

**FORMAÇÃO DE THMs EM ÁGUAS SUPERFICIAIS
TRATADAS QUE CONTÉM BROMETO**

Maureen M. Smith
Químico
Antelope Valley-East Kern Water Agency
Quartz Hill, California, 93586
California State University, San Bernardino

Dalton Harrington
Professor
California State University
San Bernardino, California, 92407

Guy G. Smith
Gerente de Operações
Antelope Valley-East Kern Water Agency
Quartz Hill, California, 93586

SUMÁRIO:

Os trihalometanos se estabeleceram como significantes subprodutos da desinfecção da água, especialmente em águas de superfície. A reação demonstrou ser influenciada por inúmeros parâmetros relativos à qualidade da água e ao tratamento. Este estudo utilizou dados empíricos para avaliar a formação de THM totais durante o tratamento convencional de água no California Aqueduct. A qualidade da água (pH, NTU, temperatura, MPN e concentração de brometo) e as variáveis de tratamento (dose total de cloro e ponto de aplicação, taxa de escoamento e dosagem de alumínio, polímeros, ortofosfato de zinco, carbono ativado e / ou permanganato de potássio) foram avaliadas para suas respectivas contribuições para a formação de TTHM. A análise de regressão linear foi utilizada como tentativa de se encontrar variáveis significativas capazes de prognosticar os TTHMs. O brometo encontrado na água sem tratamento demonstrou ter influência na massa total de THMs mas não no número de moles ou total de carbono incorporado aos TTHMs. A variável de maior influência na formação de TTHMs é a dose total de cloro. A cloração de água sem tratamento também está altamente relacionada com o aumento na concentração de TTHMs. Ambos os parâmetros de cloração aumentaram a massa e a concentração molar de TTHMs, havendo uma correlação levemente superior com o número de moles ou total de carbono incorporado, se comparado com a massa. Os modelos para prognosticar os TTHMs foram desenvolvidos incluindo brometo, cloração de água sem tratamento e dose total de cloro. Os melhores modelos demonstraram prognósticos dentro dos limites de $\pm 20\%$ dos TTHMs medidos para 67% dos dados empregados e 63% dos novos dados.

INTRODUÇÃO:

Informações sobre a presença de organohaletos na água potável apareceram por volta de 1970, mas as limitações técnicas e analíticas impediram a identificação de suas origens (1,2). Em 1974, J.J. Rook (3) e T.A. Bellar et al. (1) identificaram a presença de compostos orgânicos clorados e outros halofórmios na água potável para abastecimento. Estes pesquisadores identificaram que a formação destes compostos é resultado do processo de cloração durante o tratamento e notaram que as maiores concentrações de organohaletos foram detectadas quando empregou-se águas superficiais (1,3).

O Safe Drinking Water Act (SDWA) de 1974 aplicou padrões primários relativos à água potável para todas as empresas de abastecimento público de água nos Estados Unidos (4,5). O SDWA também ordenou que a EPA conduzisse uma ampla pesquisa relacionada às empresas de abastecimento público para determinar a natureza, a extensão, a origem e os meios de controle da contaminação por substâncias que pudessem apresentar poder carcinogênico (4,6). Neste estudo, o National Organics Reconnaissance Survey (NORS), tentou confirmar a ocorrência, origem e métodos de controle para organohaletos (6).

O NORS tentou detectar a presença de 1,2-dicloroetano, tetracloreto de carbono e os quatro compostos identificados como trihalometanos (THMs): clorofórmio (triclorometano, CHCl_3), bromodichlorometano, (CHCl_2Br), dibromoclorometano, (CHClBr_2), e bromofórmio (tribromometano, CHBr_3). Todos os sistemas testados apresentaram clorofórmio em suas águas, e ausência de compostos brominados nas mesmas (6). A conclusão do NORS foi de que os THMs são onipresentes nas água cloradas para ingestão e surgem como resultado da cloração.

Os resultados do NORS inspiraram a EPA a promulgar em 26 de Novembro de 1979 um nível máximo para a contaminação (MCL) por THMs totais (TTHMs) (2,4,7,8). O MCL para a soma de todos os quatro compostos, ou TTHMs, foi estabelecido como sendo igual a 0,10 mg/L (miligramas por litro) como a média corrente.

A REAÇÃO. A cloração da água potável é usualmente realizada através do emprego de gás cloro. Quando o carbono elementar é dissolvido na água, este hidrolisa rápida e extensivamente (9,10). O ácido hipocloroso resultante é um grande oxidante e também substitui o cloro em moléculas orgânicas, formando os organohaletos (9-13). O ácido hipocloroso e o íon clorito coexistem no equilíbrio na água, dependendo do pH. Quando o brometo está presente, este se dissolve na água e reage com o ácido hipocloroso (14). Reações de substituição formam organohaletos quando o ácido hipocloroso e/ou hipobromoso e precursores orgânicos entram em contato (9-13). Comparando a cinética das reações foi determinado que o ácido hipocloroso atua preferencialmente como um oxidante, quando comparado com o ácido hipobromoso, que age preferencialmente em reações de substituição e mais rapidamente do que o ácido hipobromoso (9-12, 15).

VARIÁVEIS DE INFLUÊNCIA. A reação dos halofórmios é extremamente sensível a um grande número de fatores. O fator principal é a qualidade da fonte de água: a concentração de brometos, pH, temperatura e qualidade e quantidade dos componentes que compõem o carbono orgânico total (TOC). Parâmetros relativos ao tratamento tais como o pH durante a cloração, ponto de cloração, tempo de contato e dose de cloro influenciam as taxas de reação, as concentrações e as espécies de THMs formados.

Rook postulou em 1974 que se o brometo estiver presente na água, o cloro pode oxidá-lo e acarretar a formação de trihalometanos brominados (3). A influência do brometo nas taxas e rendimentos de reações foi demonstrada. Em 1978 foi reportado que o brometo parecia reagir com os precursores mais rapidamente do que o cloro (16), e foi requisitado um estudo relativo a estes efeitos sobre o rendimento das reações (15). Foi reportado em inúmeros trabalhos (por exemplo, 13, 17-19) antes de 1982 que a presença de elevada concentração de brometos em águas sem tratamento resultaram em elevados níveis de TTHMs. Concentrações de microgramas por litro de brometo afetam não somente o rendimento das reações, mas também as taxas e a distribuição dos produtos entre as quatro formas (20-22). A brominação de compostos orgânicos é uma reação significativamente mais rápida do que a cloração (11, 16, 23) e quando o brometo está presente, este modifica a reação, acarretando a formação preferencial de THMs brominados (11, 12, 20, 24-26). Além disso, foi demonstrado que os brometos alteram as reações globais de formação dos subprodutos da desinfecção (DBP), proporcionando a formação de THMs brominados (26-28).

O efeito do brometo sobre a reação de formação de THMs foi amplamente estudada, e o fato de que a concentração de THMs aumentar com o aumento da concentração do brometo foi bem determinada. O peso atômico do cloro é 35,453, enquanto o do brometo é mais do que o dobro, sendo igual a 79,904. Por esta razão, o maior peso dos THMs brominados, quando comparados com o clorados, pode acarretar um aumento no peso dos TTHMs. Existem dois diferentes caminhos para compensar a possível influência dos diferentes pesos atômicos. Converter os resultados de THMs para moles por litro irá demonstrar se a concentração de brometo realmente aumenta os moles de TTHMs ou simplesmente aumenta o peso total. Comparar a quantidade de carbono contida em cada constituinte irá também negar a influência do peso atômico (27).

O NORS de 1975 notou que um valor elevado de pH no ponto de cloração resultou em médias elevadas de TTHMs (6). Inúmeros estudos seguiram confirmando esta relação, exibindo uma influência direta do pH sobre o rendimento da reação (13, 15, 16, 17, 22, 23). Foi demonstrado que quando há um aumento do pH na cloração, são produzidos mais TTHMs. Em contrapartida, se houver um abaixamento do pH, menor quantidade de TTHMs é produzida. O aumento na concentração do TTHMs em função do pH foi demonstrado tanto na presença (13, 15, 23, 29) como na ausência (15, 29-31) de brometo.

Foi demonstrado que a temperatura também tem influência direta sobre os TTHMs. Experimentos laboratoriais e estudos demonstraram que um aumento na temperatura da água é acompanhado por um aumento nas taxas de reação e concentração dos produtos, sendo o inverso também é verdadeiro (13, 15, 17, 18, 22, 24, 27, 29).

O NORS determinou que o principal fator de influência sobre a produção subprodutos da cloração foi o nível geral de compostos orgânicos presentes na água, mensuráveis como carbono orgânico total (TOC) (6). O fato de elevadas médias de TTHMs serem observadas onde se aplica a cloração em águas sem tratamento, especialmente águas superficiais, também foi notada por Rook, Bellar et al., NORS e outros (1, 3, 6, 29, 30). Águas naturais, ou seja, águas que não sofreram nenhum tipo de tratamento, e mais notavelmente águas naturais de superfície, contêm maiores níveis de TOC (13, 23, 27, 29).

Os precursores para a reação de formação de THM são compostos que contêm carbono orgânico e estão presentes naturalmente na água. Substâncias húmicas, ácidos húmicos e fúlvicos, são os precursores mais abundantes (11, 24, 32, 33). Biomassa de algas (34, 35, 36), particularmente produtos extracelulares de algas (35, 36, 37), proteínas (37), produtos orgânicos sintéticos produzidos pelo homem e alguns compostos coagulantes empregados no tratamento de água (20, 39) podem também funcionar como precursores.

A formação de THMs pode ser influenciada não somente pela quantidade disponível de precursores orgânicos, mas também pela fonte e tipo de material. Collins et al. (32), através de uma série de experimentos concluiu que as propriedades relativas à fonte da matéria orgânica aquática afetam sua reatividade para a formação de THMs. Estas propriedades incluem peso molecular, acidez carboxílica relativa ao grupo funcional e conteúdo de substâncias húmicas. Muitos outros pesquisadores confirmaram que uma das mais importantes características que influenciam a reatividade das substâncias húmicas na formação de THMs é o peso molecular (15, 27, 32, 33).

O cloro é parte essencial da reação de formação de THMs. As conclusões do NORS de 1975 revelaram que a manutenção de um nível de cloro residual superior a 0,4 mg/L aumenta os níveis médios de TTHMs (6). Os experimentos seguiram demonstrando que realmente existe uma relação direta entre a concentração de cloro e TTHMs (11, 13, 15, 17, 18, 22, 23, 29, 31).

As observações do NORS também incluem o fato de a cloração de águas naturais de superfície resultar em elevados níveis de TTHMs (6). A importância do ponto de cloração envolve não somente a quantidade de precursores disponível (30, 40) mas também o tempo de contato. Rook estudou em 1976 a reação de formação de THMs e determinou que esta ocorre muito rapidamente, havendo posteriormente, mesmo que lentamente, um acréscimo de produtos, especialmente clorofórmio (29). Esta taxa de formação e o aumento na concentração com o passar do tempo foi amplamente confirmada (11, 13, 18, 23).

O PROBLEMA. A Antelope Valley East Kern Water Agency (AVEK) é uma das várias agências a receber água proveniente do California Aqueduct, abastecido pelo Delta Sacramento-San Joaquin. De fato, mais de 19 milhões de habitantes da Califórnia, e mais da metade da água para irrigação é obtida desta fonte (41). Inúmeras pesquisas sobre a qualidade da água do Delta e do California Aqueduct demonstraram que os precursores de DBP e brometo são problemas significativos (27, 42, entre outros). As práticas de tratamento, que têm como objetivo a obtenção de água potável com a melhor qualidade possível, se encaixando nas exigências estaduais e federais, são de máxima importância para todos que empregam esta fonte.

A complexidade da formação e controle de THM é óbvia. As interações entre as variáveis podem ser inúmeras e confusas. Na AVEK, alguns experimentos foram conduzidos onde foram coletados e analisados dados para estudo e/ou variação de nove parâmetros: pH, pré-oxidante (KMnO_4), compostos coagulantes, carbono ativado, recloração, ponto de cloração, qualidade de águas naturais, estocagem de água natural fora da linha e tempo de retenção. Foram obtidas com sucesso baixas concentrações de TTHMs através

1) do uso de ortofosfato de zinco para controle de corrosão ao invés do aumento do pH através do emprego de hidróxido de sódio, 2) da não utilização de pré-oxidante ou emprego de KMnO_4 como pré-oxidante, 3) otimizando a manutenção da planta e a

eficiência do tratamento, 4) redução do tempo de retenção, 5) emprego de recloração para a redução dos níveis de cloro e tempo de contato (dados inéditos, 43).

