos respectivos VMPs, mas que isso não deve constituir razão para comprometer a adequada desinfecção. Diferentemente da norma canadense, a OMS não faz menção ao controle das doses de dióxido de cloro na saída das estações de tratamento de água (WHO, 2006).

$$\text{VMP ClO}_2^- \text{ e ClO}_3^- (\text{OMS}) = (0,03 \text{ mg kg}_{\text{mc}}^{-1} \text{ d}^{-1} \times 60 \text{ kg} \times 0,8) / 2 \text{ L.d}^{-1} \approx 0,7 \text{ mg.L}^{-1} \quad (23)$$

A OMS faz ainda menção à fragilidade do valor do NOAEL de clorato (por conseguinte, dos valores de IDT e VG), uma vez que o mesmo resulta de estudos de laboratório de curto prazo e, portanto, rigorosamente, não reflete efeitos crônicos à saúde (WHO, 1995; WHO, 2006).

Na versão anterior (2ª edição) dos Guias da OMS de qualidade da água para consumo humano (WHO, 1995), o valor guia (‘provisório’) para clorito era de 0,2 mg.L⁻¹, calculado como na Equação 24:

$$\text{VMP ClO}_2^- (\text{OMS}) = (0,01 \text{ mg kg}_{\text{mc}}^{-1} \text{ d}^{-1} \times 60 \text{ kg} \times 0,8) / 2 \text{ L.d}^{-1} = 0,24 \approx 0,2 \text{ mg.L}^{-1} \quad (24)$$

O valor da IDT de 0,01 mg. kg_{mc}⁻¹.dia⁻¹ foi, à época, baseado em valores de NOAEL de 1 mg. kg_{mc}⁻¹.dia⁻¹ e de fator de incerteza igual a 100. Ou seja, as evidências toxicológicas,

expressas em valores atualizados de NOAEL e IDT, foram, desde então, revistas e atualizadas. Cabe ainda registrar que a 2ª edição dos Guias da OMS não previa valor guia para clorito, no entendimento de que as evidências de efeitos adversos à saúde eram frágeis.

3.4 3. *Estados Unidos*

A EPA estabelece VMP para dióxido de cloro com base nas informações de toxicidade do clorito (NOAEL e IDT) (USEPA, 1998) (Equação 25).

$$\text{VMP ClO}_2 \text{ (EPA)} = (0,03 \text{ mg kg}_{\text{mc}}^{-1} \text{ d}^{-1} \times 70 \text{ kg} \times 0,8) / 2 \text{ L.d}^{-1} = 0,84 \approx 0,8 \text{ mg.L}^{-1} \quad (25)$$

De fato, a EPA estabelece dois valores: (i) Nível Máximo de Residual Desinfetante (*Maximum Residual Disinfectant Level* - MRDL), equivalente ao VMP, de cumprimento obrigatório e aplicável quando existem evidências convincentes da necessidade de utilização do desinfetante para o controle de organismos patogênicos; (ii) Nível Máximo de Residual Desinfetante Desejável (*Maximum Residual Disinfectant Level Goal* – MRDLG), entendido como meta e correspondente à concentração abaixo da qual não há risco, conhecido ou esperado, à saúde (USEPA, 1998).

O MRDLG não leva em conta os benefícios do uso do desinfetante para o controle de organismos patogênicos, ou seja, tende a ser mais restritivo e é baseado apenas no controle do risco químico associado ao desinfetante ou subproduto da desinfecção. Por outro lado, o MRDL coteja os aspectos de risco químico e microbiológico, prioriza o primeiro e leva em consideração aspectos práticos associados à geração de residuais desinfetantes e subprodutos a partir da dose do desinfetante necessária para a efetiva inativação de patógenos (USEPA, 1998).

Nessa ótica, o MRDL e o MRDLG do dióxido de cloro são coincidentes: $0,8 \text{ mg.L}^{-1}$. Para o clorito, são estabelecidos os seguintes valores: *Maximum Contaminant Level* (MCL) = $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$; *Maximum Contaminant Level Goal* (MCLG) = $0,8 \text{ mg.L}^{-1}$

Cabe destacar que os padrões dos EUA sofreram importantes alterações desde 1994, quando o valor proposto de MRDLG para dióxido de cloro era de $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$ e o MCL para clorito era de $0,08 \text{ mg.L}^{-1}$ (USEPA, 1994). Ou seja, os limites atualmente vigentes para dióxido de cloro e clorito resultam da revisão e atualização das evidências toxicológicas e dos valores de NOAEL e IDT (USEPA, 1998).

O MRDLG anterior para dióxido de cloro era baseado em estudo de Orme *et al.* (1985) e em valores de NOAEL de $3 \text{ mg.kg}_{\text{mc}}^{-1}.\text{dia}^{-1}$ e de fator de incerteza de 300 (10 para variações

intraespécie, 10 para variações interespécies e 3 pelo estudo-referência não contemplar efeitos tóxicos de longa duração – tempo de vida), ou seja, IDT igual a 0,01 mg. kg_{mc}⁻¹.dia⁻¹ (Equação 26) (USEPA, 1994).

$$\text{VMD ClO}_2 \text{ (EPA, 1994)} = (0,01 \text{ mg kg}_{\text{mc}}^{-1} \text{ d}^{-1} \times 70 \text{ kg} \times 0,8) / 2 \text{ L.d}^{-1} = 0,28 \approx 0,3 \text{ mg.L}^{-1} \text{ (26)}$$

Onde: VMD = valor máximo desejável (análogo ao MRDLG)

O MCLG anterior para clorito era baseado em estudo de Mobley *et al.* (1990) e em valores de LOAEL⁶ de 3 mg. kg_{mc}⁻¹.dia⁻¹ e de fator de incerteza de 1000 (10 para variações intraespécie, 10 para variações interespécies e 10 por ter sido utilizado o LOAEL e não o NOAEL), ou seja, IDT igual a 0,003 mg. kg_{mc}⁻¹.dia⁻¹ (Equação 27) (USEPA, 1994).

$$\text{VMD ClO}_2^- \text{ (EPA, 1994)} = (0,003 \text{ mg kg}_{\text{mc}}^{-1} \text{ d}^{-1} \times 70 \text{ kg} \times 0,8) / 2 \text{ L.d}^{-1} \approx 0,08 \text{ mg} \text{ (27)}$$

Onde: VMD = valor máximo desejável (análogo ao MCLG).

3.4.4. Nova Zelândia

A Nova Zelândia adota os conceitos de Valor Máximo Aceitável – VMA (*Maximum Acceptable Value* – MAV), análogo ao VMP, e de Valor Máximo Aceitável Provisório – VMAP (*Provisional Maximum Acceptable Value* – PMAV), análogo ao valor guia provisório da OMS.

O limite para clorito e clorato é 0,8 mg.L⁻¹, porém como VMAP, pelas mesmas razões expressas pela OMS, ou seja, o reconhecimento que o uso do dióxido de cloro como desinfetante pode resultar em concentrações de clorito e clorato acima dos respectivos VMPs. A norma neozelandesa dita que a desinfecção jamais deve ser comprometida em função do não atendimento dos VMAP para clorito e clorato, mas que, por outro lado, o dióxido de cloro não deve ser utilizado para desinfecção quando o limite de 0,8 mg.L⁻¹ de clorito não puder ser atendido (NHMRC, NRMCMC, 2004).

Os valores limites da norma neozelandesa para clorito e clorato são próximos aos dos EUA ou da OMS, sugerindo, portanto, que estão baseados nos mesmos valores de NOAEL, FI e IDT.

⁶ LOAEL (*The Lowest-Observed-Adverse-Effect-Level*) - Menor Dose para Efeito Adverso Observado: nível de exposição (dose ou concentração mais baixa) para o qual se observam aumentos significativos (estatísticos ou biológicos) na frequência ou severidade de efeitos adversos entre a população exposta e a população-controle (www.tera.org/iter).

3.4.5. Austrália

A Austrália estabelece limites para dióxido de cloro e clorito, respectivamente de 1 mg ClO₂.L⁻¹ e 0,3 mg ClO₂.L⁻¹ (MINISTRY OF HEALTH, 2005) (Equações 28 e 29). Não é estabelecido limite para clorato, o que é justificado pela ausência de informações consistentes para tal.

$$\text{VMP ClO}_2 \text{ (Austrália)} = (0,03 \text{ mg kg}_{\text{mc}}^{-1} \text{ d}^{-1} \times 70 \text{ kg} \times 1) / 2 \text{ L.d}^{-1} \approx 1 \text{ mg.L}^{-1} \quad (28)$$

O valor da IDT (portanto, também os de NOAEL e FI) é o mesmo adotado atualmente pela EPA e OMS, mas admite-se que a exposição ao dióxido de cloro se dê exclusivamente via consumo de água ($F_a = 100\%$)

$$\text{VMP ClO}_2^- \text{ (Austrália)} = (0,01 \text{ mg kg}_{\text{mc}}^{-1} \text{ d}^{-1} \times 70 \text{ kg} \times 0,8) / 2 \text{ L.d}^{-1} \approx 0.3 \text{ mg.L}^{-1} \quad (29)$$

O valor da IDT (portanto, também os de NOAEL e FI) é o mesmo anteriormente adotado pela OMS (WHO, 1995), mas já revisado. A norma australiana traz, assim, a inconsistência de assumir valores de proteção à saúde distintos para dióxido de cloro e clorito, sendo que o primeiro faz uso de informações atualizadas de avaliação de toxicidade, mas o segundo não.

3.4.6. Brasil

A Portaria MS nº 518/2004 estabelece VMP de 0,2 mg.L⁻¹ para clorito (BRASIL, 2004), tendo, aparentemente, como referência o valor guia provisório anteriormente recomendado pela OMS, ou seja, desatualizado. Ainda que esse valor tenha sido adotado na versão da norma brasileira de 2000 (Portaria MS nº 1469/2000), portanto, antes da 3ª edição dos Guias da OMS (de 2004), nota-se que à época a EPA já disponibilizava informações atualizadas de IDT para clorito (USEPA, 1998). Além disso, a Portaria 1469/2000 foi reeditada em 2004 como Portaria MS nº 518, mas perdeu-se a oportunidade de revisar criticamente esse VMP.

3.5. Ação desinfetante do dióxido de cloro e mecanismos de inativação de microorganismos

A ação do dióxido de cloro para inativação de microorganismos tem sido amplamente estudada. Trabalhos realizados nos Estados Unidos e Canadá demonstraram que o ClO₂ é

eficaz na inativação de enterovírus, *E. coli*, amebas, cistos de *Giardia* e oocistos de *Cryptosporidium* (FINCH e BELOSEVIC, 2002).

Sugeria-se inicialmente que o mecanismo primário de inativação de microorganismos pela ação do dióxido de cloro fosse a inibição da síntese protéica por oxidação direta da tirosina, metionina ou cisteína, o que interfere em regiões estruturais importantes de enzimas metabólicas (BERNARDE *et al.*, 1967, citado por VERSCHETTI *et al.*, 2005). Contudo, estudos posteriores revelaram que o mecanismo primário de inativação não seria a inibição da síntese protéica, mas sim a alteração da permeabilidade da membrana celular (ROLLER, 1980, citado por USEPA, 1999). Atualmente, se considera que a desinfecção resulta da oxidação ou ruptura da parede celular, com consequente desintegração das células, e da difusão do agente oxidante no interior da célula interferindo na sua atividade.

Aieta e Berg (1986) destacam a ação do ClO_2 sobre a membrana celular dos microorganismos, resultando na alteração de sua permeabilidade. Os resultados desse estudo vieram confirmar os obtidos por Olivieri (1985) e Ghandbari *et al.* (1983), que verificaram que as proteínas e lipídeos da membrana eram alterados pelo dióxido de cloro devido ao aumento da permeabilidade da membrana.

Korich *et al.* (1990) verificaram que oocistos de *Cryptosporidium* expostos a altas concentrações de oxidantes (ozônio e dióxido de cloro) ou por longos períodos de tempo mesmo em concentrações baixas, encontravam-se vazios, ou seja, tiveram seu conteúdo celular destruído pelo oxidante.

Como já destacado em itens anteriores, o dióxido de cloro é um oxidante e, portanto, desinfetante, mais potente do que o cloro, com capacidade de inativação de vírus, cistos de *Giardia* e oocistos de *Cryptosporidium*. Em faixas de valores entre 6 e 8,5 o pH pouco impacta a eficiência da desinfecção com dióxido de cloro, mas a temperatura sim.

Segundo LeChevallier *et al.* (1997) citado e USEPA (1999), o dióxido de cloro atua de forma mais eficaz na inativação de oocistos de *Cryptosporidium* em pH 8 do que em pH 6. Esses autores também relatam que a efetividade da desinfecção foi diminuída em 40% quando se reduziu a temperatura ambiente de 20 para 10°C. Comportamento similar foi observado para inativação de cistos de *Giardia*. De acordo com Finch e Belosevic (2002), a eficiência da inativação com dióxido de cloro cai pela metade com a redução de cada 10°C.

White (1999) sugere que o dióxido de cloro é particularmente eficaz na inativação da *Giardia*. Os valores de CT para inativação de 1 log (pH 6-9) variaram entre 5 mg.min.L⁻¹ a 20°C e 21

mg.min.L⁻¹ a 0,5°C. Para 3 log de inativação, os valores de CT (pH 6-9) variaram de 19 mg.min.L⁻¹ a 15°C a 63 mg.min.L⁻¹ a 0,5°C. Esses valores são 3-14 vezes menores do que os exigidos para o cloro livre, mas aproximadamente 20 vezes maiores do que os exigidos para o ozônio.

Peeters *et al.* (1989) observaram cerca de 1 log de inativação de oocistos de *C. parvum* com aplicação de 0,43 mg.L⁻¹ de dióxido de cloro por 30 minutos (CT = 13 mg.min.L⁻¹) em pH neutro. Por sua vez, Finch e Belosevic (2002) registram 2 log de inativação com CT igual a 140 mg.min.L⁻¹ (22°C).

Mais recentemente, com base em vários estudos, a USEPA (2006) sistematizou informações de inativação de oocistos de *Cryptosporidium* com dióxido de cloro (Tabela 1 e Equação 30).

A diferença de inativação de oocistos de *Cryptosporidium* encontrada nestes estudos pode ser atribuída à utilização de diferentes métodos empregados para avaliar a viabilidade dos oocistos. Os métodos mais utilizados são: ensaios de desincistamento *in vitro*, coloração vital (DAPI/PI), infecção experimental em camundongos, cultivo celular ou por técnicas de biologia molecular (PEREIRA, 2007).

Tabela 1 - Valores de CT (mg.min.L⁻¹) para inativação de oocistos de *Cryptosporidium* com dióxido de cloro, pH de 6 a 9, temperatura ≤ 0,5°C a 30°C

Intervalo de tempo, pH de 6 a 9, temperatura = 0,5 °C a 30 °C											
Log inativação	Temperatura (°C)										
	≤ 0,5	1	2	3	5	7	10	15	20	25	30
0,25	159	153	140	128	107	90	69	45	29	19	12
0,5	319	305	279	256	214	180	138	89	58	38	24
1,0	637	610	558	511	429	360	277	179	116	75	49
1,5	956	915	838	767	643	539	415	268	174	113	73
2,0	1275	1220	1117	1023	858	719	553	357	232	150	98
2,5	1594	1525	1396	1278	1072	899	691	447	289	188	122
3,0	1912	1830	1675	1534	1286	1079	830	536	347	226	147

Fonte: USEPA (2006)

Log inativação oocistos *Cryptosporidium* (dióxido de cloro) = $(0,001506 \times 1,09116^t) \times CT$ (30)

Onde:

C = concentração residual de dióxido de cloro (mg.L⁻¹)

T = tempo de contato (min.)

t = temperatura (°C)

3.6. Dinâmica de dióxido de cloro, clorito e clorato em sistemas de distribuição

Devido à volatilidade, alta reatividade e sensibilidade à luz ultravioleta do dióxido de cloro, a manutenção de residuais adequados de ClO_2 em sistemas de distribuição pode ser problemática, principalmente em redes de grande extensão e com tempos de residência da água prolongados (USEPA, 1999). Por outro lado, dosagens mais elevadas de ClO_2 , com vistas à manutenção de residuais também mais elevados, podem resultar em sérios problemas organolépticos e superar os limites impostos para clorito e clorato.

Korn *et al.* (2001) desenvolveram modelos estatísticos capazes de prever o consumo de dióxido de cloro e a formação de clorito e clorato após a aplicação de ClO_2 . Os modelos incluem as variáveis pH, temperatura, concentração de dióxido de cloro, tempo de reação, carbono orgânico não volatilizável (CONV) e absorvância à luz ultravioleta mensurada à 254nm (UV_{254}). De acordo com esses autores, os parâmetros de maior influência em ordem de importância, são: (i) para o consumo de dióxido de cloro: dose de $\text{ClO}_2 > \text{CONV} \times \text{UV}_{254} > \text{temperatura} > \text{tempo de reação} > \text{pH}$; (ii) para a formação de clorito: dose de $\text{ClO}_2 > \text{CONV} \times \text{UV}_{254} > \text{tempo de reação} > \text{pH} > \text{temperatura}$; (iii) para a formação de clorato: dose de $\text{ClO}_2 > \text{CONV} \times \text{UV}_{254} > \text{tempo de reação} > \text{temperatura} > \text{pH}$.

Olivieri *et al.* (1986) observaram que as concentrações de ClO_2 decresceram de 1,5 para 0,5 mg.L^{-1} em tempo de residência igual a três horas. No estudo de Gatel *et al.* (1995) na França, concentrações de 0,3 $\text{mg ClO}_2.\text{L}^{-1}$ detectadas na entrada de dois sistemas de distribuição foram totalmente dissipadas até as pontas de rede; o decaimento do dióxido de cloro foi mais intenso em temperaturas mais elevadas e na presença de maiores concentrações matéria orgânica.

No Canadá, Lafrance *et al.* (1992) também observaram que os residuais de ClO_2 em redes de distribuição, entre 0,02 e 0,41 mg.L^{-1} , variaram com a temperatura e com o teor de carbono orgânico total (COT). Nos mesmos sistemas de distribuição, Baribeau *et al.* (2002) reportam que quando o dióxido de cloro foi empregado como desinfetante secundário o decaimento das concentrações de clorito acompanhou o incremento do tempo de residência, creditando isso à instabilidade química do ClO_2^- e à reações com o material das tubulações (ferro). Nesse sistema, as concentrações de clorato variaram desde níveis não detectáveis até concentrações muito baixas (0,09 mg.L^{-1}), relativamente estáveis em temperaturas mais baixas e ligeiramente decrescentes com o tempo de residência em temperaturas mais elevadas. Em dois

sistemas que utilizavam cloro como desinfetante secundário, as concentrações de clorito mantiveram-se abaixo do limite de detecção; as de clorato mostraram amplas variações, em parte creditadas às variações de biomassa microbiana. Esses autores citam também níveis muito baixos de clorito na água final da estação, indicando rápido decaimento de dióxido de cloro.

Volk *et al.* (2002) relatam um estudo de caso de substituição gradual de cloro por dióxido de cloro como desinfetante e o acompanhamento dos residuais desinfetantes em um sistema de distribuição no Canadá. Antes da substituição, o residual de cloro total médio na saída de ETA era de $0,68 \text{ mg.L}^{-1}$ ($0,43 - 0,78 \text{ mg.L}^{-1}$), sendo que o cloro livre respondia por 70% do total. Na rede de distribuição, o valor médio detectado de cloro total foi de $0,44 \text{ mg.L}^{-1}$ ($0,31 - 0,54 \text{ mg.L}^{-1}$), correspondendo a consumo médio de 36% (temperatura média de 13°C); nas pontas de rede, o residual de cloro médio total foi $0,35 \text{ mg.L}^{-1}$. Com a substituição, os teores de dióxido de cloro alcançaram $0,50 - 0,66 \text{ mg.L}^{-1}$ na saída da ETA (média de $0,56 \text{ mg.L}^{-1}$); médias de $0,27 \text{ mg.L}^{-1}$ na rede de distribuição e $0,20 \text{ mg.L}^{-1}$ nas ponta de rede. O consumo de dióxido de cloro na rede foi estimado em 50%, como valor médio (temperatura média de 16°C). Em resumo e contrariamente aos estudos acima relatados, Volk *et al.* (2002) encontraram residuais estáveis de dióxido de cloro na rede de distribuição ($>0,20 \text{ mg.L}^{-1}$). Durante todo o período de estudo (3,5 meses) não foi observada deterioração da qualidade bacteriológica da qualidade da água, sendo que os residuais de dióxido de cloro mantiveram a contagem de bactérias heterotróficas abaixo de $1.000 \text{ UFC.mL}^{-1}$. Além disso, a substituição do cloro pelo dióxido de cloro promoveu redução de 85% na formação de trihalometanos (30 para $5 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$) e de 60% na de ácidos haloacéticos (20 para $8 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$).

Outros estudos destacam a importância da manutenção de residuais de dióxido de cloro em sistema de distribuição, uma vez que o clorito é pouco efetivo na inibição do crescimento de biofilmes. McGuire *et al.* (1999) relatam que $1 \text{ mg ClO}_2^{-} \text{ L}^{-1}$ e tempos de contato de até 24 h não inibiram o crescimento de *E.coli* e de bactérias heterotróficas. Também demonstraram que o clorito não foi efetivo na inativação de bactérias heterotróficas em biofilmes e em suspensão na água, mas que, em contrapartida, $0,2 \text{ mg ClO}_2 \text{ L}^{-1}$ promoveu 1,2 - 2,7 log de inativação das bactérias heterotróficas em suspensão e 1,3 - 3,3 log em biofilmes. Gagnon *et al.* (2004) avaliaram a capacidade de dosagens contínuas de dióxido de cloro ($0,23$ e $0,45 \text{ mg.L}^{-1}$) cloro ($0,47$ e $0,95 \text{ mg.L}^{-1}$) e monoclaminas ($0,97$ e $1,85 \text{ mg.L}^{-1}$) em inibir o recrescimento de bactérias heterotróficas em suspensão e em biofilmes ($10^6 - 10^7 \text{ UFC/cm}^2$) em unidades de bancada simulando sistemas de distribuição (reatores anelares). Para as doses

mais baixas de desinfetantes a inativação variou de 1,1 a 4 log e de 0,2 a 2,5 das populações em suspensão e em biofilmes, respectivamente. As doses mais altas promoveram 1 a 2,5 log de inativação adicional. O dióxido de cloro se mostrou o inibidor mais efetivo, seguido do cloro e da monocloramina, enquanto o clorato não promoveu inativação, tanto em suspensão quanto nos biofilmes.

Em estudo similar Gagnon *et al.* (2005), biofilmes crescidos em reatores anelares receberam 0,25 e 0,1 mg $\text{ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ e 0,5 e 0,25 mg $\text{ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$. As doses mais alta e baixa de clorito promoveram, respectivamente, 0,2 e 0,34 log de inativação de bactérias heterotróficas no biofilme aderido; a inativação com dióxido de cloro alcançou 0,52 e 1,36, respectivamente com as doses mais alta e baixa. Em experimentos com a população bacteriana em suspensão, a inativação com a dose mais alta de dióxido de cloro foi de 1,55 – 1,77 log.

3.7. Vantagens e desvantagens do uso do dióxido de cloro no tratamento da água

O dióxido de cloro é um poderoso agente oxidante com ampla utilização industrial, largamente empregado como alvejante na indústria de celulose e papel, farinha e para curtimento final do couro. É também utilizado para clareamento de tecidos, produtos de palha e na produção de verniz e esmalte, participando ainda na produção de corantes, tinturas, fósforo, explosivos e em herbicidas e desfoliantes (WHO, 2002).

O uso do ClO_2 na desinfecção de água para consumo humano foi relatado pela primeira vez em 1944, na cidade de Niágara, EUA (AIETA e BERG, 1986). Porém, esse uso ainda é relativamente restrito (ao menos se comparado ao cloro), devido à necessidade de produção *in situ*, bem como ao maior custo e complexidade operacional. Entretanto, há referências a mais de mil estações de tratamento de água em todo mundo que empregam o dióxido de cloro como desinfetante (DI BERNARDO, 2005).

Como resumo do exposto em itens anteriores, se pode destacar que o dióxido de cloro reage com diversos compostos orgânicos e inorgânicos presentes na água formando, preponderantemente, clorito e clorato. Na ausência de cloro, o dióxido de cloro não forma trihalometanos e ácidos haloacéticos e, por ser um oxidante potente e seletivo, pode inclusive ser utilizado na pré-oxidação de precursores da formação desses subprodutos quando o cloro é utilizado como desinfetante. Pode ainda ser utilizado na oxidação de ferro e manganês e é

bastante efetivo no controle de compostos fenólicos causadores de gosto e odor (WHITE, 1999). No uso de dióxido de cloro para pré-oxidação (por exemplo, para o controle de gosto e odor) em sistemas de tratamento convencional, a EPA recomenda que a aplicação seja feita em água decantada ou na água bruta se a turbidez for inferior a 10 uT (USEPA, 1999).

Como desinfetante, o dióxido de cloro apresenta a grande vantagem de ser mais efetivo do que o cloro na inativação de microorganismos patogênicos, incluindo vírus e protozoários. Outra vantagem reside no fato de que sua eficiência como desinfetante é pouco influenciada pelo pH da água (USEPA, 1999).

Porém, a formação de clorito e clorato é inerente às reações do dióxido na água e esses subprodutos apresentam potencial tóxico, principalmente o primeiro. Como em geral são estabelecidas concentrações máximas de clorito (e, por vezes de clorato) na água fornecida para consumo humano, isso limita as doses de dióxido de cloro possíveis de serem aplicadas. Portanto, quando do uso de dióxido de cloro como desinfetante primário, é necessário que se determine a demanda desse oxidante exercida pela água.

Na Tabela 2 são apresentados resultados de experimentos de determinação da demanda de dióxido de cloro em água bruta superficial, em pH 8,5 e 23°C. Esses resultados sugerem que se a demanda for superior a 1,4 mg .L⁻¹ o dióxido de cloro não deveria ser utilizado como desinfetante, pois o limite de clorito de 1.0 mg.L⁻¹ estabelecido pela EPA seria ultrapassado (ver item 3.4.3). A EPA sugere ainda que a aplicação de 2 mg.L⁻¹ de dióxido de cloro gere 1 a 1,4 mg.L⁻¹ de clorito (USEPA, 1999).

Tabela 2 – Demanda de dióxido em água bruta superficial em pH 8,5 e 23°C

Dose (mg.L ⁻¹)	Tempo (min)	ClO ₂ (mg.L ⁻¹)	ClO ₂ ⁻ (mg.L ⁻¹)	ClO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)
1,4	3	0,47	0,76	0,05
	10	0,30	0,98	0,06
	20	0,23	1,08	0,07
	40	0,16	1,11	0,07
	60	0,11	1,11	0,07

Fonte: USEPA (1999)

O dióxido de cloro disponibiliza residuais desinfetantes mais instáveis no sistema de distribuição do que os residuais de cloro e isso pode limitar seu uso como desinfetante secundário (USEPA, 1999; HEALTH CANADA, 2008), muito embora alguns estudos demonstrem que seja possível a manutenção de residuais estáveis e adequados (VOLK *et al.*, 2002).

Por sua vez, a manutenção de residuais mais elevados é limitada por problemas de gosto e odor, sendo o limiar de percepção organoléptica em torno de 0,4-0,5 mg ClO₂.L⁻¹ (USEPA, 1999; HEALTH CANADA, 2008). Por isso, no entendimento da EPA, dadas as dificuldades de manutenção de residuais nas redes de distribuição, a aplicação de dióxido de cloro acaba se limitando a sistemas de menor porte (com tempo de residência da água inferior a 48 h) e, ou, em águas com baixos teores de COT, embora se reconheça que em águas com baixa demanda de oxidantes, residuais de dióxido de cloro possam se manter estáveis por tempos mais prolongados (USEPA, 1999).

Por outro lado, a associação de dióxido de cloro e cloro como, respectivamente, desinfetantes primário e secundário, pode levar à oxidação do dióxido de cloro em clorato pela ação do cloro livre. Além disso, a regeneração de dióxido de cloro a partir de clorito pode ocorrer na rede de distribuição, diretamente ou indiretamente por reações com ácido hipocloroso (WHITE, 1999). Por tudo isso, sugere-se que a associação do dióxido de cloro com cloraminas como desinfetante secundário seja preferível (USEPA, 1999).

Nos EUA, dosagens típicas de dióxido de cloro para tratamento da água limitam-se a 2 mg.L⁻¹, com geração de clorito e clorato em torno de 0,2 mg.L⁻¹ (USEPA, 1999). Na Austrália, os residuais de clorito são mantidos entre 0.2 e 0.4 mg.L⁻¹ (NHMRC, NRMMC, 2004).

Por fim, não se pode deixar de registrar como desvantagens o fato de que o dióxido de cloro não pode ser transportado e ter que ser gerado *in situ*, além dos custos e complexidade operacional mais elevados em relação ao uso do cloro (USEPA, 1999).

3.8. Métodos analíticos de determinação de dióxido de cloro, clorito e clorato

Vários métodos podem ser utilizados para a determinação de dióxido de cloro, clorito e clorato, tais como: métodos por via úmida, potenciométricos, por fluorescência e os espectrofotométricos. Porém, nem todos são rápidos e precisos e, ou, apresentam sensibilidade para quantificar baixas concentrações, menores que 0,5 mg ClO₂.L⁻¹ (MARTINS, 2007).

A técnica padronizada para determinação de dióxido de cloro que mais se aplica a essa magnitude de concentração e que é a mais utilizada em estações de tratamento de água é o

método DPD (*N,N*-diethyl-*p*-phenylenediamine) (4500 – ClO₂ D) (APHA, 1998). Esse método é baseado na formação de um complexo com cor, o qual é absorvido na região do visível ($\lambda_{\text{máximo}} = 515 \text{ nm}$) através da ação oxidante do ClO₂ e é, posteriormente, analisado por espectrofotometria.

O limite de quantificação do método DPD é de 0,02 a 7,6 mg ClO₂.L⁻¹ (APHA, 1998). Apesar de apresentar faixa de linearidade adequada, esse método se mostra passível de algumas interferências, como a presença de manganês e de brometos, que são compostos tipicamente presentes em águas naturais (MOBERG, 2000).

Para a determinação de clorito e clorato, o método EPA 300.1 - análise de ânions inorgânicos em água potável por cromatografia de íons (USEPA, 1998) tem se mostrado promissor. Esse método consiste na determinação de ânions inorgânicos presentes na solução por espectrofotometria. Diferentes volumes injetados são necessários para compensar as concentrações relativas desses ânions e garantir a formação de picos bem caracterizados por todo espectro avaliado pelo detector. O procedimento inclui ainda a calibração inicial do equipamento com solução padrão do elemento que se pretende quantificar.

Interferências na quantificação analítica podem ser creditadas, basicamente, a sobreposição de picos no cromatograma devido à proximidade entre os espectros dos elementos presentes. Especificamente para análise de clorito e clorato, faz-se uso de solução de EDA 99% (Ethylenediamine) para preservação das amostras, evitando subestimativa de clorito devido a sua degradação e superestimativa de clorato, uma vez que este é produto da degradação do clorito (USEPA, 1999).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 – Descrição da infraestrutura experimental

Os experimentos foram realizados em unidades-piloto instalados junto à Estação de Tratamento de Água da Universidade Federal de Viçosa (ETA UFV), incluindo: gerador de dióxido de cloro (Figura 1), tanque de contato (Figuras 2) e sistema de distribuição (Figura 3).

4.1.1. Gerador de dióxido de cloro

O gerador (Gerador SVP – Pure® Modelo Basic Design, Eka Chemicals, Jundiaí, SP) produz dióxido de cloro a partir de clorato de sódio a uma taxa de aproximadamente 800L/h, utilizando ácido sulfúrico 78% e Purate®, sendo este uma solução de clorato de sódio e peróxido de hidrogênio estabilizado por processo patenteado.

O gerador era alimentado com água filtrada não clorada. O dióxido de cloro foi gerado pela técnica SVP-Pure® + Purate®, Eka Chemicals do Brasil), conforme a Equação 12 apresentada anteriormente. Esse processo possui a vantagem de não gerar cloro livre em quantidades significativas, limitando, assim, uma das principais fontes de interferências em praticamente todos os métodos de análise de dióxido de cloro (MARTINS, 2007).

Durante a operação do gerador do dióxido de cloro eram realizadas medições da vazão de entrada de água no gerador, em média 1.500 L.h⁻¹ e, quando necessária, a regulação das bombas dosadoras de ácido sulfúrico (19 mL.min⁻¹) e Purate® (17 mL.min⁻¹).

O dióxido de cloro gerado era inicialmente armazenado em tanque de fibra de vidro com capacidade de 500L, que por sua vez alimentava outro tanque com capacidade de 50L, com sistema de manutenção de nível constante. Esse tanque foi utilizado para dosar o ClO₂ no tanque de contato piloto por meio de uma torneira, a qual foi também utilizada no controle da vazão.



Figura 1 – Gerador de Dióxido de Cloro SVP-Pure® (Eka Chemicals do Brasil) instalado na ETA UFV.

4.1.2. Tanque de contato

O tanque de contato foi construído em alvenaria, com volume útil de $1,2 \text{ m}^3$ ($2,5 \times 1,25 \times 0,5 \text{ m}$) e tempo de detenção hidráulica teórico de 40 minutos; era constituído por sete câmaras, divididas por chicanas com dimensões de parede de $0,12 \times 1,0 \times 0,5 \text{ m}$. A alimentação do tanque de contato era realizada por bombeamento de água filtrada da ETA UFV. Na parede lateral de cada câmara foram instaladas torneiras para a coleta de amostras de água.



Figura 2 – Tanque de contato piloto em alvenaria com capacidade de $1,2 \text{ m}^3$, dividido em sete câmaras.

Esse tanque foi utilizado somente na realização dos ensaios para verificar a dinâmica do dióxido de cloro, clorito e clorato, no sistema de distribuição piloto. Nos ensaios de inativação de oocistos de *Cryptosporidium*, o tanque não foi utilizado devido as suas dimensões, pois

para se conseguir as concentrações desejadas de oocistos seria necessária a inoculação de quantidades de oocistos inviáveis de serem adquiridas. Portanto, os experimentos de desinfecção propriamente ditos foram realizados em bancada com equipamento de ensaio de jarros.

4.1.3. Rede de distribuição

A rede de distribuição piloto, enterrada e com extensão de 1.400m, era constituída por tubulações de PVC, sendo 400 m com diâmetro de uma polegada e o restante em tubulação de 25 mm ($\frac{3}{4}$ ”). A cada 100 m foi instalada uma torneira para a tomada de amostras de água.



Figura 3 – Torneiras para amostragem de ao longo da rede de distribuição piloto enterrada.

4.2 – Determinação de dióxido de cloro, clorito e clorato

O dióxido de cloro foi determinado pelo já referido método DPD, com espectrofotômetro DR 2800 (marca Hach) em comprimento de onda de 530 nm. Como reagentes foram utilizados, além do DPD, a glicina para converter, instantaneamente, o cloro livre em ácido cloroaminacético, que não reage com o dióxido de cloro (APHA, 1998).

Os subprodutos (clorito e clorato) foram determinados pelo método EPA 300.1 - análise de ânions inorgânicos em água potável por cromatografia de íons (USEPA, 1998).

4.3 – Testes de demanda de dióxido de cloro

Foram realizados ensaios para a determinação da demanda de dióxido de cloro em águas de diferentes qualidades a fim de estimar a dose necessária para suprir o consumo pelas substâncias presentes na água (matéria orgânica e inorgânica), além de eventuais perdas por

volatilização, de forma garantir a permanência do residual desejado para desinfecção. Nesses testes, foram utilizadas soluções de ClO_2 com concentrações de 5,0 e 3,0 $\text{mg ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ aplicadas a amostras de água bruta provenientes de dois mananciais de abastecimento de Viçosa-MG, ribeirão São Bartolomeu e rio Turvo, e de água decantada e filtrada da ETA UFV (abastecida pelo ribeirão São Bartolomeu). Após a adição das soluções de ClO_2 eram realizadas leituras a cada minuto nos primeiros cinco minutos e posteriormente em intervalos de cinco minutos, com duração total do ensaio de 50 minutos, sendo o ClO_2 quantificado pelo método 4500- ClO_2 -D (APHA, 1998). Esses ensaios foram realizados no Laboratório de Controle de Qualidade da Água (LCQA) da Divisão de Água e Esgotos da UFV (DAG UFV) em equipamento de ensaio de jarros.

4.4 – Avaliação da geração de produtos secundários (clorito e clorato) com aplicação de dióxido de cloro em águas com qualidade diferentes

Esses experimentos também foram realizados em escala de bancada com equipamento de ensaio de jarros, simulando tanque de contato para avaliar a formação dos subprodutos clorito e clorato em função da qualidade da água.

Os ensaios foram realizados utilizando amostras de água bruta do rio Turvo e do ribeirão São Bartolomeu, além de água filtrada e decantada da ETA UFV. Três concentrações de dióxido de cloro (0,7; 1,5 e 3,0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) eram adicionadas aos jarros, contendo 2 L de água. Com o objetivo de alcançar valor de CT (concentração residual do desinfetante x tempo de contato) de aproximadamente 78 $\text{mg} \cdot \text{min} \cdot \text{L}^{-1}$ (correspondente a inativação de uma unidade logarítmica de oocistos de *Cryptosporidium*, segundo Korich *et al*, 1990), as amostras foram submetidas à agitação de 50 rpm, durante 26, 52 e 111,4 min. Cada tratamento (tipo de água e valor de CT) foi realizado em triplicata.

O residual de dióxido de cloro, que descreve a diferença entre a dose aplicada e a demanda, foi analisado pelo método DPD já descrito. As análises de clorito e clorato foram realizadas no laboratório da EKA Chemicals do Brasil, em Jundiaí – SP, de acordo com método EPA 300.1 – análise de ânions inorgânicos em água potável por cromatografia de íons (USEPA, 1998), utilizando cromatógrafo iônico da marca METHOHM, modelo 861 Advanced Compact IC. Cada amostra foi analisada em duplicata.

As amostras de água para análise de clorito e clorato eram coletadas em frascos opacos para que conteúdo fosse protegido da luz. Para remoção do ClO_2 , os frascos eram purgados com

nitrogênio gás (N₂) por aproximadamente 5 minutos. Os frascos continham também o preservante etilenodiamina (EDA) 99%, para impedir que o clorito se degradasse em clorato, segundo recomendações do método EPA 300.1. Cabe salientar que o procedimento de purga era realizado imediatamente após a coleta para evitar a continuidade do processo de degradação do dióxido de cloro, o que elevaria os níveis de subprodutos, principalmente clorito, presentes na amostra. O volume coletado era de aproximadamente 200 mL, mantido refrigerado a 4 °C. Todas as análises foram realizadas em prazo máximo de 14 dias.

Como parâmetros de controle auxiliares, também foram monitorados: turbidez, cor, pH e alcalinidade, de acordo com os respectivos métodos especificados no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998).

4.5 – Avaliação da eficiência do dióxido de cloro na remoção de oocistos de *Cryptosporidium* sp.

Os experimentos foram realizados com água filtrada da ETA UFV em equipamento de *jar test*, em cujos jarros, contendo 2L de água, eram adicionadas concentrações em ordens de grandeza de 10³ e 10⁴ oocistos por litro. Os inóculos de *Cryptosporidium* sp. foram adquiridos da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM) em frascos de 10 mL contendo 10⁶ oocistos.

Os ensaios foram conduzidos sob valores de CT sugeridos pela USEPA para inativação de oocistos de *Cryptosporidium* (Tabela 1). As concentrações de ClO₂ adicionadas aos jarros variaram de 1,0 a 9,0 mg.L⁻¹ (calculadas para suprir a demanda da água filtrada e garantir o residual necessário para atingir o CT desejado). Decorridos os tempos correspondentes ao valor de CT fixado para cada ensaio, retirava-se uma alíquota de 10 mL para análise do residual de ClO₂ e outra de 250 mL para a análise de clorito e clorato pelos métodos mencionados anteriormente. Em seguida, em cada jarro, eram adicionados 2,5 ppm de tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃) 10% para cada 1ppm de ClO₂, quantidade capaz de inibir a ação residual dióxido de cloro garantido o CT estabelecido.

Para a pesquisa de oocistos nas amostras de água, foi utilizada a técnica de membrana filtrante (MF) (FRANCO *et al.*, 2001a). Essa técnica consiste na filtração da amostra de água em membranas de acetato de celulose (47 mm de diâmetro e porosidade nominal de 1,2 µm). Após a filtração, as membranas eram cuidadosamente retiradas e colocadas em placas de petri estéreis e raspadas por 20 minutos com alça plástica macia e, logo a seguir, lavadas

manualmente com solução de eluição (Tween 80, 0,1%). O líquido resultante era centrifugado por 15 minutos (2400 rpm) até a obtenção de volume de sedimento não superior a 500 µL, descartando-se o sobrenadante. Aliquotas de 100 µL desse volume eram levadas para leitura em microscópio de imunofluorescência direta com a utilização do kit MERIFLUOR[®] C/G (Meridian Diagnostics, Inc.) de acordo com recomendações do fabricante (CANTUSIO NETO, 2008).

O cálculo do número de oocistos.L⁻¹ (Y) em cada amostra foi feito com a Equação 31.

$$Y = (A \times 10^6 / B) \times (C/D) \quad (31)$$

Onde:

A = nº oocistos visualizados no poço da lâmina

B = alíquota do sedimento (µL) colocado no poço da lâmina de fluorescência

C = volume do sedimento (mL) obtido

D = volume da amostra (mL)

Como os volumes de sedimento eram muito pequenos (abaixo do nível da menor graduação dos tubos eppendorf) e tiveram de ser estimados, as contagens de oocistos foram calculadas também desprezando o sedimento, ou seja, considerando a leitura direta na alíquota líquida de 100 µL.

Foram realizados três testes para verificar a taxa de recuperação da técnica de membrana filtrante utilizada. Primeiramente, foram realizadas leituras do inóculo de oocistos de *Cryptosporidium* adquiridos da UFTM a fim de confirmar sua concentração (10⁶). Em seguida, uma concentração de 10³ oocistos (retirou-se uma alíquota de 100 µL do inóculo de 10⁶ oocistos) foi adicionada a 2L de água destilada, sendo a concentração dos oocistos realizada com a técnica da MF descrita anteriormente. Após a etapa de concentração um volume de 100 µL foi retirado para leitura.

Adicionalmente, foram realizados testes de recuperação com concentrações (10⁶ e 10³) de microesferas de carboxilato e poliestireno, fluorescentes em corante *Yellow Green*, com densidade 1,045 g.mL⁻¹, diâmetro de 4,5 µm, ou seja, características similares aos oocistos de *Cryptosporidium*. O corante químico de fluorescência tem propriedade química hidrofóbica. As microesferas têm, ao microscópio, excitação máxima a 458 nm e emissão máxima a 540 nm. Sua fluorescência é similar àquela conferida aos oocistos pelo isotiocianato de fluoresceína (FITC), porém com halos de fluorescência que as distinguem da emitida pelos

oocistos (CERQUEIRA, 2008). As microesferas são comercializadas em tubos com 5 mL contendo $4,8 \times 10^8$ unidades (Polyscience Incorporation, Warrington, Pensilvânia, EUA).

Foram também realizadas análises de formação de clorito e clorato nas mesmas combinações de CT testadas nos experimentos de remoção de oocistos de *Cryptosporidium*, para verificar a formação de subprodutos com a aplicação de doses bem elevadas de dióxido de cloro.

4.6 – Dinâmica do dióxido de cloro, clorito e clorato na rede de distribuição

Visando verificar a dinâmica do ClO_2 , clorito e clorato em redes de distribuição após aplicação do dióxido de cloro em unidades de desinfecção da água, foram realizados experimentos com água filtrada da ETA UFV utilizando o tanque de contato e a rede piloto descritos nos itens 4.1.2 e 4.1.3.

Na entrada do tanque de contato, foram aplicadas doses iniciais de $6,0 \text{ mg ClO}_2 \text{ L}^{-1}$, para garantir residuais de dióxido de cloro na rede, uma vez que a demanda no tanque de contato mostrava-se elevada. Após verificar que o ClO_2 apresentava-se relativamente estável, a dosagem aplicada foi alterada para $3,0 \text{ mg ClO}_2 \text{ L}^{-1}$.

Para verificar o efeito da radiação solar, alguns ensaios foram realizados com o tanque aberto e outros com o tanque coberto. Os residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato foram quantificados (de acordo com os métodos descritos no item 4.2) nas torneiras localizadas em cada uma das sete câmaras, na saída do tanque de contato e ao longo da rede de distribuição até as pontas de rede, a cada 100 m. Durante o período de coleta de amostras de água todas as torneiras eram mantidas abertas.

Como parâmetros de controle da qualidade da água ao longo da rede foram também monitorados, seguindo as recomendações do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*: turbidez, cor, pH e alcalinidade, (APHA, 1998).

4.7 – Tratamento dos dados

Os resultados dos ensaios de bancada (formação de clorito e clorato) e dos experimentos sobre a dinâmica do dióxido de cloro, clorito e clorato na rede de distribuição foram analisados por meio de testes de correlação de Spearman. A escolha desse teste não paramétrico, em detrimento do teste de correlação linear de Pearson (paramétrico), se deu em função de poder ser aplicado em banco de dados relativamente limitados e independentemente

da distribuição dos dados. Em outras palavras, o teste de Spearman pode ser empregado quando as variáveis quantitativas não satisfazem as exigências para o teste do coeficiente produto-momento de Pearson, como distribuição bivariada normal e homocedasticidade (CALLEGARI-JACQUES, 2005). A interpretação do coeficiente de correlação de Spearman (r_s) é semelhante à do coeficiente de Pearson, indicando, porém, correlação entre postos e não entre os valores efetivamente observados. Os dados de duas variáveis são ordenados em separado e, se as características estiverem correlacionadas positivamente, postos baixos e altos em uma delas serão, em geral, acompanhados, de postos também baixos e altos na outra. Os resultados foram interpretados com nível de significância (α) de 5%.

Os resultados dos experimentos de inativação de oocistos de *Cryptosporidium* foram organizados em termos de eficiência de remoção (percentual ou unidades logarítmicas). Testes de regressão foram utilizados na tentativa de ajuste de equações que associassem a eficiência de remoção com valores de CT (residual de dióxido de cloro) x tempo de contato. Entretanto, uma vez que esses testes não produziram informações satisfatórias, os resultados foram expressos como gráficos de dispersão e ilustração de tendências. Além disso, também graficamente, os resultados das eficiências de remoção (log) de oocistos observadas nos experimentos foram comparadas às estimadas pelo modelo da EPA (Equação 30).

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Demanda de dióxido de cloro

As diferentes amostras avaliadas - água filtrada, decantada (ETA UFV) e bruta (ribeirão São Bartolomeu e Rio Turvo), foram caracterizadas quanto aos parâmetros turbidez, cor, pH e alcalinidade (Tabela 3). A amostra de água bruta proveniente do rio Turvo apresentou maiores valores para turbidez e cor em comparação à do ribeirão São Bartolomeu. Cabe ressaltar que existem dois barramentos consecutivos à montante do ponto de coleta no ribeirão São Bartolomeu (captação da ETA UFV).

Tabela 3 – Características das amostras de água utilizadas nos testes de determinação de demanda de dióxido de cloro

Amostra	Turbidez (uT)	Cor (uC)	pH	Alcalinidade (mg.L ⁻¹)
Água Filtrada	0,2	< 5 (*)	6,4	15,4
Água Decantada	5,6	10	7,3	22,1
Ribeirão São Bartolomeu	14,2	50	5,7	25,0
Rio Turvo	25,3	100	7,1	19,2

(*) Limite de detecção do método utilizado

As figuras 4 a 7 apresentam os resultados dos ensaios para a determinação da demanda de dióxido de cloro exercida em cada amostra analisada.

Na água filtrada, o consumo de dióxido de cloro foi intenso nos primeiros 5 minutos, passando a decair de forma mais lenta até alcançar certa estabilidade após cerca de 40 minutos (Figura 4). A demanda nos primeiros cinco minutos foi de aproximadamente 0,8 mg.L⁻¹ e a demanda total até a aparente estabilização foi de aproximadamente 1,3 mg.L⁻¹.

O consumo de dióxido de cloro na água decantada ocorreu de forma mais lenta se comparada à dinâmica na água filtrada, tendo sido mais intensa nos primeiros 15 minutos (consumo de 1,1 mg.L⁻¹); a demanda total ao longo do período de ensaio foi de cerca de 1,5 mg.L⁻¹ (Figura 5).

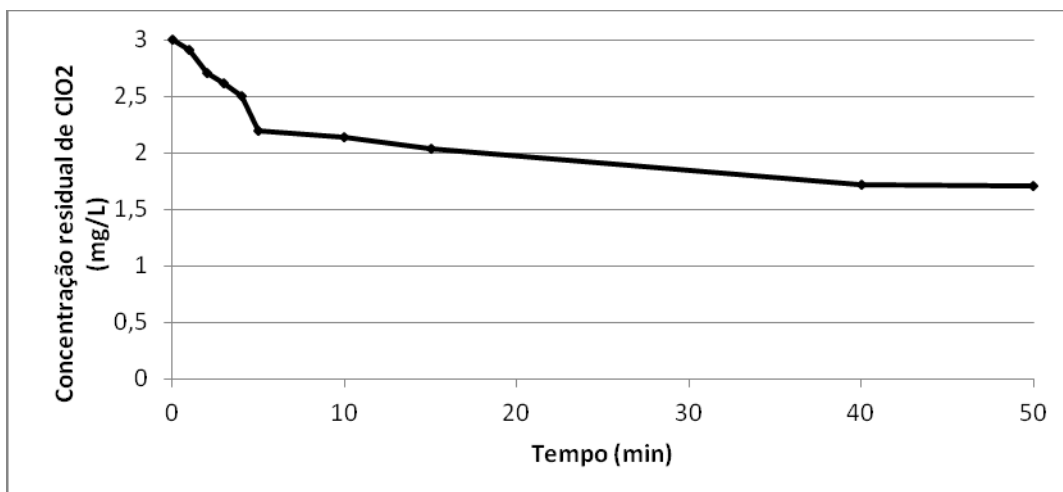


Figura 4 – Demanda de dióxido de cloro na água filtrada da ETA UFV, Viçosa-MG.

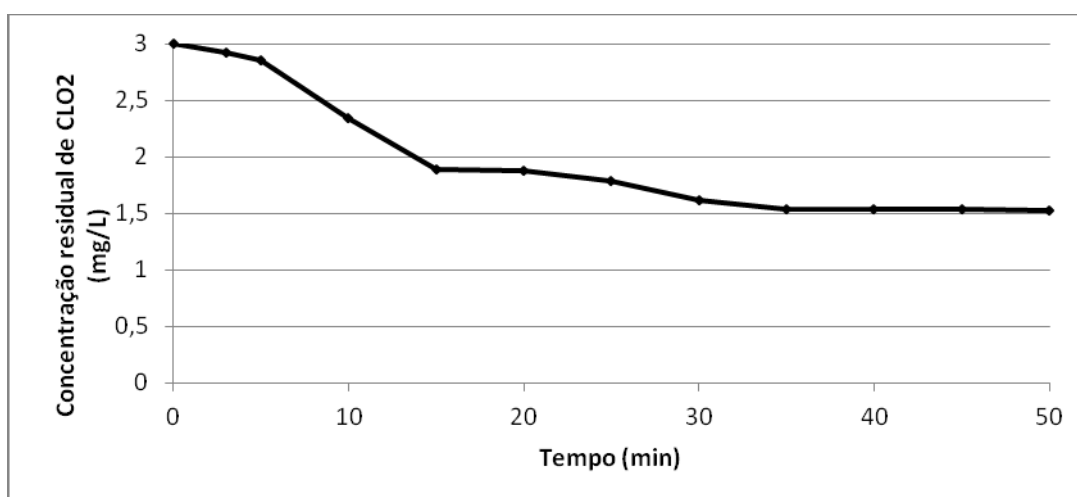


Figura 5 – Demanda de dióxido de cloro na água decantada da ETA UFV, Viçosa-MG.

Prevendo maior demanda, os ensaios com amostras de água bruta (São Bartolomeu e rio Turvo) foram iniciados com doses de dióxido de cloro superiores (5 mg.L^{-1}) às dos ensaios com água tratada (3 mg.L^{-1}).

Nas duas amostras de água bruta analisadas, verificou-se rápido consumo inicial de dióxido de cloro: aproximadamente 1 e $1,2 \text{ mg.L}^{-1}$ em cerca de dois minutos, respectivamente nas amostras de água bruta do ribeirão São Bartolomeu e do rio Turvo (Figuras 6 e 7). Esse padrão de consumo pode estar associado à presença de material em suspensão e dissolvido nas amostras, que lhes confere turbidez e cor aparente relativamente elevadas. Após esse curto período inicial, o decaimento de dióxido de cloro teve sequência de forma menos acentuada, tendendo à estabilização em cerca de 30 minutos após a aplicação. A demanda total de

dióxido de cloro foi muito próxima nas duas amostras de água bruta: cerca de $1,9 \text{ mg.L}^{-1}$ na do rio Turvo e $1,8 \text{ mg.L}^{-1}$ na do ribeirão São Bartolomeu.

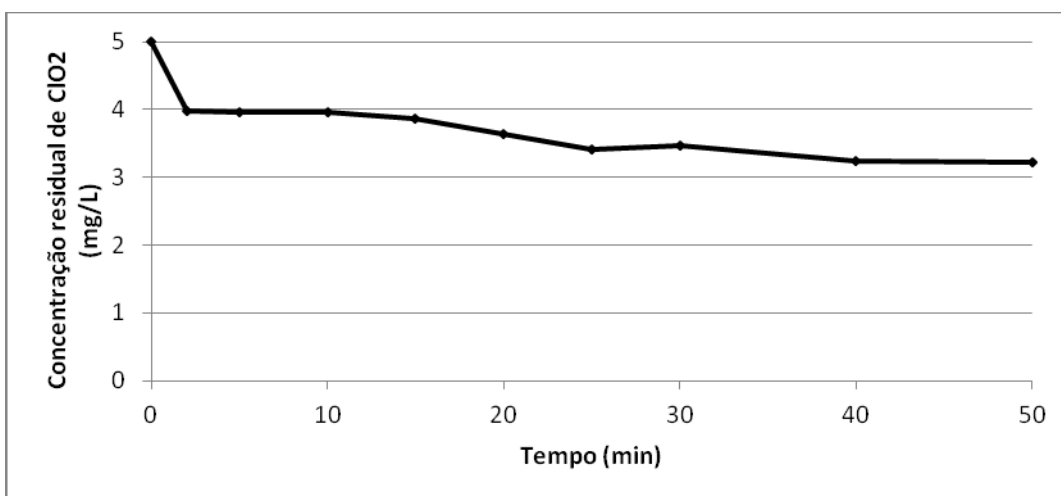


Figura 6 – Demanda de dióxido de cloro na água bruta do ribeirão São Bartolomeu, Viçosa-MG

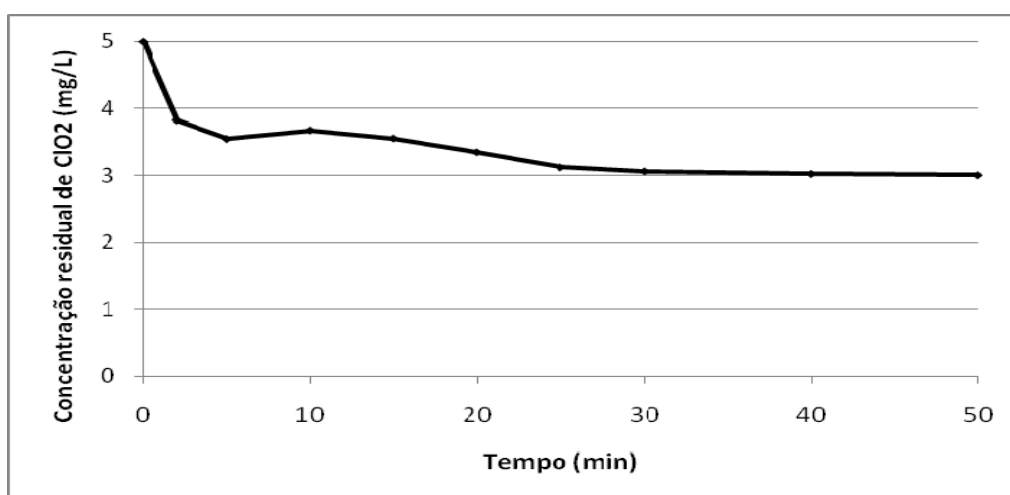


Figura 7 – Demanda de dióxido de cloro na água bruta do rio Turvo, Viçosa - MG

Os resultados encontrados são similares aos descritos no item 3.6 em experimentos também com água bruta (embora não se tenha tido acesso a informações sobre a qualidade da água bruta utilizada naqueles experimentos). Nos testes aqui realizados, a demanda de dióxido de cloro variou de $1,3 \text{ mg.L}^{-1}$ (água filtrada) a $1,9 \text{ mg.L}^{-1}$ (água bruta) e, muito embora não se tenha medido clorito, os resultados reforçam o entendimento de que doses de dióxido de cloro maiores que $1,4 \text{ mg.L}^{-1}$ devem ser evitadas devido à possibilidade de conversão à clorito em teores superiores à 1 mg.L^{-1} (ver item 3.4).

Essas estimativas de demandas foram consideradas nas doses de dióxido de cloro aplicadas nos ensaios subsequentes.

5.2 – Avaliação da geração de produtos secundários (clorito e clorato) da desinfecção com dióxido de cloro em águas com qualidade diferentes

Esses experimentos de bancada envolveram a aplicação de diferentes doses de dióxido de cloro em águas de características diversas por tempos de contato fixados em 26, 52 e 111,4 minutos, com vistas à obtenção de valor de CT (residual de dióxido de cloro x tempo de contato) em torno de 78 mg.min.L⁻¹. As doses aplicadas em cada ensaio variaram de acordo com a demanda estimada para cada tipo de água nos testes descritos no item anterior. Decorridos os tempos de contato, foram medidas as concentrações de dióxido de cloro, clorito e clorato. A diferença entre as doses aplicadas e os residuais de dióxido de cloro (denominada aqui como ‘demanda total’) inclui, portanto, frações das doses aplicadas que foram consumidas em reações químicas de conversão a clorato, clorito e cloretos, além de eventuais perdas por volatilização. Cada concentração foi testada em triplicada.

Para estimar a fração de dióxido de cloro aplicado que foi convertida a clorito e clorato (denominada como ‘demanda de ClO₂ para formação de ClO₂⁻ e ClO₃⁻’), as concentrações medidas desses subprodutos foram expressas em termos de fração molar em relação ao dióxido de cloro aplicado, com base no balanço de massa das reações de oxidação (Tabela 4). Subtraindo esses valores assim calculados da dose de dióxido aplicada, o restante representaria a fração de ‘perda por volatilização’, a qual, entretanto, inclui também a fração que teria sido convertida a cloretos, já que as concentrações desses íons não foram medidas.

A fração da concentração que teria sido volatilizada (mais a que teria sido convertida em cloretos) foi expressa em termos percentuais relativos à demanda de dióxido de cloro exercida em cada ensaio.

Tabela 4 – Massa molecular e peso equivalente das espécies ClO₂, ClO₂⁻ e ClO₃⁻

Espécie	Massa (g.mol ⁻¹)	Peso equivalente (mg/eq)
ClO ₂	67,5	13500
ClO ₂ ⁻	67,5	16875
ClO ₃ ⁻	83,5	27833

5.2.1. Água bruta do ribeirão São Bartolomeu

Foram realizados três ensaios para verificar a formação de clorito e clorato a partir da aplicação de dióxido de cloro em amostras de água bruta do ribeirão São Bartolomeu, cujas características são apresentadas na Tabela 5.3.

Tabela 5 – Características das amostras de água do ribeirão São Bartolomeu utilizadas nos testes de determinação de subprodutos da aplicação de dióxido de cloro

Amostra	Turbidez (uT)	Cor (uC)	pH	Alcalinidade (mg.L ⁻¹)
Ensaio 1	14,2	50	5,7	25
Ensaio 2	11,5	35	7,9	24
Ensaio 3	8,8	20	7,2	25

Na Figura 8, encontram-se os resultados do Ensaio 1 com água do Ribeirão São Bartolomeu (aplicação de 3; 4 e 5,5 mg ClO₂.L⁻¹): concentrações teóricas de dióxido de cloro aplicadas, residuais de ClO₂ e concentrações de clorito e clorato encontrados após os tempos de contato de 26; 52 e 111,4 min.

Observa-se que, como esperado, o aumento da dose de dióxido de cloro foi acompanhado por aumento das concentrações residuais do desinfetante. Entretanto, o mesmo comportamento não foi observado para a formação de clorito e clorato. As concentrações de clorito mantiveram-se relativamente constantes e próximas a 0,3 mg.L⁻¹, mesmo quando foi utilizada a dose mais elevada de ClO₂ (5,5 mg.L⁻¹). De toda forma, é importante observar que os residuais de clorito estiveram sempre acima do limite da Portaria MS N° 518/2004 (0,2 mg.L⁻¹), mas abaixo do limite da norma dos EUA (0,8-1,0 mg.L⁻¹). Para o CT de 71 mg.min.L⁻¹ (5,5 mg.L⁻¹ x 26 min), e somente nesse caso, não foi detectado clorito, o que poderia ser resultado de possível falha na preservação da amostra. O clorato foi detectado em faixa de 0,4-1 mg.L⁻¹.

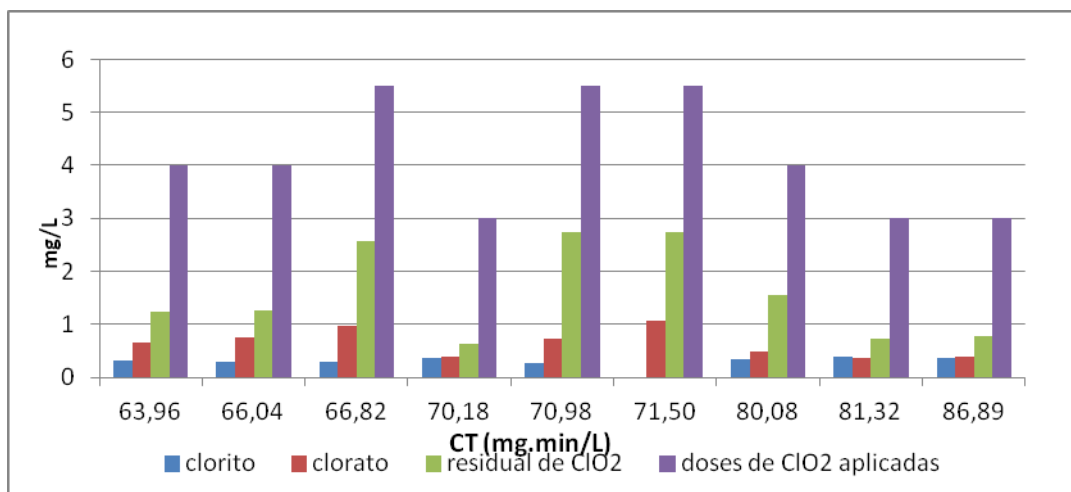


Figura 8 – Concentrações de dióxido de cloro aplicadas, residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato, água bruta do ribeirão São Bartolomeu, Viçosa - MG, ensaio 1.

Na Tabela 6, encontram-se as estimativas da fração estimada de dióxido de cloro envolvida na formação de clorito e clorato e a parcela que inclui as perdas por volatilização e a conversão a cloretos (chamada aqui, simplificada, de ‘perda por volatilização’), calculadas como descrito no item anterior com base nas doses de dióxido de cloro e nas concentrações medidas de clorito, clorato e de dióxido de cloro.

Observa-se que a demanda total de dióxido de cloro no Ensaio 1 se manteve entre 2 a 3 mg.L^{-1} em todas as concentrações testadas, portanto, um pouco acima do estimado nos testes iniciais com amostras do ribeirão São Bartolomeu, em torno de 2 mg.L^{-1} (ver item 5.1); resultados semelhantes foram encontrados nos ensaios 2 e 3 descritos a seguir.

Tabela 6 – Doses de dióxido de cloro, concentrações residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato e estimativas das frações de dióxido de cloro envolvidas na formação de subprodutos e de perdas volatilização, água bruta do ribeirão São Bartolomeu, Viçosa MG, Ensaio 1.

Parâmetro	Dose ClO ₂ (mg.L ⁻¹) e tempo de contato (min) ⁽¹⁾									Média
	3,0 (111,4)			4,0 (52)			5,5 (26)			
CT (mg.min.L ⁻¹)	70	81	86	63	66	80	66	70	71	73
ClO ₂ residual (mg.L ⁻¹)	0,63	0,73	0,78	1,23	1,27	1,54	2,57	2,73	2,75	-
ClO ₂ ⁻ (mg.L ⁻¹)	0,37	0,38	0,38	0,31	0,29	0,33	0,29	0,28	ND	
ClO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	0,31	0,30	0,31	0,52	0,60	0,40	0,79	0,58	0,87	
Demanda total ClO ₂ (mg.L ⁻¹)	2,37	2,27	2,22	2,77	2,73	2,46	2,93	2,77	2,75	2,59
Demanda ClO ₂ para formação ClO ₂ ⁻ e ClO ₃ ⁻	0,67	0,68	0,69	0,83	0,89	0,73	1,08	0,86	0,87	
Fração de clorito (%)	54	55	54	37	32	46	27	32	0	38
Fração de clorato (%)	46	45	46	63	68	54	73	68	100	62
Perda volatilização (%)	71	70	69	70	67	70	63	69	68	69

(1) tempo de contato entre parênteses; ND: não detectado

Destaca-se, ainda, a elevada fração de dióxido de cloro supostamente despreendida por volatilização, ou seja, 69% do dióxido de cloro introduzido não desempenhariam papel algum no processo de desinfecção (descontada, naturalmente, a fração de conversão a cloratos). Foram estimadas elevadas frações de dióxido convertidas em clorato (média de 62%), principalmente quando maiores doses de dióxido de cloro foram aplicadas (4 e 5,5 mg.L⁻¹); com a dose de 3,0 mg ClO₂.L⁻¹ as taxas estimadas de formação de clorito e clorato mantiveram-se, respectivamente, em 55 e 45%, mais próximas, portanto, do que se tem relatado na literatura.

A Figura 9 e a Tabela 7 apresentam os resultados do Ensaio 2 com a água bruta do ribeirão São Bartolomeu, com aplicação de 3,4; 4,2 e 5,7 mg.L⁻¹ de dióxido de cloro.