Além da necessidade de uma base com a qual é possível analisar os tratamentos, parâmetros substitutos são necessários para TTHMs. Vários substitutos foram demonstrados para serem indicadores da formação de TTHM. Eventualmente, o TOC é o substituto mais utilizado e tem demonstrado ser um bom indicador para a formação de TTHMs por inúmeros pesquisadores (44-49). Entretanto, outros estudiosos detectaram que o TOC não se relaciona bem com os TTHMs (6, 50-52). Às vezes, a diferença nos resultados reflete as substâncias que compõem o TOC e suas reatividades variadas para a formação de TTHMs. A absorção ultravioleta a 254 nanômetros também se encontra em vários trabalhos, alguns apresentando boa correlação (33, 44, 48, 49, 53), outros má correlação com os TTHMs (6, 52, 54). Uma vez que o brometo foi visto como sendo um dos principais fatores que influenciam a formação dos TTHMs, especialmente nas águas do Delta (27, 42, 55), será analisada neste estudo sua utilidade como um substituto.

O desenvolvimento de um modelo para prognosticar TTHMs baseado em uma ou várias variáveis da água natural pode fornecer a estrutura para a otimização do tratamento. Alguns modelos foram propostos, mas estes demonstraram ser específicos para uma fonte (15, 22, 23, 31, 53, 56-58). Os modelos desenvolvidos foram predominantemente para a cloração de águas naturais sem nenhum outro tratamento. É necessário um bom modelo profético, específico para as águas do California Aqueduct submetidas ao tratamento convencional. Para este modelo, pode-se avaliar a otimização dos experimentos e se obter um controle completo sobre a formação de THMs e DBPs. Este estudo tentou desenvolver um modelo, avaliando pH, temperatura, bactéria, NTU, brometo e parâmetros de tratamento isoladamente e em conjunto. Foram omitidos TOC e absorção UV porque as capacidades do laboratório não incluíam estas análises. Este trabalho é único no que diz respeito à utilização de dados empíricos, obtidos a partir de amostras de plantas de tratamento. Isto resulta em combinações variadas das variáveis, diferentemente do que ocorre nos laboratórios tradicionais ou plantas piloto, onde uma variável é manipulada enquanto as demais são mantidas constantes.

MÉTODO:

As amostras usadas no banco de dados foram coletadas entre Julho de 1988 e Outubro de 1991. As amostras foram coletadas no mínimo trimestralmente e algumas vezes mais frequentemente, quando testes especiais foram conduzidos. As amostras foram coletadas em quatro diferentes plantas de tratamento, todas recebendo água proveniente do California Aqueduct no Sul da Califórnia. Todas as plantas utilizam o tratamento convencional com coagulação com alumínio, sedimentação e duas filtrações médias. Três das plantas, Acton (A), Eastside (E) e Quartz Hill (Q) obtêm água diretamente do aqueduto. A planta de Rosamond (Rm) recebe água proveniente do aqueduto através de 25 milhas de tubulações fechadas (por gravidade) até um reservatório de águas naturais de 6 milhões de galões, reservatório tal que abastece a planta.

A planta de Rosamond recebeu água durante 1991 e foi omitida do estudo. A planta de Acton não estava em operação até 1991 e somente uma amostra foi disponível para este estudo. As amostras que não apresentavam todas as informações disponíveis foram omitidas deste estudo.

A qualidade média da água e os parâmetros de tratamento foram medidos nos dois dias que precediam e no dia da amostragem, e são apresentados na Tabela 1. Os parâmetros de influência na planta medidos no local foram: turbidez em unidades nephelométricas de turbidez (PINTU), pH (PIpH) e temperatura em °C (PITEMP). Os parâmetros para águas finais medidos no local foram cloro residual total em mg/L (RESIDCL2) e pH (CWRpH). As variáveis de tratamento registradas também foram medidas nos dois dias que precediam e no dia de amostragem. A taxa de fluxo em milhões de galões por dia (MGD) relaciona diretamente o tempo de reação tendo como base a capacidade de cada planta. As variáveis de tratamento incluem a dose líquida de alumínio em mg/L (ALUM), o polímero catiônico em mg/L (POLY), carbono ativado em pó em mg/L (CARBON) e a quantidade de pré-oxidante permanganato de potássio (KMnO_4) em mg/L. O KMnO_4 foi aplicado no afluente do reservatório de águas naturais nas plantas de Rosamond e Eastside. Quando empregado, o carbono foi aplicado no afluente da planta. Os pontos de aplicação e as doses de cloro aplicadas (mg/L) também foram registradas (consulte Tabela 1), e o cloro total utilizado em mg/L foi calculado (TOTALCL).

As análises laboratoriais realizadas com as amostras foram trihalometanos totais (TTHMs) e concentração de brometos em mg/L nos afluentes das plantas (PIBRMIDE). A análise de THMs foi realizada através do método EPA 502.2 (Cromatografia Gasosa, purgação e separação, detector Hall, coluna capilar Restek 502.2). Os brometos foram analisados pelo método EPA 300.0 (cromatografia de íon suprimido). As práticas padrão de controle de qualidade para métodos analíticos incluíram controle de qualidade das amostras, 10-20% de amostras duplicadas, amostras de recuperação erizadas, curvas de calibração e cálculo de limites de detecção para cada data de análise. Os limites de detecção calculados foram consistentemente inferiores ao DLR (limite de detecção para as propostas de trabalho) de 0,5 $\mu\text{g/L}$ para cada um dos quatro trihalometanos. O limite de detecção para brometos foi de 0,02 mg/L ou inferior.

Os dados acumulados foram inseridos nos programas de computador: Quatro Pro spreadsheet (Borland International, Inc., Scotts Valley, CA) e SPSS/PC + Studentware statistical package (SPSS, Inc., Chicago, IL). O Quatro Pro foi utilizado para gerar gráficos a partir dos dados, ordenar os dados e realizar análises de regressão. O programa SPSS, desenvolvido para análises estatísticas mais detalhadas, foi empregado na tentativa de desenvolver um modelo para prever TTHMs (variável dependente) a partir de várias variáveis independentes. Uma réplica do Quatro Pro spreadsheet apresentou os dados empregados neste trabalho na Tabela 1. As variáveis dependentes e independentes testadas foram qualificadas como tais. Na Tabela 1, os THMs estão expressos em $\mu\text{g/L}$, estando também incluídos os THMs expressos em $\mu\text{moles/L}$ e μg carbono/L.

O programa de análise de regressão SPSS fornece o coeficiente de correlação (R), que indica a qualidade do ajuste (± 1 sendo a correlação linear perfeita entre as variáveis dependentes e independentes). O resultado da análise de regressão SPSS é apresentada na Tabela 2. Este resultado inclui o coeficiente de correlação (R), a constante (C) e a inclinação (B) para cada variável. Esta informação é usada para computar o melhor ajuste dos dados:

$$y = C + Bx$$

onde: y = variável dependente,
 x = variável independente,
 outros termos estão identificados acima.

A informação é fornecida pelo julgamento da análise de regressão, considerando, por exemplo, erro padrão do R estimado, a inclinação de cada variável (SE B), e os 95% de intervalos de confiança para cada inclinação. Se a faixa do intervalo de confiança da inclinação inclui o zero, a hipótese nula (não existe relação entre x e y) não pode ser rejeitada, embora não exista relação linear entre as variáveis (inclinação = 0). Informação adicional é o valor de F, que necessita exceder o F significativo (Sig F), para rejeitar a hipótese nula. Quanto maior o valor de F, melhor a relação linear. O *t* estatístico também é calculado e o *t* significativo (Sig *t*) é dado. Como para o valor de F, o *t* tem que exceder o Sig *t* para rejeitar a hipótese nula.

O modelo desenvolvido foi iniciado com a análise dos TTHMs e THMs individuais em µg/L, µmoles/L e µg carbono/L. As três diferentes maneiras de expressar os THMs foram usadas para estudar algumas diferenças na distribuição das espécies. Gráficos e análises de regressão foram empregadas para se observar as relações e/ou tendências.

Gráficos foram preparados e coeficientes de correlação foram calculados para cada variável independente individual unida com cada variável dependente. Os TTHMs e THMs individuais foram expressos em µg/L, µmoles/L ou µg carbono/L. Foram buscadas relações significativas. Todas as variáveis independentes com coeficiente de correlação (R) superior a 0,20 absoluto foram selecionadas para testes adicionais.

As variáveis com R superior a 0,20 absoluto foram testadas no programa de regressão SPSS para se obter um perfil estatístico mais completo. O F estatístico, os 95% de intervalos de confiança para a inclinação e o *t* estatístico foram examinados. Se a hipótese nula foi aceita sob quaisquer condições, a variável não foi incluída no desenvolvimento do modelo. Uma vez que o modelo irá prever os TTHMs, as variáveis independentes que permaneceram dos testes acima com THMs individuais fornecerão informações úteis e interessantes, mas não foram usadas no desenvolvimento do modelo.

Uma vez escolhidas as variáveis significativas independentes, estas sofreram várias análises de regressão para cada combinação possível, através do emparelhamento das variáveis independentes e dependentes, expressas em µg/L TTHMs, µmoles/L TTHMs ou µg carbono/L TTHMs. Foi observado que os dados para as diferentes plantas podiam estar influenciando os resultados; logo, os cálculos foram desenvolvidos como acima para cada uma das três plantas separadamente. Acton não foi considerada separadamente.

As equações foram então examinadas através do emprego das análises de regressão e gráficos do Quatro Pro dos dados prognosticados versus dados medidos. Foram também utilizados os cálculos dos resíduos através do SPSS para testar os modelos. O resíduo é a diferença entre o valor prognosticado e o valor medido da variável dependente. Caso o modelo esteja perfeitamente ajustado, os resíduos serão todos zero (caso o resíduo apresente valor elevado, é sinal de que o modelo não foi bem ajustado). Noventa e cinco por cento dos resíduos padronizados (resíduo dividido pelo seu respectivo desvio padrão estimado) pode variar entre -2 e +2, sendo ainda considerada como distribuição normal. O desvio padrão para os resíduos é também considerado. Foram examinados os scatterplots dos resíduos para alguns modelos, o que poderia indicar a necessidade de transformação de dados. Se a variância demonstrar-se aleatória, o modelo linear está provavelmente bem ajustado.

Os modelos finais foram selecionados baseado em seus valores prognosticados como medidos pelos resíduos e desvio padrão dos resíduos. Os TTHMs prognosticados foram calculados e plotados contra os TTHMs medidos, com o objetivo de se examinar visualmente os modelos. Os modelos foram então testados contra valores medidos, que foram coletados nas quatro plantas em 1992 e não incluídos no banco de dados. A exatidão dos previsões foi considerada aceitável se estivesse na faixa de $\pm 20\%$ dos valores medidos. Esta faixa de variação é baseada na aceitabilidade da EPA relativa à exatidão das medições para métodos analíticos de THMs.

A conveniência da aplicação das variáveis independentes mais significativas como substitutos para TTHMs é avaliada. É examinada também a capacidade das variáveis independentes prognosticarem isoladamente os TTHMs.

-

RESULTADOS:

A primeira etapa foi de examinar todos os dados e observar relações. As relações entre TTHMs e THMs individuais expressas em $\mu\text{g/L}$, $\mu\text{moles/L}$ ou $\mu\text{g carbono/L}$ estão ilustradas nos Gráficos 1, 2 e 3. Os gráficos foram plotados após a ordenação dos dados em ordem crescente para TTHMs em $\mu\text{g/L}$ e foi feita a média de cada 3 dados. Assim, as 33 amostras foram representadas por 11 pontos. Todos os dados apresentados nos gráficos seguintes, que incluem todo o banco de dados, foram preparados da mesma maneira. Para todas as amostras, não foram empregadas as médias para os cálculos estatísticos.

O Gráfico 1 demonstra que a maneira de expressão dos TTHMs não é significativa. De fato, o R calculado para cada emparelhamento possível destas variáveis demonstrou um relação linear bem próxima de 0,98 a 1,0, o que rejeita a hipótese nula.