Verifica-se, novamente, que o aumento das concentrações de dióxido de cloro aplicadas na água bruta repercutiu em aumento da respectivas concentrações residuais. Nota-se, ainda, que, nesse ensaio, as concentrações de clorito atingiram valores sistematicamente superiores aos encontrados no primeiro, sendo em duas vezes superior aos valores limites estabelecidos na norma dos EUA.

A formação de clorito e clorato manteve-se, respectivamente, entre 53-80% (média de 66%) e 20-47% (média de 34%) do dióxido de cloro consumido na formação desses subprodutos, portanto, de forma mais condizente com o registrado na literatura. A perda por volatilização do dióxido de cloro (mais a conversão a cloratos) foi menor que no Ensaio 1, mas manteve-se elevada (média de 51%).

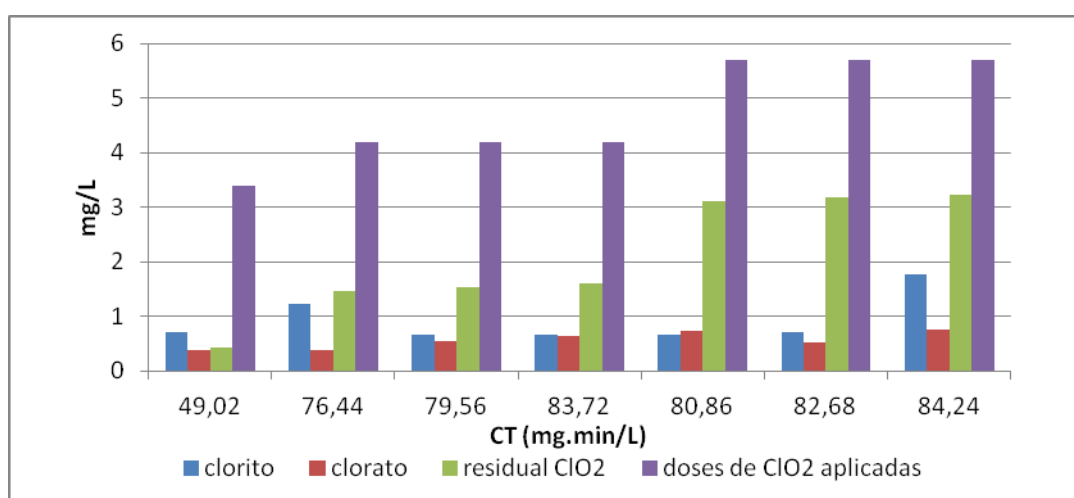


Figura 9 – Concentrações de dióxido de cloro, residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato, água bruta do ribeirão São Bartolomeu, Viçosa MG, Ensaio 2.

Tabela 7 – Doses de dióxido de cloro, concentrações residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato e estimativas das frações de dióxido de cloro envolvidas na formação de subprodutos e de perdas volatilização, água bruta do ribeirão São Bartolomeu, Viçosa MG, Ensaio 2.

Parâmetro	Dose ClO ₂ (mg.L ⁻¹) e tempo de contato (min) ⁽¹⁾									Média
	3,4 (111,4)			4,2 (52)			5,7 (26)			
CT (mg.min.L ⁻¹)	49	49	49	76	80	84	81	83	84	77
ClO ₂ residual (mg.L ⁻¹)	0,44	0,44	0,44	1,47	1,53	1,61	3,11	3,18	3,24	-
ClO ₂ ⁻ (mg.L ⁻¹)	0,71	0,67	0,76	1,24	0,66	0,66	0,66	0,71	1,78	
ClO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	0,49	0,50	0,50	0,39	0,56	0,64	0,73	0,51	0,77	
Demanda total ClO ₂ (mg.L ⁻¹)	2,96	2,96	2,96	2,73	2,67	2,59	2,52	2,46	2,65	
Demanda ClO ₂ para formação ClO ₂ ⁻ e ClO ₃ ⁻	1,03	1,00	1,08	1,55	1,11	1,18	1,25	1,13	2,4	
Fração de clorito (%)	69	68	71	80	60	56	53	63	74	66
Fração de clorato (%)	31	32	29	20	40	44	47	37	26	34
Perda volatilização (%)	65	66	63	43	58	55	52	55	20	51

(1) tempo de contato entre parênteses.

Para a realização do Ensaio 3 com a água bruta do ribeirão São Bartolomeu, foram aplicadas concentrações de dióxido de cloro 3,0; 3,5 e 5,2 mg.L^{-1} . Os resultados desse ensaio encontram-se na Figura 10 e na Tabela 8.

Nesse ensaio, a demanda total de dióxido de cloro manteve-se entre 1,8 e 2,6 mg.L^{-1} . 56% do dióxido consumido na formação de clorito e clorato foi convertido a clorito e os restantes 44% a clorato. Esses resultados são semelhantes aos do Ensaio 2, bem como o de ‘perda de volatilização’ (45%).

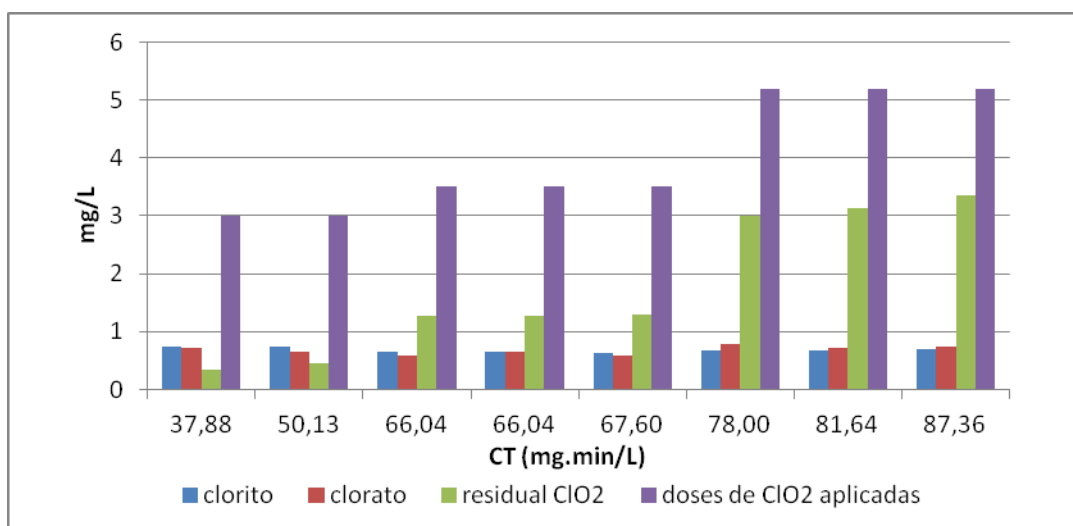


Figura 10 – Concentrações de dióxido de cloro, residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato, água bruta do ribeirão São Bartolomeu, Viçosa MG, Ensaio 3.

Tabela 8 – Doses de dióxido de cloro, concentrações residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato e estimativas das frações de dióxido de cloro envolvidas na formação de subprodutos e de perdas volatilização, água bruta do ribeirão São Bartolomeu, Viçosa MG, Ensaio 3.

Parâmetro	Dose ClO ₂ (mg.L ⁻¹) e tempo de contato (min) ⁽¹⁾									Média
	3,0 (111,4)			3,5 (52)			5,2 (26)			
CT (mg.min.L ⁻¹)	50	38	50	66	66	68	78	82	87	67
ClO ₂ residual (mg.L ⁻¹)	0,34	0,45	0,45	1,27	1,27	1,30	3,00	3,14	3,36	-
ClO ₂ ⁻ (mg.L ⁻¹)	0,74	0,72	0,77	0,66	0,65	0,62	0,67	0,68	0,69	
ClO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	0,72	0,63	0,67	0,57	0,64	0,59	0,78	0,72	0,75	
Demanda total ClO ₂ (mg.L ⁻¹)	2,66	2,55	2,55	2,23	2,23	2,20	2,20	2,06	1,84	2,25
Demanda ClO ₂ para formação ClO ₂ ⁻ e ClO ₃ ⁻	1,32	1,28	1,13	1,17	1,10	1,30	1,26	1,29	1,23	
Fração de clorito (%)	56	58	58	55	56	51	54	53	53	56
Fração de clorato (%)	44	42	41	45	43	48	46	47	44	44
Perda volatilização (%)	50	50	50	48	50	41	39	30	45	45

(1) tempo de contato entre parênteses.

O padrão da EPA para clorito foi sistematicamente atendido, mesmo ao se empregar doses superiores a 5 mg.L^{-1} ; no entanto o limite imposto pela Portaria 518/2004 ($0,2 \text{ mg.L}^{-1}$) foi superado em todos os testes, inclusive quando se empregou doses de dióxido de cloro em torno de 3 mg.L^{-1} .

5.2.2. Água bruta do rio Turvo

Na Tabela 9 encontram-se os resultados da caracterização física e química da água bruta do rio Turvo utilizada em dois ensaios de formação de clorito e clorato, a qual apresentou turbidez e cor mais elevadas que a água do ribeirão São Bartolomeu.

Tabela 9 – Características das amostras de água do rio Turvo utilizada nos testes de determinação de subprodutos da aplicação de dióxido de cloro.

Amostra	Turbidez (uT)	Cor (uC)	pH	Alcalinidade (mg.L^{-1})
Ensaio 1	25,3	100	7,1	19,2
Ensaio 2	23,2	50	8,1	17,3

Os resultados do Ensaio 1, com aplicação de 4,5; 5,8 e $6,8 \text{ mg.L}^{-1}$ de dióxido de cloro estão expressos na Figura 11 e na Tabela 10.

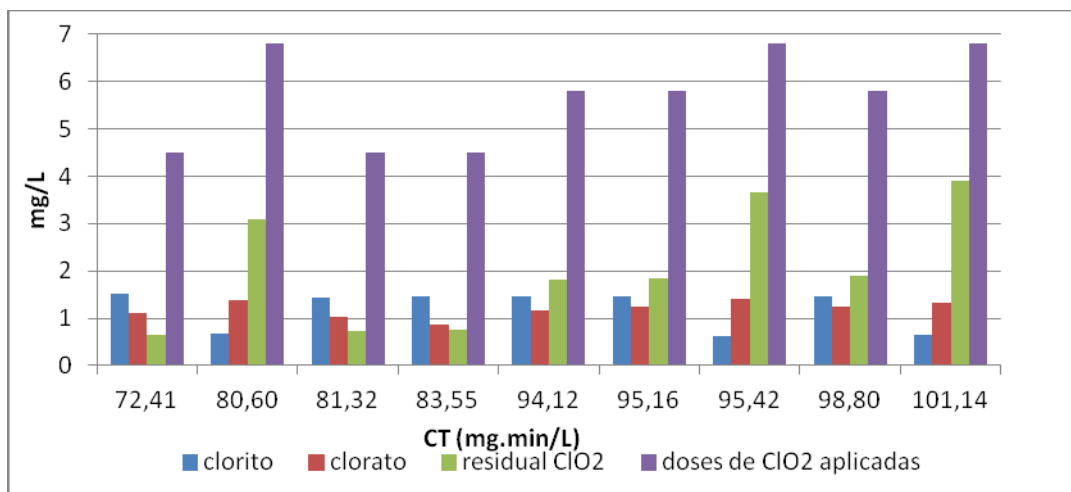


Figura 11 – Concentrações de dióxido de cloro, residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato, água bruta do rio Turvo, Viçosa MG, Ensaio 1.

Tabela 10 – Doses de dióxido de cloro, concentrações residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato e estimativas das frações de dióxido de cloro envolvidas na formação de subprodutos e de perdas volatilização, água bruta do rio Turvo, Viçosa MG, Ensaio 1.

Parâmetro	Dose ClO ₂ (mg.L ⁻¹) e tempo de contato (min) ⁽¹⁾									Média
	4,5 (111,4)			5,8 (52)			6,8 (26)			
CT (mg.min.L ⁻¹)	72	81	84	94	95	99	81	95	101	89
ClO ₂ residual (mg.L ⁻¹)	0,65	0,73	0,75	1,81	1,83	1,9	3,1	3,67	3,89	-
ClO ₂ ⁻ (mg.L ⁻¹)	1,51	1,43	1,47	1,45	1,46	1,47	0,67	0,63	0,64	
ClO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	1,11	1,02	0,88	1,17	1,24	1,24	1,39	1,42	1,33	
Demanda total ClO ₂ (mg.L ⁻¹)	3,85	3,77	3,75	3,99	3,97	3,90	3,70	3,13	2,91	3,66
Demanda ClO ₂ para formação ClO ₂ ⁻ e ClO ₃ ⁻	2,42	2,27	2,18	2,39	2,46	2,47	1,79	1,77	1,72	
Fração de clorito (%)	63	63	68	61	59	60	37	36	37	54
Fração de clorato (%)	37	37	32	39	41	40	63	65	63	46
Perda volatilização (%)	37	40	42	40	38	37	52	43	41	41

(1) tempo de contato entre parênteses.

Observa-se que a demanda de dióxido de cloro esteve em torno de $3\text{--}4 \text{ mg.L}^{-1}$, superando o verificado nos ensaios iniciais de estimativa de demanda com amostras do rio Turvo, em torno de 2 mg.L^{-1} (ver item 5.1); resultado semelhante foi encontrado no Ensaio 2 descrito a seguir.

Verifica-se que os tratamentos com aplicação de $4,5$ e $5,8 \text{ mg ClO}_2.\text{L}^{-1}$ resultaram em concentrações semelhantes de clorito e clorato. Nesses casos, o percentual de clorito e clorato manteve-se entre 59-68% e 32-41% respectivamente. Porém, no tratamento com $6,8 \text{ mg ClO}_2.\text{L}^{-1}$, a geração de clorito esteve em torno de 37% e de clorato em 63%. A fração estimada de dióxido de cloro volatilizada foi em média de 41%.

Cabe destacar que nesse ensaio, salvo poucas exceções, a aplicação de doses de $4,5$ a $6,8 \text{ mg ClO}_2.\text{L}^{-1}$ resultou em elevadas concentrações de clorito, superando os limites impostos

pelas normas brasileira ($0,2 \text{ mg.L}^{-1}$) e dos EUA (1 mg.L^{-1}). O clorato foi também detectado em concentrações relativamente elevadas ($1-1,4 \text{ mg.L}^{-1}$). Na Figura 12 e na Tabela 11 estão apresentados os resultados do Ensaio 2 com água bruta do Rio Turvo.

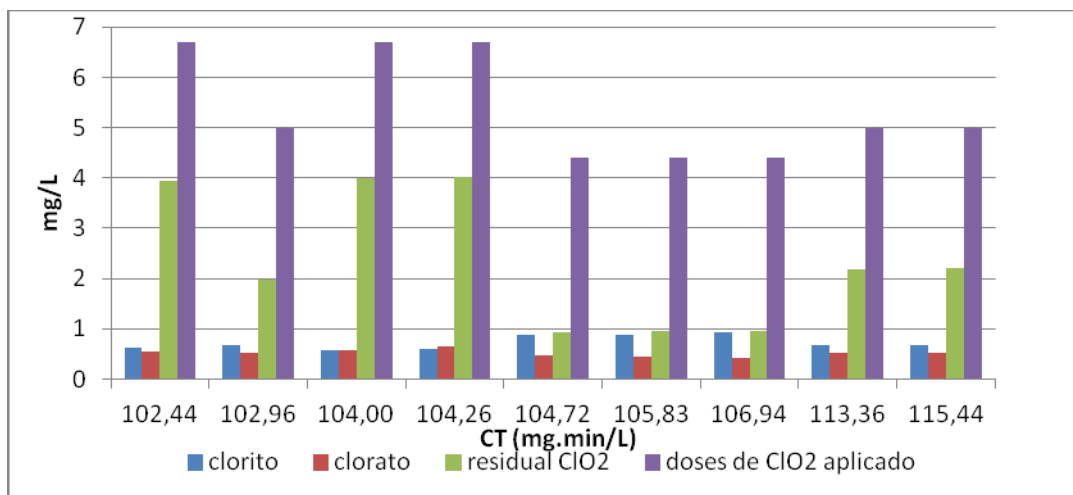


Figura 12 – Concentrações de dióxido de cloro, residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato, água bruta do rio Turvo, Viçosa MG, Ensaio 2.

Tabela 11 – Doses de dióxido de cloro, concentrações residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato e estimativas das frações de dióxido de cloro envolvidas na formação de subprodutos e de perdas volatilização, água bruta do rio Turvo, Viçosa MG, Ensaio 2.

Parâmetro	Dose ClO ₂ (mg.L ⁻¹) e tempo de contato (min) ⁽¹⁾									Média
	4,4 (111,4)			5,0 (52)			6,7 (26)			
CT (mg.min.L ⁻¹)	104	105	106	102	113	115	102	104	104	106
ClO ₂ residual (mg.L ⁻¹)	0,94	0,95	0,96	1,98	2,18	2,22	3,94	4	4,01	-
ClO ₂ ⁻ (mg.L ⁻¹)	0,89	0,88	0,92	0,68	0,68	0,68	0,61	0,58	0,61	
ClO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	0,46	0,46	0,43	0,53	0,51	0,52	0,54	0,57	0,64	
Demanda total ClO ₂ (mg.L ⁻¹)	3,46	3,45	3,44	3,02	2,82	2,78	2,76	2,70	2,69	3,01
Demanda ClO ₂ para formação ClO ₂ ⁻ e ClO ₃ ⁻	1,27	1,24	1,27	1,11	1,09	1,10	1,05	1,04	1,13	
Fração de clorito (%)	70	70	73	62	62	62	58	56	54	63
Fração de clorato (%)	30	30	27	38	38	38	42	44	46	37
Perda volatilização (%)	63	64	63	63	61	60	62	61	58	62

(1) tempo de contato entre parênteses.

A demanda de dióxido de cloro (em torno de 3 mg.L^{-1}) no Ensaio 2 foi superior a estimada nos ensaios iniciais com a água do rio Turvo (cerca de 2 mg.L^{-1}), mas um pouco inferior que a demanda do Ensaio 1, o que contribuiu para a elevação do valor de CT aplicado (média de $105 \text{ mg.min.L}^{-1}$). Essa diferença poderia ser explicada pelas características das águas nos dois ensaios, sendo que no o Ensaio 1 água bruta do rio Turvo apresentava turbidez e, principalmente, cor mais elevadas ($25,3 \text{ uT}$ e 100 uC). Nesse ensaio, com aplicação de doses de dióxido de cloro semelhantes às do Ensaio 1, as concentrações de clorito superaram o

padrão da Portaria 518/2004, porém o limite de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ aparece como plenamente alcançável, mesmo em se tratando de aplicação em água bruta com concentrações elevadas de dióxido de cloro: 4,4; 5,0 e $6,7 \text{ mg.L}^{-1}$. As concentrações de clorato mantiveram-se em torno de $0,4\text{-}0,6 \text{ mg.L}^{-1}$ e , em geral, abaixo das de clorito.

As taxas de formação de clorito e clorato foram de 54-73% e 27-42%, respectivamente, mais uma vez próximas ao relatados na literatura. A taxa de ‘volatilização’ foi mais uma vez elevada, em média 62% das concentrações de dióxido de cloro aplicadas.

5.2.3. Água decantada da ETA UFV

Na Tabela 12 encontram-se os resultados da caracterização física e química da água decantada da ETA UFV. Foram realizados três ensaios, um com cor e turbidez mais elevadas (semelhantes à da água bruta do ribeirão São Bartolomeu) e dois com valores mais baixos desses parâmetros. Cabe registrar que a amostra de água decantada do Ensaio 1 apresentou cor e turbidez elevadas devido ao arraste de partículas acumuladas na tubulação antes do ponto de coleta. Para as coletas dos ensaios 2 e 3 as amostras foram coletas diretamente na saída do decantador.

Tabela 12 – Características das amostras de água decantada da ETA UFV utilizadas nos testes de determinação de subprodutos da aplicação de dióxido de cloro.

Amostra	Turbidez (uT)	Cor (uC)	pH	Alcalinidade (mg.L^{-1})
Ensaio 1	20	40	7,2	21,1
Ensaio 2	3,9	15	6,5	21,1
Ensaio 3	5,6	10	7,3	22,1

A Figura 13 e a Tabela 13 mostram os resultados do Ensaio 1 com água decantada. A formação de clorito nesse ensaio foi intensa, resultando em concentrações em torno de $0,9 \text{ mg.L}^{-1}$ nas três doses de dióxido de cloro aplicadas. Com a menor dose ($3,2 \text{ mg ClO}_2.\text{L}^{-1}$), as concentrações medidas de clorito superaram as de residuais de dióxido de cloro. Mais uma vez, supera-se, portanto, e em muito, o limite da Portaria 518/2004, mas o limite da norma dos EUA (1 mg.L^{-1}) foi satisfeito. A demanda de dióxido de cloro foi em média de $2,74 \text{ mg.L}^{-1}$, superior ao estimado nos testes iniciais ($1,5 \text{ mg.L}^{-1}$) (ver item 5.1), proporcionando valor de CT relativamente baixo (58 mg.min.L^{-1}). No entanto, há que se recordar que a turbidez e a cor da amostra de água decantada utilizada nos testes iniciais eram bem mais baixas ($5,6 \text{ uT}$ e 10 uC). A formação de subprodutos (74% de clorito e 26% de

clorato) foi um pouco superior à sugerida na literatura. A taxa média de volatilização foi de 55%.

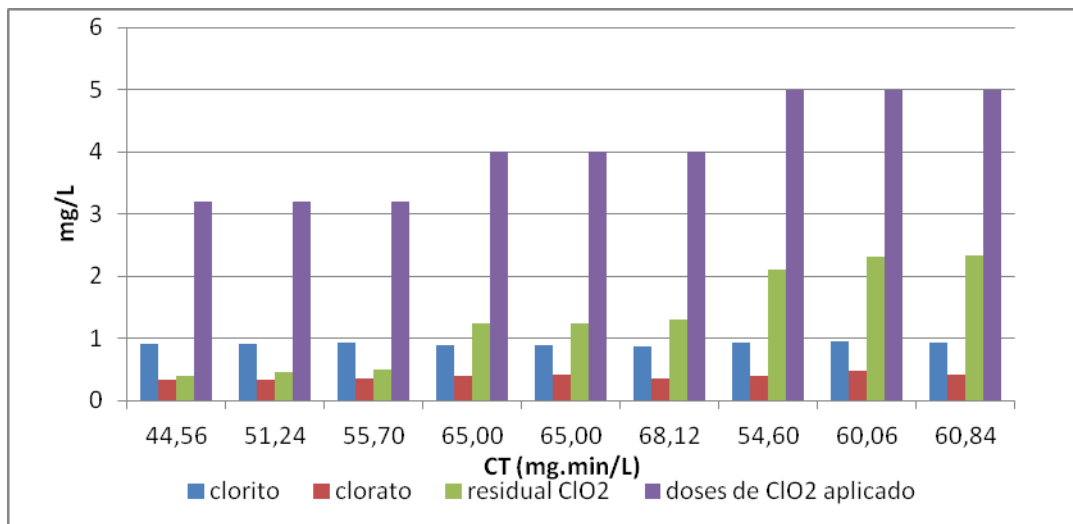


Figura 13 – Concentrações de dióxido de cloro, residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato, água decantada da ETA UFV, Viçosa MG, Ensaio 1.

Tabela 13 – Doses de dióxido de cloro, concentrações residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato e estimativas das frações de dióxido de cloro envolvidas na formação de subprodutos e de perdas volatilização, água decantada da ETA UFV, Viçosa MG, Ensaio 1.

Parâmetro	Dose ClO ₂ (mg.L ⁻¹) e tempo de contato (min) ⁽¹⁾									Média
	3,2 (111,4)			4,0 (52)			5,0 (26)			
CT (mg.min.L ⁻¹)	45	51	56	65	65	68	55	60	61	58
ClO ₂ residual (mg.L ⁻¹)	0,4	0,46	0,5	1,25	1,25	1,31	2,1	2,31	2,34	-
ClO ₂ ⁻ (mg.L ⁻¹)	0,90	0,91	0,93	0,90	0,88	0,88	0,93	0,96	0,92	
ClO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	0,33	0,34	0,35	0,40	0,41	0,36	0,40	0,48	0,41	
Demanda total ClO ₂ (mg.L ⁻¹)	2,8	2,74	2,70	2,75	2,75	2,69	2,90	2,69	2,66	2,74
Demanda ClO ₂ para formação ClO ₂ ⁻ e ClO ₃ ⁻	1,17	1,18	1,21	1,23	1,21	1,17	1,25	1,35	1,36	
Fração de clorito (%)	77	77	77	73	73	75	74	71	73	74
Fração de clorato (%)	23	23	23	27	27	25	26	29	27	26
Perda volatilização (%)	58	57	55	55	56	57	57	50	53	55

(1) tempo de contato entre parênteses.

Os resultados do Ensaio 2, realizado com água decantada com turbidez e cor bem inferiores à do Ensaio 1 e com aplicação de concentrações de dióxido de cloro de 3,5; 4,3 e 5,6 mg.L⁻¹, estão apresentados na Figura 14 e na Tabela 14.

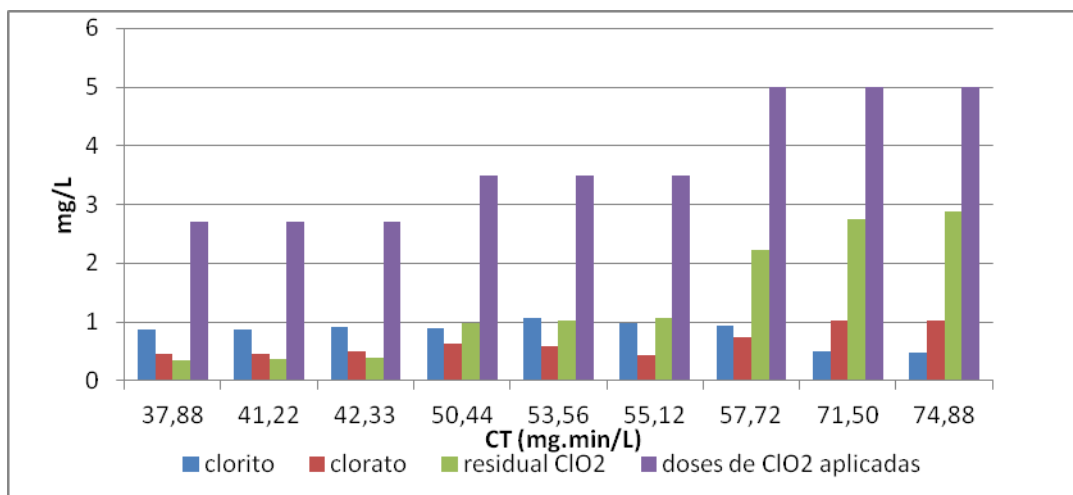


Figura 14 – Concentrações de dióxido de cloro, residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato, água decantada da ETA UFV, Viçosa MG, Ensaio 2.

Tabela 14 – Doses de dióxido de cloro, concentrações residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato e estimativas das frações de dióxido de cloro envolvidas na formação de subprodutos e de perdas volatilização, água decantada da ETA UFV, Viçosa MG, Ensaio 2.

Parâmetro	Dose ClO ₂ (mg.L ⁻¹) e tempo de contato (min) (1)									Média
	2,7 (111,4)			3,5 (52)			5,0 (26)			
CT (mg.min.L ⁻¹)	38	41	42	50	54	55	58	72	75	54
ClO ₂ residual (mg.L ⁻¹)	0,34	0,37	0,38	0,97	1,03	1,06	2,22	2,75	2,88	-
ClO ₂ ⁻ (mg.L ⁻¹)	0,86	0,88	0,90	0,90	1,06	0,98	0,94	0,49	0,47	
ClO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	0,46	0,46	0,50	0,63	0,60	0,44	0,73	1,02	1,03	
Demanda total ClO ₂ (mg.L ⁻¹)	2,36	2,33	2,32	2,53	2,47	2,44	2,78	2,25	2,12	2,40
Demanda ClO ₂ para formação ClO ₂ ⁻ e ClO ₃ ⁻	1,23	1,15	1,32	1,34	1,33	1,29	1,67	1,78	1,47	
Fração de clorito (%)	70	65	58	53	57	60	47	58	57	58
Fração de clorato (%)	30	35	42	47	43	40	53	42	43	42
Perda volatilização (%)	57	58	51	50	48	47	50	38	42	49

(1) tempo de contato entre parênteses.

Assim como verificado no Ensaio 1, a aplicação de doses mais baixas (2,7 e 3,5 mgClO₂ . L⁻¹) resultou em rápida conversão do dióxido de cloro e na formação de clorito em concentrações superiores (no primeiro caso) ou bem próximas (no segundo caso) das concentrações residuais de dióxido de cloro. À medida que foram aplicadas doses mais elevadas de dióxido de cloro, a formação de clorato prevaleceu sobre a de clorito. Os residuais de dióxido de cloro também foram maiores com doses aplicadas mais elevadas e prevaleceram sobre os residuais de clorito e clorato.

Em geral, a formação de clorito e clorato ocorreu conforme o sugerido na literatura (58% de clorito e 42% de clorato). Em nenhum dos arranjos testados a concentração de clorito atendeu

as recomendações da Portaria 518/2004, mas em praticamente todos os limites da norma dos EUA ($0,8-1,0 \text{ mg ClO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$) foram satisfeitos. A perda por volatilização, junto com a formação de cloretos, foi estimada em torno de 49%.

Os resultados do Ensaio 3, realizado também com água decantada com turbidez e cor baixas e com aplicação de concentrações de dióxido de cloro de 3,5; 4,3 e 5,6 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, estão apresentados na Figura 15 e na Tabela 15.

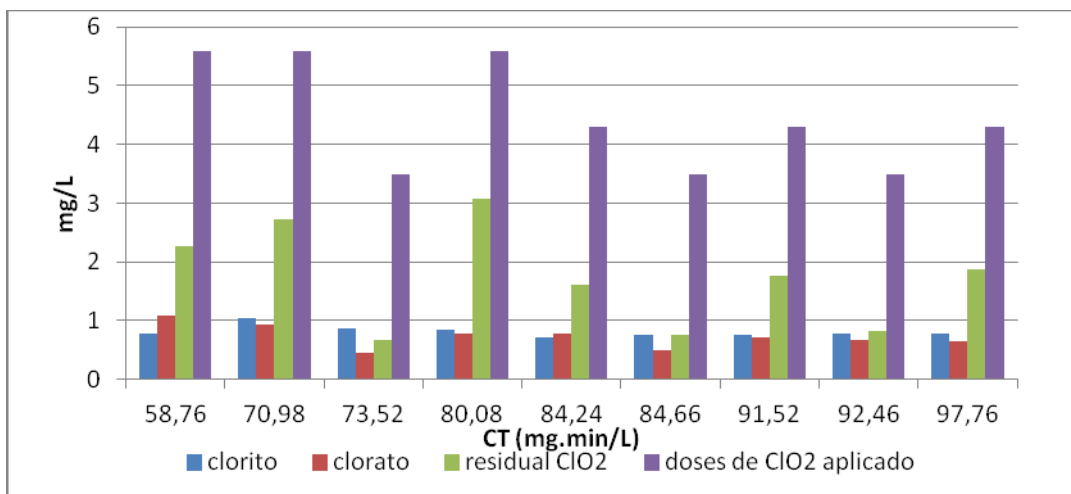


Figura 15 – Concentrações de dióxido de cloro, residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato, água decantada da ETA UFV, Viçosa MG, Ensaio 3.

Os resultados desse ensaio foram bem semelhantes aos do Ensaio 2: formação de clorito em concentrações próximas ou superiores às de clorato e de dióxido de cloro com as doses mais baixas de ClO_2 , incremento das concentrações de clorato e de dióxido de cloro à medida que foram aplicadas doses mais elevadas de ClO_2 . As concentrações de clorito foram elevadas, não atendendo em nenhum dos arranjos testados, as recomendações da Portaria 518/2004.

Tabela 15 – Doses de dióxido de cloro, concentrações residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato e estimativas das frações de dióxido de cloro envolvidas na formação de subprodutos e de perdas volatilização, água decantada da ETA UFV, Viçosa MG, Ensaio 3.

Parâmetro	Dose ClO ₂ (mg.L ⁻¹) e tempo de contato (min) (1)									Média
	3,5 (111,4)			4,3 (52)			5,6 (26)			
CT (mg.min.L ⁻¹)	74	85	92	84	92	98	59	71	80	82
ClO ₂ residual (mg.L ⁻¹)	0,66	0,76	0,83	1,62	1,76	1,88	2,26	2,73	3,08	-
ClO ₂ ⁻ (mg.L ⁻¹)	0,86	0,75	0,77	0,71	0,75	0,77	0,79	1,03	0,84	
ClO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	0,45	0,49	0,68	0,77	0,71	0,64	1,09	0,92	0,78	
Demanda total ClO ₂ (mg.L ⁻¹)	2,84	2,74	2,67	2,68	2,54	2,42	3,34	2,87	2,52	2,74
Demanda ClO ₂ para formação ClO ₂ ⁻ e ClO ₃ ⁻	1,23	1,25	1,31	1,41	1,55	1,33	1,53	1,32	1,30	
Fração de clorito (%)	70	70	69	64	69	73	61	37	36	61
Fração de clorato (%)	30	30	31	36	31	27	39	63	64	39
Perda volatilização (%)	48	46	44	44	37	45	45	42	39	43

(1) tempo de contato entre parênteses.

5.2.4. Água filtrada da ETA UFV

Para água filtrada da ETA UFV foram realizados dois ensaios com amostras de baixa turbidez e cor (Tabela 16).

Tabela 16 – Características das amostras de água filtrada da ETA UFV utilizadas nos testes de determinação de subprodutos da aplicação de dióxido de cloro

Amostra	Turbidez (uT)	Cor (uC)	pH	Alcalinidade (mg.L^{-1})
Ensaio 1	0,5	ND	6,8	21,2
Ensaio 2	0,5	ND	7,4	15,4

A Figura 16 e a Tabela 17 apresentam os resultados do Ensaio 1, realizado com aplicação de 2,5; 3,2 e 5,0 $\text{mg ClO}_2.\text{L}^{-1}$.

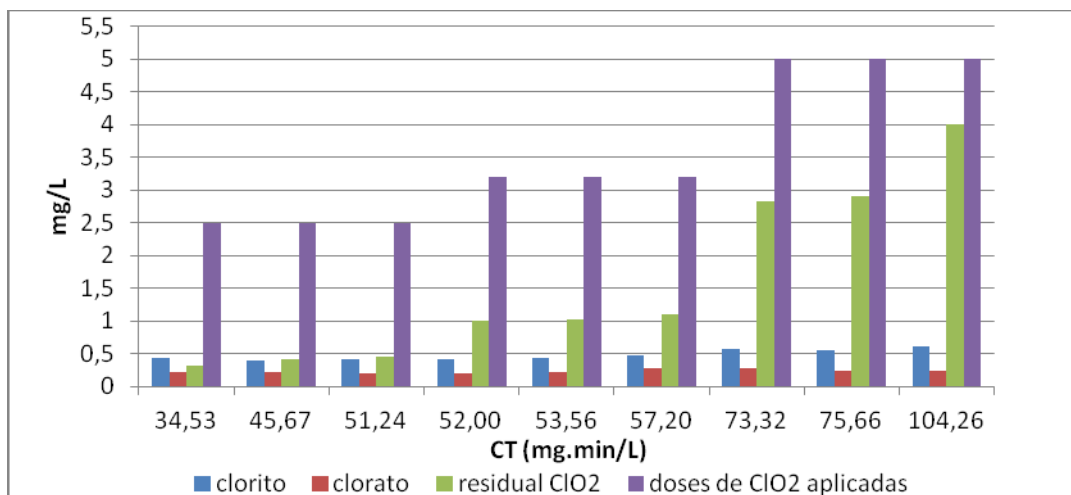


Figura 16 – Concentrações de dióxido de cloro, residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato, água filtrada da ETA UFV, Viçosa MG, Ensaio 1.

Tabela 17 – Doses de dióxido de cloro, concentrações residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato e estimativas das frações de dióxido de cloro envolvidas na formação de subprodutos e de perdas volatilização, água filtrada da ETA UFV, Viçosa MG, Ensaio 1.

Parâmetro	Dose ClO ₂ (mg.L ⁻¹) e tempo de contato (min) (1)									Média
	2,5 (111,4)			3,2 (52)			5,0 (26)			
CT (mg.min.L ⁻¹)	35	46	51	52	54	57	73	76	104	61
ClO ₂ residual (mg.L ⁻¹)	0,31	0,41	0,46	1	1,03	1,1	2,82	2,91	4,01	-
ClO ₂ ⁻ (mg.L ⁻¹)	0,44	0,37	0,40	0,41	0,44	0,47	0,57	0,56	0,61	
ClO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	0,21	0,21	0,20	0,20	0,21	0,27	0,27	0,23	0,23	
Demanda total ClO ₂ (mg.L ⁻¹)	2,19	2,09	2,04	2,20	2,17	2,10	2,18	2,09	0,99	2,01
Demanda ClO ₂ para formação ClO ₂ ⁻ e ClO ₃ ⁻	0,61	0,56	0,56	0,58	0,61	0,69	0,79	0,75	0,80	
Fração de clorito (%)	72	69	72	72	72	68	72	75	77	72
Fração de clorato (%)	28	31	28	28	28	32	28	25	23	28
Perda volatilização (%)	72	73	72	74	72	67	64	64	19	64

(1) tempo de contato entre parênteses.

A formação de clorito foi relativamente baixa, as concentrações variaram de 0,38 a 0,61 mg ClO₂⁻.L⁻¹, e os maiores valores foram observados com aplicação da maior dose de dióxido de cloro (5 mg.L⁻¹). As concentrações de clorato foram, aproximadamente, 0,2 mg.L⁻¹ em todos os testes. Valores baixos de subprodutos formados eram esperados em função das características da água filtrada, mas mesmo assim, as concentrações de clorito foram sempre superiores ao estabelecido pela Portaria 518/2004 (0,2 mg.L⁻¹).

A demanda média de dióxido de cloro foi de 2,01 mg.L⁻¹, valor este maior que o encontrado no teste inicial de demanda realizado com amostra com turbidez e cor semelhantes (1,5 mg.L⁻¹) (ver item 5.1). A estimativa de volatilização foi de 64%, sugerindo mais uma vez

que boa parte do dióxido de cloro aplicado foi perdido nesses testes de bancada. A formação de clorito e clorato se deu em faixas esperadas (média de 72% de clorito e 28% de clorato).

No Ensaio 2 com água filtrada da ETA UFV, foram aplicadas doses de dióxido de cloro de 2,8; 3,5 e 5,2 mg.L⁻¹. Os resultados estão apresentados na Figura 17 e na Tabela 18.

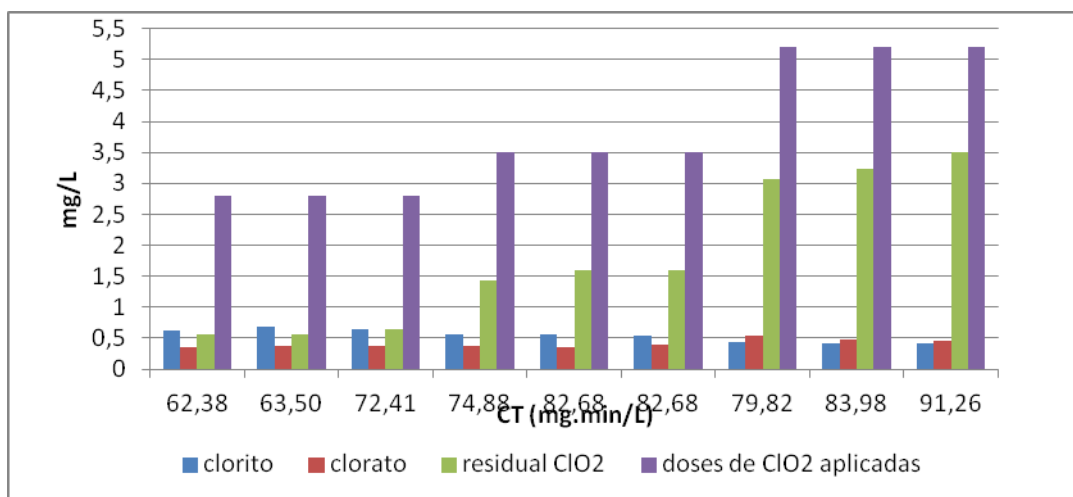


Figura 17 – Concentrações de dióxido de cloro, residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato, água filtrada da ETA UFV, Viçosa MG, Ensaio 2.

Apesar das características das amostras de água filtrada dos dois ensaios serem semelhantes, a formação de clorito foi superior à que ocorreu no Ensaio 1, variando de 0,41 a 0,68 mg.L⁻¹. O mesmo pode ser verificado para a formação de clorato, em concentrações de 0,35 a 0,54 mg.L⁻¹. Porém, as concentrações de clorito permaneceram sempre abaixo do limite da norma dos EUA, mas acima do limite da Portaria 518/2004. As taxas de formação de clorito e clorato foram 62% e 38%, respectivamente.

Tabela 18 – Doses de dióxido de cloro, concentrações residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato e estimativas das frações de dióxido de cloro envolvidas na formação de subprodutos e de perdas volatilização, água filtrada da ETA UFV, Viçosa MG, Ensaio 2.

Parâmetro	Dose ClO ₂ (mg.L ⁻¹) e tempo de contato (min) ⁽¹⁾									Média
	2,8 (111,4)			3,5 (52)			5,2 (26)			
CT (mg.min.L ⁻¹)	62	63	72	75	83	83	80	84	91	77
ClO ₂ residual (mg.L ⁻¹)	0,56	0,57	0,65	1,44	1,59	1,59	3,07	3,23	3,51	-
ClO ₂ ⁻ (mg.L ⁻¹)	0,63	0,68	0,65	0,56	0,57	0,53	0,44	0,41	0,42	
ClO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	0,35	0,38	0,38	0,37	0,35	0,40	0,54	0,48	0,47	
Demanda total ClO ₂ (mg.L ⁻¹)	2,24	2,23	2,15	2,06	1,91	1,91	2,13	1,97	1,69	2,03
Demanda ClO ₂ para formação ClO ₂ ⁻ e ClO ₃ ⁻	0,91	0,98	0,95	0,86	0,85	0,86	0,88	0,80	0,80	
Fração de clorito (%)	69	69	68	66	67	62	50	52	53	62
Fração de clorato (%)	31	31	32	34	33	38	50	48	47	38
Perda volatilização (%)	59	56	56	58	55	55	59	59	53	57

(1) tempo de contato entre parênteses.

5.2.5 Aplicação de dióxido de cloro no tratamento da água e geração e subprodutos - síntese dos resultados

Como visto no item 3.2, é reconhecida a influência da concentração de dióxido de cloro, do tempo de reação, da presença de matéria oxidável e da radiação ultravioleta no consumo de dióxido de cloro e na formação de clorito e clorato (KORN *et al.*; 2001).

No Quadro 1 são apresentados os resultados dos testes de correlação de Spearman aplicados para verificar a associação das concentrações residuais de dióxido de cloro e a formação de clorito e clorato com as seguintes variáveis: dose de dióxido de cloro, tempo de reação, demanda total de dióxido de cloro, demanda de dióxido de cloro envolvida na formação de clorito e clorato, turbidez e cor das amostras de água.

Como esperado, os residuais de dióxido estiveram forte e positivamente correlacionados com as doses aplicadas, ou seja, maiores doses de dióxido de cloro levaram à formação de residuais mais elevados. As doses de dióxido de cloro mostraram ainda correlação positiva e estatisticamente significativa (embora um pouco mais fraca) com a formação de clorato, mas não com a de clorito.

A elevada correlação entre a formação de clorato e a dose de dióxido de cloro adicionada pode ser devida à baixa eficiência no processo de geração de dióxido de cloro. O processo utilizado no presente trabalho envolve reações entre ácido sulfúrico e solução Purate®, composta por peróxido de hidrogênio e clorato de sódio. Queda de eficiência na geração do dióxido pode resultar em concentrações mais elevadas de clorato na solução efluente ao gerador e, dessa forma, a introdução da solução de dióxido de cloro seria acompanhada pela

introdução de clorato, sendo a quantificação ao final do ensaio representada pela soma do clorato formado nas reações de oxiredução do dióxido de cloro na água e do clorato proveniente da solução original Purate[®].

Por sua vez, o tempo de contato somente mostrou associação, forte e negativa, com o residual de dióxido de cloro e isso faz todo sentido, pois quanto maior o tempo maior o consumo de dióxido de cloro por meio de reações químicas e, ou, as perdas por volatilização. Entretanto, o tempo de reação não se mostrou associado com a formação de clorito (e associação muito fraca e negativa com a de clorato) e isso pode refletir os elevados percentuais de volatilização registrados nos diversos experimentos (conduzidos em jarros abertos).

A turbidez e a cor da água mostraram influência positiva e estatisticamente significava na demanda (consumo) total de dióxido de cloro, na fração de dióxido de cloro envolvida em reações para formação de clorito e clorato e na própria concentração resultante de clorito e clorato. Em outras palavras, em geral, a aplicação de dióxido de cloro em amostras de água bruta (simulando pré-oxidação), decantada e filtrada (simulando desinfecção) provocou demanda desse oxidante e formação de clorito e clorato de acordo com as características da água, expressas pela turbidez e cor.

Entretanto, a associação da cor e turbidez com as variáveis citadas se deu em diferentes intensidades, sendo as correlações mais fortes registradas com a demanda total de dióxido de cloro. Isso significa que outros fatores, além da turbidez e da cor, tiveram influência determinante nas demais variáveis em questão, ou seja, com a formação de clorito e clorato.

Nas amostras do ribeirão São Bartolomeu (10-14 uT e 20-50 uC), a aplicação de 3-6 mg $\text{ClO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ resultou em demanda de dióxido de cloro entre 2 e 3 mg. L^{-1} . Nas amostras do rio Turvo (25 uT e 50-100 uC), a aplicação de 4-6 mg $\text{ClO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ resultou em demanda de dióxido de cloro entre 2 e 4 mg. L^{-1} . A aplicação de doses de, aproximadamente, 3-5,5 mg $\text{ClO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ em amostras de água decantada (4-20 uT e 10-40 uC) resultou em demanda de dióxido de cloro de 2-2,7 mg. L^{-1} . Em água filtrada (0,5 uT e < 5 uC), a aplicação de aproximadamente 2,5-5 mg $\text{ClO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ provocou demanda de cerca de 2 mg $\text{ClO}_2\cdot\text{L}^{-1}$.

Quadro 1 – Matriz de correlação de entre variáveis envolvidas no consumo das doses de dióxido de cloro e na formação de clorito e clorato, ensaios de bancada.

Coeficiente de Spearman (rs) e valores de p (entre parênteses)									
Variáveis	Dose ClO ₂	Tempo contato	Demanda total ClO ₂	Demanda ClO ₂ para formação ClO ₂ ⁻ e ClO ₃ ⁻	Residual ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	Turbidez	Cor
Dose ClO ₂	NA	NA	0,383 (0,0002)	0,402 (0,0003)	0,887 (<0,0001)	0,096 (0,374)	0,208 (0,018)	NA	NA
Tempo contato	NA	NA	0,086 (0,697)	-0,110 (0,178)	-0,941 (<0,0001)	0,190 (0,782)	-0,072 (0,0002)	NA	NA
Demanda total ClO ₂	0,383 (0,0002)	0,086 (0,697)	NA	0,551 (<0,0001)	-0,023 (0,642)	0,514 (<0,0001)	0,661 (<0,0001)	0,739 (<0,0001)	0,767 (<0,0001)
Demanda ClO ₂ para formação ClO ₂ ⁻ e ClO ₃ ⁻	0,402 (0,0003)	-0,110 (0,178)	0,551 (<0,0001)	NA	0,128 (0,217)	NA	NA	0,356 (0,0001)	0,408 (<0,0001)
Residual ClO ₂	0,887 (<0,0001)	-0,941 (<0,0001)	-0,023 (0,642)	0,128 (0,217)	NA	-0,176 (0,150)	0,101 (<0,0001)	0,071 (0,554)	0,143 (0,229)
ClO ₂ ⁻	0,096 (0,374)	0,190 (0,782)	0,514 (<0,0001)	NA	-0,176 (0,150)	NA	0,755 (0,045)	0,301 (0,043)	0,329 (0,001)
ClO ₃ ⁻	0,208 (0,018)	-0,072 (0,0002)	0,661 (<0,0001)	NA	0,101 (<0,0001)	0,755 (0,045)	NA	0,432 (<0,0001)	0,455 (<0,0001)
Turbidez	NA	NA	0,739 (<0,0001)	0,356 (0,0001)	0,071 (0,554)	0,301 (0,043)	0,432 (<0,0001)	NA	NA
Cor	NA	NA	0,767 (<0,0001)	0,408 (<0,0001)	0,143 (0,229)	0,329 (0,001)	0,455 (<0,0001)	NA	NA
Células destacadas em cinza indicam correlação estatisticamente significativa ($\alpha=0.05$). NA: não se aplica pelo fato da associação entre variáveis não fazer sentido ou porque as variáveis são dependentes.									

A demanda total de dióxido de cloro mostrou correlação positiva e estatisticamente significativa (embora em intensidade não tão elevada) com a dose de ClO_2 e os teores de clorito e clorato, ou seja, demonstrando a influência esperada da conversão de clorito e clorato no consumo das doses aplicadas de dióxido de cloro, mas, novamente, a influência de outras variáveis, como a já citada elevada volatilização.

A formação de clorito e clorato, expressa conjuntamente pela variável denominada ‘demanda de ClO_2 para formação ClO_2^- e ClO_3^- ’ (estimada com base nas concentrações de clorito e clorato) esteve associada (positiva e de forma estatisticamente significativa) com a turbidez e a cor (já mencionado) e com a dose de dióxido de cloro (embora com coeficiente de Spearman relativamente baixo). Nesse mesmo sentido, como já citado, as concentrações de clorato se mostraram associadas às doses de dióxido aplicadas, mas as de clorito não.

Em termos gerais, a formação proporcional de clorito e clorato seguiu o sugerido na literatura, com predominância de clorito. Nos vários ensaios, da fração do dióxido de cloro aplicada que foi convertida em subprodutos, cerca de 60-80% foi representada por clorito e 20-40% por clorato. Entretanto, em poucos casos, essa proporção se inverteu.

Em todos os ensaios, a aplicação de $2,5\text{-}6 \text{ mg ClO}_2.\text{L}^{-1}$ resultou na formação de clorito em concentrações acima do valor máximo permitido pela Portaria 518/2004 ($0,2 \text{ mg ClO}_2^-\text{.L}^{-1}$). Os menores valores ($0,3\text{-}0,6 \text{ mg ClO}_2^-\text{.L}^{-1}$) foram obtidos com aplicação de $2,5\text{-}5 \text{ mg ClO}_2.\text{L}^{-1}$ em amostras de água filtrada e de $3\text{-}5,5 \text{ mg ClO}_2.\text{L}^{-1}$ em amostras de água bruta do ribeirão São Bartolomeu (baixa turbidez).

Por outro lado, a aplicação de $2,5\text{-}6 \text{ mg ClO}_2.\text{L}^{-1}$ em amostras de água bruta, decantada e filtrada poucas vezes provocou a formação de clorito em concentrações acima do valor máximo recomendado pela norma da EPA ($0,8 \text{ mg.L}^{-1}$), e raramente acima do valor máximo permitido (1 mg.L^{-1}). Em geral, esses valores limites foram ultrapassados em amostras de turbidez e cor mais elevadas (água bruta e água decantada).

Ensaio preliminares (item 5.1) indicaram demandas de dióxido de cloro de $1,3 \text{ mg.L}^{-1}$ (água filtrada) a $1,9 \text{ mg.L}^{-1}$ (água bruta) e pareciam confirmar o entendimento, expresso no item 3.6, de que doses de dióxido de cloro maiores que $1,4 \text{ mg.L}^{-1}$ devem ser evitadas devido à possibilidade de formação de clorito em concentrações superiores à 1 mg.L^{-1} . Note-se que, no mesmo sentido, a norma do

Canadá limita as doses de dióxido de cloro como desinfetante em $1,2 \text{ mg.L}^{-1}$ (ver item 3.4.1). Entretanto, nos ensaios subsequentes com doses de dióxido de cloro de $2,5\text{-}6 \text{ mg ClO}_2.\text{L}^{-1}$, ainda que os resultados tenham apontado demandas de dióxido de cloro superiores aos dos ensaios preliminares, as concentrações resultantes de clorito raramente ultrapassaram os valores máximos permitidos em normas de qualidade da água de $0,8\text{-}1 \text{ mg.L}^{-1}$. Porém, há que ser considerado que nesses valores de demanda de dióxido de cloro estão embutidas eventuais perdas por volatilização, estimada em valores elevados, em torno de 60% ou mais das doses de dióxido de cloro aplicadas.

5.3 – Avaliação da dinâmica de dióxido de cloro, clorito e clorato na rede de distribuição

Os ensaios para avaliar a dinâmica de dióxido de cloro na rede de distribuição foram realizados com água filtrada da ETA UFV. Foram realizados em tanque de contato de alvenaria (Figura 2), com duração igual ao tempo teórico de detenção hidráulica do tanque. Foram aplicadas doses de $3,0\text{e } 6,0 \text{ mg ClO}_2.\text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato; os residuais de dióxido de cloro, clorito e clorato foram quantificados na saída do tanque de contato e ao longo do sistema de distribuição até as pontas de rede com todas as torneiras abertas.

Os ensaios foram realizados entre janeiro e março de 2010, período com elevadas temperaturas e alta incidência de luz solar.

No primeiro ensaio, com duração de 3 horas (tempo no qual se observou a estabilização do residual de dióxido de cloro na ultima torneira da rede), foi aplicada dose de $6 \text{ mg ClO}_2.\text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato. O decaimento de dióxido de cloro no interior do tanque de contato permaneceu, mas agora de forma bem menos intensa e isso poderia ainda ser creditado à demanda exercida pela água filtrada, volatilização e, ou fotodegradação, já que esse ensaio foi realizado com o tanque aberto. Ainda no interior do tanque de contato, a formação de clorato foi bem mais intensa que a de clorito, se deu de forma crescente ao longo das câmaras e no final do tanque de contato sua concentração superou a de dióxido de cloro.

Ao longo da rede de distribuição as concentrações residuais de dióxido de cloro apresentaram oscilações, chegando ao final da rede com concentração muito baixa: $0,12 \text{ mg.L}^{-1}$. O clorato também apresentou oscilações na rede, mas manteve-se em concentrações em torno de $2,5\text{-}3 \text{ mg.L}^{-1}$, bem superiores às dióxido de cloro e de

clorito; nos pontos mais distantes da rede chegou a ser o único subproduto detectado já que as, já baixas, concentrações de clorito tenderam ao desaparecimento (Figura 18).

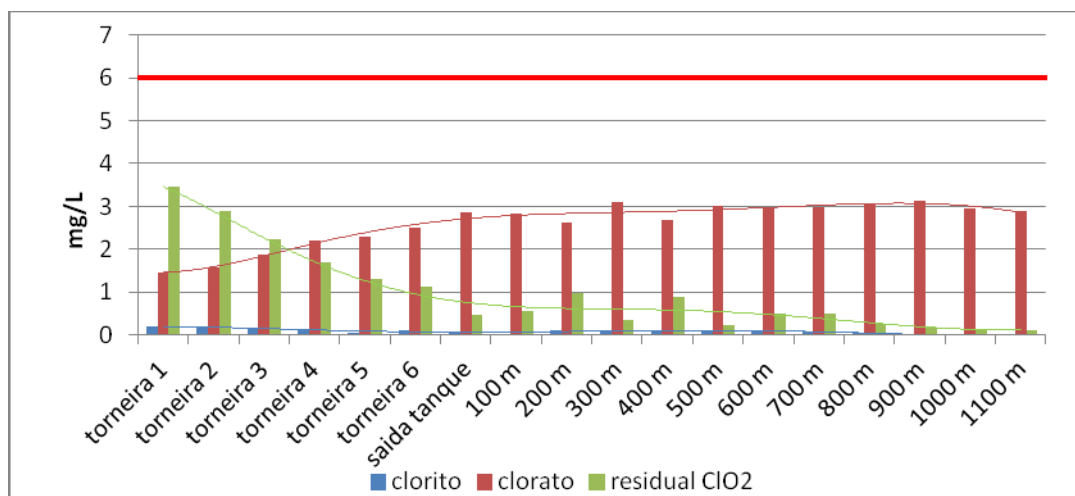


Figura 18 – Concentrações de dióxido de cloro, clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 1: aplicação de 6 mg ClO₂.L⁻¹ na entrada do tanque de contato e coleta de amostras com todas as torneiras abertas, Viçosa-MG

Nas figuras 18 a 26 a linha destacada em vermelho refere-se à dose de dióxido de cloro aplicada na entrada do tanque de contato. As linhas ao longo das barras que representam as concentrações de dióxido de cloro, clorito e clorato são linhas de tendência ajustadas aos dados de forma a facilitar a visualização de suas variações no tanque de contato e ao longo da rede de distribuição.

Alguns fatores reconhecidamente tendem a aumentar a concentração de clorato formado, tais como: a relação dose aplicada x demanda de dióxido de cloro, exposição à luz solar (decomposição fotoquímica), os níveis de clorato presentes na matéria prima (clorato de sódio), variações no valor de pH durante a geração do dióxido de cloro e presença de cloro na água (USEPA, 1999). A eficiência do gerador durante esse ensaio foi de 68,2%, de acordo com a produção do gerador, fato este que pode ter influenciado a formação elevada de clorato. O valor máximo de clorito formado foi de 0,19 mg.L⁻¹, encontrado na primeira chicana do tanque de contato.

Estima-se que a quase totalidade do dióxido de cloro que realmente foi consumido [(demanda total – (perda por volatilização + residual)] foi convertida a clorato, sendo que 28% e 37% do dióxido de cloro introduzido na entrada do tanque de contato despreendeu-se por volatilização (e, ou converteu-se em cloretos) até,

respectivamente, a saída do tanque e a ponta de rede (Tabela 19). Cabe destacar que, por vezes, a concentração de clorato detectada nesse ensaio foi superior à concentração possível de ser encontrada. Infere-se, portanto, que possa ter havido introdução de clorato junto com a solução de dióxido de cloro.

Tabela 19 – Estimativa da demanda de dióxido de cloro, das respectivas frações envolvidas na formação de clorito e clorato e de perdas por volatilização no tanque de contato e na rede piloto de distribuição, Ensaio 1, aplicação de 6 mg $\text{ClO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato sem cobertura e coleta de amostras na rede com todas as torneiras abertas.

Ponto de amostragem	Demanda de ClO_2 para formação de subprodutos ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Perda por volatilização ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Fração de Clorito (%)	Fração de Clorato (%)	Perda por volatilização (%)
Tanque de contato					
Torneira 1	0,87	-0,9	13,9	86,1	-21,3
Torneira 2	0,91	-0,4	12,6	87,4	-8,8
Torneira 3	1,02	0,1	8,6	91,4	2,6
Torneira 4	1,18	0,4	7,1	92,9	9,6
Torneira 5	1,16	0,8	3,3	96,7	19,7
Torneira 6	1,29	0,7	4,6	95,4	18,4
Saída	1,46	1,1	4,0	96,0	27,8
Rede de distribuição					
100 m	1,37	1,1	0,0	100,0	28,5
200 m	1,37	0,8	5,3	94,7	19,2
300 m	1,57	1,1	3,5	96,5	26,8
400 m	1,39	0,8	5,1	94,9	20,8
500 m	1,54	1,2	3,8	96,2	30,5
600 m	1,51	1,0	3,6	96,4	24,9
700 m	1,52	1,0	3,4	96,6	24,7
800 m	1,53	1,2	1,8	98,2	30,3
900 m	1,52	1,3	0,0	100,0	32,6
1000 m	1,43	1,5	0,0	100,0	37,0
1100 m	1,40	1,6	0,0	100,0	38,8

Em vista desses resultados, para a realização dos demais ensaios os estoques dos reagentes Purate® e ácido sulfúrico foram renovados e, com isso, a eficiência do gerador aumentou para 95,5%.

5.3.1. Ensaio com aplicação de 6 mg $\text{ClO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato.

No segundo e no terceiro ensaios na rede de distribuição piloto (Figuras 19, 20 e 21) a concentração de dióxido de cloro aplicada foi de 6 mg.L⁻¹. O segundo ensaio, tal qual o primeiro, teve duração de três horas; no terceiro ensaio foram realizadas duas coletas, uma após três horas de ensaio (Figura 20) e outra após completadas seis

horas de duração (Figura 21). Ao término da primeira coleta do terceiro ensaio (primeiras três horas) procedeu-se imediatamente à cobertura do tanque de contato com telhas de amianto.

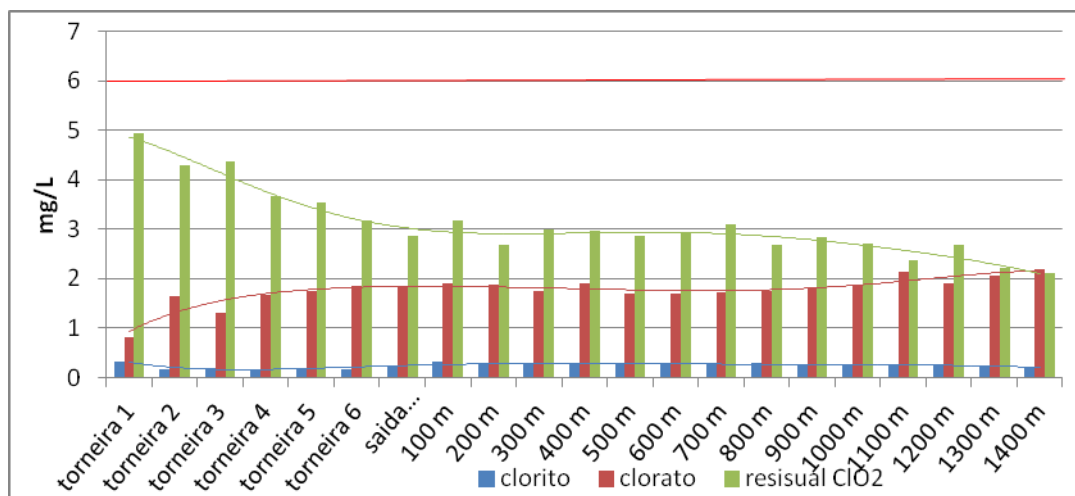


Figura 19 – Concentrações de dióxido de cloro, clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 2: aplicação de 6 mg ClO₂.L⁻¹ na entrada do tanque de contato aberto e coleta de amostras na rede com todas as torneiras abertas, Viçosa-MG

No segundo ensaio e na primeira parte do terceiro ensaio (com o tanque aberto), algumas tendências verificadas no Ensaio 1 permaneceram: concentrações decrescentes de dióxido de cloro no interior do tanque de contato, crescentes de clorato e muito baixas de clorito. Porém, tanto o decaimento do dióxido de cloro quanto o incremento de clorato no tanque de contato se deram de forma bem menos intensa do que no Ensaio 1; além disso, os residuais de dióxido de cloro se mostraram mais estáveis na rede de distribuição (Tabela 20).

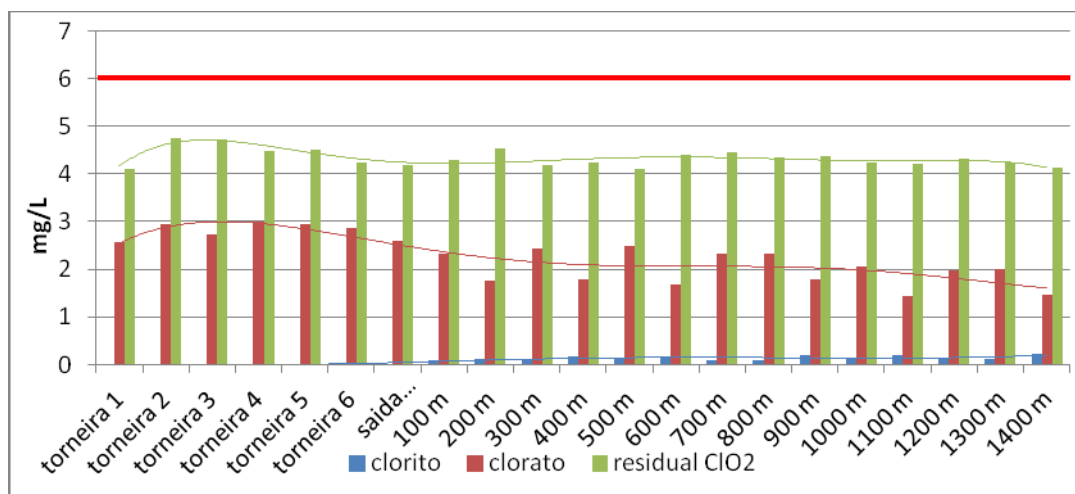


Figura 20 – Concentrações de dióxido de cloro, clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 3a: aplicação de $6 \text{ mg ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato de alvenaria aberto e coleta de amostras na rede com todas as torneiras abertas, Viçosa-MG

Com a cobertura do tanque de contato, o decaimento de dióxido de cloro no tanque de contato e a formação de clorato, relativamente à de clorito, foram bastante reduzidos (Figura 21). Isso parece então conformar a hipótese de que a conversão de clorito a clorato pela radiação ultravioleta tenha ocorrido nos ensaios anteriores.