Uma relação diferente é observada nos Gráficos 2 e 3 quando TTHMs foram emparelhados com THMs individuais. Os gráficos ilustram somente os valores em $\mu\text{g/L}$ (Gráfico 2) ou $\mu\text{moles/L}$ (Gráfico 3), uma vez que a relação em $\mu\text{g carbono/L}$ é aproximadamente idêntica à em $\mu\text{moles/L}$, como pode ser notado na Tabela 3. A Tabela 3 fornece os dados estatísticos gerados pelo emparelhamento de TTHMs com THMs individuais. Em $\mu\text{g/L}$, $\mu\text{moles/L}$ ou $\mu\text{g carbono/L}$, todas as inclinações relativas às equações que rejeitam a hipótese nula são positivas. A Tabela 3 relata uma forte relação entre dibromoclorometano (DBCM) e bromodiclorometano (BDCM) com TTHMs, que se mantiveram razoavelmente constantes em todas as três condições. O clorofórmio (CL3) apresenta uma pequena relação com TTHMs quando se considera as concentrações em massa; entretanto, torna-se mais evidente quando observamos em moles ou carbono. O bromofórmio (BR3) caminha no sentido contrário, uma vez que se observa uma desprezível relação com TTHMs quando se considera as concentrações em massa, e uma pequena relação quando observamos em moles ou carbono, não podendo ser descartada a hipótese nula.

As relações que existem entre os THMs individuais é também demonstrada na Tabela 3. O CL3 apresenta uma relação linear positiva com BDCM e uma relação negativa (inclinação) com BR3. A (única) outra relação linear positiva observada foi entre DBCM e BDCM.

Os coeficientes de correlação foram computados entre todas as variáveis independentes e dependentes. Uma tabela de correlação para todas as possíveis combinações foi preparada, como foram os scatterplots dos dados para procurar tendências. Os TTHMs foram testados separadamente como $\mu\text{g/L}$, $\mu\text{moles/L}$ e $\mu\text{g carbono/L}$, mas isto é desnecessário para THMs individuais uma vez que todos os três diferentes caminhos de expressão representam a mesma quantidade, quando somente um composto está envolvido.

Os THMs e TTHMs individuais como variáveis dependentes em relação às três principais variáveis independentes são demonstrados na Tabela 4 e ilustrados pelos Gráficos 4, 5 e 6. Os Gráficos 4 e 5 ilustram as variáveis independentes em relação aos THMs expressos em $\mu\text{g/L}$, uma vez que apresentaram elevados valores para R (Tabela 4). O Gráfico 6 plota os THMs em $\mu\text{moles/L}$ versus TOTALCL, uma vez que esta relação exibiu um valor para R ligeiramente elevado. Todas as inclinações das correlações foram positivas, exceto a inclinação negativa existente entre CL3 e PIBRMIDE, que indica uma correlação inversa. As (únicas) outras relações entre variáveis dependentes e independentes com R superior a 0,20 absoluto, que permaneceram nos testes para aceitação da hipótese nula foram PINTU e PITEMP com BR3, $R = 0,37$ e $R = 0,45$ respectivamente, ambas com inclinações negativas. O único ponto de aplicação de cloro que apresentou uma relação com variáveis independentes foi no afluente da planta, Tabela 4, Gráfico 5.

Manipulações similares dos dados foram conduzidas com cada uma das três plantas tratadas separadamente. A planta Rosamond não apresentou relações entre as variáveis independentes e TTHMs (testada em $\mu\text{g/L}$, $\mu\text{moles/L}$ e $\mu\text{g carbono/L}$). De fato somente duas correlações permaneceram nos testes para a aceitação da hipótese nula. A Tabela 5 demonstra as correlações detectadas. Uma vez que as correlações e regressões estatísticas foram quase que idênticas quando considerou-se $\mu\text{moles/L}$ e $\mu\text{g carbono/L}$, somente $\mu\text{moles/L}$ foi empregada no desenvolvimento de modelos adicionais.

Na tentativa de formar uma modelo profético para Eastside para TTHMs, as variáveis independentes PIBRMIDE (mg/L), PICLDOSE (mg/L), TOTALCL (mg/L) e PIMPON foram incluídas nas análises de regressão para todas as possíveis combinações de 2, 3 e 4 variáveis independentes e em $\mu\text{g/L}$ de TTHMs com $R > 0,9$ e os resíduos e scatterplots de resíduos foram examinados antes da determinação da melhor equação ($R = 0,941$):

Modelo E1: $\mu\text{g/L TTHMs} = -60.9712 + 33.6312(\text{TOTALCL}) + 120.4933(\text{PIBRMIDE}) - 0.4793(\text{PICLDOSE}) - 0.007290(\text{PIMPON})$

Três equações com $R > 0,9$ foram testadas para resíduos e a melhor equação para $\mu\text{moles/L}$ de TTHMs foi detectada como sendo ($R = 0,942$):

Modelo E2: $\mu\text{moles/L TTHMs} = - 0.029999 + 0.1830(\text{TOTALCL}) + 0.4579(\text{PIBRMIDE}) + 0.00806(\text{PICLDOSE}) - 4.1878 \times 10^{-5}(\text{PIMPON})$

Os valores de F e dados residuais foi aproximadamente idênticas para ambas as equações. Os TTHMs medidos e prognosticados aplicando estas equações estão ilustrados no Gráfico 7.

Os dados relativos ao Quartz Hill forneceram variáveis independentes similares às do Eastside, à exceção do PIMPON, para o qual a hipótese nula não pode ser descartada com

95% de confiança (Tabela 5). As três variáveis testadas para inclusão na equação para TTHMs foram: PIBRMIDE, PICLDOSE, TOTALCL. Cada combinação possível foi testada com todas, mas um par (PIBRMIDE, TOTALCL) com $R > 0,90$ para $\mu\text{g/L}$ ou $\mu\text{moles/L}$ de TTHMs. Após a análise dos resíduos e scatterplots determinou-se que a melhor equação é a que segue:

$$\text{Modelo Q1: } \mu\text{g/L TTHMs} = 30.3423 + 1.1938(\text{TOTALCL}) + 60.3345 (\text{PIBRMIDE}) + 11.2827 (\text{PICLDOSE})$$

$$\text{Modelo Q2: } \mu\text{moles/L TTHMs} = 0.1416 + 0.02885(\text{TOTALCL}) + 0.1335(\text{PIBRMIDE}) + 0.06126 (\text{PICLDOSE})$$

O R para a primeira equação é 0,930, e para a segunda é $R = 0,926$. Os testes de F e estatísticas residuais foram muito parecidos para ambas as equações. O Gráfico 8 demonstra a relação entre TTHMs medidos e TTHMs prognosticados pelas equações acima.

Um modelo profético baseado totalmente no banco de dados foi então testado. A Tabela 4 mostra as três variáveis independentes que apresentam relação linear (a hipótese nula foi rejeitada) com TTHMs para todos os dados. Cada combinação possível das variáveis foi introduzida na análise de regressão. Os modelos finais para todos os dados no banco de dados são:

$$\text{Modelo 1: } \mu\text{g/L TTHMs} = -32.8234 + 19.3378 (\text{TOTALCL}) + 114.6749 (\text{PIBRMIDE}) + 2.9133 (\text{PICLDOSE})$$

$$\text{Modelo 2: } \mu\text{moles/L TTHMs} = -0.1871 + 0.1268 (\text{TOTALCL}) + 0.3962 (\text{PIBRMIDE}) + 0.01325 (\text{PICLDOSE})$$

A primeira equação apresenta $R = 0,790$ e $F = 16,0$ (Sig F = 0,0000), e a segunda equação apresenta uma relação linear ligeiramente inferior com $F = 12,7$ (Sig F = 0,0000) e $R = 0,754$. Os dados prognosticados versus dados medidos para as equações acima são demonstrados no Gráfico 9.

O estudo do ajuste de todos os seis modelos para cada amostra relativo a todo o banco de dados detectou que os dois modelos de Quartz Hill apresentaram o melhor ajuste para a maioria das amostras, tendo os menores resíduos para 16 das 33 amostras, 9 das 16 foram provenientes de 13 amostras da planta de Quartz Hill. Os modelos Eastside vieram em seguida, com 10 dos menores resíduos, sendo 6 destes provenientes de amostras da planta Eastside. Quando o modelo ajusta melhor os dados em $\mu\text{g/L}$ de TTHMs, o mesmo modelo para $\mu\text{moles/L}$ de TTHMs também apresenta o melhor ajuste (por exemplo, quando Q1 foi melhor para a amostra, então foi Q2). Um discreto padrão é aparente: os Modelos 1 e 2 são geralmente melhores prognosticadores de baixos níveis de TTHMs, enquanto os Modelos E1 e E2 são melhores para elevados níveis de TTHMs.

Os modelos Q são, em geral, os melhores prognosticadores para as amostras do banco de dados. O modelo Q1 prediz com $\pm 20\%$ dos valores medidos em 67% do banco do dados. O modelo 1 prediz com $\pm 20\%$ para 55% das 33 amostras. E1 só prognosticou para 21% do banco de dados.

Os modelos foram então testados contra dos dados de 1992 para medir a precisão dos prognósticos. A Tabela 6 fornece os novos dados empregados e os níveis de TTHMs prognosticados. Os Gráficos 10 e 11 ilustram o ajuste. Os modelos E1 e E2 demonstram-se mais específicos para elevados valores de TTHMs medidos. Para os modelos em $\mu\text{g/L}$, o Modelo 1 foi melhor para as 4 amostras, estando este nos valores médios da variação. Q1 prognosticou mais especificamente para 3 amostras, incluindo duas que apresentaram os menores valores para TTHMs. Para estes dados, uma amostra demonstrou melhor emparelhamento com o Modelo 1 para $\mu\text{g/L}$ de TTHMs e com o Modelo Q2 para $\mu\text{moles/L}$.

O modelo Q1 prognosticou os TTHMs com $\pm 20\%$ dos valores medidos em 5 das 8 novas amostras (63%). O modelo Q1 falhou nas duas maiores concentrações de TTHMs, 91,7 e 139,6 $\mu\text{g/L}$, apresentando erros de 31% e 40%, respectivamente. O modelo 1 prognosticou também com $\pm 20\%$ para 63%, ou 5, das amostras de 1992. E1 prognosticou com $\pm 20\%$ para somente 2 valores dos novos dados. E1 prognosticou com 24% para o maior valor de TTHM, que foi de 139,6, que era a estimativa mais específica de qualquer modelo. O número limitado de novas amostras empregadas para testar os modelos precisou de ser aumentado para promover a validação dos modelos.

As três variáveis independentes detectadas como sendo significativas para todo o banco de dados foram avaliadas em suas respectivas relações individuais com $\mu\text{g/L}$ de TTHMs. Os dados da Tabela 4 demonstram os coeficientes de correlação para cada variável independente e a inclinação (B) e constante (C). B e C podem ser utilizados para calcular um valor prognosticado de TTHM para um valor de uma variável independente conhecida, empregando uma das equações demonstradas previamente. A Tabela 6 demonstra os TTHMs prognosticados calculados desta maneira. Utilizando esta metodologia, a equação PIBRMIDE prognosticou TTHMs em $\mu\text{g/L}$ com $\pm 20\%$ para 36% dos 33 valores medidos no banco de dados. A equação PICLDOSE prognosticou com $\pm 20\%$ para 8 dos 9 casos, onde PICLDOSE foi >0 . TOTALCL isolado prognosticou com $\pm 20\%$ dos TTHMs medidos para 45% de todo o banco de dados.

As variáveis independentes individuais não representaram de forma idêntica os modelos para os dados de 1992. Os TTHMs empregando TOTALCL foram com $\pm 20\%$ para somente 3 das 8 amostras (38%). Duas das novas amostras (que forneceram dados para o banco de dados) utilizaram PICLDOSE, mas a equação da variável independente calculou os TTHMs com erros de 22% e 45%, quando comparados com os TTHMs medidos.

DISCUSSÃO:

A primeira relação estudada foi uma maneira de se expressar a concentração de TTHM. O Gráfico 1 e os coeficientes de correlação variando de 0,98 a 1,00 demonstraram que não existem diferenças visíveis quando os TTHMs são expressos em $\mu\text{g/L}$, $\mu\text{moles/L}$ ou $\mu\text{g carbono/L}$. Muitos autores reportaram o mesmo fato quando fornecem resultados de TTHMs expressos em $\mu\text{g/L}$ versus $\mu\text{moles/L}$ (57, 59, 92). Com o aumento da concentração de TTHMs, o número de moles e quantidade de carbono incorporado aumentaram proporcionalmente nos dados avaliados.