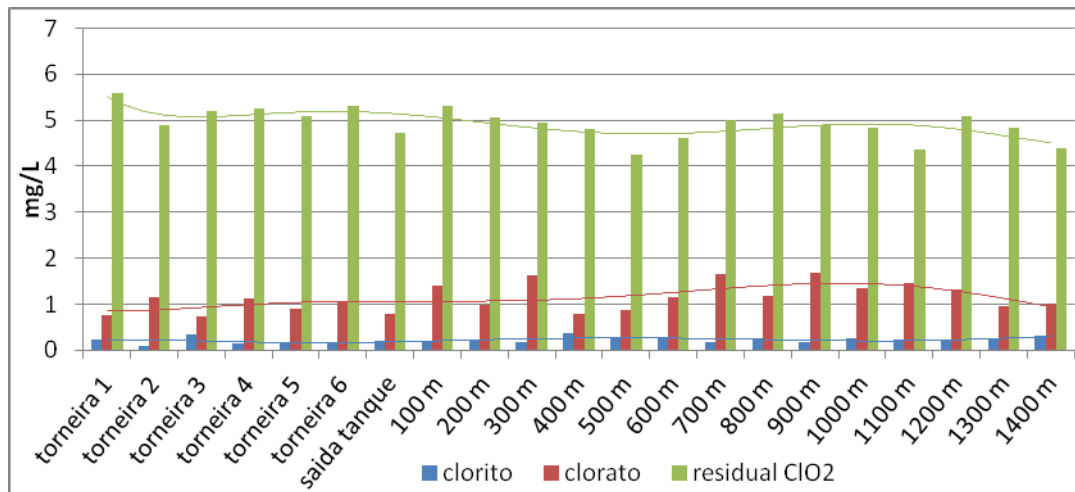


Figura 21 – Concentrações de dióxido de cloro, clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 3b: aplicação de $6 \text{ mg ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato fechado e coleta de amostras na rede com todas as torneiras abertas, Viçosa-MG

Análises estatísticas (testes de correlação de Spearman) revelaram associações fortes e estatisticamente significativas de praticamente todas as variáveis (à exceção do clorato) com a distância do ponto de coleta ao tanque de contato no Ensaio 2. O residual de dióxido de cloro caiu ao longo da rede e, conseqüentemente, a demanda

aumentou; a formação de clorito também diminuiu ao longo da rede, mas a de clorato aumentou. De maneira coerente com esses resultados, a demanda de dióxido de cloro se mostrou positivamente associada com a formação de clorato e negativamente com a de clorito (Quadro 2).

Nesse ensaio, nenhuma das variáveis analisadas apresentou oscilações amplas na rede de distribuição (Tabela 21). A demanda de dióxido de cloro na rede foi de $1,1 \text{ mg.L}^{-1}$, sendo que a concentração residual do desinfetante caiu de $3,2 \text{ mg.L}^{-1}$ no início para $2,1 \text{ mg.L}^{-1}$ no final da rede, (na Tabela 21 os dados de demanda estão relacionados à dose aplicada na entrada do tanque de contato, ou seja, incluem a demanda no tanque). Como visto, a formação de clorato prevaleceu sobre a de clorito.

Tabela 20 – Concentração residual e demanda de dióxido de cloro, frações de clorito, clorato e de perdas por volatilização, ensaios 2, 3a (tanque de contato aberto) e 3b (tanque coberto), aplicação de 6 mg ClO₂.L⁻¹ na entrada do tanque de contato.

Ponto de amostragem	Residual de ClO ₂ (mg.L ⁻¹)			Demanda de ClO ₂ (mg.L ⁻¹)			Fração de clorito (%)			Fração de clorato (%)			Fração volatilizada (%)		
	Ensaio 2	Ensaio 3a	Ensaio 3b	Ensaio 2	Ensaio 3a	Ensaio 3b	Ensaio 2	Ensaio 3a	Ensaio 3b	Ensaio 2	Ensaio 3a	Ensaio 3b	Ensaio 2	Ensaio 3a	Ensaio 3b
Tanque de contato															
torneira 1	4,94	4,10	5,60	1,06	1,90	0,40	32,7	ND	28,75	67,3	100,00	71,25	1,4	-0,03	-7,62
torneira 2	4,28	4,74	4,90	1,72	1,26	1,10	11,7	ND	10,23	88,3	100,00	89,77	3,5	-0,19	0,99
torneira 3	4,37	4,73	5,20	1,63	1,27	0,80	16,1	ND	37,21	83,9	100,00	62,79	5,9	-0,16	-2,39
torneira 4	3,68	4,49	5,25	2,32	1,51	0,75	11,6	ND	13,08	88,4	100,00	86,92	13,3	-0,15	-4,84
torneira 5	3,54	4,51	5,10	2,46	1,49	0,90	10,9	ND	17,18	89,1	100,00	82,82	14,5	-0,15	0,40
torneira 6	3,18	4,24	5,30	2,82	1,76	0,70	10,4	ND	14,84	89,6	100,00	85,16	19,2	-0,09	-5,35
saida	2,86	4,18	4,72	3,14	1,82	1,28	13,5	ND	25,34	86,5	100,00	74,66	23,7	-0,05	7,23
Rede de distribuição															
100 m	3,17	4,29	5,30	2,83	1,71	0,70	17,1	5,03	14,47	82,9	94,97	85,53	16,3	-0,05	-10,39
200 m	2,69	4,54	5,05	3,31	1,46	0,95	16,9	8,39	21,86	83,1	91,61	78,14	24,7	-0,02	-1,28
300 m	3,00	4,19	4,95	3,00	1,81	1,05	15,9	4,72	11,54	84,1	95,28	88,46	22,1	-0,04	-7,20
400 m	2,96	4,23	4,80	3,04	1,77	1,20	15,2	9,97	36,42	84,8	90,03	63,58	20,4	0,03	3,07
500 m	2,86	4,10	4,25	3,14	1,90	1,75	16,4	5,18	29,35	83,6	94,82	70,65	24,8	-0,04	12,33
600 m	2,95	4,39	4,60	3,05	1,61	1,40	16,0	11,66	21,64	84,0	88,34	78,36	23,6	0,01	3,50
700 m	3,09	4,46	5,00	2,91	1,54	1,00	17,2	5,20	10,85	82,8	94,80	89,15	20,3	-0,08	-8,52
800 m	2,68	4,34	5,15	3,32	1,66	0,85	16,7	5,20	21,69	83,3	94,80	78,31	26,8	-0,06	-6,27
900 m	2,83	4,36	4,90	3,17	1,64	1,10	14,7	11,96	11,35	85,3	88,04	88,65	23,8	0,00	-7,06
1000 m	2,72	4,23	4,85	3,28	1,77	1,15	15,0	6,52	18,78	85,0	93,48	81,22	25,1	0,00	-3,15
1100 m	2,38	4,21	4,35	3,62	1,79	1,65	12,1	13,85	16,05	87,9	86,15	83,95	27,4	0,07	3,93
1200 m	2,67	4,32	5,10	3,33	1,68	0,90	14,2	7,48	16,93	85,8	92,52	83,07	25,8	-0,01	-6,41
1300 m	2,21	4,24	4,85	3,79	1,76	1,15	12,4	7,11	23,25	87,6	92,89	76,75	31,5	0,00	2,14
1400 m	2,10	4,14	4,40	3,90	1,86	1,60	10,3	15,43	27,28	89,7	84,57	72,72	31,9	0,08	7,70

ND: não detectado

Quadro 2 – Matriz de correlação entre variáveis envolvidas no consumo das doses de dióxido de cloro e na formação de clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 2, aplicação de 6 mg ClO₂.L⁻¹ na entrada do tanque de contato aberto e coleta de amostras na rede com todas as torneiras abertas, Viçosa-MG. Coeficientes de Spearman (rs) e valores de p (entre parênteses)

Variáveis	Distância	Residual ClO ₂	Clorito	Clorato	Demanda ClO ₂	% clorito	% clorato
Distância	NA	-0,802 (0,0006)	-0,824 (0,0003)	0,433 (0,621)	0,802 (0,0008)	-0,793 (0,0007)	0,793 (0,0007)
Residual ClO ₂	-0,802 (0,0006)	NA	0,697 (0,006)	-0,565 (0,035)	NA	0,736 (0,0027)	-0,736 (0,0027)
Clorito	-0,824 (0,0003)	0,697 (0,006)	NA	-0,402 (0,554)	-0,697 (0,0065)	NA	-0,930 (0,0001)
Clorato	0,433 (0,621)	-0,565 (0,035)	-0,402 (0,554)	NA	0,565 (0,042)	-0,626 (0,016)	NA
Demanda ClO ₂	0,802 (0,0008)	NA	-0,697 (0,0065)	0,565 (0,042)	NA	-0,736 (0,003)	0,736 (0,003)
% clorito	-0,793 (0,0007)	0,736 (0,0027)	NA	-0,626 (0,016)	-0,736 (0,003)	NA	-1,00 (0,0001)
% clorato	NA	-0,802 (0,0006)	-0,824 (0,0003)	0,433 (0,621)	0,802 (0,0008)	-0,793 (0,0007)	0,793 (0,0007)

Células destacadas em cinza indicam correlação estatisticamente significativa ($\alpha=0.05$). NA: não se aplica pelo fato da associação entre variáveis não fazer sentido ou porque as variáveis são dependentes.

Tabela 21 – Estatística descritiva das variações da demanda e do residual de dióxido de cloro e da formação de clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 2, aplicação de 6 mg ClO₂.L⁻¹ na entrada do tanque de contato aberto e coleta de amostras na rede com toda as torneiras abertas.

Variável	N ⁽¹⁾	Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão
Residual ClO ₂ (mg.L ⁻¹)	14	2,1	3,2	2,7	0,32
Clorito (mg.L ⁻¹)	14	0,2	0,3	0,3	0,03
Clorato (mg.L ⁻¹)	14	1,7	2,2	1,9	0,16
Demanda ClO ₂ (mg.L ⁻¹)	14	2,8	3,9	3,3	0,32
% clorito ⁽²⁾	14	10	17	15	2,05
% clorato ⁽²⁾	14	83	90	85	2,05

(1) número de amostras; (2) percentuais da demanda de dióxido de cloro envolvida na formação de clorito e clorato.

O Ensaio 3a apresentou algumas tendências similares ao do Ensaio 1 ao longo da rede: residual de dióxido decrescente (correlação negativa com a distância, porém não significativa estatisticamente) e, conseqüentemente, aumento da demanda de dióxido de cloro(correlação positiva com a distância). Diferentemente do Ensaio 1, a formação de clorito foi crescente ao longo da rede e a de clorato decrescente (correlações, respectivamente, positiva e negativa). (Quadro 3).

Quadro 3 – Matriz de correlação entre variáveis envolvidas no consumo das doses de dióxido de cloro e na formação de clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 3a, aplicação de 6 mg ClO₂.L⁻¹ na entrada do tanque de contato aberto e coleta de amostras na rede com toda as torneiras abertas. Coeficientes de Spearman (rs) e valores de p (entre parênteses)

Variáveis	Distância	Residual ClO ₂	Clorito	Clorato	Demanda ClO ₂	% clorito	% clorato
Distância	NA	-0,209 (0.473)	0,488 (0.076)	-0,370 (0.433)	0,209 (0.262)	0,519 (0.057)	-0,519 (0.057)
Residual ClO ₂	-0,209 (0.473)	NA	0,013 (0.964)	-0,148 (0.614)	NA	0,075 (0.799)	-0,075 (0.799)
Clorito	0,488 (0.076)	0,013 (0.964)	NA	-0,899 (0.0001)	-0,013 (0.844)	NA	-0,982 (0.0001)
Clorato	-0,370 (0.933)	-0,148 (0.614)	-0,899 (0.0001)	NA	0,148 (0.7489)	-0,938 (0.0001)	NA
Demanda ClO ₂	0,209 (0.262)	NA	-0,013 (0.844)	0,148 (0.7489)	NA	-0,075 (0.996)	0,075 (0.996)
% clorito	0,519 (0.057)	0,075 (0.799)	NA	-0,938 (0.0001)	-0,075 (0.996)	NA	-1,000 (0.0001)
% clorato	-0,519 (0.057)	-0,075 (0.799)	-0,982 (0.0001)	NA	0,075 (0.996)	-1,000 (0.0001)	NA

Células destacadas em cinza indicam correlação estatisticamente significativa ($\alpha=0.05$). NA: não se aplica pelo fato da associação entre variáveis não fazer sentido ou porque as variáveis são dependentes.

Novamente, nenhuma das variáveis analisadas apresentou oscilações amplas na rede de distribuição (Tabela 22). A demanda de dióxido de cloro na rede foi pequena, sendo que a concentração residual manteve-se entre 4,1 e 4,5 mg.L⁻¹. A formação de clorato novamente prevaleceu sobre a de clorito.

Tabela 22 – Estatística descritiva das variações da demanda e do residual de dióxido de cloro e da formação de clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 3a, aplicação de 6 mg ClO₂.L⁻¹ na entrada do tanque de contato aberto e coleta de amostras na rede com toda as torneiras abertas.

Variável	N ⁽¹⁾	Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão
Residual ClO ₂ (mg.L ⁻¹)	14	4,1	4,5	4,3	0,12
Clorito (mg.L ⁻¹)	14	0,1	0,21	0,14	0,04
Clorato (mg.L ⁻¹)	14	1,5	2,5	2,0	0,35
Demanda ClO ₂ (mg.L ⁻¹)	14	1,5	1,9	1,7	0,12
% clorito ⁽²⁾	14	4,7	15	4,8	3,48
% clorato ⁽²⁾	14	84	95	95	3,48

(1) número de amostras; (2) percentuais da demanda de dióxido de cloro envolvida na formação de clorito e clorato.

No Ensaio 3b nenhuma variável apresentou associação significativa com a distância e as variáveis analisadas pouco oscilaram na rede. Uma diferença marcante em relação ao Ensaio 3a foi a identificação de forte e significativa correlação entre os residuais de clorito e a demanda (ou o residual) de ClO₂, indicando a importância/intensidade de conversão de

dióxido de cloro em clorito. Entretanto, uma vez mais, a formação de clorato prevaleceu sobre a de clorito. O residual de dióxido de cloro variou de 5,3 a 4,2 mg.L⁻¹, do início ao final da rede de distribuição (Quadro 4 e Tabela 23).

Quadro 4 – Matriz de correlação entre variáveis envolvidas no consumo das doses de dióxido de cloro e na formação de clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 3b, aplicação de 6 mg ClO₂.L⁻¹ na entrada do tanque de contato coberto e coleta de amostras na rede com toda as torneiras abertas. Coeficientes de Spearman (rs) e valores de p (entre parênteses)

Variáveis	Distância	Residual ClO ₂	Clorito	Clorato	Demanda ClO ₂	% clorito	% clorato
Distância	NA	-0,317 (0.697)	0,200 (0.493)	0,024 (0.934)	0,317 (0.663)	0,086 (0.771)	-0,086 (0.771)
Residual ClO ₂	-0,317 (0.697)	NA	-0,550 (0.041)	0,350 (0.420)	NA	-0,447 (0.109)	0,447 (0.109)
Clorito	0,200 (0.493)	-0,550 (0.041)	NA	-0,802 (0.0006)	0,550 (0.048)	NA	NA
Clorato	0,024 (0.934)	0,350 (0.420)	-0,802 (0.0006)	NA	-0,350 (0.417)	NA	-0,899 (0.0001)
Demanda ClO ₂	0,317 (0.663)	NA	0,550 (0.048)	-0,350 (0.417)	NA	0,447 (0.710)	-0,447 (0.710)
% clorito	0,086 (0.771)	-0,447 (0.109)	NA	-0,802 (0.0006)	0,447 (0.710)	NA	-1,000
% clorato	-0,086 (0.771)	0,447 (0.109)	-0,899 (0.0001)	NA	-0,447 (0.710)	-1,000	NA

Células destacadas em cinza indicam correlação estatisticamente significativa ($\alpha=0.05$). NA: não se aplica pelo fato da associação entre variáveis não fazer sentido ou porque as variáveis são dependentes.

Tabela 23 – Estatística descritiva das variações da demanda e do residual de dióxido de cloro e da formação de clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 3b, aplicação de 6 mg ClO₂.L⁻¹ na entrada do tanque de contato coberto e coleta de amostras na rede com toda as torneiras abertas.

Variável	N ⁽¹⁾	Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão
Residual ClO ₂ (mg.L ⁻¹)	14	4,2	5,3	4,8	0,32
Clorito (mg.L ⁻¹)	14	0,2	0,4	0,2	0,06
Clorato (mg.L ⁻¹)	14	0,8	1,7	1,2	0,29
Demanda ClO ₂ (mg.L ⁻¹)	14	0,7	1,8	1,2	0,32
% clorito ⁽²⁾	14	10	36	20	7,5
% clorato ⁽²⁾	14	64	90	80	7,5

(1) número de amostras; (2) percentuais da demanda de dióxido de cloro envolvida na formação de clorito e clorato.

No Quadro 5 e na Tabela 24 encontram-se os resultados dos testes estatísticos aplicados ao conjunto dos dados relativos aos três ensaios com aplicação de 6 mg ClO₂.L⁻¹ na entrada do tanque de contato.

As variações com a distância observadas no Ensaio 1 não se fizeram refletir no conjunto dos dados. A variação relativamente ampla da demanda de dióxido de cloro expressa na Tabela 24 se deve ao fato de que no Ensaio 1 a demanda no tanque de contato (aberto) foi bem maior do

que nos demais, mas, de fato, o consumo na rede foi baixo em todos os ensaios e os residuais mantiveram-se relativamente estáveis.

Quadro 5 – Matriz de correlação entre variáveis envolvidas no consumo das doses de dióxido de cloro e na formação de clorito e clorato na rede piloto de distribuição, ensaios com aplicação de 6 mg ClO₂.L⁻¹ na entrada do tanque de contato e coleta de amostras na rede com toda as torneiras abertas. Coeficientes de Spearman (rs) e valores de p (entre parênteses)

Variáveis	Distância	Residual ClO ₂	Clorito	Clorato	Demanda ClO ₂	% clorito	% clorato
Distância	NA	-0,161 (0.307)	-0.024 (0.881)	-0.018 (0.909)	0.161 (0.274)	0.021 (0.892)	-0.021 (0.892)
Residual ClO ₂	-0,161 (0.307)	NA	-0.271 (0.829)	-0.577 (0.0001)	NA	0.131 (0.406)	-0.131 (0.406)
Clorito	-0.024 (0.881)	-0.271 (0.829)	NA	-0.456 (0.002)	0.271 (0.584)	NA	-0.868 (0.0001)
Clorato	-0.018 (0.909)	-0.577 (0.0001)	-0.456 (0.002)	NA	0.577 (0.0001)	-0.774 (0.0001)	NA
Demanda ClO ₂	0.161 (0.274)	NA	0.271 (0.584)	0.577 (0.0001)	NA	-0.131 (0.513)	0.131 (0.513)
% clorito	0.021 (0.892)	0.131 (0.406)	NA	-0.774 (0.0001)	-0.131 (0.513)	NA	-1,000
% clorato	-0.021 (0.892)	-0.131 (0.406)	-0.868 (0.0001)	NA	0.131 (0.513)	-1,000	NA

Células destacadas em cinza indicam correlação estatisticamente significativa ($\alpha=0.05$). NA: não se aplica pelo fato da associação entre variáveis não fazer sentido ou porque as variáveis são dependentes.

Tabela 24 – Estatística descritiva das variações da demanda e do residual de dióxido de cloro e da formação de clorito e clorato na rede piloto de distribuição, ensaios com aplicação de 6 mg ClO₂.L⁻¹ na entrada do tanque de contato e coleta de amostras na rede com toda as torneiras abertas.

Variável	N ⁽¹⁾	Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão
Residual ClO ₂ (mg.L ⁻¹)	42	2,1	5,3	3,9	0,93
Clorito (mg.L ⁻¹)	42	0,1	0,4	0,2	0,07
Clorato (mg.L ⁻¹)	42	0,8	2,4	1,7	0,43
Demanda ClO ₂ (mg.L ⁻¹)	42	0,7	3,9	2,1	0,94
% clorito ⁽²⁾	42	1,8	36	13	7,3
% clorato ⁽²⁾	42	64	98	87	7,3

(1) número de amostras; (2) percentuais da demanda de dióxido de cloro envolvida na formação de clorito e clorato.

Em resumo, com o aumento da dose de dióxido de cloro para 6 mg.L⁻¹ e com a cobertura do tanque de contato logrou-se diminuir a demanda de dióxido de cloro e manter residuais mais elevados e estáveis, tanto na saída do tanque de contato quanto na rede de distribuição Cabe salientar que mesmo com a aplicação de 6 mg ClO₂.L⁻¹, considerada elevada para estações de tratamento de água, as concentrações de clorito estiveram sempre abaixo de 0,4 mg.L⁻¹; no entanto a ‘fração de formação’ de clorato manteve-se elevada, com respectivas concentrações de 0,8 a 2,4 mg.L⁻¹ (média de 1,7 mg.L⁻¹).

5.3.2. Ensaios com aplicação de $3 \text{ mg ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato

Alcançadas a diminuição do consumo de dióxido de cloro e a manutenção de residuais mais estáveis, com o intuito de aplicar valores menos distantes dos usualmente utilizados em processos de desinfecção, optou-se por reduzir a dose de dióxido de cloro para $3,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ nos ensaios subsequentes, mantendo o tanque de contato coberto.

As figuras 22 e 23 correspondem a dois eventos de amostragem durante o quarto ensaio na rede de distribuição, respectivamente, duas e quatro horas após a aplicação de $3,0 \text{ mg ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ no tanque de contato.

Nesses ensaios, os residuais de dióxido de cloro mantiveram-se relativamente estáveis ao longo da rede e os de clorito foram detectados em concentrações mais elevadas, mas as concentrações de clorato permaneceram elevadas e com tendência de crescimento na rede. No entanto, à medida que se avança ao longo da rede, a fração de formação de clorito elevou-se em relação à de clorato, sugerindo maior formação de clorito e diminuição relativa do clorato (Tabela 25).

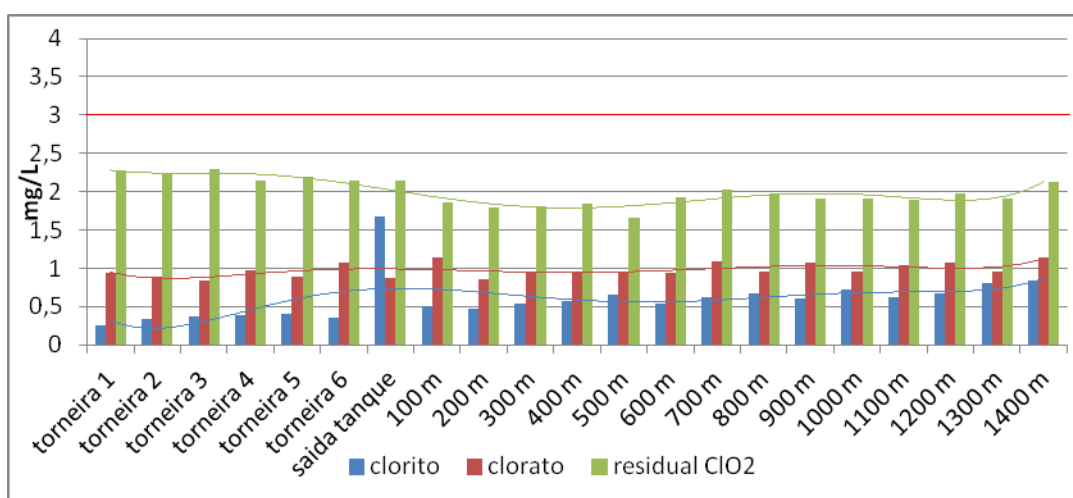


Figura 22 – Concentrações de dióxido de cloro, clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 4a: aplicação de $3 \text{ mg ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato fechado e coleta de amostras após duas horas com todas as torneiras abertas, Viçosa-MG

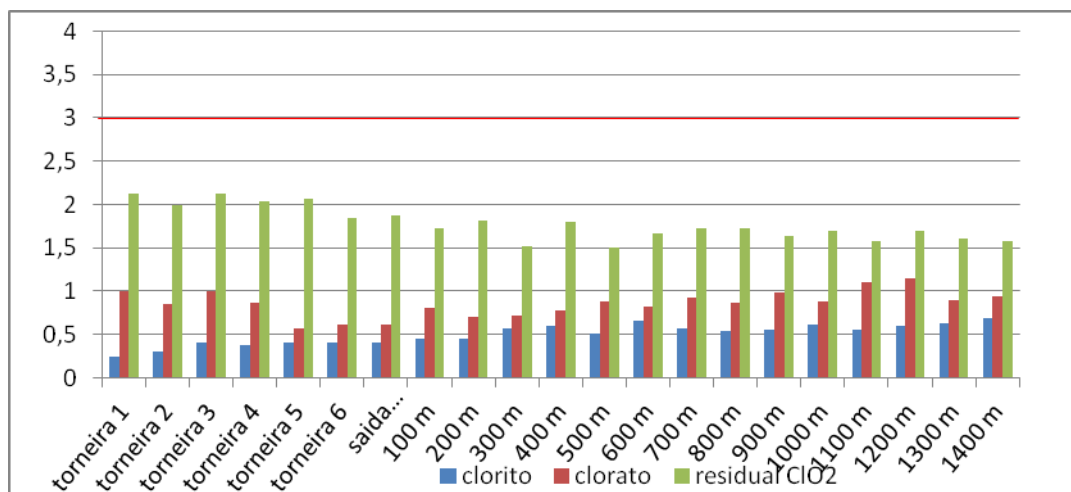


Figura 23 – Concentrações de dióxido de cloro, clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 4b: aplicação de 3 mg $\text{ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato fechado e coleta de amostras após quatro horas com todas as torneiras abertas, Viçosa-MG

As concentrações médias de clorato foram 1,0 e 0,85 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente na primeira e na segunda coletas, oscilando em torno desses valores durante todo ensaio. O valor de 1,68 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ encontrado na saída do tanque de contato (Figura 23), conduzindo a valor negativo da fração volatilizada (Tabela 25), provavelmente é devido a alguma falha durante a coleta ou acondicionamento da amostra, pois valor tão alto foi observado somente uma vez ao longo de todos os ensaios. As concentrações de clorito na rede de distribuição estiveram entre 0,20 e 0,80 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, com valores médios de 0,6 e 0,5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ nas coletas 1 e 2, respectivamente.

No Ensaio 5 (figuras 24 e 25), novamente foram realizadas coletas em tempos diferentes: três e seis horas após aplicação de 3,0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato. No Ensaio 6 (Figura 26) foi aplicado 3,0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato, e a coleta foi realizada após três horas de duração.

Nos ensaios 5 e 6, em geral, foi observado comportamento semelhante ao do Ensaio 4, tendo sido mantidos residuais de dióxido de cloro superiores a 1,0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ em toda a extensão da rede e sem grandes variações entre os tempos de coletas. A formação de clorato permaneceu elevada, mas a formação relativa cai conforme se distancia do tanque de contato; as concentrações de clorito e a formação relativa desse íon tenderam a aumentar ao longo da rede, permanecendo, no entanto, sempre abaixo de 0,8 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (Tabela 26).

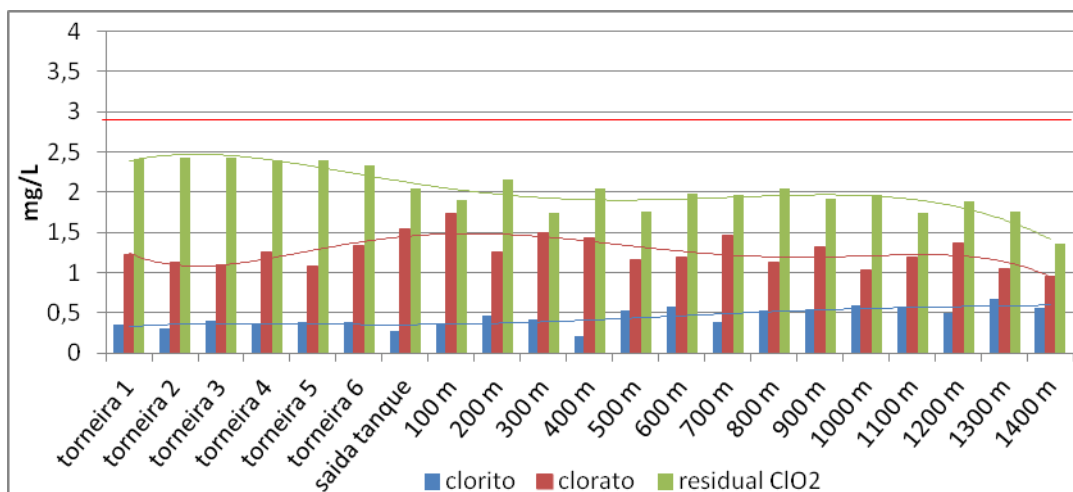


Figura 24 – Concentrações de dióxido de cloro, clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 5a: aplicação de $3 \text{ mg ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato fechado e coleta de amostras após três horas com todas as torneiras abertas, Viçosa-MG

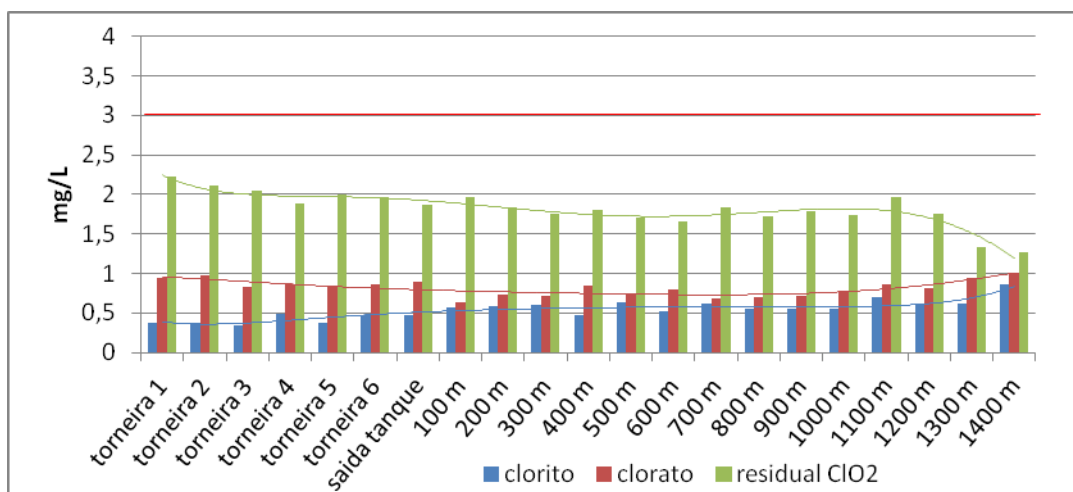


Figura 25 – Concentrações de dióxido de cloro, clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 5b: aplicação de $3 \text{ mg ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato fechado e coleta de amostras após seis horas com todas as torneiras abertas, Viçosa-MG

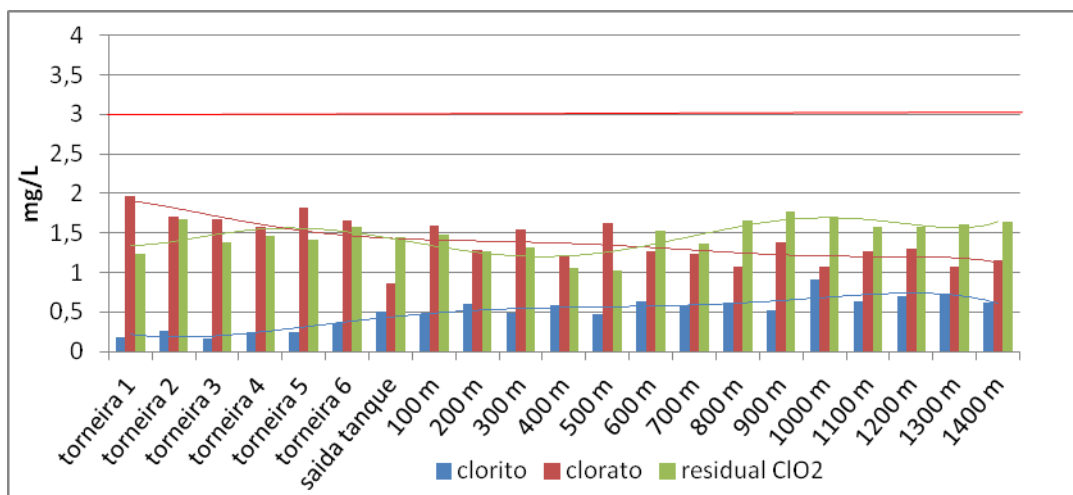


Figura 26 – Concentrações de dióxido de cloro, clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 6: aplicação de 3 mg ClO₂.L⁻¹ na entrada do tanque de contato fechado e coleta de amostras após três horas com todas as torneiras abertas, Viçosa-MG

No Ensaio 6, comparativamente aos demais ensaios com a mesma dose, percebe-se decaimento um pouco mais acentuado do residual de dióxido de cloro no interior do tanque de contato; no entanto o comportamento dos residuais do desinfetante e de clorito na rede foi semelhante ao dos ensaios 5a e 5b: manutenção de residuais estáveis de dióxido de cloro e sempre superiores a 1,0 mg.L⁻¹ e teores de clorito inferiores a 0,8 mg.L⁻¹. Porém, as concentrações de clorato, ainda no tanque de contato, foram próximas ao dobro das encontradas nos outros ensaios realizados com a dose de 3,0 mg.L⁻¹, o que pode indicar que nesse momento já se fazia necessária substituição do Purate® utilizado no processo de geração da solução de dióxido de cloro. Percebe-se também ligeiro decaimento da concentração de clorato no sistema de distribuição piloto, o que pode ter ocorrido em função da necessidade de se prolongar o período do ensaio para se verificar estabilização das concentrações de dióxido de cloro na rede por um período maior de tempo.

Tabela 25 – Concentração residual e demanda de dióxido de cloro, frações de clorito, clorato e de perdas por volatilização, aplicação de 3 mg $\text{ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato fechado e coleta de amostras após duas (Ensaio 4a) e quatro horas (Ensaio 4b) com todas as torneiras abertas, Viçosa-MG.

Ponto de amostragem	Residual de ClO_2 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		Demanda de ClO_2 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		Fração de Clorito (%)		Fração de Clorato (%)		Fração volatilizada (%)	
	Ensaio 4a	Ensaio 4b	Ensaio 4a	Ensaio 4b	Ensaio 4a	Ensaio 4b	Ensaio 4a	Ensaio 4b	Ensaio 4a	Ensaio 4b
Tanque de contato										
Torneira 1	2,28	2,13	0,72	0,87	25,17	23,53	74,83	76,47	-10,03	-6,34
Torneira 2	2,24	1,99	0,76	1,01	32,19	30,95	67,81	69,05	-10,23	0,71
Torneira 3	2,29	2,13	0,71	0,87	34,79	33,13	65,21	66,87	-11,21	-11,39
Torneira 4	2,14	2,03	0,86	0,97	32,67	34,89	67,33	65,11	-10,35	-3,35
Torneira 5	2,19	2,06	0,81	0,94	35,61	47,09	64,39	52,91	-10,16	2,56
Torneira 6	2,14	1,85	0,86	1,15	28,55	45,14	71,45	54,86	-11,78	7,99
Saída	2,14	1,87	0,86	1,13	70,27	45,69	29,73	54,31	-51,20	7,50
Rede de distribuição										
100 m	1,86	1,72	1,14	1,28	35,05	40,71	64,95	59,29	-9,46	5,86
200 m	1,80	1,82	1,20	1,18	40,67	43,99	59,33	56,01	1,06	5,27
300 m	1,80	1,52	1,20	1,48	41,48	49,89	58,52	50,11	-3,56	11,01
400 m	1,84	1,80	1,16	1,20	42,43	48,75	57,57	51,25	-5,83	-0,69
500 m	1,66	1,50	1,34	1,50	45,56	41,93	54,44	58,07	-2,97	9,49
600 m	1,92	1,66	1,08	1,34	41,64	50,03	58,36	49,97	-7,31	0,76
700 m	2,03	1,73	0,97	1,27	41,60	43,59	58,40	56,41	-17,95	-1,71
800 m	1,97	1,73	1,03	1,27	46,36	43,52	53,64	56,48	-13,52	1,36
900 m	1,91	1,63	1,09	1,37	41,08	41,16	58,92	58,84	-12,84	0,35
1000 m	1,91	1,70	1,09	1,30	48,18	46,31	51,82	53,69	-13,51	-0,79
1100 m	1,89	1,57	1,11	1,43	42,70	38,48	57,30	61,52	-11,60	-0,63
1200 m	1,98	1,69	1,02	1,31	43,52	39,44	56,48	60,56	-17,17	-7,13
1300 m	1,91	1,61	1,09	1,39	51,17	46,40	48,83	53,60	-16,43	1,44
1400 m	2,12	1,58	0,88	1,42	47,91	47,40	52,09	52,60	-29,53	-1,08

Tabela 26 - Concentração residual e demanda de dióxido de cloro, frações de clorito, clorato e de perdas por volatilização, aplicação de 3 mg ClO₂.L⁻¹ na entrada do tanque de contato fechado e coleta de amostras após três (Ensaio 5a) , seis horas (Ensaio 5b) e ensaio 6 com todas as torneiras abertas, Viçosa-MG.

Ponto de amostragem	Residual de ClO ₂ (mg.L ⁻¹)			Demanda de ClO ₂ (mg.L ⁻¹)			Fração de Clorito (%)			Fração de Clorato (%)			Fração volatilizada (%)		
	Ensaio 5a	Ensaio 5b	Ensaio 6	Ensaio 5a	Ensaio 5b	Ensaio 6	Ensaio 5a	Ensaio 5b	Ensaio 6	Ensaio 5a	Ensaio 5b	Ensaio 6	Ensaio 5a	Ensaio 5b	Ensaio 6
Tanque de contato															
Torneira 1	2,41	2,22	1,23	0,59	0,78	1,77	26,03	33,02	10,11	73,97	66,98	89,89	-25,0	-46,97	0,01
Torneira 2	2,43	2,11	1,68	0,57	0,89	1,32	24,84	32,45	16,34	75,16	67,55	83,66	-21,6	-30,36	-24,29
Torneira 3	2,43	2,05	1,38	0,57	0,95	1,62	31,50	33,78	10,81	68,50	66,22	89,19	-24,5	-5,64	6,67
Torneira 4	2,39	1,88	1,46	0,61	1,12	1,54	26,00	41,09	16,05	74,00	58,91	83,95	-25,4	-6,25	1,08
Torneira 5	2,39	1,99	1,42	0,61	1,01	1,58	30,41	35,84	14,67	69,59	64,16	85,33	-21,5	-4,41	-8,73
Torneira 6	2,33	1,97	1,57	0,67	1,03	1,43	26,52	40,22	20,77	73,48	59,78	79,23	-26,5	-13,94	-17,84
Saída	2,05	1,86	1,45	0,95	1,14	1,55	18,00	39,30	41,90	82,00	60,70	58,10	-18,9	-5,34	23,02
Rede de distribuição															
100 m	1,90	1,97	1,47	1,10	1,03	1,53	20,04	52,53	26,68	79,96	47,47	73,32	-21,9	-3,77	-14,79
200 m	2,16	1,84	1,27	0,84	1,16	1,73	31,60	49,42	36,41	68,40	50,58	63,59	-21,3	-1,00	5,54
300 m	1,75	1,75	1,32	1,25	1,25	1,68	25,64	51,19	28,40	74,36	48,81	71,60	-12,7	6,24	-3,84
400 m	2,05	1,80	1,06	0,95	1,20	1,94	15,01	40,99	37,10	84,99	59,01	62,90	-14,0	4,14	18,78
500 m	1,76	1,70	1,02	1,24	1,30	1,98	36,32	51,18	26,30	63,68	48,82	73,70	-7,6	4,63	10,14
600 m	1,98	1,66	1,53	1,02	1,34	1,47	37,79	44,63	38,15	62,21	55,37	61,85	-17,7	12,96	-12,78
700 m	1,97	1,83	1,36	1,03	1,17	1,64	25,05	52,81	37,08	74,95	47,19	62,92	-18,1	0,07	3,14
800 m	2,04	1,72	1,65	0,96	1,28	1,35	36,63	49,77	40,97	63,37	50,23	59,03	-16,0	12,02	-8,65
900 m	1,92	1,78	1,77	1,08	1,22	1,23	33,02	49,29	31,79	66,98	50,71	68,21	-17,0	7,03	-33,25
1000 m	1,96	1,73	1,69	1,04	1,27	1,31	41,65	46,83	51,18	58,35	53,17	48,82	-13,0	6,29	-35,88
1100 m	1,75	1,97	1,58	1,25	1,03	1,42	36,97	50,06	38,45	63,03	49,94	61,55	-9,1	-34,98	-17,14
1200 m	1,88	1,76	1,58	1,12	1,24	1,42	31,13	47,82	39,79	68,87	52,18	60,21	-15,9	-1,87	-23,01
1300 m	1,76	1,33	1,60	1,24	1,67	1,40	44,25	44,96	45,27	55,75	55,04	54,73	-9,7	17,70	-13,68
1400 m	1,36	1,26	1,64	1,64	1,74	1,36	42,39	51,67	39,83	57,61	48,33	60,17	9,7	3,57	-13,55

Os quadros e tabelas a seguir mostram os resultados dos testes estatísticos aplicados aos dados dos ensaios com aplicação de 3 mg $\text{ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato. De forma preponderante, mas nem sempre em todos os ensaios, as concentrações de clorito e de clorato e a demanda de dióxido de cloro apresentaram associação positiva com a distância, ou seja, crescentes ao longo da rede; por conseguinte, os residuais de dióxido de cloro apresentaram correlação negativa com a distância.

Com aplicação de 3 mg $\cdot \text{L}^{-1}$ de dióxido de cloro na entrada do tanque de contato, foi possível manter residuais relativamente estáveis na rede, com concentrações entre 1 e 2,2 mg $\cdot \text{L}^{-1}$ (média de 1,7 mg $\cdot \text{L}^{-1}$). A concentração de clorito na rede manteve-se sempre abaixo de 0,9 mg $\cdot \text{L}^{-1}$ (média de 0,6 mg $\cdot \text{L}^{-1}$); a de clorato variou entre 0,7 e 1,7 mg $\cdot \text{L}^{-1}$ (média de 1,1 mg $\cdot \text{L}^{-1}$). A formação de clorato permaneceu elevada, mas em proporções próximas da formação de clorito (médias em torno de 50% para cada um desses íons).

Quadro 6 – Matriz de correlação entre variáveis envolvidas no consumo das doses de dióxido de cloro e na formação de clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 4a, aplicação de 3 mg $\text{ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato fechado e coleta de amostras após duas horas com todas as torneiras abertas. Coeficientes de Spearman (rs) e valores de p (entre parênteses)

Variáveis	Distância	Residual ClO_2	Clorito	Clorato	Demanda ClO_2	% clorito	% clorato
Distância	NA	0,672 (0.008)	0,859 (0.0001)	0,341 (0.433)	-0,672 (0.012)	0,745 (0.002)	-0,745 (0.002)
Residual ClO_2	0,672 (0.008)	NA	0,557 (0.038)	0,422 (0.623)	NA	0,356 (0.211)	-0,356 (0.211)
Clorito	0,859 (0.0001)	0,557 (0.038)	NA	0,354 (0.541)	-0,557 (0.043)	NA	-0,899 (0.0001)
Clorato	0,341 (0.433)	0,422 (0.6230)	0,354 (0.541)	NA	-0,422 (0.834)	0,007 (0.982)	NA
Demanda ClO_2	-0,672 (0.012)	NA	-0,557 (0.043)	-0,422 (0.834)	NA	-0,356 (0.815)	0,356 (0.815)
% clorito	0,745 (0.002)	0,356 (0.211)	NA	0,007 (0.9822)	-0,356 (0.815)	NA	-1,000
% clorato	-0,745 (0.002)	-0,356 (0.211)	-0,899 (0.0001)	NA	0,356 (0.815)	-1,000	NA
Células destacadas em cinza indicam correlação estatisticamente significativa ($\alpha=0.05$). NA: não se aplica pelo fato da associação entre variáveis não fazer sentido ou porque as variáveis são dependentes.							

Tabela 27 – Estatística descritiva das variações da demanda e do residual de dióxido de cloro e da formação de clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 4a, aplicação de 3 mg ClO₂.L⁻¹ na entrada do tanque de contato fechado e coleta de amostras após duas horas com todas as torneiras abertas.

Variável	N ⁽¹⁾	Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão
Residual ClO ₂ (mg.L ⁻¹)	14	1,7	2,1	1,9	0,11
Clorito (mg.L ⁻¹)	14	0,5	0,9	0,6	0,11
Clorato (mg.L ⁻¹)	14	0,9	1,1	1,0	0,09
Demanda ClO ₂ (mg.L ⁻¹)	14	0,9	1,3	1,1	0,11
% clorito ⁽²⁾	14	25	70	41	9,42
% clorato ⁽²⁾	14	28	75	59	9,42

(1) número de amostras; (2) percentuais da demanda de dióxido de cloro envolvida na formação de clorito e clorato.

Quadro 7 – Matriz de correlação entre variáveis envolvidas no consumo das doses de dióxido de cloro e na formação de clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 4b, aplicação de 3 mg ClO₂.L⁻¹ na entrada do tanque de contato fechado e coleta de amostras após quatro horas com todas as torneiras abertas. Coeficientes de Spearman (rs) e valores de p (entre parênteses)

Variáveis	Distância	Residual ClO ₂	Clorito	Clorato	Demanda ClO ₂	% clorito	% clorato
Distância	NA	-0,343 (0.495)	0,642 (0.013)	0,833 (0.0002)	0,343 (0.944)	-0,134 (0.647)	0,134 (0.647)
Residual ClO ₂	-0,343 (0.495)	NA	-0,187 (0.521)	-0,354 (0.392)	NA	0,031 (0.916)	-0,031 (0.916)
Clorito	0,642 (0.013)	-0,187 (0.521)	NA	0,343 (0.952)	0,187 (0.837)	NA	-0,899 (0.037)
Clorato	0,833 (0.0002)	-0,354 (0.392)	0,343 (0.952)	NA	0,354 (0.498)	-0,538 (0.249)	NA
Demanda ClO ₂	0,343 (0.944)	NA	0,187 (0.837)	0,354 (0.498)	NA	-0,031 (0.800)	0,031 (0.800)
% clorito	-0,134 (0.647)	0,031 (0.916)	NA	-0,538 (0.249)	-0,031 (0.800)	NA	-1,000
% clorato	0,134 (0.647)	-0,031 (0.916)	-0,899 (0.037)	NA	0,031 (0.800)	-1,000	NA

Células destacadas em cinza indicam correlação estatisticamente significativa ($\alpha=0.05$). NA: não se aplica pelo fato da associação entre variáveis não fazer sentido ou porque as variáveis são dependentes.

Tabela 28 – Estatística descritiva das variações da demanda e do residual de dióxido de cloro e da formação de clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 4b, aplicação de 3 mg ClO₂.L⁻¹ na entrada do tanque de contato fechado e coleta de amostras após quatro horas com todas as torneiras abertas.

Variável	N ⁽¹⁾	Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão
Residual ClO ₂ (mg.L ⁻¹)	14	1,5	1,8	1,6	0,10
Clorito (mg.L ⁻¹)	14	0,4	0,7	0,6	0,07
Clorato (mg.L ⁻¹)	14	0,7	1,1	0,9	0,13
Demanda ClO ₂ (mg.L ⁻¹)	14	1,2	1,5	1,4	0,10
% clorito ⁽²⁾	14	23	50	42	6,7
% clorato ⁽²⁾	14	50	77	58	6,7

(1) número de amostras; (2) percentuais da demanda de dióxido de cloro envolvida na formação de clorito e clorato.

Quadro 8 – Matriz de correlação entre variáveis envolvidas no consumo das doses de dióxido de cloro e na formação de clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 5a, aplicação de 3 mg ClO₂.L⁻¹ na entrada do tanque de contato fechado e coleta de amostras após três horas com todas as torneiras abertas. Coeficientes de Spearman (rs) e valores de p (entre parênteses)

Variáveis	Distância	Residual ClO ₂	Clorito	Clorato	Demanda ClO ₂	% clorito	% clorato
Distância	NA	-0,460 (0.975)	0,675 (0.008)	-0,666 (0.009)	0,460 (0.547)	0,697 (0.005)	-0,697 (0.005)
Residual ClO ₂	-0,460 (0.975)	NA	-0,326 (0.553)	0,198 (0.496)	NA	-0,337 (0.386)	0,337 (0.386)
Clorito	0,675 (0.008)	-0,326 (0.553)	NA	-0,868 (0.0001)	0,326 (0.381)	NA	-0,978 (0.0001)
Clorato	-0,666 (0.009)	0,198 (0.496)	-0,868 (0.0001)	NA	-0,198 (0.577)	-0,912 (0.0001)	NA
Demanda ClO ₂	0,460 (0.547)	NA	0,326 (0.381)	-0,198 (0.577)	NA	0,337 (0.370)	-0,337 (0.370)
% clorito	0,697 (0.005)	-0,337 (0.386)	NA	-0,912 (0.0001)	0,337 (0.370)	NA	-1,000
% clorato	-0,697 (0.005)	0,337 (0.386)	-0,978 (0.0001)	NA	-0,337 (0.370)	-1,000	NA

Células destacadas em cinza indicam correlação estatisticamente significativa ($\alpha=0.05$). NA: não se aplica pelo fato da associação entre variáveis não fazer sentido ou porque as variáveis são dependentes.

Tabela 29 – Estatística descritiva das variações da demanda e do residual de dióxido de cloro e da formação de clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 5a, aplicação de 3 mg ClO₂.L⁻¹ na entrada do tanque de contato fechado e coleta de amostras após três horas com todas as torneiras abertas.

Variável	N ⁽¹⁾	Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão
Residual ClO ₂ (mg.L ⁻¹)	14	1,4	2,2	1,9	0,20
Clorito (mg.L ⁻¹)	14	0,2	0,7	0,5	0,12
Clorato (mg.L ⁻¹)	14	0,9	1,7	1,3	0,21
Demanda ClO ₂ (mg.L ⁻¹)	14	0,8	1,6	1,1	0,20
% clorito ⁽²⁾	14	15	44	30	7,99
% clorato ⁽²⁾	14	56	85	70	7,99

(1) número de amostras; (2) percentuais da demanda de dióxido de cloro envolvida na formação de clorito e clorato.

Quadro 9 – Matriz de correlação entre variáveis envolvidas no consumo das doses de dióxido de cloro e na formação de clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 5b, aplicação de 3 mg ClO₂.L⁻¹ na entrada do tanque de contato fechado e coleta de amostras após seis horas com todas as torneiras abertas. Coeficientes de Spearman (rs) e valores de p (entre parênteses)

Variáveis	Distância	Residual ClO ₂	Clorito	Clorato	Demanda ClO ₂	% clorito	% clorato
Distância	NA	-0,477 (0,842)	0,433 (0,519)	0,662 (0,009)	0,477 (0,654)	-0,174 (0,552)	0,174 (0,552)
Residual ClO ₂	-0,477 (0,842)	NA	-0,132 (0,652)	-0,427 (0,782)	NA	0,249 (0,391)	-0,249 (0,391)
Clorito	0,433 (0,519)	-0,132 (0,652)	NA	0,305 (0,881)	0,132 (0,597)	NA	-0,578 (0,030)
Clorato	0,662 (0,009)	-0,427 (0,782)	0,305 (0,881)	NA	0,427 (0,597)	-0,486 (0,603)	NA
Demanda ClO ₂	0,477 (0,654)	NA	0,132 (0,597)	0,427 (0,597)	NA	-0,249 (0,559)	0,249 (0,559)
% clorito	-0,174 (0,552)	0,249 (0,391)	NA	-0,486 (0,603)	-0,249 (0,559)	NA	-1,000 (0,001)
% clorato	0,174 (0,552)	-0,249 (0,391)	-0,578 (0,030)	NA	0,249 (0,559)	-1,000 (0,001)	NA

Células destacadas em cinza indicam correlação estatisticamente significativa ($\alpha=0.05$). NA: não se aplica pelo fato da associação entre variáveis não fazer sentido ou porque as variáveis são dependentes.

Tabela 30 – Estatística descritiva das variações da demanda e do residual de dióxido de cloro e da formação de clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 5b, aplicação de 3 mg $\text{ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato fechado e coleta de amostras após seis horas com todas as torneiras abertas.

Variável	N ⁽¹⁾	Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão
Residual ClO_2 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	14	1,3	2,0	1,7	0,20
Clorito ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	14	0,5	0,9	0,6	0,09
Clorato ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	14	0,6	1,0	0,8	0,10
Demanda ClO_2 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	14	1,0	1,7	1,3	0,20
% clorito ⁽²⁾	14	32	53	45	6,83
% clorato ⁽²⁾	14	47	68	55	6,83

(1) número de amostras; (2) percentuais da demanda de dióxido de cloro envolvida na formação de clorito e clorato.

Quadro 10 – Matriz de correlação entre variáveis envolvidas no consumo das doses de dióxido de cloro e na formação de clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 6, aplicação de 3 mg $\text{ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ na entrada do tanque de contato fechado e coleta de amostras após três horas com todas as torneiras abertas. Coeficientes de Spearman (rs) e valores de p (entre parênteses)

Variáveis	Distância	Residual ClO_2	Clorito	Clorato	Demanda ClO_2	% clorito	% clorato
Distância	NA	0,695 (0,005)	0,723 (0,003)	-0,534 (0,649)	-0,719 (0,003)	0,565 (0,002)	-0,565 (0,002)
Residual ClO_2	0,695 (0,005)	NA	0,559 (0,037)	-0,502 (0,675)	NA	0,506 (0,724)	-0,506 (0,724)
Clorito	0,723 (0,003)	0,559 (0,037)	NA	-0,684 (0,072)	-0,606 (0,021)	NA	-0,899 (0,0001)
Clorato	-0,534 (0,649)	-0,502 (0,675)	-0,684 (0,072)	NA	0,421 (0,533)	-0,793 (0,0001)	NA
Demanda ClO_2	-0,719 (0,003)	NA	-0,606 (0,021)	0,421 (0,533)	NA	-0,520 (0,017)	0,520 (0,017)
% clorito	0,565 (0,002)	0,506 (0,724)	NA	-0,793 (0,001)	-0,520 (0,017)	NA	-1,000 (0,001)
% clorato	-0,565 (0,004)	-0,506 (0,724)	-0,899 (0,0001)	NA	0,520 (0,017)	-1,000 (0,001)	NA

Células destacadas em cinza indicam correlação estatisticamente significativa ($\alpha=0.05$). NA: não se aplica pelo fato da associação entre variáveis não fazer sentido ou porque as variáveis são dependentes.

Tabela 31 – Estatística descritiva das variações da demanda e do residual de dióxido de cloro e da formação de clorito e clorato na rede piloto de distribuição, Ensaio 6, aplicação de 3 mg ClO₂.L⁻¹ na entrada do tanque de contato fechado e coleta de amostras após seis horas com todas as torneiras abertas.

Variável	N ⁽¹⁾	Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão
Residual ClO ₂ (mg.L ⁻¹)	14	1,0	1,8	1,5	0,20
Clorito (mg.L ⁻¹)	14	0,5	0,9	0,6	0,09
Clorato (mg.L ⁻¹)	14	1,1	1,6	1,3	0,10
Demanda ClO ₂ (mg.L ⁻¹)	14	1,2	2,0	1,5	0,30
% clorito ⁽²⁾	14	10	51	31	12,03
% clorato ⁽²⁾	14	49	40	69	12,03

(1) número de amostras; (2) percentuais da demanda de dióxido de cloro envolvida na formação de clorito e clorato.

Quadro 11 – Matriz de correlação entre variáveis envolvidas no consumo das doses de dióxido de cloro e na formação de clorito e clorato na rede piloto de distribuição, ensaios com aplicação de 3 mg ClO₂.L⁻¹ na entrada do tanque de contato fechado e coleta de amostras com todas as torneiras abertas. Coeficientes de Spearman (rs) e valores de p (entre parênteses)

Variáveis	Distância	Residual ClO ₂	Clorito	Clorato	Demanda ClO ₂	% clorito	% clorato
Distância	NA	-0,098 (0,452)	0,612 (0,0001)	0,026 (0,662)	0,098 (0,584)	0,274 (0,028)	-0,274 (0,028)
Residual ClO ₂	-0,098 (0,452)	NA	-0,082 (0,404)	-0,045 (0,667)	NA	0,014 (0,924)	-0,014 (0,924)
Clorito	0,612 (0,0001)	-0,082 (0,404)	NA	-0,217 (0,134)	0,082 (0,546)	NA	-0,648 (0,0001)
Clorato	0,026 (0,662)	-0,045 (0,667)	-0,217 (0,134)	NA	0,045 (0,0001)	-0,841 (0,0001)	NA
Demanda ClO ₂	0,098 (0,584)	NA	0,082 (0,546)	0,045 (0,0001)	NA	-0,014 (0,857)	0,014 (0,857)
% clorito	0,274 (0,028)	0,014 (0,924)	NA	-0,841 (0,0001)	-0,014 (0,857)	NA	-1,000 (0,0001)
% clorato	-0,274 (0,028)	-0,014 (0,924)	-0,648 (0,0001)	NA	0,014 (0,857)	-1,000 (0,0001)	NA

Células destacadas em cinza indicam correlação estatisticamente significativa ($\alpha=0.05$). NA: não se aplica pelo fato da associação entre variáveis não fazer sentido ou porque as variáveis são dependentes.

Tabela 32 – Estatística descritiva das variações da demanda e do residual de dióxido de cloro e da formação de clorito e clorato na rede piloto de distribuição, ensaios com aplicação de 3 mg ClO₂.L⁻¹ na entrada do tanque de contato de alvenaria fechado e coleta de amostras com todas as torneiras abertas.

Variável	N ⁽¹⁾	Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão
Residual ClO ₂ (mg.L-1)	70	1,0	2,2	1,7	0,23
Clorito (mg.L-1)	70	0,2	0,9	0,6	0,11
Clorato (mg.L-1)	70	0,7	1,7	1,1	0,25
Demanda ClO ₂ (mg.L-1)	70	0,8	2,0	1,3	0,23
% clorito ⁽²⁾	70	18	70	39	9,7
% clorato ⁽²⁾	70	30	82	61	9,7

(1) número de amostras; (2) percentuais da demanda de dióxido de cloro envolvida na formação de clorito e clorato.

Na Tabela 33 estão apresentados os resultados das tentativas de ajustes modelos, lineares e exponenciais, de decaimento de dióxido de cloro em função da distância percorrida na rede de distribuição. Em linhas gerais, o ajuste dos dados foi baixo para ambas as tendências testadas. Os ensaios com maiores doses de dióxido de cloro (6 mg.L⁻¹) e com o tanque de contato aberto (ensaios 1 e 2) apresentaram ajuste melhor, possivelmente por aumento da taxa de consumo de dióxido devido a exposição a radiação solar no tanque de contato. Nos demais ensaios, o residual de desinfetante na rede manteve-se relativamente estável e a taxa de consumo de dióxido de cloro foi reduzida, o que, aliado à pequena extensão da rede, impossibilitou melhor caracterização de decaimento.

Tabela 33 – Resultados dos testes de regressão para modelagem do decaimento de dióxido de cloro em função da distância percorrida na rede de distribuição piloto, ensaios de 1 a 6.

Ensaio	ClO ₂ aplicado (mg.L ⁻¹)	Regressão linear	R ²	Regressão exponencial	R ²
1	6,0	R = 0,7168 - 0,0005 x D	0,44	R = 0,7969 x e ^{-0,001 x D}	0,60
2	6,0	R = 3,1124 - 0,0005 x D	0,58	R = 3,1419 x e ^{-0,0002 x D}	0,58
3a	6,0	R = 4,3096 - 0,00004 x D	0,02	R = 4,3072 x e ^{-0,000009 x D}	0,02
3b	6,0	R = 4,9453 - 0,0002 x D	0,07	R = 4,9382 x e ^{-0,00004 x D}	0,07
4a	3,0	R = 1,8615 + 0,00008 x D	0,08	R = 1,8565 x e ^{0,00004 x D}	0,08
4b	3,0	R = 1,7531 - 0,0001 x D	0,21	R = 1,7482 x e ^{-0,00005 x D}	0,19
5a	3,0	R = 2,06 - 0,0002 x D	0,33	R = 2,0708 x e ^{-0,0001 x D}	0,32
5b	3,0	R = 1,9194 - 0,0003 x D	0,37	R = 1,9391 x e ^{-0,0002 x D}	0,38
6	3,0	R = 1,2608 + 0,0003 x D	0,35	R = 1,2545 x e ^{0,0002 x D}	0,32

R: residual de ClO₂ (mg.L⁻¹); D:distância (m)

5.3.3. Dinâmica do dióxido de cloro, clorito e clorato na rede de distribuição - síntese dos resultados

As taxas de volatilização do dióxido de cloro no tanque de contato (que, como já exposto, incluem frações de conversão a cloretos) variaram de 1,4 a 28% com o tanque aberto, mas passaram a 0 a 11% após a cobertura do tanque. Ressalta-se que os elevados índices de clorato utilizados na estimativa da taxa de volatilização de dióxido de cloro podem ter levado à subestimativas (inclusive valores negativos para volatilização), no entanto a elevação do residual de dióxido de cloro na rede de distribuição e, principalmente, na saída do tanque evidenciam a queda da taxa de volatilização. De toda forma, a cobertura do tanque de contato mostrou grande influência sobre a concentração dos íons clorito e clorato, indicando diminuição da taxa de conversão de clorito a clorato pela obstrução da radiação ultravioleta.

A aplicação de 6 mg.L^{-1} de dióxido de cloro na entrada do tanque de contato resultou em concentrações de clorato mais elevadas do que quando foram aplicados 3 mg.L^{-1} . Uma vez que para a aplicação de doses mais elevadas de dióxido de cloro são necessárias maiores vazões de alimentação do tanque de contato desde o gerador de dióxido de cloro, isso, no caso de baixa eficiência do gerador, em tese pode ter acarretado maior aporte de clorato ao próprio tanque. No entanto, as concentrações de clorato permaneceram elevadas mesmo após o ajuste da eficiência do gerador, indicando a possibilidade de outras fontes, como por exemplo, problemas analíticos.

Com o tanque de contato fechado, a aplicação de 6 mg.L^{-1} de dióxido de cloro resultou em demanda de $1,3 \text{ mg.L}^{-1}$; com aplicação de 3 mg.L^{-1} de dióxido de cloro, a demanda no tanque variou de $0,9 - 1,1 \text{ mg.L}^{-1}$. Nesses ensaios, a turbidez (no tanque de contato e na rede) foi de $0,2-0,3 \text{ uT}$, a cor de $5-10 \text{ uC}$ e o pH variou em torno de 6, embora em um ensaio valores mais baixos tenham sido registrados, em torno de 4. Esses valores de demanda de dióxido de cloro são menores do que os obtidos nos ensaios de jarros com água filtrada ($0,5 \text{ uT}$ e $< 5 \text{ uC}$): aplicação de aproximadamente $2,5-5 \text{ mg ClO}_2.\text{L}^{-1}$ e demanda de cerca de $2 \text{ mg ClO}_2.\text{L}^{-1}$ (ver item 5.2.4).

Com tais valores de demanda no tanque de contato, os residuais de dióxido de cloro na saída do tanque foram de $4,7 \text{ mg.L}^{-1}$ (dose de 6 mg.L^{-1}) e em torno de 2 mg.L^{-1} (dose de 3 mg.L^{-1}), os quais tenderam a decrescer ao longo da rede de distribuição, mantendo-se, entretanto, em concentrações relativamente estáveis.

Com aplicação de 3 e 6 mgClO₂.L⁻¹, as concentrações de clorito na saída do tanque de contato variaram entre 0,2 e 0,4 mg.L⁻¹, tenderam a crescer na rede de distribuição, mas mantiveram-se sempre abaixo de 0,9 mg.L⁻¹.

As concentrações de clorato na rede variaram entre 0,8 e 2,4 mg.L⁻¹ (média de 1,7 mg.L⁻¹) com aplicação de 6 mgClO₂.L⁻¹ e entre 0,7 e 1,4 mg.L⁻¹ (média de 1,1 mg.L⁻¹) com aplicação de 3 mgClO₂.L⁻¹.

5.4 – Avaliação da eficiência do dióxido de cloro na remoção de oocistos de *Cryptosporidium* sp.

5.4.1. Taxa de recuperação de oocistos de *Cryptosporidium* sp

Na Tabela 34 encontram-se os resultados dos testes para verificar a taxa de recuperação da técnica de membrana filtrante, realizados com o inóculo adquirido da UFTM e as microesferas.

Tabela 34 – Taxa de recuperação de oocistos de *Cryptosporidium* e de microesferas utilizando a técnica da membrana filtrante.

Amostra	Leitura	Taxa de recuperação (%)	Taxa de recuperação média (%)
Inóculo UFTM (10 ³)	5,01x10 ² oocistos	50,1	46,4
	4,13x10 ² oocistos	41,3	
	4,8x10 ² oocistos	47,8	
Microesferas (10 ³)	4,52x10 ²	45,2	46,6
	5,36x10 ²	53,6	
	4,1x10 ²	41,0	
Microesferas (10 ⁶)	6,7x10 ⁵	67,0	60,0
	5,46x10 ⁵	54,6	
	5,84x10 ⁵	58,4	

Com inóculos de 10³ oocistos e microesferas, as respectivas taxas de recuperação foram praticamente idênticas: em torno de 46,5%. Com 10⁶ microesferas a taxa de recuperação foi mais alta (60%).

Taxas de recuperação de 25,5 a 70,5% foram relatadas por Aldom e Chagla (1995). Nieminski *et al.* (1995) sugerem taxas de recuperação de 78% para a técnica de membrana filtrante. Lopes (2008) encontrou valores de 43, 47,8 e 52,8%, utilizando também inóculos adquiridos da UFTM e a técnica da membrana filtrante.

A taxa de recuperação de 46,4% foi aplicada no cômputo dos resultados dos experimentos descritos no item a seguir.

5.4.2. Experimentos de remoção de oocistos de *Cryptosporidium* sp

Foram realizados experimentos de bancada envolvendo a inoculação de $1,1 \times 10^3$ e $1,1 \times 10^4$ oocistos de *Cryptosporidium* por litro em amostras de água filtrada da ETA UFV e diferentes arranjos de residuais de dióxido de cloro (C) e tempos de contato (T). Os resultados são apresentados em termos de eficiência de remoção (percentual e unidades logarítmicas) em função dos valores de CT testados.

5.4.2.1 Experimentos com 10^3 oocistos.L⁻¹

Na Tabela 35 estão apresentados os resultados dos ensaios realizados com 10^3 , mais especificamente $1,1 \times 10^3$ oocistos.L⁻¹, acompanhados dos respectivos valores de C (residual de dióxido de cloro), T (tempo de contato) e CT, sem considerar o volume do sedimento após etapa de concentração da amostra. Os dados da Tabela 35 são reapresentados graficamente nas figuras 27 e 28, apenas para efeito de melhor visualização dos resultados, incluindo a tentativa de ajuste de modelo de regressão entre a eficiência de remoção e valores de CT.

Tabela 35 – Remoção de oocistos de *Cryptosporidium* em ensaios de bancada, inoculação de $1,1 \times 10^3$ oocistos.L⁻¹ em amostras de água filtrada da ETA UFV, combinação de diferentes doses de dióxido de cloro e tempos de contato, sem considerar o sedimento após etapa de concentração da amostra.