A Tabela 3 e os Gráficos 2 e 3 ilustram cada relação entre THMs e TTHMs. É interessante notar que as concentrações de BDCM e DBCM aumentam constantemente com os

TTHMs. Esta relação é verdadeira para concentrações em massa, molares ou de carbono. Quando CL3 é estudado, uma relação medíocre na concentração em massa é substituída por uma forte correlação com os TTHMs, quando as concentrações molares e de carbono são observadas. Caso a concentração em moles de TTHMs aumente, a quantidade de CL3 também cresce. A diferença observada na concentração em massa é sem dúvida resultado do baixo peso atômico do CL3 (119,377), quando comparado com os THMs restantes: BDCM (163,828), DBCM (208,280) e BR3 (252,731).

O elevado peso atômico do BR3 é sem dúvida o responsável pela pequena relação existente entre $\mu\text{g/L}$ TTHMs e BR3. Quando é estudado os moles ou o carbono incorporado, BR3 não aumenta significativamente com o aumento do TTHMs.

As relações entre os THMs individuais são interessantes (Tabela 3). Os compostos que mais contém cloro (CL3 e BDCM) demonstram uma correlação positiva (0,795), como ocorre com BDCM e DBCM (0,769). A única relação linear que o BR3 apresenta é com o CL3, sendo que é uma relação inversa. O fato de que quando a concentração de BR3 aumenta CL3 diminui é observado historicamente nos dados AVEK e pode ser visto nos Gráficos 2 e 3.

As relações acima se tornam fatores na próxima tabela de correlação produzida. A Tabela 4 demonstra as relações das variáveis independentes significativas. O fato de PIBRMIDE apresentar forte correlação com BR3 e somente os TTHMs quando expresso em concentração em massa é similar à relação do BR3 com TTHMs, discutida anteriormente. Um aumento no BR3, devido ao PIBRMIDE, afeta o peso dos TTHMs, mas não tem um grande efeito sobre o aumento do número de moles do produto. A inclinação negativa da correlação entre PIBRMIDE e CL3 é similar à correlação negativa existente entre CL3 e BR3.

A variável independente PICLDOSE apresenta uma correlação positiva com todos os THMs, exceto BR3. Sua maior correlação é com o DBCM, o segundo mais pesado THM (Tabela 4). Na Tabela 3, o DBCM apresenta significativa correlação linear com todas as expressões de TTHMs, mas a mais forte é com a concentração em massa. A mesma relação é observada em PICLDOSE com concentração em massa dos TTHMs, tendo um valor para R um pouco superior aos relativos às concentrações molares e de carbono.

A terceira importante variável independente é TOTALCL. Esta variável apresenta correlação mais forte com BDCM, mas também apresenta relações positivas com CL3 e DBCM. Como o CL3, BDCM (segundo composto com menor peso atômico) está mais fortemente correlacionado com as expressões molares e de carbono dos TTHMs (Tabela 3). A mesma relação é verdadeira para TOTALCL, a relação positiva com a concentração em massa é um pouco mais significativa quando os moles ou a incorporação de carbono é considerada (Tabela 4).

As variáveis independentes demonstraram ser significativas ($R > 0,20$, sendo rejeitada a hipótese nula) para todo o banco de dados, relacionadas com a concentração de TTHMs de uma maneira similar aos THMs individuais, com os quais estas fortes correlações existem. Foram observadas pequenas diferentes relações quando o banco de dados foi dividido em amostras das plantas.

Existiam somente 8 amostras provenientes de planta Rosamond. Talvez a falta de correlações era devido ao pequeno número de amostras ou à singularidade da planta

Rosamond. A planta Rosamond é uma planta de tratamento convencional com capacidade de 14 MGD. A qualidade da água, por exemplo PIBRMIDE, PIMPON, PINTU, e PIPH pode variar das três outras plantas neste estudo devido ao reservatório de 6 milhões de galões de água sem tratamento. Este reservatório estava em uso na maioria do tempo e durante todo o período de amostragem foi aplicado KMnO_4 na entrada do reservatório de água sem tratamento em baixas dosagens ($< 1,2 \text{ mg/L}$). Durante o dia, o CWR é cheio. A falta de correlação com PICLDOSE, que era uma variável significativa nas outras plantas, é provavelmente devido ao fato de que somente uma das amostras estava nestas condições. A cloração é rotineiramente aplicada em combinação com o TW e PE e a porcentagem específica oferecida a cada ponto é desconhecida. A correlação encontrada entre PIBRMIDE e BR3 ($R=0,92$) é similar à correlação discutida anteriormente. A correlação entre PINTU e BR3 ($R=0,72$) pode ser um efeito indireto da forte correlação existente entre PINTU e PIBRMIDE ($R=0,86$) ao invés da relação direta com BR3.

O banco de dados da Eastside (11 amostras) e Quartz Hill (13 amostras) produziram correlações similares à encontrada quando todo o banco de dados foi estudado. A variável independente PIBRMIDE demonstrou novamente uma relação significativa com a massa de TTHMs, o mesmo não ocorrendo quando se considerou a concentração molar ou de carbono, como é mostrado na Tabela 5. Uma considerável correlação entre PIBRMIDE e BR3 foi observada em ambos os bancos de dados, como ocorreu com o banco de dados combinado. O PICLDOSE apresentou a mais forte relação com DBCM nos dados Q como em todo o banco de dados, mas a relação foi considerável com o BDCM e CL3, seguido por DBCM nos dados E. O PICLDOSE também apresentou pequena variação, sendo que a mais forte correlação encontrada foi entre PICLDOSE e concentrações molares ou de carbono de TTHMs. Isto pode ser devido ao fato de que nos dados E, PICLDOSE foi utilizado somente 3 vezes, que correspondeu às três amostras com maiores TOTALCL.

O TOTALCL apresentou comportamento similar aos dados originais nos dados E, tendo maior relação com as espécies mais cloradas e conseqüentemente com as concentrações de TTHMs molares e de carbono. Esta tendência foi bastante visível nos dados Q, onde não foram encontradas correlações significativas entre TOTALCL e $\mu\text{g/L}$ TTHMs.

Duas variáveis adicionais, uma em cada banco de dados, emergiram com a separação dos dados (Tabela 5). PIMPON, que foi empregado como um indicador de atividade biológica e microbiológica (baseado em observações históricas), correlacionou-se com TTHMs nos dados E. Entretanto, este não se correlacionou bem com quaisquer THMs individuais. PINTU, também utilizado como indicador qualidade de água na fonte, se correlacionou com dois THMs individuais nos dados Q. Uma vez que PINTU não apresentou correlação significativa com qualquer forma de TTHMs, este não participou do processo de modelamento.

A determinação das variáveis de maior influência na formação de THMs é a primeira etapa para se obter uma redução significativa em sua formação. O desenvolvimento do modelo irá auxiliar a elucidação da contribuição relativa de cada variável. Muitos pesquisadores concordam que a temperatura, pH, fonte de precursores e concentração, tempo de reação, dosagem de cloro e concentração de brometo influenciam a formação de THMs. Este estudo surgiu com alguns resultados raros á luz de relações "conhecidas". A singularidade deste estudo coloca em questão o emprego de dados empíricos onde algumas variáveis estão variando em diferentes quantidades e direções simultaneamente. Este fato conduz a resultados mais complexos do que os obtidos em testes laboratoriais

ou plantas piloto, onde todas as variáveis são mantidas constantes e somente um ou dois parâmetros são modificados.

A temperatura, por exemplo, mostrou correlacionar-se com a formação de THMs. Entretanto, nestes dados quando a temperatura era baixa, a concentração de brometo foi elevada. Este é um fato conhecido que ocorre nas fontes de águas devido às recentes condições de estiagem e horários de bombeamento no California Aqueduct. De fato, em todo o banco de dados, o coeficiente de correlação para PIBRMIDE e PITEMP foi $R=0,39$ com inclinação negativa (relação inversa).

A pouca influência do pH pode ser devido às pequenas variações observadas neste parâmetro. A faixa de variação do PIPH para todas as amostras foi de 7,45 a 8,56 e do CWRpH foi de 6,60 a 7,75 (Tabela 1). A faixa do PINTU foi também limitada de 1,6 a 12 NTU. A pouca significância pode ser devido à pequena faixa de variação ou a fatores múltiplos relativos a este dado.

Este estudo é muito carente no que diz respeito à medição das concentrações de precursores e da fonte. As medidas que foram tomadas como indicadores de atividade biológica e da qualidade geral da água (sem tratamento) foram PIMPN e PINTU, que era esperado que se correlacionassem positivamente com os TTHMs. Uma vez mais, PIBRMIDE demonstrou ter interferência sobre algumas possíveis contribuições destas variáveis. Foi observado que o PINTU diminuiu com o aumento do PIBRMIDE ($R=0,42$) e o PIMPN apresenta relação similar. Claro que PINTU e PIMPN apresentam correlações positivas com PITEMP, o que levou a predominante influência do PIBRMIDE a ter pouca significância.

O tempo de reação é outra variável que não demonstrou tanto significado como era esperada. O MGD foi empregado para ser a medida da taxa de fluxo, que pode ser usada como medida do tempo de reação. Esta medida só é válida quando se considera cada planta separadamente, mas não foram observadas significações. As faixas para cada planta foram: $R_m = 2,07$ a $5,16$, $E = 2,08$ a $4,22$, e $Q = 12,4$ a $34,7$ MGD. Não foram observadas relações ou tendências para MGD, tendo como possíveis causas a multiplicidade de parâmetros ou pequena faixa de variação.

A concentração de cloro e o ponto de cloração demonstraram ser fatores significativos quando avaliados na entrada da planta, antes de qualquer remoção de precursores por coagulação e sedimentação. As doses misturadas, especialmente aquelas onde as concentrações foram separadas em proporções não determinadas entre o PI e TW, demonstraram-se significativas caso a dosagem atual em cada ponto estiver sido considerada pelo banco de dados. Este fator pode também contribuir em grande parte para a variabilidade dos modelos proféticos quando aplicados aos dados.

A concentração de brometos na entrada da planta demonstrou ser um fator importante. Caso a atual concentração de brometo no ponto de cloração com dosagens conhecidas de cloro possa ser separada, uma maior correlação poderia ser esperada.

A falta de correlação para o uso de $KMnO_4$ foi surpreendente até que o banco de dados foi analisado. Este composto foi empregado na entrada da planta de Eastside somente 4 vezes, e nunca foi aplicado em Quartz Hill. Uma vez que o uso em Rosamond é enganoso por causa do ponto de aplicação, não foi provado que este composto realmente apresenta poder oxidante a ponto de afetar a formação de TTHMs (devido a maneira na

qual foi empregado). Um benefício seria possibilitar o uso de menores concentrações de TOTALCL no processo de tratamento, mas isto não foi realizado.

As variáveis significativas testadas para inclusão nos modelos para prognosticar TTHMs foram PIBRMIDE, PICLDOSE e TOTALCL para todos os bancos de dados. Os dados E incluíram PIMP. Uma vez que todas as variáveis apresentaram virtualmente as mesmas estatísticas para $\mu\text{moles/L}$ e $\mu\text{g carbono/L}$, todos os cálculos foram realizados usando somente $\mu\text{g/L}$ ou $\mu\text{moles/L}$.

Os modelos finais resultaram em seis equações, duas por banco de dados. Scatterplots dos resíduos e dados não indicaram quaisquer transformações para aumentar as correlações e a capacidade profética das equações. As simples equações matemáticas lineares foram então testadas contra todo o banco de dados e amostras não incluídas no banco de dados. Os gráficos 7, 8 e 9 ilustram as capacidades proféticas dos modelos. Estes gráficos foram desenvolvidos como os gráficos anteriores, com as médias de cada 3 amostras organizadas em ordem ascendente de TTHM, sendo que alguma variação nos gráficos pode ser atribuída a este método.

O estudo de cada amostra no banco de dados e novos dados provou que os modelos Q realizaram os melhores prognósticos, no geral, de TTHMs. Os modelos 1 & 2 se aproximaram mais do banco de dados, ocorrendo o mesmo com os novos dados testados. E1 e E2 provaram não ser adequados para o uso na maioria dos casos.

O modelo foi julgado como bom caso apresentasse um erro de $\pm 20\%$ em relação ao valor medido. As variáveis independentes foram medidas da mesma maneira. TOTALCL demonstrou correlacionar com TTHMs com 46% de todas as amostras, melhor do que o PIBRMIDE, que foi com 10%. PICLDOSE só predisse muito bem quando o mesmo estava em uso (somente 11 casos no total, 9 no banco de dados).