ClO ₂ aplicado (mg.L ⁻¹)	ClO ₂ residual (mg.L ⁻¹)	Tempo (min)	CT (mg.min.L ⁻¹)	Remoção (%)	Remoção (log)
5,5	4,69	29	136,01	94,61	1,27
	3,44	58	199,52	96,77	1,49
	2,08	116	240,7	98,92	1,97
	1,62	144,5	234,09	98,92	1,97
	1,40	173,5	242,03	98,92	1,97
6,0	5,52	11,6	63,97	94,61	1,27
	4,85	14,5	70,25	92,46	1,12
	4,25	19,33	82,15	96,77	1,49
	4,10	29	118,76	95,69	1,37
	4,12	38,67	159,13	97,84	1,67
	3,85	58	223,01	97,84	1,67
	2,92	77,33	225,42	96,77	1,49
	1,98	96,33	190,25	96,77	1,49
	2,03	115,67	234,23	97,84	1,67
7,0	5,70	58	330,6	98,92	1,97
	4,27	72,25	308,51	95,69	1,37
7,5	6,97	9,7	67,3	93,53	1,19
	5,82	23,2	134,9	94,61	1,27
	4,96	34,8	172,4	97,84	1,67
	4,70	46,4	217,8	98,92	1,97
8,0	7,22	19,33	139,47	95,69	1,37
	6,40	29	185,46	98,92	1,97
	5,60	58	324,8	97,84	1,67
	4,74	69,4	328,96	97,84	1,67
8,5	7,35	8,29	60,93	92,46	1,12
	5,90	16,57	97,76	94,61	1,27
	5,95	38,67	229,89	98,92	1,97
	6,09	48,17	293,11	95,69	1,37
	5,70	58,00	330,60	98,92	1,97
9,0	7,50	24,86	186,45	94,61	1,27
	6,30	33,14	208,78	98,92	1,97
	6,35	41,29	262,19	98,92	1,97
	6,10	49,57	302,38	96,77	1,49

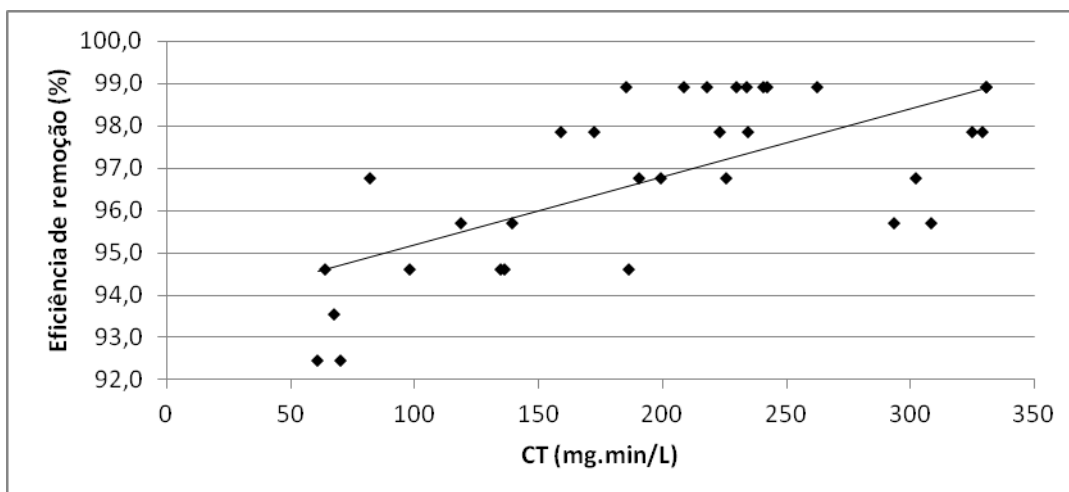


Figura 27 - Eficiência de remoção (%) de oocistos de *Cryptosporidium* com diferentes arranjos de CT (mg.min.L^{-1}), inóculos de $1,1 \times 10^3$ oocistos. L^{-1} , sem considerar o sedimento.

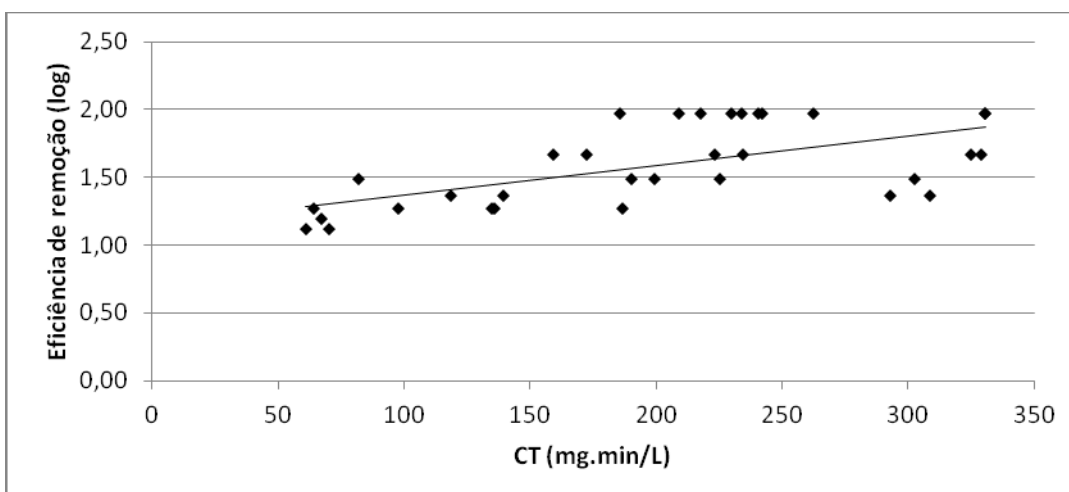


Figura 28 - Eficiência de remoção (log) de oocistos de *Cryptosporidium* com diferentes arranjos de CT (mg.min.L^{-1}), inóculos de 10^3 oocistos. L^{-1} , sem considerar o sedimento.

Na Tabela 36 e nas figuras 29 e 30 são apresentados os resultados dos mesmos experimentos com $1,1 \times 10^3$ oocistos L^{-1} , agora considerando o volume do sedimento após etapa de concentração da amostra, de acordo com a Equação 30 (item 4.5).

Tabela 36 – Remoção de oocistos de *Cryptosporidium* em ensaios de bancada, inoculação de $1,1 \times 10^3$ oocistos.L⁻¹ em amostras de água filtrada da ETA UFV, combinação de diferentes doses de dióxido de cloro e tempos de contato, considerando o volume do sedimento após etapa de concentração da amostra.

ClO ₂ aplicado (mg.L ⁻¹)	ClO ₂ residual (mg.L ⁻¹)	Tempo (min)	CT (mg.min.L ⁻¹)	Remoção (%)	Remoção (log)
5,5	4,69	29	136,01	99,82	2,75
	3,44	58	199,52	99,89	2,97
	2,08	116	240,7	99,94	3,22
	1,62	144,5	234,09	99,94	3,22
	1,40	173,5	242,03	99,94	3,22
6,0	5,52	11,6	63,97	99,94	3,22
	4,85	14,5	70,25	99,58	2,38
	4,25	19,33	82,15	99,96	3,44
	4,10	29	118,76	99,76	2,62
	4,12	38,67	159,13	99,98	3,62
	3,85	58	223,01	99,95	3,32
	2,92	77,33	225,42	99,96	3,44
	1,98	96,33	190,25	99,93	3,14
	2,03	115,67	234,23	99,95	3,32
7,0	5,70	58	330,6	99,94	3,22
	4,27	72,25	308,51	99,76	2,62
7,5	6,97	9,7	67,3	99,78	2,67
	5,82	23,2	134,9	99,82	2,75
	4,96	34,8	172,4	99,95	3,32
	4,70	46,4	217,8	99,98	3,62
8,0	7,22	19,33	139,47	99,95	3,32
	6,40	29	185,46	99,99	3,92
	5,60	58	324,8	99,95	3,32
	4,74	69,4	328,96	99,98	3,62
8,5	7,35	8,29	60,93	99,75	2,60
	5,90	16,57	97,76	99,88	2,92
	5,95	38,67	229,89	99,96	3,44
	6,09	48,17	293,11	99,95	3,32
	5,70	58,00	330,60	99,96	3,44
9,0	7,50	24,86	186,45	99,82	2,75
	6,30	33,14	208,78	99,96	3,44
	6,35	41,29	262,19	99,99	3,92
	6,10	49,57	302,38	99,93	3,14

Observa-se que o cômputo do sedimento após etapa de concentração da amostra resulta em contagens de oocistos bem mais baixas e, por conseguinte em estimativas de remoção bem mais elevadas. Nesse caso a maior eficiência alcançada seria estimada em 3,92 log.

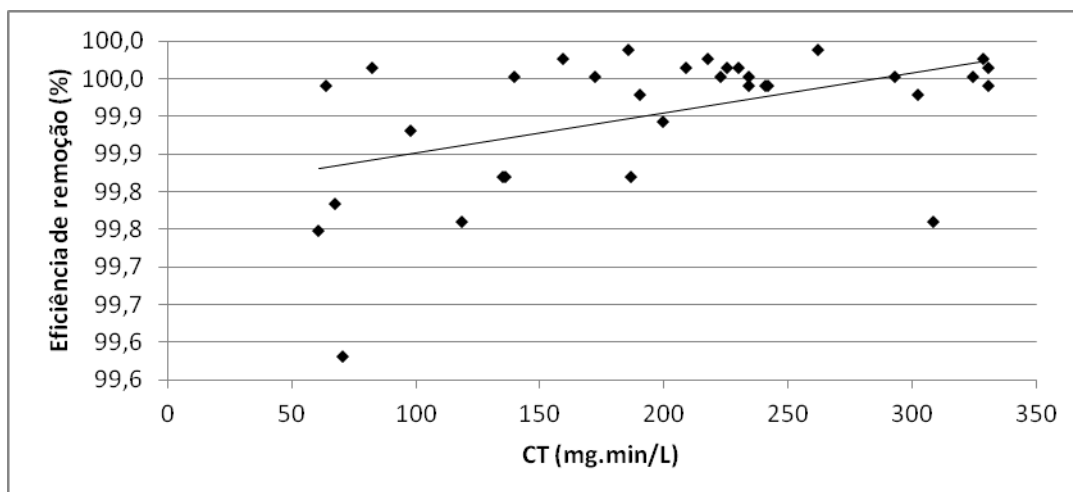


Figura 29 - Eficiência de remoção (%) de oocistos de *Cryptosporidium* com diferentes arranjos de CT (mg.min.L^{-1}), inóculos de $1,1 \times 10^3$ oocistos. L^{-1} , considerando o volume do sedimento após etapa de concentração

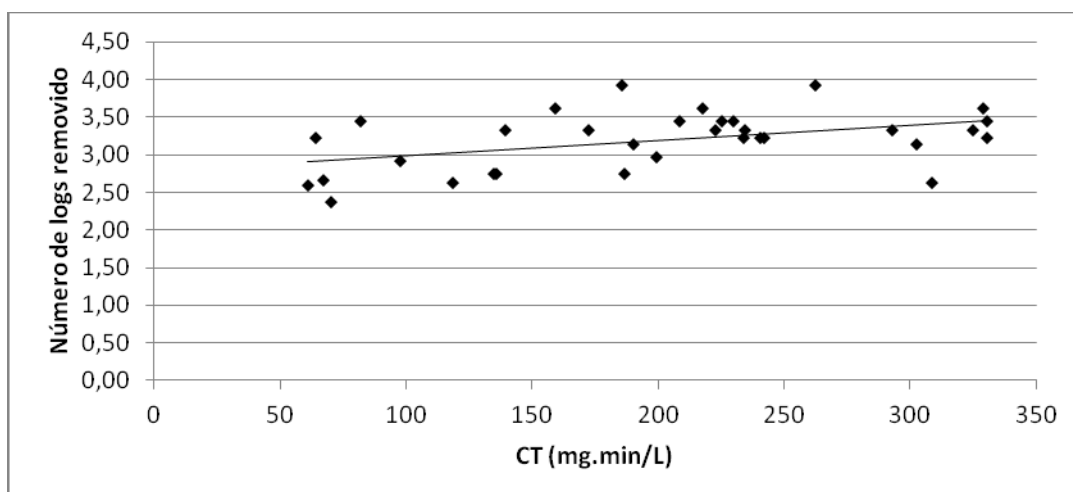


Figura 30 - Eficiência de remoção (log) de oocistos de *Cryptosporidium* com diferentes arranjos de CT (mg.min.L^{-1}), inóculos de $1,1 \times 10^3$ oocistos. L^{-1} , considerando o volume do sedimento após etapa de concentração

A EPA (2006) sugere inativação de 2; 2,5 e 3,0 log para valores de CT de, respectivamente, 150; 188 e 226 mg.min.L^{-1} (25°C) (ver Tabela 1). Quando não se considerou o volume do sedimento no cômputo do número de oocistos a maior eficiência de remoção de oocistos foi de 98,92% (1,97 log), a qual ocorreu com diversos arranjos de CT, sendo 186 mg.min.L^{-1} o menor (Tabela 35). Ao se considerar o volume do sedimento, foram alcançadas eficiências de remoção em torno de 2,5 e 3 log com valores de CT de, respectivamente, 70 e 98-186 mg.min.L^{-1} (Tabela 36). Todos os ensaios de bancada foram realizados com temperaturas da água em torno de 25°C .

A Figura 31 permite a comparação da remoção (log) observada nos experimentos com inoculação de $1,1 \times 10^3$ oocistos.L⁻¹ (sem considerar e considerando o sedimento após a etapa de concentração) com a remoção (log) estimada pelo modelo da EPA para temperatura de 25°C (Equação 30).

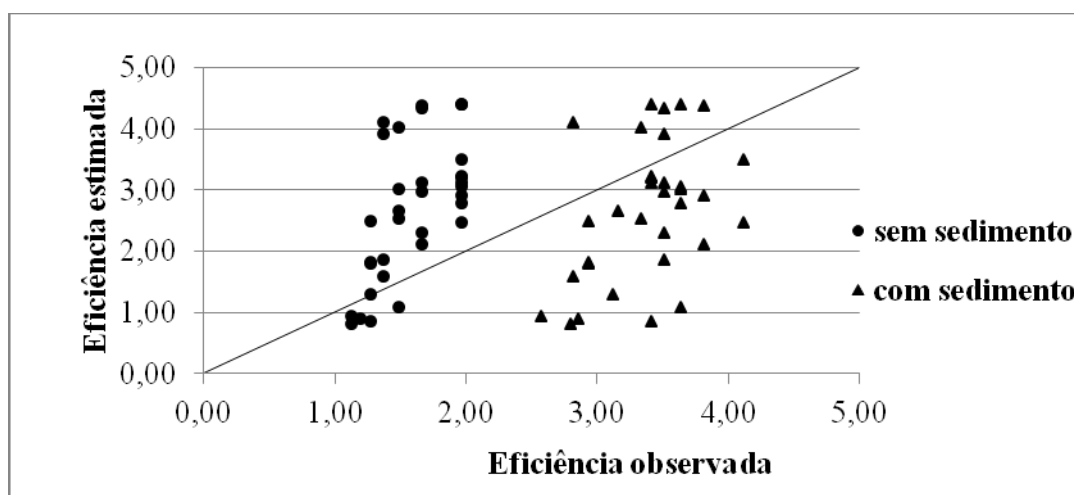


Figura 31 – Comparação das eficiências de remoção (log) de oocistos estimadas (EPA) e observadas, considerando e não considerando o volume do sedimento após a etapa de concentração da amostra pela técnica MF, experimentos com inoculação de $1,1 \times 10^3$ oocistos.L⁻¹

Verifica-se claramente que quando não se considera o sedimento os dados de remoção estimada (EPA) são bem superiores aos observados, mas quando se considera o volume do sedimento a situação se inverte, ou seja, o modelo da EPA fornece subestimativas em relação aos dados experimentais. Observa-se, entretanto, que o modelo da EPA apresenta melhor aderência aos dados experimentais de eficiências mais baixas (em torno de 1 log) no caso em que o volume do sedimento não foi considerado. Para valores de eficiência mais elevados, o modelo da EPA apresenta melhor aderência com os dados obtidos considerando o volume do sedimento.

5.4.2.2. Experimentos com 10^4 oocistos.L⁻¹

Na Tabela 37 e nas figuras 32 e 33, encontram-se os resultados dos ensaios realizados com $1,1 \times 10^4$ oocistos.L⁻¹ quando o volume do sedimento não foi considerado no cálculo do número de oocistos contados.

Tabela 37 – Remoção de oocistos de *Cryptosporidium* em ensaios de bancada, inoculação de $1,1 \times 10^4$ oocistos.L⁻¹ em amostras de água filtrada da ETA UFV, combinação de diferentes doses de dióxido de cloro e tempos de contato, sem considerar o sedimento após etapa de concentração da amostra.

ClO ₂ aplicado (mg.L ⁻¹)	ClO ₂ residual (mg.L ⁻¹)	Tempo (min)	CT (mg.min.L ⁻¹)	Remoção (%)	Remoção (log)
5,5	3,49	29	101,21	99,14	2,06
	4,15	87	361,49	99,68	2,49
	3,30	58	191,40	99,89	2,97
6,0	5,11	29	148,05	99,46	2,27
	4,15	43,5	180,53	99,03	2,01
	4,11	58	238,38	99,03	2,01
	3,43	116	397,88	99,89	2,97
	2,63	144,5	380,04	99,89	2,97
	2,32	173,5	402,52	99,89	2,97
6,5	5,51	11,6	63,86	97,84	1,67
	5,23	72,25	377,51	99,35	2,19
7,0	6,50	9,67	62,86	99,25	2,12
	5,26	58	305,08	99,35	2,19
	4,49	86,75	389,51	99,68	2,49
	3,39	115,67	392,70	99,46	2,27
	5,78	23,2	134,21	99,25	2,12
7,5	5,72	19,33	110,57	97,74	1,65
	4,31	34,8	150,16	99,14	2,06
	4,82	58	279,27	99,89	2,97
8,0	7,12	29	206,48	99,57	2,37
	5,50	38,67	212,69	99,57	2,37
	4,75	58	275,79	99,68	2,49
	5,99	69,4	415,71	99,57	2,37
8,5	6,88	58	399,04	99,35	2,19
8,7	7,39	48,17	356,22	99,78	2,67
9,0	8,50	8,29	70,47	99,03	2,01
	7,80	16,57	129,25	98,06	1,71
9,5	8,25	49,57	408,95	99,25	2,12

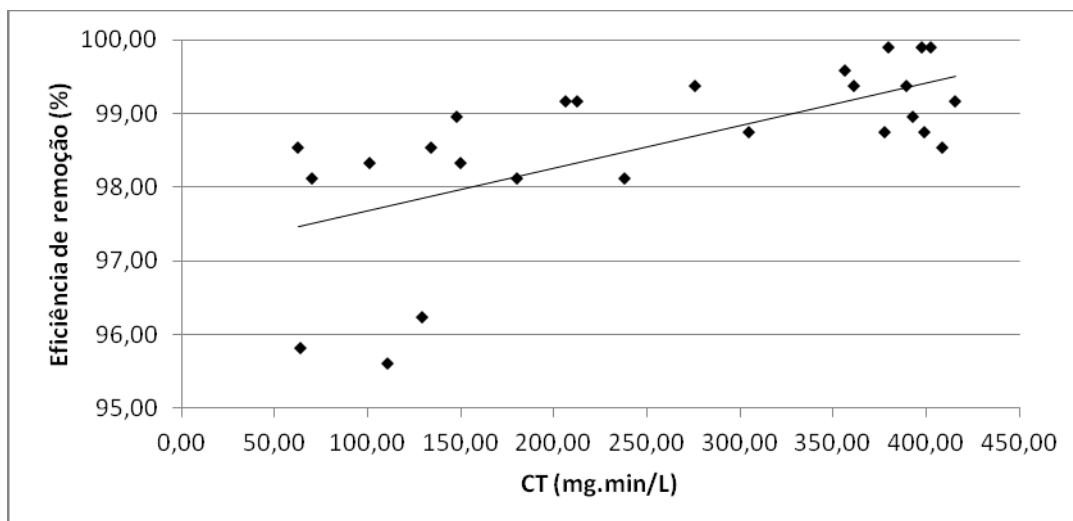


Figura 32 - Eficiência de remoção (%) de oocistos de *Cryptosporidium* com diferentes arranjos de CT (mg.min.L^{-1}), inóculo de $1,1 \times 10^4$ oocistos. L^{-1} , sem considerar o sedimento após etapa de concentração da amostra.

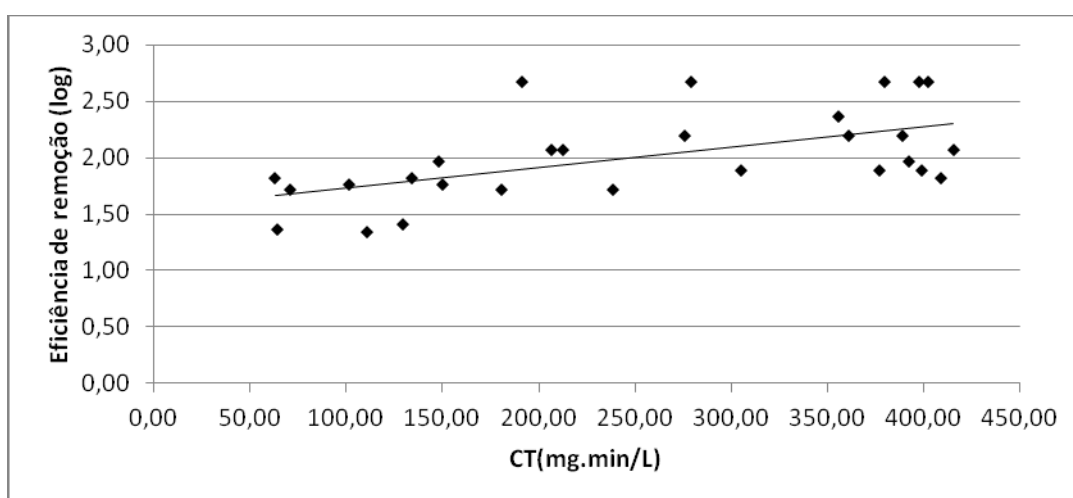


Figura 33 - Eficiência de remoção (log) de oocistos de *Cryptosporidium* com diferentes arranjos de CT (mg.min.L^{-1}), inóculo de $1,1 \times 10^4$ oocistos. L^{-1} , sem considerar o sedimento após etapa de concentração da amostra.

Na Tabela 38 e nas figuras 34 e 35 encontram-se os resultados dos ensaios realizados com $1,1 \times 10^4$ oocistos. L^{-1} , agora considerando o volume do sedimento.

Tabela 38 – Remoção de oocistos de *Cryptosporidium* em ensaios de bancada, inoculação de $1,1 \times 10^4$ oocistos.L⁻¹ em amostras de água filtrada da ETA UFV, combinação de diferentes doses de dióxido de cloro e tempos de contato, considerando o volume do sedimento após etapa de concentração da amostra.

ClO ₂ aplicado (mg.L ⁻¹)	ClO ₂ residual (mg.L ⁻¹)	Tempo (min)	CT (mg.min.L ⁻¹)	Remoção (%)	Remoção (log)
5,5	3,49	29	101,21	99,98	3,72
	4,15	87	361,49	99,99	4,14
	3,30	58	191,40	100,00	4,62
6,0	5,11	29	148,05	99,99	3,92
	4,15	43,5	180,53	99,97	3,49
	4,11	58	238,38	99,95	3,27
	3,43	116	397,88	100,00	4,92
	2,63	144,5	380,04	100,00	4,92
	2,32	173,5	402,52	100,00	4,92
6,5	5,51	11,6	63,86	99,88	2,92
	5,23	72,25	377,51	99,99	3,84
7,0	6,50	9,67	62,86	99,99	4,08
	5,26	58	305,08	99,99	4,14
	4,49	86,75	389,51	99,99	4,14
	3,395	115,67	392,70	99,99	3,92
	5,785	23,2	134,21	99,98	3,78
7,5	5,72	19,33	110,57	99,97	3,60
	4,31	34,8	150,16	99,99	4,02
	4,82	58	279,27	100,00	4,92
8,0	7,12	29	206,48	99,99	3,84
	5,50	38,67	212,69	99,99	3,84
	4,75	58	275,79	99,99	4,14
	5,99	69,4	415,71	99,99	4,02
8,5	6,88	58	399,04	99,99	4,14
8,7	7,39	48,17	356,22	100,00	4,62
9,0	8,50	8,29	70,47	99,99	3,97
	7,80	16,57	129,25	99,96	3,37
9,5	8,25	49,57	408,95	99,99	4,08

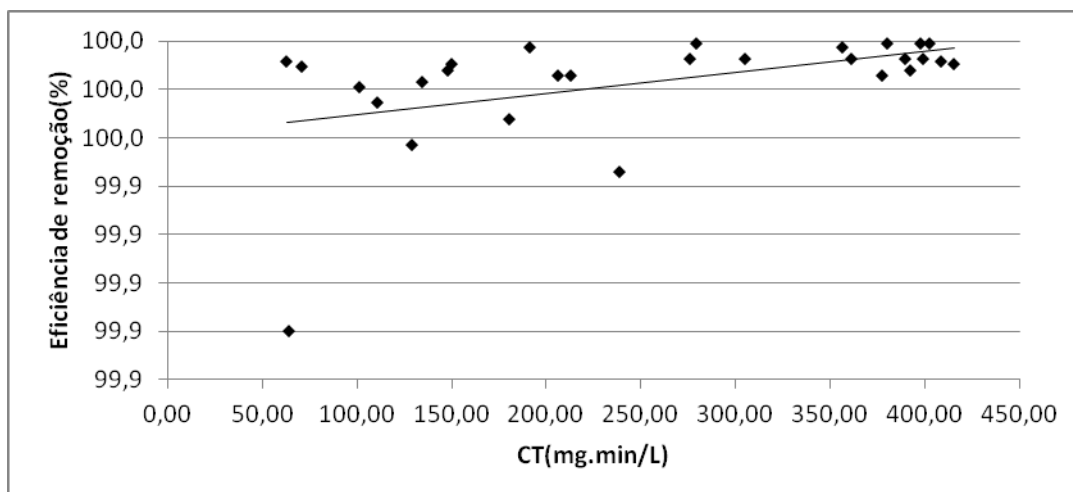


Figura 34 - Eficiência de remoção (%) de oocistos de *Cryptosporidium* com diferentes arranjos de CT (mg.min.L^{-1}), inóculos de 10^4 oocistos. L^{-1} , considerando o sedimento após etapa de concentração da amostra.

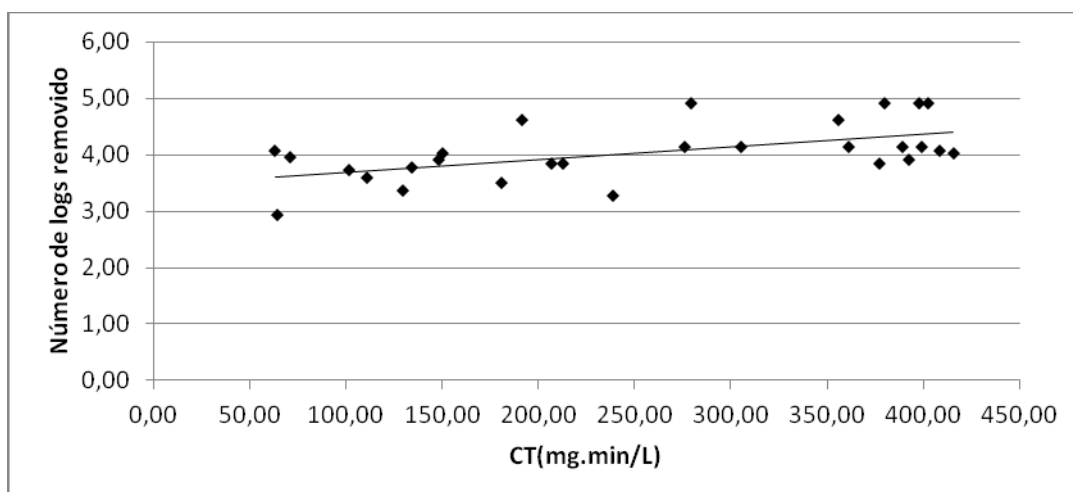


Figura 35 - Eficiência de remoção (log) de oocistos de *Cryptosporidium* com diferentes arranjos de CT (mg.min.L^{-1}), inóculos de $1,1 \times 10^4$ oocistos. L^{-1} , considerando o sedimento após etapa de concentração da amostra.

Com inóculos de $1,1 \times 10^4$ oocistos. L^{-1} as eficiências de inativação de oocistos foram maiores do que com $1,1 \times 10^3$ oocistos. L^{-1} , sendo isso consistente com a cinética de primeira ordem assumida nos modelos de decaimento microbiano em processos de desinfecção (ver item 3.1).

Nos ensaios em que não se computou o volume do sedimento no cálculo do número de oocistos, a maior eficiência de remoção (99,89% ou 2,97 log) foi alcançada com valores de CT entre, aproximadamente, 190 e 402 mg.min.L^{-1} (Tabela 37). Valores de 118 e 226 mg.min.L^{-1} , (20°C) são sugeridos pela USEPA (2006) para remoção de, respectivamente, 2,5 e 3 log de inativação (ver Tabela 1). Quando se computou o volume do sedimento, a eficiência máxima de remoção (4,92 log) foi alcançada com valores de CT entre 279 e 402

mg.min.L⁻¹. Eficiência em torno de 3,97 log foi obtida com valor de CT de aproximadamente 70 mg.min.L⁻¹ (Tabela 38).

Também nesse caso foram comparadas as eficiências de remoção (log) observadas nos experimentos (sem considerar e considerando o sedimento após a etapa de concentração) com as estimadas pelo modelo da EPA para temperatura de 25°C (ver Equação 29) (Figura 36).

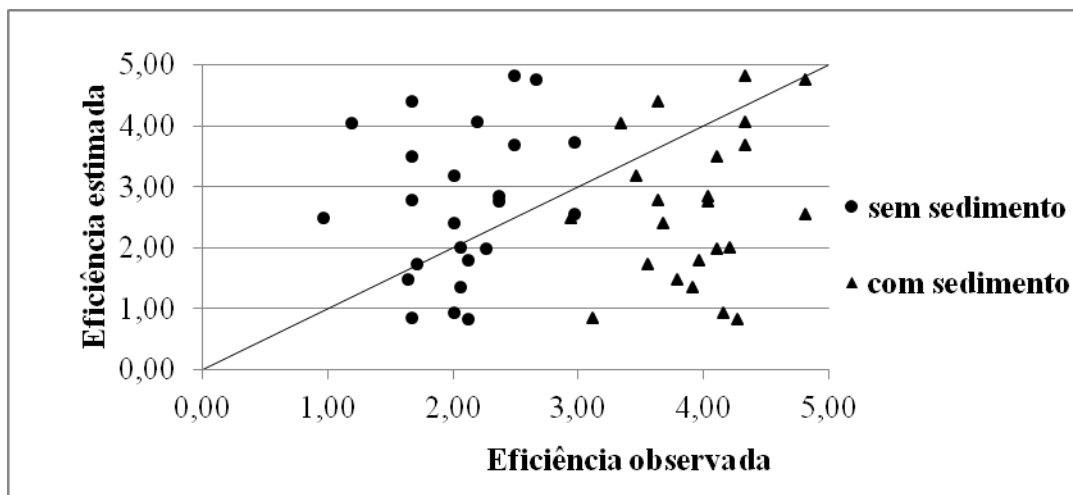


Figura 36 – Comparação das eficiências de remoção (log) de oocistos estimadas (EPA) e observadas, considerando e não considerando o volume do sedimento após a etapa de concentração da amostra pela técnica MF, experimentos com inoculação de $1,1 \times 10^4$ oocistos.L⁻¹

Assim como nos ensaios com $1,1 \times 10^3$ oocistos.L⁻¹, quando não foi considerado o sedimento a remoção estimada (EPA) foi bem superior às observadas, mas se considerado o volume do sedimento no cálculo do número de oocistos, o modelo da EPA passa a subestimar os dados experimentais. Novamente, o modelo da EPA apresenta melhor aderência aos dados experimentais apenas no caso de eficiências mais baixas (em torno de 1-2,0 log) e quando não se considera volume do sedimento ou, no caso de eficiências mais elevadas, com os dados obtidos considerando o volume do sedimento.

5.4.3 Avaliação da eficiência do dióxido de cloro na remoção de oocistos de *Cryptosporidium* sp. – síntese dos resultados

Como destacado no item 3.5, a inativação de oocistos de *Cryptosporidium* com dióxido de cloro tem sido alvo de diversas pesquisas. Korich *et al.* (1990), obtiveram 90% de inativação com CT de 78 mg.min.L⁻¹ (1,3 mg.L⁻¹ por 60 minutos). Inativação de 0,99, 1,57 e 3,22 log

foram obtidos para valores de CT de 60, 122 e 383 mg.min.L⁻¹, respectivamente, em estudo realizado por Liyanage *et al.* (1997). Finch *et al.* (1995) reportam valores de CT de 27-30 mg.min.L⁻¹ para inativação de 1 log e 40 mg.min.L⁻¹ para 2 log de inativação de oocistos. Gregori (1998), citado em USEPA (1999), indica a necessidade de 3 mg.L⁻¹ de dióxido de cloro durante 60 minutos de contato para 2 log de inativação de oocistos *Cryptosporidium*. Ruffell *et al.* (2000), propõem valores mínimos de CT de 71,2 mg.min.L⁻¹ para inativação de 1 log (90%) e CT de 150 mg.min.L⁻¹ para inativação de 2 log (99%). Pereira (2007) observou inativação de 1,02 log em CT de 450 mg.min.L⁻¹

Observam-se, pois, informações muito variadas sobre a eficiência do dióxido de cloro na remoção de oocistos de *Cryptosporidium*. Vale ressaltar que os trabalhos mencionados empregam diferentes métodos para verificar a inativação (viabilidade) dos oocistos de *Cryptosporidium*, o que muitas vezes não permite comparação direta de resultados.