CONCLUSÕES

Os melhores modelos foram os dois desenvolvidos com o banco de dados de Quartz Hill (Q) (Q1 e Q2). Estes modelos prognosticaram com $\pm 20\%$ dos TTHMs medidos para 67% das amostras do banco de dados. 63% das novas amostras não empregadas no banco de dados foram também prognosticadas com $\pm 20\%$ por Q1 e Q2:

Modelo Q1: $\mu\text{g/L TTHMs} = 30.3423 + 1.1938(\text{TOTALCL}) + 60.3345(\text{PIBRMIDE}) + 11.2827(\text{PICLDOSE})$

Modelo Q2: $\mu\text{moles/L TTHMs} = 0.1416 + 0.02885(\text{TOTALCL}) + 0.1335(\text{PIBRMIDE}) + 0.06126(\text{PICLDOSE})$

A variabilidade em todo o banco de dados pode ser proveniente da inclusão dos dados de Rosamond (Rm). Quando separados, os dados relativos a Rosamond (Rm) não exibiram as mesmas correlações apresentadas quando em conjunto com os dados Q e Eastside (E).

O desenvolvimento do modelo ajudou a esclarecer as contribuições relativas a cada uma das variáveis independentes testadas. As relações entre as variáveis independentes e os THMs individuais é a base para as relações encontradas entre as variáveis independentes

e TTHMs. Este conhecimento ajudou a esclarecer como as variáveis independentes influenciam as concentrações de TTHMs.

A dosagem de cloro total em mg/L (TOTALCL) demonstrou ter maior influência sobre os TTHMs entre os parâmetros estudados. Um aumento no TOTALCL resulta em um aumento na concentração em massa de TTHMs. Entretanto, TOTALCL tem uma mais forte correlação com os moles totais de TTHMs e a quantidade de carbono incorporada aos TTHMs. Como isto ocorre pode ser notado nas relações positivas entre TOTALCL e clorofórmio (CL3), bromodiclorometano (BDCM), e dibromoclorometano (DBCM). O engano está no fato de que com mais cloro disponível para formar substituições nos organohaletos, são formados mais subprodutos da cloração. O menor peso do cloro incorporado (ao contrário do bromo) não tem grande impacto na massa total, tendo maior influência sobre o número total de moles formados.

A importância do cloro é aumentada quando o ponto de aplicação é a entrada da planta (PICLDOSE). Se o cloro for aplicado na entrada da planta, antes de qualquer tratamento para remoção de precursores, a concentração de TTHMs é aumentada. Quanto maior a dosagem, mais TTHMs são formados, não importando a forma na qual estes são expressos. Em dados separados, a relação entre o aumento de PICLDOSE e moles de TTHMs ou carbono incorporado é superior à observada em massa, como pode ser visto acima para TOTALCL. Quando se observa todo o banco de dados, uma forte correlação foi detectada entre DBCM e PICLDOSE, sendo praticamente iguais as formas de expressão de TTHMs.

Detectou-se que a concentração de brometo (PIBRMIDE) é um contribuinte significativo para TTHMs ($\mu\text{g/L}$). Este fato é devido ao aumento da quantidade de bromofórmio (BR3), o mais pesado dos TTHMs. Uma relação adicional foi também observada nos dados Q onde PIBRMIDE aumentou a quantidade de DBCM. Estas relações são similares às do cloro, discutidas anteriormente. Quanto maior a quantidade de bromo disponível para ser incorporado aos organohaletos, mais THMs contendo bromo serão formados. De fato a cinética da reação, como discutido anteriormente, demonstrou produzir espécies contendo bromo mais rápida e preferencialmente quando o bromo está presente.

PIBRMIDE não provou seu valor como substituto para TTHMs. A correlação entre BR3 e DBCM é significativa, e demonstrou uma relação positiva com o aumento de $\mu\text{g/L}$ de TTHMs; entretanto, somente este fato não é bastante para afirmar que PIBRMIDE é capaz de prognosticar TTHMs.

O fato de PIBRMIDE não apresentar uma relação significativa com os moles de THMs ou a quantidade de carbono incorporado aos TTHMs é interessante. Nota-se que o bromo é preferencialmente incorporado aos THMs. A relação negativa entre CL3 e BR3 veio a confirmar este fato. Enquanto não são formados moles de produtos adicionais ou incorporado carbono aos TTHMs, a massa é aumentada com o aumento de PIBRMIDE. É formado bromofórmio às custas de clorofórmio quando o bromo está presente.

A proposta deste estudo foi desenvolver um modelo profético para o tratamento convencional do California Aqueduct. Muitos esforços foram realizados para se obter um modelo para esta fonte específica. Este modelo não foi testado em outras fontes, mas pode funcionar bem desde que não haja variação significativa dos materiais precursores ou concentrações.

A capacidade profética do melhor modelo foi válida para 63% das amostras não incluídas no banco de dados. O número de amostras foi limitado, sendo necessário um maior número das mesmas para que haja uma validação adicional do modelo. A exatidão do modelo pode ser certamente melhorada se for incluída uma medida válida dos precursores orgânicos. Este modelo provou ser válido como uma base de julgamento sobre o que deve ser esperado a respeito dos TTHMs. Além disso, demonstrou seu valor no que diz respeito a avaliação das modificações na qualidade da água na fonte ou variação dos parâmetros de tratamento.

AGRADECIMENTOS:

Os autores gostariam de agradecer: aos operadores da planta A.V.E.K. e técnicos de laboratório, à Mrs. Kat White, por seu auxílio neste trabalho; e Mrs. Maxine Show por sua paciência e habilidade na preparação do manuscrito.

REFERÊNCIAS:

1. Bellar, T.A.; Lichtenberg, J.J. & Kroner, R.C. "The Occurrence of Organohalides in Chlorinated Drinking Waters." JAWWA66(12):703. Dec. 1974.
2. Moser, R.H. & Lee, R.G. "Field Experiences with Controlling TTHMs." Proceedings of AWWA Seminar on Strategies for the Control of Trihalomethanes. June 1983.
3. Rook, J.J. "Formation of Haloforms During Chlorination of Natural Waters." J. Water Trtmt. Exam. 23:234. 1974.
4. Calabrese, E.J.; Gilbert, C.E. & Pastides, H. eds. "Safe Drinking Water Act: Amendments, Regulations and Standards." Lewis Pub. Inc., Chelsea, Mich. 1989.
5. Federal Register. Vol.40(248): Chapter 1, part 141. Dec. 24, 1975.
6. Symons, J.M.; Bellar, T.A.; Carswell, J.K.; DeMarco, J.; Kropp, K.L.; Robeck, G.G.; Seeger, D.R.; Slocum, C.J.; Smith, B.L. & Stevens, A.A. "National Organics Reconnaissance Survey for Halogenated Organics." JAWWA67(11):634. Nov. 1975.
7. McGuire, M.J. "Preparing for the Disinfection By-Product Rule: A Water Industry Status Report." JAWWA 81(8):35. Aug. 1989.
8. Federal Register. Vol.40(248): Chapter 1, part 141. Nov. 26, 1979.
9. Morris, J.C. "Aqueous Chlorine in the Treatment of Water Supplies." in Organic Carcinogens in Drinking Water. Ram, N.M.; Calabrese, E.J. & Christman, R.F. eds. John Wiley & Sons, N.Y. 1986.
10. Johnson, J.D. & Jensen, J. "THM and TOX Formation – Routes, Rates and Precursors." Proceedings of AWWA seminar on Strategies for the Control of Trihalomethanes. June 1983.
11. Rebhun, M.; Manka, J. & Zilberman, A. "Trihalomethane Formation in High-Bromide Lake Galilee Water." JAWWA 80(6):84.. June 1988.
12. Cooper, W.J.; Zika, R.G. & Steinhauer, M.S. "Bromide-Oxidant Interactions and THM Formation: A Literature Review." JAWWA 77(4):116. April 1985.
13. Dore, M.; Merlet, N.; DeLaat, J. & Goichan, J. "Reactivity of Halogens with Aqueous Micropollutants: A Mechanism for the Formation of Trihalomethanes." JAWWA 74(2):103. Feb. 1982.
14. Jolles, Z.E. ed. Bromine and Its Compounds, Ernest Benn Ltd., London. 1966.
15. Trussels, R.R. & Umphres, M.D. "The Formation of Trihalomethanes." JAWWA 70(11):604. Nov. 1978.
16. Lange, A.L. & Kawczynski, E. "Controlling Organics: The Contra Costa County Water District Experience." JAWWA 70(11):653. Nov. 1978.

17. Kavanaugh, M.C.; Trussell, A.R.; Cromer, J. & Trussell, R.R. "An Empirical Kinetic Model of Trihalomethane Formation: Applications to Meet the Proposed THM Standard." JAWWA 72(10):578. Oct. 1980.
18. Symons, J.M.; Stevens, A.A.; Clark, R.M.; Geldreich, E.E.; Love, O.T. Jr. & DeMarco, J. "Removing Trihalomethanes from Drinking Water." Water Eng. & Mngmt, p.50. July 1981.
19. Bunn, W.W.; Haas, B.B.; Deane, E.R. & Kleopfer, R.D. "Formation of Trihalomethanes by Chlorination of Surface Water." Environ. Letters 10(3):205. 1975.
20. Brass, H.J. "Procedures for Analyzing Organic Contaminants in Drinking Water." JAWWA 74(2):107. Feb. 1982.
21. Morrow, C.M. & Minear, R.A. "Determination of Bromide in Natural Waters by Ion Chromatography using a Concentrator Column." Water Res. 18(9):1165. 1984.
22. Amy, G.L.; Minear, R.A. & Cooper, W.J. "Testing and Validation of a Multiple Nonlinear Regression Model for Predicting Trihalomethane Formation Potential." Water Res. 21(6):649. 1987.
23. Amy, G.L.; Chadik, P.A. & Chowdhury, Z.K. "Developing Models for Predicting Trihalomethane Formation Potential and Kinetics." JAWWA 79(7):89. July 1987.
24. Amy, G.L.; Thompson, L.T.; Davis, M.K. & Krasner, S.W. "Evaluation of THM Precursor Contributions from Agricultural Drains." JAWWA 82(1):57. Jan. 1990.
25. Cameron, G.N.; Symons, J.M.; Spencer, S.R. & ma, J.Y. "Minimizing THM Formation During Control of the Asiatic Clam: A Comparison of Biocides." JAWWA 81(8):61. Aug. 1989.
26. Symons, J.M.; Fu, P.L.K.; Dressman, R.C. & Stevens, A.A. "The Influence of Bromide Ion on Organic Chlorine and Organic Bromine Formation During Free Chlorination." JAWWA 79(9):114. Sept. 1987.
27. Delta Islands Drainage Investigation. "Report: A Summary of Observations During Consecutive Dry Year Conditions, Water years 1987 and 1988." California Department of Water Resources.
28. Krasner, S.W.; McGuire, M.J.; Jacangel, J.G.; Patania, N.L.; Reagan, K.M. & Aieta, E.M. "The Occurrence of Disinfection By-Products in US Drinking Water." JAWWA 81(8):41. Aug. 1989.
29. Rook, J.J. "Haloforms in Drinking Water." JAWWA 68(3):168. March 1976.
30. Stevens, A.A.; Slocum, C.J.; Seeger, D.R. & Robeck, G.G. "Chlorination of Organics in Drinking Water." JAWWA 68(11):615. Nov. 1976.
31. Urano, K.; Wada, H. & Takemasa, T. "Empirical Rate Equation for Trihalomethane Formation with Chlorination of Humic Substances in Water." Water Res. 17(12):1797. 1983.
32. Collins, M.R.; Amy, G.L. & Steelink, C. "Molecular Weight Distribution, Carboxylic Acidity, an Humic Substances Content of Aquatic Organic Matter: Implications for Removal During Water Treatment." ES&T. 20(10)1028. 1986.
33. Reckhow, D.A. & Singer, P.C. "Chlorination By-Products in Drinking Waters: From Formation Potentials to Finished Water Concentrations." JAWWA 82(4):173. April 1990.
34. Zelibor, J.L.Jr.; Romankiw, L.; Hatcher, P.G. & Colwell, R.R. "Comparative Analysis of the Chemical Composition of Mixed and Pure Cultures of Green Algae and Their Decomposition Residues by ¹³C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy." Appl. & Environ. Microbiol. 54(4):1051. April 1988.
35. Hoehn, R.C.; Barnes, D.B.; Thompson, B.C.; Randall, C.W.; Grizzard, T.J. & Shaffer, P.T.B. "Algal as Sources of Trihalomethane Precursors." JAWWA 72(6):344. June 1980.

36. Briley, K.F.; Williams, R.F.; Longley, K.E. & Sorber, C.A. "Trihalomethane Production from Algal Precursors." in Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects, Vol. 3, Jolley, R.L.; Brungs, W.A.; Cumming, R.B. & Jacobs, V.A. eds. Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich. 1980.
37. Scully, F.E., Jr.; Howell, G.D.; Jewell, J.T. "Proteins in Natural Waters and Their Relations to the Formation of Chlorinated Organics During Water Treatment." *Environ. Sci. Technol.* 22(5):537. 1988.
38. Semmens, M.J. & Ayers, K. "Removal of Coagulation of Trace Organics from Mississippi River Water." *JAWWA* 77(5):79. May 1985.
39. Feige, M.A.; Glick, E.M.; Munch, J.W.; Munch, D.J.; Noschang, R.L. & Brass, H.J. "Potential Contaminants Introduced into Water Supplies by Use of Coagulant Aids." in Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects. Vol. 3. Jolley, R.L.; Brungs, W.A. & Cumming, R.B., eds. Ann Arbor Sci., Ann Arbor, Mich. 1980.
40. Levine, A.D.; Baumann, E.R. & Lind, L.B. "Curbing THMs in Small Water Systems." *JAWWA* 79(5):52. May 1987.
41. MWD. "Gambling with a Water Supply." *Focus*. 5. (A publication of the Metropolitan Water District of Southern California). 1990.
42. Brown and Caldwell. "Sanitary Survey of the State Water Project: Final Report." Brown and Caldwell, consultants for the California State Water Contractors. Oct. 1990.
43. Smith, M. Treatment Practices to Lower THMs: A Three Year Study, Non-published presentation to the AVEK Board of Directors. 1988.
44. Singer, P.C.; Barry, J.J.III; Palen, G.M. & Scrivner, A.E. "Trihalomethane Formation in North Carolina Drinking Waters." *JAWWA* 73(8):392. August 1981.
45. Knocké, W.R.; West, S. & Hoehn, R.C. "Effects of Low Temperature on the removal of Trihalomethane Precursors by Coagulation." *JAWWA* 78(4):189. April 1986.
46. Randtfe, S.J. Organic Contaminant Removal by Coagulation and Related Process Combinations." *JAWWA* 80(5):40. May 1988.
47. Hundt, T.R. & O'Melia, C.R. "Aluminum-Fulvic Acid Interactions: Mechanisms and Applications." *JAWWA* 80(4):176. April 1988.
48. Hubel, R.E. & Edzwald, J.K. "Removing Trihalomethane Precursors by Coagulation." *JAWWA* 79(7):98. July 1987.
49. Reckhow, D.A. & Singer, P.C. "The Removal of Organic Halide Precursors by Preozonation and Alum Coagulation." *JAWWA* 76(4):151, April, 1984.
50. Jodellah, A.M. & Weber, W.J., Jr. "Controlling Trihalomethane Formation Potential by Chemical Treatment and Adsorption." *JAWWA* 77(10):95. Oct. 1985.
51. Weber, W.J., Jr. & Jedellah, A.M. "Removing Humic Substances by Chemical Treatment and Adsorption." *JAWWA* 77(4):132. April 1985.
52. Batchelor, B.; Fusilier, D. & Murray, E.H. "Developing Haloform Formation Potential Tests." *JAWWA* 79(1):50. Jan. 1987.
53. Edzwald, J.K. "Conventional Water Treatment and Direct Filtration: Treatment and Removal of Total Organic Carbon and Trihalomethane precursors." in Organic Carcinogens in Drinking Water, Ram, N.M.; Calabrese, E.J. & Christman, R.J., eds. John Wiley and Sons. NY. 1986.
54. Myers, A.G. "Evaluating Alternative Disinfectants for THM Control in Small Systems." *JAWWA* 82(6):77. June 1990.
55. Heath, J.; Agee, B. & Jung, M. The Delta as a Source of Drinking Water: Monitoring Results 1983 to 1987. Interagency Delta Health Aspects Monitoring Program. Dept. of Water Resources, State of California. Aug. 1989.

56. Chadik, P.A. & Amy, G.L. "Coagulation and Adsorption of Humic Substances: An Analysis of Surrogate Parameters for Predicting Effects on Trihalomethane Formation Potential." *Environ. Tech. Letters*. 8:261. 1987.
57. Chowdhury, Z.K. Development and Comparison of Linear and Nonlinear Multiple Regression Models for Predicting Trihalomethane Formation Kinetics. U. Arizona. Master's Thesis. 1984.
58. Fraas, T.B. Multiple Linear Regression Models for Predicting Trihalomethane Formation from Chlorinated Natural Waters. U. Arizona. Master's Thesis. 1984.
59. Chadik, P.A. Modeling Trihalomethane Formation in Drinking Water After Alum Coagulation or Activated Carbon Adsorption. U. Arizona. Doctoral Dissertation. 1985.

TABELA 1: BANCO DE DADOS

AMOSTRAS PLANTA/ DATA	VARIÁVEIS DEPENDENTES:					VARIÁVEIS INDEPENDENTES:						
	CL3 µg/L	BDCM µg/L	DBCM µg/L	BR3 µg/L	TTHM s µg/L	PIBR MIDE mg/L	PINTU NTU	PI TEMP °C	PIMPN	PlpH	CWR pH	RESID CL2 mg/L
A. 8/29/91	12	30	56	22	120	0.380	12	24	2400	8.23	7.56	1.0
E. 5/9/89	5	8.6	10	2.0	25.6	0.090	9.5	21	16	8.33	6.97	0.70
E. 9/5/89	1.9	6.5	13	6.9	28.3	0.195	9.3	22	6	7.45	6.60	0.35
E. 3/26/90	2.9	9.6	22	14	48.5	0.284	9.6	17	38	8.10	7.07	0.50
E. 6/19/90	2.9	16	34	29	81.9	0.365	6.5	22	380	8.05	7.48	0.50
E. 8/30/90	7.4	20	35	18	80.4	0.354	1.6	24	2400	8.38	7.38	0.60
E. 10/30/90	0.69	2.6	11	17	31.3	0.338	2.5	19	640	8.68	7.37	1.1
E. 12/13/90	0.88	3.4	18	44	66.3	0.514	4.8	12	13	8.02	7.18	0.50
E. 6/27/91	8.7	24	40	19	91.7	0.343	12	20	2400	7.82	6.83	0.75
E. 8/29/91	6.0	22	49	24	101	0.386	5.8	23	2400	7.77	6.65	0.55
E. 9/11/91	3.4	12	34	22	71.4	0.348	2.6	23	1400	8.02	6.68	0.55
E. 10/10/91	0.42	7.2	25	22	54.6	0.333	5.8	23	2400	7.75	6.62	0.70
Q. 5/9/89	16	10	6.5	<0.5	32.5	0.072	8.6	22	75	8.09	7.04	0.80
Q. 9/5/89	7.6	16	16	4.5	44.1	0.204	5.8	24	25	7.62	7.05	0.40
Q. 3/26/90	8.6	15	20	7.3	50.9	0.276	2.7	17	56	7.80	7.34	0.50
Q. 6/19/90	4.0	15	28	24	71.0	0.371	2.7	21	120	7.85	7.35	0.75
Q. 8/30/90	4.0	11	20	17	52.0	0.364	2.1	24	1230	8.23	7.54	0.55
Q. 9/6/90	5.3	16	22	11	54.3	0.261	3.2	24	2400	7.82	7.42	0.40
Q. 10/30/90	1.1	5.4	18	23	47.5	0.323	1.5	19	730	8.56	7.42	0.50
Q. 12/13/90	2.6	10	33	28	73.6	0.484	3.5	13	150	8.14	7.34	0.75
Q. 6/27/91	11	30	43	14	98.0	0.394	9.6	20	1600	8.06	7.09	0.35
Q. 8/15/91	10	30	56	14	110	0.438	6.0	22	700	7.88	7.21	0.50
Q. 8/29/91	8.4	25	48	18	99.4	0.316	7.5	23	2400	8.02	7.32	0.50
Q. 9/10/91	2.4	8.1	22	16	48.5	0.358	2.6	23	2400	7.97	7.31	0.80
Q. 10/10/91	1.2	9.6	27	26	63.8	0.312	4.0	22	5800	7.81	7.19	0.50
Rm. 7/5/88	20	35	45	16	116	0.324	4.0	24	14	8.41	6.65	1.1
Rm. 5/9/89	21	18	11	<0.5	50.0	0.083	11	23	23	7.79	7.75	2.5
Rm. 9/5/89	7.4	15	19	5.0	46.4	0.196	7.8	25	43	7.79	6.88	1.5
Rm.3/26/90	28	46	44	10	128	0.282	5.9	17	<2.2	7.57	6.83	1.2
Rm.6/20/90	2.8	9.6	19	17	48.4	0.386	3.7	23	60	8.09	6.99	1.3
Rm.8/30/90	6.1	21	39	24	90.1	0.370	2.9	24	400	7.92	7.20	1.9
Rm.10/30/90	1.5	6.7	20	22	50.2	0.342	8.3	20	190	8.45	7.12	2.7
Rm.12/13/90	2.5	12	33	41	88.5	0.471	2.7	15	23	8.17	7.01	2.2

ABREVIATURAS: CL3=clorofórmio. BDCM=bromodiodoclorometano, DBCM=dibromoclorometano, BR3=bromofórmio, TTHMs=trihalometanos totais, PIBRMIDE=concentração de brometo na entrada da planta, PINTU=turbidez na entrada da planta em unidades nephométricas, PITEMP=temperatura da água em °C, PIMPN=densidade bacteriológica na entrada da planta em Número Mais Provável por 100mL, PlpH=pH da entrada da planta, CWRpH=pH das águas finais (em Reservatório Bem Limpo), RESIDCL2=mg/L de cloro residual total no CWR.

American Water Works Association 1992 Water Quality Technology Conference,
Part I, November 15-19, 1992 – Toronto, Ontario

TABELA 1 - continuação : BANDO DE DADOS

AMOSTRAS PLANTA/ DATA	VARIÁVEIS INDEPENDENTES:						TOTAL CL mg/L	ALUM mg/L	ZINC mg/L	KMnO ₄ mg/L	POLY mg/L	CAR BON mg/L	MGD
	PICL DOSE mg/L	TWCL DOSE Mg/L	PITW DOSE mg/L	PECL DOSE mg/L	TWPE DOSE mg/L								
A. 8/29/91	3.0	0.8	0	0.7	0	4.50	100	0	0	0	0	0	0.782
E. 5/9/89	0	0	0	0	2.00	2.00	96	0.46	0.64	0	0	0	3.27
E. 9/5/89	0	0	0	0	2.30	2.30	96	0.48	0.58	0	0	0	2.70
E. 3/26/90	0	0	0	0	2.00	2.00	84	0.50	0.50	0	0	0	2.41
E. 6/19/90	0	0	0	0	2.83	2.83	29	0	0.47	2.00	0	0	3.39
E. 8/30/90	2.48	0	0	0	1.26	3.74	26	0.45	0	2.00	0	0	4.22
E. 10/10/90	0	0	0	0	2.17	2.17	59	0.47	0	0	0	0	3.25
E. 12/13/90	0	0	0	0	1.87	1.87	67	0.48	0	0	0	0	2.08
E. 6/27/91	2.08	0	0	0	1.80	3.88	82	0.47	0	0	0	0	2.36
E. 8/29/91	2.23	0	0	0	1.46	3.69	88	0.48	0	0	0	0	3.01
E. 9/11/91	0	0	0	0	3.05	3.05	85	0.48	0	0	0	0	2.65
E. 10/10/91	0	0	0	0	2.66	2.66	80	0.55	0	0	0	6	3.15
Q. 5/9/89	0	0	3.39	0.53	0	3.92	81	0.61	0	0	0	0	22.7
Q. 9/5/89	0	0	2.80	0.80	0	3.60	28	0.50	0	1.63	0	0	26.7
Q. 3/26/90	0	0	2.40	0.90	0	3.30	43	0.25	0	2.00	0	0	12.4
Q. 6/19/90	0	0	2.50	1.00	0	3.50	29	0.54	0	1.80	0	0	25.2
Q. 8/30/90	0	0	2.45	0.50	0	2.95	34	0.55	0	2.30	0	0	34.7
Q. 9/6/90	0	0	0	0	2.60	2.60	33	0.54	0	2.25	2.0	0	33.0
Q. 10/30/90	0	0	0	0	2.13	2.13	59	0.56	0	0	2.0	0	26.8
Q. 12/13/90	2.50	0	0	1.0	0	3.50	69	0.80	0	0	0	0	17.4
Q. 6/27/91	3.50	0	0	1.0	0	4.50	125	1.13	0	0	0	0	12.6
Q. 8/15/91	3.44	0	0	0.33	0	3.77	74	0.50	0	0	0	0	22.3
Q. 8/29/91	3.67	0	0	0.07	0	3.74	73	0.72	0	0	0	0	23.6
Q. 9/10/91	0	1.59	0	1.22	0	2.81	77	0	0	0	0	0	23.5
Q. 10/10/91	0	1.90	0	0.86	0	2.76	79	0.49	0	0	3.0	0	20.3
Rm. 7/5/88	0	0	0	0	4.10	4.10	50	0.50	0.60	0	0	0	3.69
Rm. 5/9/89	0	0	0	0	4.00	4.00	43	0.55	0.68	2.00	0	0	4.78
Rm. 9/5/89	0	0	0	0	3.23	3.23	35	0.55	0.27	2.00	0	0	4.52
Rm. 3/26/90	0	0	0	0	3.47	3.47	32	0.50	1.00	2.00	0	0	3.05
Rm. 6/20/90	0	0	0	0	3.15	3.15	32	0.50	0.55	2.00	0	0	3.86
Rm. 8/30/90	2.60	0	0	0	1.93	4.53	32	0.50	0.53	2.00	0	0	5.16
Rm. 10/30/90	0	0	0	0	3.20	3.20	60	0.53	1.00	0	0	0	3.09
Rm. 12/13/90	0	0	0	0	3.20	3.20	60	0.50	1.00	0	0	0	2.07