Os resultados obtidos no presente estudo não incluíram a verificação de viabilidade dos oocistos, o que dificulta ainda mais tentativas de comparações com outros resultados. Em suma, as eficiências de remoção relatadas podem se referir à inativação de fato dos oocistos (ao ponto de eventuais danos nas estruturas dos oocistos comprometerem por completo sua identificação em microscópio), ou, na pior das hipóteses, a problemas analíticos de recuperação dos oocistos nas amostras após a aplicação do dióxido de cloro. Entretanto, essa hipótese fica minimizada pelo fato de que foram realizados ensaios para determinação da taxa de recuperação do método empregado (ainda que poucos), sendo o valor obtido aplicado sobre os resultados de contagem de oocistos.

Não obstante, os resultados aqui obtidos encontram-se dentre as faixas relatadas na literatura e acima citadas. Por outro lado, os resultados não permitiram modelagem consistente (testes de regressão) entre eficiência de remoção e valores de CT. Além disso, os dados experimentais apresentaram baixa aderência com o modelo da EPA de estimativa de inativação de oocistos de *Cryptosporidium* com valores de CT. Quando o cálculo do número de oocistos foi feito considerando o volume do sedimento após a etapa de concentração da amostra pela técnica da membrana filtrante, os resultados de remoção de oocistos ficaram aquém das estimativas fornecidas pelo modelo da EPA; inversamente, quando o volume do sedimento foi computado os resultados superaram as estimativas com o modelo da EPA.

Quanto a questão do cômputo ou não do volume do sedimento na contagem de oocistos, considerou-se a opção por não computá-lo como mais adequada, uma vez que os volumes de

sedimento encontrados foram muito baixos (e estimados) e também por resultar em estimativas mais conservadoras, ou seja, eficiências de remoção mais baixas e mais próximas aos resultados sugeridos em literatura.

Em todos os valores de CT testados as concentrações de clorito foram superiores ao limite estabelecido na Portaria 518/2004 ($0,2 \text{ mg.L}^{-1}$), mas salvo uma exceção (provavelmente envolvendo erro) mantiveram-se abaixo do limite da norma dos EUA ($1,0 \text{ mg.L}^{-1}$), mesmo com a aplicação de doses de dióxido de cloro bastante elevadas. Por outro lado, assim como observado nos experimentos anteriores, o clorato se apresentou em concentrações superiores às de clorito. Como esses experimentos foram conduzidos em bancada, em jarros abertos, mas sem incidência direta de luz solar, vê-se reforçada a hipótese de interferência do processo de geração do dióxido de cloro.

Tabela 39 – Formação de clorito e clorato nos ensaios de bancada de eficiência do dióxido de cloro na remoção de oocistos de *Cryptosporidium* utilizando água filtrada da ETA UFV.

ClO₂ aplicado (mg.L⁻¹)	ClO₂ residual (mg.L⁻¹)	Tempo (min)	CT (mg.min.L⁻¹)	Clorito (mg.L⁻¹)	Clorato (mg.L⁻¹)
5,5	3,49	29	101,21	0,27	1,39
	4,15	87	361,49	0,30	1,67
	3,30	58	191,40	0,21	1,61
6,0	5,11	29	148,05	0,21	1,72
	4,15	43,5	180,53	0,21	1,77
	4,11	58	238,38	0,25	2,79
	3,43	116	397,88	0,34	1,34
	2,63	144,5	380,04	0,56	1,96
	2,32	173,5	402,52	0,43	1,21
6,5	5,51	11,6	63,86	0,31	1,90
	5,23	72,25	377,51	0,64	2,15
7,0	6,5	9,67	62,86	0,38	2,09
	5,26	58	305,08	0,56	2,00
	4,49	86,75	389,51	0,45	2,19
	3,39	115,67	392,70	0,30	1,56
	5,78	23,2	134,21	0,32	1,54
7,5	5,72	19,33	110,57	0,24	1,36
	4,31	34,8	150,16	0,27	3,20
	4,82	58	279,27	0,34	3,22
8,0	7,12	29	206,48	0,32	3,28
	5,50	38,67	212,69	0,27	1,44
	4,75	58	275,79	0,33	3,30
	5,99	69,4	415,71	0,30	3,62
8,5	6,88	58	399,04	0,31	3,62
8,7	7,39	48,17	356,22	0,29	3,47
9,0	8,50	8,29	70,47	0,24	3,45
	7,80	16,57	129,25	2,72	1,81
9,5	8,25	49,57	408,95	0,32	1,72

6 – Conclusões e recomendações

6.1. Aplicação do dióxido de cloro no tratamento de água para consumo humano: formação de subprodutos tóxicos e manutenção de residuais desinfetantes em sistemas de distribuição

Em ensaios de jarros (bancada), a aplicação de dióxido de cloro em amostras de água bruta (simulando pré-oxidação), decantada e filtrada (simulando desinfecção) provocou demanda desse oxidante e formação de clorito e clorato de acordo com as características da água, expressas pela turbidez e cor. Os residuais de dióxido de cloro e as concentrações de clorato mostraram-se também associados com as doses de dióxido de cloro aplicadas, mas as de clorito não. O tempo de reação mostrou associação com o residual de dióxido de cloro, mas não com as concentrações resultantes de clorito e clorato.

Em todos os ensaios de bancada, a aplicação de 2,5-6 mg $\text{ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ resultou na formação de clorito em concentrações acima do valor máximo permitido pela Portaria 518/2004 (0,2 mg $\text{ClO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$), mas, por outro lado, poucas vezes em concentrações acima do valor máximo recomendado pela norma da EPA (0,8 mg $\cdot \text{L}^{-1}$), e raramente acima do valor máximo permitido (1 mg $\cdot \text{L}^{-1}$). Em água filtrada (0,5 uT e < 5 uC), a aplicação de 2,5-5 mg $\text{ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ provocou demanda de cerca de 2 mg $\text{ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$.

Nos experimentos no tanque de contato (fechado) e na rede de distribuição, a aplicação de 3-6 mg $\cdot \text{L}^{-1}$ de dióxido de cloro em água filtrada (0,2-0,3 uT, e 5-10 uC) resultou em demanda de 0,9-1,3 mg $\cdot \text{L}^{-1}$, promovendo residuais de dióxido de cloro na saída do tanque de 4,7 mg $\cdot \text{L}^{-1}$ (dose de 6 mg $\cdot \text{L}^{-1}$) e em torno de 2 mg $\cdot \text{L}^{-1}$ (dose de 3 mg $\cdot \text{L}^{-1}$), os quais tenderam a decrescer ao longo da rede de distribuição, mantendo-se, entretanto, em concentrações relativamente estáveis. Com aplicação de 3 e 6 mg $\text{ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, as concentrações de clorito na saída do tanque de contato variaram entre 0,2 e 0,4 mg $\cdot \text{L}^{-1}$, tenderam a crescer na rede de distribuição, mantendo-se sempre abaixo de 0,9 mg $\cdot \text{L}^{-1}$. As concentrações de clorato na rede variaram entre 0,8 e 2,4 mg $\cdot \text{L}^{-1}$ (média de 1,7 mg $\cdot \text{L}^{-1}$) com aplicação de 6 mg $\text{ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ e entre 0,7 e 1,4 mg $\cdot \text{L}^{-1}$ (média de 1,1 mg $\cdot \text{L}^{-1}$) com aplicação de 3 mg $\text{ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$.

De forma a prevenir a formação de clorito acima dos valores máximos permitidos, recomendações da EPA e disposições da norma canadense sugerem limites de aplicação 1,2 a 1,4 mg $\text{ClO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$.

O Canadá estipula VMP de 1 mg.L⁻¹ para clorito e clorato; os EUA estabelece limite recomendável para clorito de 0,8 mg.L⁻¹ e valor máximo permitido de 1 mg.L⁻¹; a OMS sugere valor máximo de 0,7 mg.L⁻¹. Essas diferenças se devem, essencialmente, aos valores adotados em cada uma dessas normas para o cálculo do VMP (ingestão diária tolerável, massa corpórea, fração da exposição atribuída ao consumo de água e padrão de consumo de água) (ver item 3.4).

Tendo em vista que os resultados demonstraram impossibilidade prática de atendimento ao padrão de clorito estabelecido na Portaria 518/2004 (0,2 mg.L⁻¹) e, tão importante quanto, sua desatualização em termos de avaliação de risco à saúde (ver itens 3.4), sugere-se alteração do VMP da norma brasileira para 0,7 mg.L⁻¹, de acordo com a fundamentação embutida no cálculo a seguir, ou seja adoção de: IDT = 0,03 mg kg_{mc}⁻¹.dia⁻¹; mc = 60 kg; F_a = 0,8 e C = 2 L.d⁻¹.

$$\text{VMP ClO}_2^- = (0,03 \times 60 \times 0,8) / 2 \approx 0,7 \text{ mg.L}^{-1}$$

Entretanto, considerando que esse valor foi em superado em alguns ensaios aqui conduzidos (embora, de fato, com aplicação de doses elevadas de dióxido de cloro) e tendo em conta os valores máximos permitidos/recomendados nas normas do Canadá e dos EUA, julga-se que o VMP para clorito poderia, pragmaticamente, ser alterado para 1 mg.L⁻¹. Esse valor, sim, mesmo com a aplicação de doses elevadas de dióxido de cloro, muito raramente foi superado.

Em relação ao clorato, dadas as incertezas sobre seus efeitos tóxicos, por ora não é sugerido o estabelecimento de VMP no padrão de potabilidade brasileiro.

No que diz respeito ao dióxido de cloro, os resultados indicam a viabilidade de manutenção de residuais relativamente estáveis na rede de distribuição. No entanto, é preciso considerar que os experimentos foram realizados em rede de pequena extensão (1.400 m) e, portanto, a estabilidade dos residuais de dióxido de cloro deve ser confirmada em situações de redes mais longas, com maior tempo de residência da água.

Sugere-se que a norma brasileira inclua a exigência de manutenção de residuais mínimos de dióxido de cloro em sistemas de distribuição de 0,2 mg.L⁻¹, valor este tido como necessário para a prevenção da deterioração da qualidade bacteriológica da qualidade da água. Por outro lado, a norma brasileira deveria também estabelecer/recomendar valor máximo para

residuais de dióxido de cloro em sistemas de distribuição de forma a evitar problemas de gosto e odor, e nesse sentido, sugere-se limite de 0,5 mg.L⁻¹ (ver item 3.6).

Ainda em relação ao dióxido de cloro, julga-se desnecessário estabelecer VMP do ponto de vista de proteção à saúde pois, como destacado no item 3.4, isso estaria contemplado pelo VMP de clorito. Além disso, tendo em vista as doses de dióxido de cloro utilizadas nos experimentos, as correspondentes demandas de dióxido de cloro e as concentrações resultantes de clorito, julga-se também desnecessário estabelecer limite para as doses aplicadas de dióxido de cloro. Por outro lado, as boas práticas sempre recomendarão que a dosagem de dióxido de cloro seja definida caso a caso, de forma a determinar a demanda do desinfetante e a formação de clorito, sendo que, em qualquer caso, o VMP estabelecido para clorito não poderá ser ultrapassado.

6.2. Utilização do dióxido de cloro como desinfetante para o controle de *Cryptosporidium* sp

Em termos gerais, os resultados obtidos confirmaram o potencial do uso do dióxido de cloro para o controle de *Cryptosporidium*.

Foram testadas várias combinações de concentração residual de dióxido de cloro (C) e tempos de contato (T). Porém, os resultados se apresentaram em banco de dados com ampla dispersão, não sendo possível ajustar modelo matemático de estimativa de eficiência de remoção de oocistos em função de valores de CT. De certa forma, isso não se distancia da literatura sobre o tema, a qual inclui informações também díspares e nem sempre comparáveis.

Sabe-se que em estações de tratamento de água oocistos de *Cryptosporidium* são, preponderantemente, removidos por meio da filtração. Entretanto, pode se tornar necessária remoção adicional por meio de desinfecção. Na perspectiva da Avaliação Quantitativa de Risco Microbiológico, considerando que processos convencionais de tratamento podem alcançar 3 log de remoção de oocistos *Cryptosporidium*, dependendo da ocorrência na água bruta, a remoção adicional por meio da desinfecção pode se limitar à ordens de grandeza de 1-2 log (ver item 1).

Como o modelo de estimativa de inativação de oocistos de *Cryptosporidium* proposto pela EPA (Equação 30) apresentou melhor aderência com os resultados obtidos para eficiências mais baixas (por exemplo, 1-2 log de remoção de oocistos), sugere-se que, ao menos nessas

situações, os resultados abonem o referido modelo e que este possa constituir base para a regulamentação do uso do dióxido de cloro como desinfetante na norma brasileira de qualidade da água para consumo humano.

Ainda assim, sugere-se a continuidade de pesquisas com vistas à validação de modelos de estimativa de eficiência de inativação de oocistos de *Cryptosporidium* em função de valores de CT, envolvendo concentrações de oocistos mais baixas do que as utilizadas no presente estudo, e investigação de viabilidade dos oocistos.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALDOM, J.E.; CHAGLA, A.H. Recovery of *Cryptosporidium* oocysts from water by membrane filter dissolution method. *Letters in Applied Microbiology*, v.20, p. 186-187, 1995.
- AIETA, E.M.; BERG, J.D. A review of chlorine dioxide in drinking water treatment. *Journal of the American Water Works Association*. v. 78, n. 6, p. 62-72. 1986.
- APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, 19th ed. Washington DC: APHA, WEF, AWWA, 1998.
- BARIBEAU, H.; PRÉVOST, M.; DESJARDINS, R.; LAFRANCE, P.; GATES, D.J. Chlorite and chlorate ion variability in distribution systems. *Journal of the American Water Works Association*. v. 94, n. 7, p.96-105, 2002.
- BASTOS, R.K.X.; HELLER, L; FORMAGGIA, D.M.E.; AMORIM, L C; SANCHEZ, P S.; BEVILACQUA, P.D.; COSTA, S. S.; CÂNCIO J. A.. Revisão da Portaria 36 GM/90. Premissas e princípios norteadores. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 21, 2001, João Pessoa. *Anais...* Rio de Janeiro: ABES, 2001. (CD-ROM).
- BASTOS, R. K. X.; HELLER, L; VIEIRA, M.B.C.M.; BRITO, L.L. A; BEVILACQUA, P. D.; NASCIMENTO, L. E. *Giardia* sp. cysts and *Cryptosporidium* spp. oocysts dynamics in southeast Brazil: occurrence in surface water and removal in water treatment processes. *Water Science and Technology: Water Supply*, v. 4, n. 2 p.15-22, 2004.
- BERNARDE, M.A. Kinetics mechanism of bacterial disinfection by chlorine dioxide. *Journal of Applied Microbiology*. p 257-265, 1967.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria n. 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, 26 de março de 2004, Seção 1, p. 266.
- CALLEGARI-JACQUES, S. *Bioestatística: princípios e aplicações*. Porto Alegre: Artmed, 255 p. 2003

- CANTUSIO NETO, R. Estudo dos métodos: floculação em carbonato de cálcio, e adaptação das técnicas de filtração em membrana e separação imunomagnética para a detecção de *Cryptosporidium* e *Giardia* em amostras hídricas, 2008. 148f. Tese (Doutorado em Parasitologia). Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Biologia. Campinas-SP, 2008.
- CESCO, D. D. Avaliação em escala real da formação de THMs em águas de abastecimento, 2007. 85f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Ilha Solteira, 2007.
- CERQUEIRA, D. A. Remoção de oocistos de *Cryptosporidium parvum* e de indicadores no tratamento de água por ciclo completo, filtração direta descendente e dupla filtração, em escala piloto, 2008. 214f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Departamento de Engenharia Hidráulica e Recursos Hídricos. Belo Horizonte - MG, 2008.
- CMA - CHEMICAL MANUFACTURERS ASSOCIATION. *Sodium chlorite: drinking water rat two generation reproductive toxicity study*. 1996. (Quintiles Report Ref CMA/17/96).
- DANIEL, L. A. *Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável*. Rio de Janeiro: ABES, 155 p. 2001.
- DIAS, G. M. F. Estudo integrado da qualidade microbiológica da água da bacia do Ribeirão São Bartolomeu: análise epidemiológica, ambiental e espacial, 2007. 150f. Dissertação (Mestrado em Medicina Veterinária) Departamento de Veterinária, Universidade Federal de Viçosa. Viçosa-MG, 2007.
- DIAS JÚNIOR O. Ocorrência de cistos de *Giardia* spp. e de oocistos de *Cryptosporidium* em águas superficiais e esgoto da cidade de Araras, São Paulo, Brasil, 1999. Dissertação (Mestrado) Universidade Mackenzie, São Paulo-SP, 1999.
- Di BERNARDO L., DANTAS, A. D. Métodos e técnicas de tratamento da água. 2^a. ed. 792p. São Carlos-SP, 2005.
- FALCCHI, R.L.C. Contaminação por protozoários potencialmente patogênicos ao homem na água de diferentes pontos da Laguna dos Patos, Rio Grande, RS. 2006. 96f. Dissertação [Mestrado em Ciências (Microbiologia)] Departamento de Microbiologia e Parasitologia, Instituto de biologia, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas-RS, 2006

- FARIAS, E. W. C. Pesquisa de oocistos de *Cryptosporidium* spp e *Salmonella* spp em amostras de águas de esgoto e águas de córrego da cidade de São Paulo. 2000. 109f. Dissertação [Mestrado em Ciências (Microbiologia)]. Instituto de Ciências Biomédicas, Universidade de São Paulo. São Paulo-SP, 2000.
- FINCH G. R.; BELOSEVIC, M. Controlling *Giardia* spp. and *Cryptosporidium* spp. in drinking water by microbial reduction processes. *Journal of Environmental Engineering and Science*, v. 1, n. 1, p. 17-31, 2002 .
- FRANCO, R. M. B.; CANTUSIO NETO, R.; BRANCO, N. Detecção de *Cryptosporidium* sp e *Giardia* sp em água pela técnica de filtração em membrana: estudo comparativo entre diferentes técnicas de eluição. *Jornal Brasileiro de Patologia*, v. 37, n. 4 p. 205, 2001.
- FRANCO, R. M. B, ROCHA-EBERHARDT, R.; CANTUSIO NETO, R. Occurrence of *Cryptosporidium* oocysts and *Giardia* cysts in raw water from the Atibaia river, Campinas, Brazil. *Revista do Instituto de Medicina Tropical de São Paulo*. v.43, p.109-111, 2001.
- GAGNON, G. A, O'LEARY, K. C., VOLK, C. J., CHAURET, C., STOVER, L. ANDREWS, R. C. Comparative analysis of chlorine dioxide, free chlorine and chloramines on bacterial water quality in model distribution systems. *ASCE – Journal of Environmental Engineering*. v. 130, n.11, p. 1269-1279, 2004.
- GAGNON, G. A.; RAND, J. L.; O'LEARY, K. C., RYGEL, A. C; CHAURET, R. C., ANDREWS, R. C. Disinfectant efficacy of chlorite and chlorine dioxide in drinking water biofilms. *Water Research*. v. 39, p. 809–1817, 2005.
- GATES, D. J. *The chlorine dioxide handbook*. Denver, CO: AWWA Publishing, 1998. (Water Disinfection Series).
- GHANDBARI, H. A.; WHEELER, W. B.; KIRK, J. R. Reactions of chlorine and chlorine dioxide with free fatty acids, fatty acids esters, and triglycerides. In: JOLLEY, R. L. (editor). *Water chlorination: Environmental impact and health effects*, v. 4, book 1: *Chemistry and water treatment*, p. 167-177, Ann Arbor: Ann Arbor Science, 1983.
- GILL, M.W.; SWANSON, M.S.; MURPHY, S.R. et al. Two-generation reproduction and developmental neurotoxicity study with sodium chlorite in the rat. *Journal of Applied Toxicology*. v. 20, p. 291-303, 2000.

- GORDON, G., ROSEMBLATT, A. A. Chlorine dioxide: the current state of the art, *Ozone: Science and Engineering*, v. 27, n.3, p. 203-207, 2005.
- HAAS, C.N.; ROSE, J.B. Developing an action level for *Cryptosporidium*. *Journal of American Water Works Association*, v.87, n.9, p.81-84, 1995.
- HACHICH, E. M.; SATO, M. I. Z.; GALVANI, A. T.; MENEGON, J. R. N, MUCCI, J. L. N. *Giardia* and *Cryptosporidium* in source waters of São Paulo State, Brazil. *Water Science and Technology*, v.50, n.1, p.239-245, 2004.
- HEALTH CANADA. *Canadian Environmental Protection Act - Human health risk assessment for priority substances. Appendix B: Criteria for classification of carcinogenicity*. Ottawa, Environmental Health Directorate, Health Canada, 1994.
- HEALTH CANADA. FEDERAL PROVINCIAL TERRITORIAL COMMITTEE ON DRINKING WATER. *Guidelines for Canadian drinking water quality. Part I – Approach to the derivation of drinking water guidelines*. Ottawa: Health Canada, 1995. Disponível em: <<http://www.hc-sc.gc.ca/hecs-sesc/water/pdf/part.1.pdf>> Acesso em: 19 Set. 2009.
- HEALTH CANADA. *Guidelines for Canadian drinking water quality: guideline technical document — chlorite and chlorate*. Ottawa, Ontario: Water Quality and Health Bureau, Healthy Environments and Consumer Safety Branch, Health Canada, 2008.
- HIJNEN, W. A. M.; BEERENDONK, E. F.; MEDEMA, G. J. Inactivation credit of UV radiation for viruses, bacteria and protozoan (oo)cysts in water: a review. *Water Research*, v.40, n.1, p.3-22, 2006.
- IARC - INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. *Chlorinated drinking-water; chlorination by-products; some other halogenated compounds; cobalt and cobalt compounds*. Lyon, IARC, pp. 45–359 (IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 52). Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol52/volume52.pdf>>. Acesso em 30 jul 2010.
- KARANIS, P. KOURENTI. C.; SMITH, H. Waterborne transmission of protozoan parasites: a worldwide review of outbreaks and lessons learnt. *Journal of Water and Health*. v.5, n.1, p. 1-38, 2007.

- KORICH, D. G.; MEAD, J. R.; MADORE, M. S., SINCLAIR, N. A., STERLING, C. R.. Effects of ozone, chlorine dioxide, chlorine, and monochloramine on *Cryptosporidium parvum* oocyst viability. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 56, n. 5, p. 1423–1428, 1990.
- KORN, C.; ANDREWS, R.C; ESCOBAR, M.D. Development of chlorine dioxide-related byproduct models for drinking water treatment. *Water Research*, v. 36, n.1, p.330, 2002.
- LAFRANCE, P., DUSCHENE, P., ARCOUETTE, N., PREVOST, M. Use of ClO₂: case study of Laval. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CHLORINE DIOXIDE, 2nd, 7–8 May, Houston, Texas, 1992. *Proceedings...* Denver: CMA, AWWA, USEPA. 1992.
- LADEIA, M. M.; HELLER, L.; VIEIRA M. B. C. M. Pesquisa de (oo)cistos de protozoários em amostras de águas de mananciais de abastecimento em Montes Claros/MG. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23, Campo Grande-MS, 2005. *Anais...* Campo Grande: ABES, 2005 (CD ROM).
- LeCHEVALLIER, M. W.; AU, K.-K. *Water treatment and pathogen control: process efficiency in achieving safe drinking water*. Geneva: WHO, IWA, 112p. 2004.
- LeCHEVALLIER, M.W.; NORTON, W.; ATHERTOLTT.B. Protozoa in open reservoirs. *Journal of the American Water Works Association*.v.89, n.9, p. 84-96, 1997.
- LeCHEVALLIER, M.W.; NORTON, W.D.; LEE, R.G. Occurrence of *Giardia* and *Cryptosporidium* in surface water supplies. *Applied and Environmental Microbiology*. v.57, n.9,pp2610-2616, 1991.
- LIBÂNIO, M. Fundamentos de qualidade e tratamento de água. Campinas: Editora Átomo. P.444. Campinas-SP, 2008.
- LIYANAGE, L. R. J, et al. Effects of aqueous chlorine and oxychlorine compounds on *Cryptosporidium parvum* oocysts. *Environmental Science and Technology*. v. 31, n. 7, p. 1992-1994. 1997.
- LOPES, G. J. R. Avaliação da turbidez e do tamanho de partículas como parâmetros indicadores da remoção de protozoários no tratamento da água em ciclo completo (clarificação). 2008. 143f. Dissertação (mestrado em Engenharia Civil). Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa. Viçosa-MG, 2008.

- LUBBERS, J. R.; CHAUHAN, S.; BIANCHINE, J. R. Controlled clinical evaluations of chlorine dioxide, chlorite and chlorate in man. *Environmental Health Perspectives*, v. 46, p. 57-62, 1982.
- MACHADO, E. C. L. Ocorrência de oocistos de *Cryptosporidium* spp. em águas superficiais na região metropolitana de Recife-PE. 2006. 141 f. Tese (Doutorado em Nutrição), Departamento de Nutrição, Universidade Federal de Pernambuco. Recife-PE, 2006.
- MARTINS, A. O. Avaliação de métodos alternativos utilizando o corante lissamina green b (c.i. 44090) para a determinação de dióxido de cloro em processos de tratamento de água. 2007. 100f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre-RS. 2007.
- McCAULEY, P. T.; ROBINSON, M.; DANIEL, F. B.; OLSON, G. R. The effects of subchronic chlorate exposure in Sprague-Dawley rats. *Drug and Chemical. Toxicology*, v.18, n. 2-3, p. 185–199, 1995.
- McGUIRE, M. J.; LIEU, N. I.; PEARTHREE, M. S. Using chlorite ion to control nitrification. *Journal of the American. Water Works Association*, v. 9, n. 10, p. 52–61. 1999.
- METCALF, Leonard; EDDY, Harrison P. *Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse*. 3^a.ed. 920 p New York: McGraw-Hill,. 1991.
- MINISTRY OF HEALTH. *Drinking-water standards for New Zealand 2005*. Wellington: Ministry of Health, 2005. Disponível em <<http://www.moh.govt.nz> > Acesso em: 15 Jul. 2010.
- MOBLEY, S. A.; TAYLOR, D. H; LAURIE, R. D.; PFOHL, R. J. Chlorine dioxide depresses T3 uptake and delays development of locomotor activity in young rats. In: JOLLEY, R. L; CONDIE, L. W; JOHNSON, J. D.; KATZ, S.; MINEAR, R. A; MATTICE, J. S; JACOBS, V. A. *Water chlorination: chemistry, environmental impact and health effects*, v. 6. Chelsea Lewis Publishers, pp 347– 360, 1990.
- MOBERG, L., KARLBERG, B. An Improved N,N'-diethyl-p-phenylenediamine (DPD) method for the determination of free chlorine based on multiple wavelength detection. *Analytica Chimica Acta*, v. 407, n. 1 p. 127-133, 2000.
- NHMRC - National Health and Medical Research Council, NRMCC - Natural Resource Management Ministerial Council. Australian drinking water guidelines 6. Canberra:

- NHMRC, NRMMC, 2004, 615p. (National water quality management strategy series). Disponível em: < <http://www.nhmrc.gov.au/publications/synopses/eh19syn.htm> > Acesso em: 05 Abr. 2010.
- NIEMINSKI, E.C., ONGERTH, J.E. Removing *Giardia* and *Cryptosporium* by conventional treatment and direct filtration. *Journal of American Water Works Association*, v.87, n.9, p.90-106, 1995.
- NWACHCUKU, N.; GERBA, C. P. Emerging waterborne pathogens: can we kill them all? *Current Opinion in Biotechnology*, v. 15, n.3, p.175–180, 2004.
- OLIVIERI, V. P. SNEAD, M. C.; KRUSÉ, C. W.; KAWATA, K. Stability and effectiveness of chlorine disinfectants in water distribution systems. *Environmental Health Perspectives*, v. 69, p. 15-29, 1986.
- ORME, J.; TAYLOR, D.H.; LAURIE, R. D.; BULL, R. J. Effects of chlorine dioxide on thyroid function in neonatal rats. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, v. 15, n. 2, p. 315-22, 1985.
- PEETERS, J. E.; MAZÁS, E. A.; MASSCHELEIN, W. J.; MATURANA, M. I. V.; DEBACKER, E. Effect of disinfection of drinking water with ozone or chlorine dioxide on survival of *Cryptosporidium parvum* oocysts. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 55, n. 6, p.1519–1522, 1989.
- PEREIRA, J. T. Métodos de desinfecção em água contendo *Cryptosporidium parvum* (Apicomplexa: Cryptosporidiidae) e sua detecção por técnica de biologia molecular. 2007. Dissertação (Mestrado em Microbiologia, Parasitologia e Patologia) Universidade Federal do Paraná. Curitiba-PR. 2007.
- RICHARDSON, S.D.; THRUSTON JR., A. D.; COLLETTE, T. W.; PATTERSON, K. S.; LYKINS JR., B. W.; MAJETICH, G.; ZHANG, Y. Multispectral identification of ClO₂ disinfection byproducts in drinking water. *Environmental Science and Technology*. v. 28, n.4, p.592-599, 1994.
- RUFFELL, K. M.; RENNECKER, J. L.; MARIÑAS, B. J. Inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts with chlorine dioxide. *Water Research*, v. 34, n. 3, p 868–876, 2000.
- TOSA, K.; HIRATA, T. Photoreactivation of enterohemorrhagic *Escherichia coli* following UV disinfection. *Water. Reserach.*, v.33, n.2. p.361-366. 1999.

- USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY National primary drinking water regulations. Filtration, disinfection, turbidity, *Giardia lamblia*, viruses, *Legionella*, and heterotrophic bacteria; Final rule. Part III. *Federal Register*, 54 FR 27486, 1989.
- USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Guidance manual for compliance with the filtration and disinfection requirements for public water systems .using surface water sources*. Washington, DC: USEPA, 1991. Disponível em: < <http://www.epa.gov/safewater/mdbp/guidsws.pdf> > Acesso em: 25 Nov. 2008.
- USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Guidelines for exposure assessment*. Washington, DC: USEPA, 1992 (EPA/600/Z-92/001).
- USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. National primary drinking water regulations: disinfectants and disinfection byproducts. Proposed rule. *Federal Register*, 59:145:38668, July 29, 1994.
- USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. NATIONAL CENTER FOR ENVIRONMENTAL ASSESSMENT. OFFICE OF RESEARCH AND DEVELOPMENT. *Exposure Factors Handbook*. Washington, DC: USEPA, 1997
- USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. National primary drinking water regulations: disinfectants and disinfection byproducts; Final rule. *Federal Register*, v. 63, n. 241, Wednesday, December 16, 1998.
- USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Alternative disinfectants and oxidants guidance manual*. Washington D.C: USEPA, Office of Water, 1999. (EPA 815-R-99-014)
- USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY *Toxicological review of chlorine dioxide and chlorite in support of summary information on integrated Risk Information System (IRIS)*. Washington D. C: USEPA, 2000 (EPA/636/R-00/007). Disponível em: <<http://www.epa.gov/iris/toxreviews/0496-tr.pdf>> Acesso em 23 abr. 2010.
- USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Integrated Risk Information System (IRIS). Chlorite (sodium salt) (CASRN 7758-19-2)*. Washington DC: USEPA, 2000a. Disponível em <<http://www.epa.gov/iris/subst/0648.htm>> Acesso em 25 mai 2009.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. National Primary Drinking Water. Regulations: Long Term 2 Enhanced Surface Water Treatment Rule; Final Rule. *Federal Register* – Part II – 40CFR, Parts 9, 141 and 142. Thursday, January 5, 2006.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 2009 *Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories*. Washington D. C: USEPA, Office of Water, 2009. (EPA 822-R-09-011)

VERSCHETTI, E.; CITTADINI, B.; MARESCA, D.; CITTI, G.; OTTAVIANI, M. Inorganic by-products in waters disinfected with chlorine dioxide, *Journal Microchemical*, v.79, n. 1-2, p.165-170, 2005.

VOLK, C.J., HOFMANN, R., CHAURET, C., GAGNON, G.A., RANGER, G. and ANDREWS, R.C. Implementation of chlorine dioxide disinfection: effects of the treatment change on drinking water quality in a full-scale distribution system. *Journal of Environmental Engineering and Science*, v. 1, n. 5, p. 323–330. 2002.

WHITE, G. C. *Handbook of chlorination and alternative disinfectants*. New York: John Wiley e Sons, Inc. 1999.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Guidelines for drinking - water quality*. 2nd ed. Geneva: WHO, 1995. 188p.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Disinfectants and disinfectant by-products*. Geneva: WHO, 2000 (Environmental Health Criteria, 216).

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Chlorine dioxide (gas)*. Geneva: WHO, 2002 (Concise International Chemical Assessment Document, 37).

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Chlorite and Chlorate in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines Drinking-water Quality* Geneva: WHO, 2005 (WHO/SDE/WSH/05.08/86).

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Guidelines for drinking water quality [electronic resource]: incorporating first addendum*. Vol. 1, Recommendations. 3rd ed. Geneva: WHO, 2006. 595p. Disponível em: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq0506.pdf