ABREVIATURAS: As seis primeiras variáveis indicam o ponto de aplicação de cloro gasoso, onde são indicados dois pontos com a separação da dose com uma proporção desconhecida em qualquer ponto. PI=entrada da planta, TW=água tratada antes dos filtros, PE=efluente da planta, após os filtros, TOTALCL=quantidade total de cloro utilizada, ALUM= dose líquida de alumínio (50% alumínio), ZINC=dose de ortofosfato de zinco, KMnO₄=permanganato de potássio utilizado como pré-oxidante, POLY=polímero catiônico polymer usado como pré-oxidante, POLY= polímero catiônico usado como coagulante, CARBON=carbono ativado em pó, aplicado na PI, MGD=taxa de fluxo em milhões de galões por dia, uma indicação relativa do tempo de reação.

TABELA 2: MÉTODO DE REGRESSÃO MÚLTIPLA SPSS.

Equação Número 1		Variável Dependente..		TOTAL
Variável(is) que entraram na etapa número				
1..	PIBRMIDE			
2..	TOTALCL			
3..	PICLDOSE			
R Múltiplo		.90041		
R Quadrado		.81073		
R Quadrado Ajustado		.76342		
Erro Padrão		10.99772		
Análise de Variância				
		DF	Soma dos Quadrados	Quadrado Médio
	Regressão	3	6217.13217	2072.37739
	Residual	12	1451.39788	120.94982
F=	17.13419	Sig F=	.0001	
Variáveis na Equação				
Variável	B	SE B	95% Confiança	Intrvl B
PIBRMIDE	104.244903	30.637905	37.490650	170.9992157
TOTALCL	8.110107	5.881208	-4.703943	20.924157
PICLDOSE	7.416394	2.726168	1.476584	13.356204
(Constante)	-1.350506	23.356552	-52.240057	49.539044
Variável	Beta	T	Sig T	
PIBRMIDE	.485447	3.402	.0052	
TOTALCL	.232687	1.379	.1931	
PICLDOSE	.486958	2.720	.0186	
(Constante)		-.058	.9548	

GRÁFICO 1: TRIHALOMETANOS TOTAIS
 INCLUÍDO TODO O BANCO DE DADOS, MÉDIAS PLOTADAS

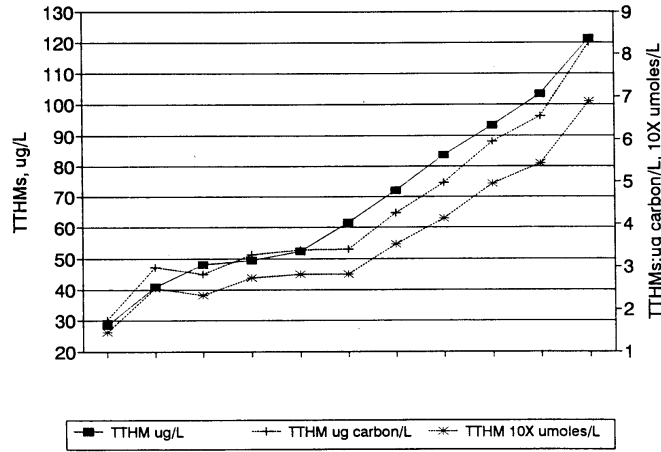


GRÁFICO 2: TRIHALOMETANOS, mg/L
 INCLUÍDO TODO O BANCO DE DADOS, MÉDIAS PLOTADAS

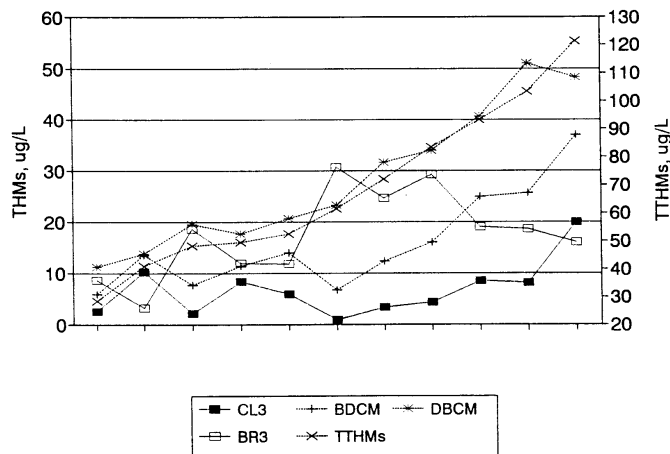


GRÁFICO 3: TRIHALOMETANOS, $\mu\text{moles/L}$
INCLUÍDO TODO O BANCO DE DADOS, MÉDIAS PLOTADAS

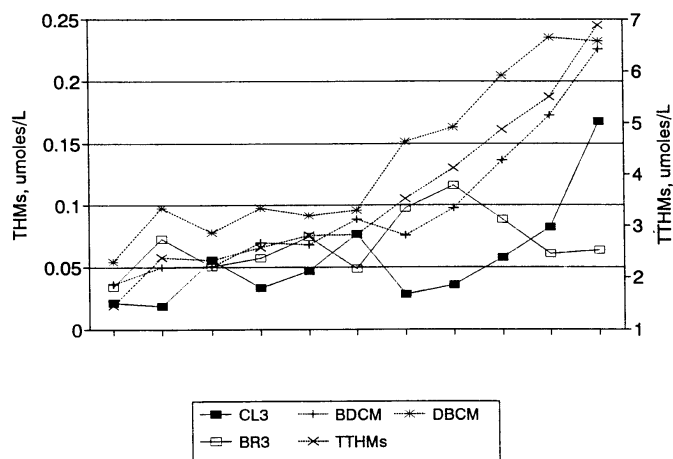


TABELA 3:

AS ANÁLISES DE REGRESSÃO RESULTARAM DO EMPARELHAMENTO DE THMs INDIVIDUAIS E THMs TOTAIS, EXPRESSOS EM CONCENTRAÇÃO EM MASSA ($\mu\text{g/L}$), CONCENTRAÇÃO MOLAR ($\mu\text{moles/L}$), CONCENTRAÇÃO DE CARBONO (μg carbono/L). TODAS AS INCLINAÇÕES SÃO POSITIVAS.

	CL3	BDCM	DBCM	BR3
THM TOTAL $\mu\text{g/L}$ hipótese nula	R = 0.480 rejeitada	R = 0.848 Rejeitada	R = 0.949 rejeitada	R = 0.355 rejeitada
MTOTAL THM $\mu\text{moles/L}$ hipótese nula	R = 0.649 rejeitada	R = 0.934 Rejeitada	R = 0.901 rejeitada	R = 0.164 ACEITA
CTOTAL THM μg carbono/L hipótese nula	R = 0.646 rejeitada	R = 0.932 Rejeitada	R = 0.903 rejeitada	R = 0.169 ACEITA

AS ANÁLISES DE REGRESSÃO RESULTARAM DO EMPARELHAMENTO DOS THMs INDIVIDUAIS. TODAS AS INCLINAÇÕES FORAM POSITIVAS, EXCETO CL3/BR3; A INCLINAÇÃO NEGATIVA INDICA UMA CORRELAÇÃO INVERSA. A EXPRESSÃO EM MASSA, MOLAR, OU CONCENTRAÇÃO DE CARBONO NÃO É SIGNIFICATIVA SE SOMENTE UM COMPOSTO ESTÁ ENVOLVIDO.

	CL3	BDCM	DBCM	BR3
CL3 Hipótese nula		R = 0.795 rejeitada	R = 0.300 ACEITA	R = - 0.486 rejeitada
BDCM Hipótese nula	R = 0.795 rejeitada		R = 0.769 rejeitada	R = 0.170 ACEITA
DBCM Hipótese nula	R = 0.300 ACEITA	R = 0.769 rejeitada		R = 0.336 ACEITA
BR3 Hipótese nula	R = - 0.486 rejeitada	R = 0.170 ACEITA	R = 0.336 ACEITA	

Hipótese nula = ACEITA, 95% confiança; não existe relação linear entre as variáveis.

Hipótese nula = rejeitada, 95% confiança; existe relação linear entre as variáveis.

TABELA 4: AS ANÁLISES DE REGRESSÃO RESULTARAM DOS TTHMs E THMs INDIVIDUAIS COMO VARIÁVEIS DEPENDENTES. OS DADOS SÃO APRESENTADOS NAQUELES PARES NOS QUAIS A HIPÓTESE NULA FOI REJEITADA. TODAS AS CORRELAÇÕES TÊM INCLINAÇÃO POSITIVA EXCETO CL3 / PIBRMIDE, QUE EXIBIU UMA RELAÇÃO INVERSA.

TODO O BANCO DE DADOS

DEPENDENTE:	INDEPENDENTE:		
	PIBRMIDE	PICLDOSE	TOTALCL
THM TOTAL µg/L	R = 0.509 B = 135.8746 C = 25.1418	R = 0.616 B = 13.2028 C = 58.4096	R = 0.624 B = 23.4161 C = - 7.0648
MTOTAL THM µmoles/L		R = 0.584 B = 0.0701 C = 0.3055	R = 0.686 B = 0.1443 C = - 0.1068
CTOTAL THM µg carbono/L		R = 0.585 B = 0.8432 C = 3.6768	R = 0.685 B = 1.7304 C = - 1.2640

CL3	R = - 0.373		R = 0.593
BDCM		R = 0.506	R = 0.699
DBCM	R = 0.542	R = 0.740	R = 0.597
BR3	R = 0.853		

GRÁFICO 4: THMs vs. BROMETO em PI
 INCLUÍDO TODO O BANCO DE DADOS, MÉDIAS PLOTADAS

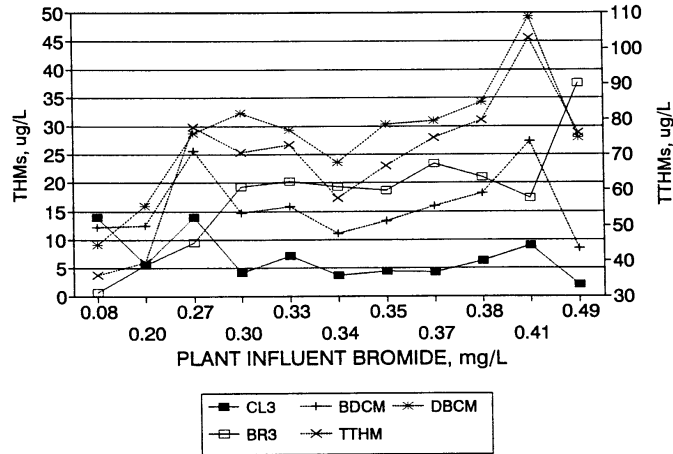


GRÁFICO 5: THMs vs. DOSE DE CLORO EM PI
 PLOTADOS TODOS OS DADOS COM PICLDOSE > 0

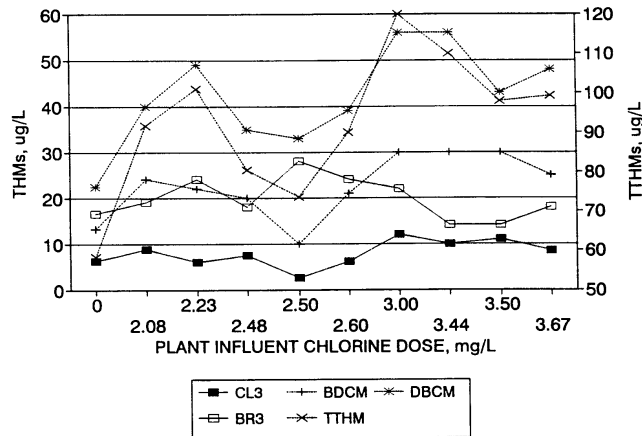


GRÁFICO 6: THMs vs. DOSE TOTAL DE CLORO
INCLUÍDO TODO O BANCO DE DADOS, MÉDIAS PLOTADAS

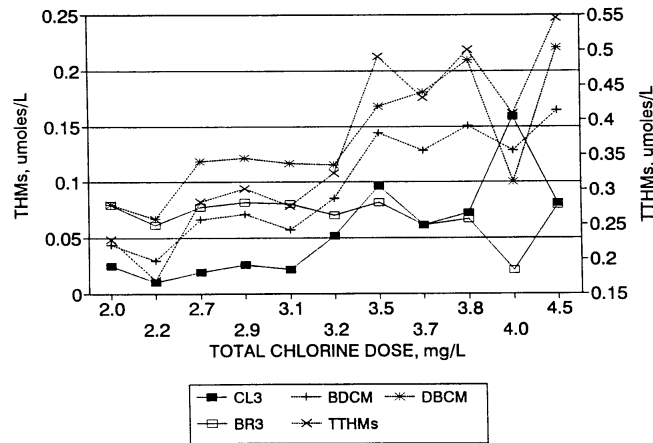


TABELA 5: VALORES DE R PARA ANÁLISES DE REGRESSÃO ONDE A HIPÓTESE NULA FOI REJEITADA. OS DADOS FORAM SEPARADOS EM BANCOS DE DADOS INDIVIDUAIS PARA CADA PLANTA. TODAS AS CORRELAÇÕES DEMONSTRARAM INCLINAÇÃO POSITIVA.

EASTSIDE

DEPENDENTE:	INDEPENDENTE:			
	PIBRMIDE	PICLDOSE	TOTALCL	PIMPON
THM TOTAL µg/L	R = 0.645	R = 0.700	R = 0.810	R = 0.662
MTOTAL THM µmoles/L		R = 0.770	R = 0.868	R = 0.693
CTOTAL THM µg carbono/L		R = 0.769	R = 0.866	R = 0.693

CL3		R = 0.844	R = 0.773	
BDCM		R = 0.848	R = 0.915	
DBCM		R = 0.728	R = 0.886	
BR3	R = 0.941			

BANCO DE DADOS QUARTZ HILL

DEPENDENTE:	INDEPENDENTE:			
	PIBRMIDE	PICLDOSE	TOTALCL	PINTU
THM TOTAL µg/L	R = 0.652	R = 0.905		
MTOTAL THM µmoles/L		R = 0.920	R = 0.633	
CTOTAL THM µg carbono/L		R = 0.920	R = 0.630	
CL3			R = 0.758	R = 0.810
BDCM		R = 0.788	R = 0.705	R = 0.653
DBCM	R = 0.680	R = 0.894		
BR3	R = 0.746			

GRÁFICO 7: TTHMs MEDIDOS vs. TTHMs PROGNOSTICADOS
INCLUIDO TODO O BANCO DE DADOS, MÉDIAS PLOTADAS

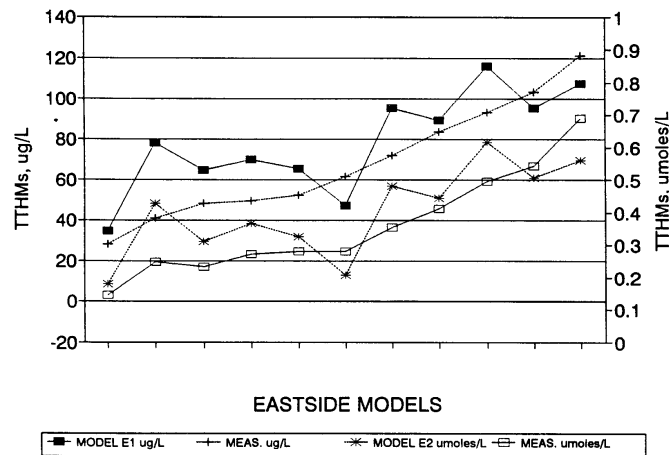


GRÁFICO 8: TTHMs MEDIDOS vs. TTHMs PROGNOSTICADOS
 INCLUIDO TODO O BANCO DE DADOS, MÉDIAS PLOTADAS

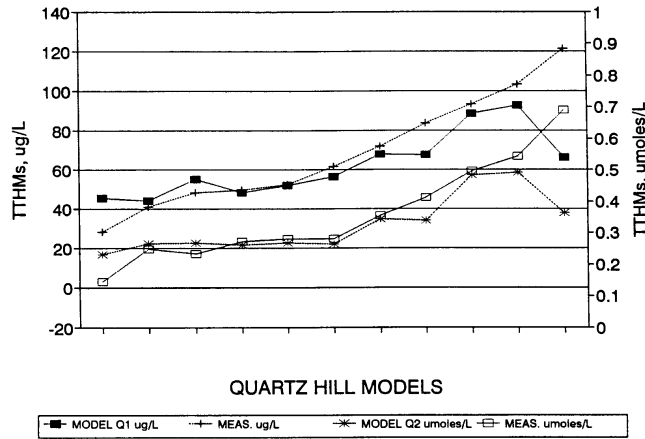


GRÁFICO 9: TTHMs MEDIDOS vs. TTHMs PROGNOSTICADOS
 INCLUIDO TODO O BANCO DE DADOS, MÉDIAS PLOTADAS

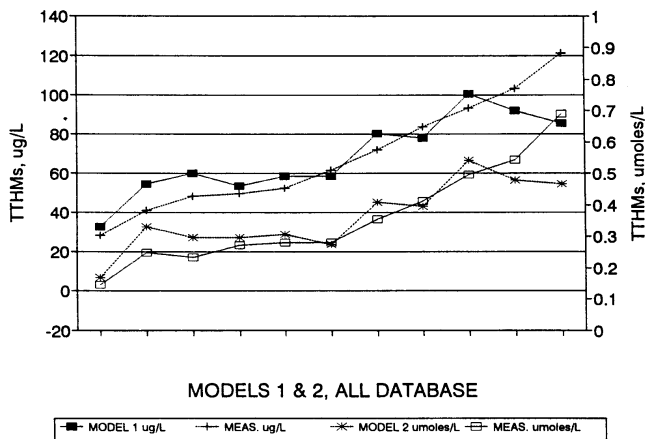


TABELA 6:

DADOS SEM TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE 1992. ESTAS AMOSTRAS NÃO FORAM INCLUÍDAS NO BANCO DE DADOS USADO NO DESENVOLVIMENTO DO MODELO.

PLANTA / DATA	TOTALCL	PICLDOSE	PIBRMIDE	PIMPN	MEDIDO	
					µg/L TTHMs	µmoles/L MTTHMs
Q. 1/23/92	2.33	-	0.450	130	60.0	0.264
E. 1/23/92	1.02	-	0.272	30	47.8	0.213
A. 1/23/92	2.40	1.46	0.460	4	63.9	0.310
Rm. 4/9/92	3.70	-	0.496	<2.2	81.0	0.392
Q. 4/9/92	3.69	-	0.470	4	91.7	0.466
E. 4/9/92	3.22	-	0.485	30	70.4	0.339
A. 4/9/92	3.40	2.07	0.442	4	139.6	0.707
Q. 5/28/92	2.70	-	0.352	5000	66.1	0.341

TTHMs PROGNOSTICADOS POR CADA UM DOS SEIS MODELOS DESENVOLVIDOS NO ESTUDO. OS MODELOS Q DEMONSTRARAM SER OS MAIS EXATOS PARA 63% DOS NOVOS DADOS, E 67% DO BANCO DE DADOS. OS TTHMs FORAM PROGNOSTICADOS COM $\pm 20\%$ DO VALOR MEDIDO.

PLANTA/ DATA	TTHMs PROGNOSTICADOS µg/L MODELOS:			MTTHMs PROGNOSTICADOS µmoles/L MODELOS:		
	E1	Q1	1	E2	Q2	2
	Q. 1/23/92	70.7	60.3	63.9	0.327	0.269
E. 1/23/92	5.9	48.0	18.1	0.010	0.207	0.050
A. 1/23/92	74.4	77.4	70.6	0.361	0.362	0.319
Rm. 4/9/92	123.2	64.7	95.6	0.604	0.315	0.479
Q. 4/9/92	119.7	63.1	92.4	0.590	0.311	0.467
E. 4/9/92	105.5	63.4	85.1	0.510	0.299	0.413
A. 4/9/92	105.6	84.4	89.7	0.541	0.425	0.447
Q. 5/28/92	35.8	54.8	59.8	0.146	0.267	0.295

TTHMs PROGNOSTICADOS PELAS TRÊS VARIÁVEIS INDEPENDENTES SIGNIFICATIVAS IDENTIFICADAS NO ESTUDO. PIBRMIDE E μ moles TTHMs NÃO APRESENTARAM CORRELAÇÕES CAPAZES DE REJEITAR A HIPÓTESE NULA. TOTALCL FOI A MELHOR VARIÁVEL, FUNCIONANDO BEM PARA 50% DOS NOVOS DADOS, E 45% DO BANCO DE DADOS. OS TTHMs FORAM PROGNOSTICADOS COM \pm 20% DOS VALORES MEDIDOS.

PLANTA/ DATA	TTHMs PROGNOSTICADOS μ g/L VARIÁVEIS INDEPENDENTES:			MTTHMs PROGNOSTICADOS μ moles/L VARIÁVEIS INDEPENDENTES	
	TOTALCL	PICLDOSE	PIBRMIDE	TOTALCL	PICLDOSE
Q. 1/23/92	47.5	86.3	-	0.229	-
E. 1/23/92	16.8	62.1	-	0.040	-
A. 1/23/92	49.1	87.6	77.7	0.240	0.408
Rm. 4/9/92	79.6	92.5	-	0.427	-
Q. 4/9/92	79.3	89.0	-	0.426	-
E. 4/9/92	68.3	91.0	-	0.358	-
A. 4/9/92	72.5	85.2	85.7	0.384	0.451
Q. 5/28/92	56.2	73.0	-	0.283	-

GRÁFICO 10: TTHMs PROGNOSTICADOS vs. TTHMs MEDIDOS
NOVOS DADOS DE 1992, NÃO INCLUÍDOS NO BANCO DE DADOS

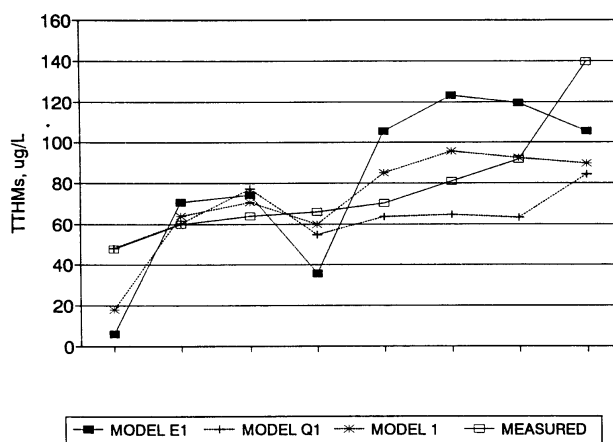


GRÁFICO 11: TTHMs PROGNOSTICADOS vs. TTHMs MEDIDOS
NOVOS DADOS DE 1992, NÃO INCLUÍDOS NO BANCO DE DADOS

