

Modelação do decaimento do cloro residual em sistemas de adução e distribuição de água

Laura Monteiro ^{a*}, Dídía Covas ^a, José Menaia^b

^aInstituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal

^bLaboratório Nacional de Engenharia Civil, Av. Brasil 101, 1700-066 Lisboa, Portugal

RESUMO

O cloro residual é a última barreira sanitária dos sistemas de adução e distribuição de água. À medida que a água percorre os sistemas, a concentração de cloro decresce devido a reações com compostos da água, em processos não totalmente conhecidos. Os simuladores de qualidade da água são ferramentas importantes para a gestão dos teores de cloro, mas a sua precisão é condicionada por limitações dos modelos de decaimento utilizados. Neste artigo descreve-se o estado da arte e apresentam-se os principais resultados da I&D desenvolvida no LNEC e no IST no âmbito dum doutoramento e do projeto *Chloridec*. Estudou-se a influência da temperatura, dos teores e qualidade da matéria orgânica natural e da turbulência do escoamento no decaimento do cloro. Os resultados foram aplicados no desenvolvimento de modelos mecanísticos para previsão do decaimento. Concluiu-se que as cinéticas de segunda ordem são as mais adequadas para a descrição do fenómeno e que a constante de decaimento aumenta significativamente com a temperatura e com a turbulência do escoamento. Características espectroscópicas da água foram correlacionadas com parâmetros dos modelos. Os resultados obtidos contribuíram para melhorar a precisão e robustez dos modelos de decaimento do cloro residual nos sistemas de abastecimento de água.

Palavras Chave – Cloro residual, Matéria orgânica natural, Modelos de cinética, Modelação matemática, Sistemas de adução e distribuição de água.

doi: 10.22181/aer.2016.0104

* *Autor para correspondência*

E-mail: laura.monteiro@tecnico.ulisboa.pt (Doutora L. Monteiro)

Modelling chlorine residual decay in water transmission and distribution systems

Laura Monteiro ^a *, Dília Covas ^a, José Menaia^b

^aInstituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal

^bLaboratório Nacional de Engenharia Civil, Av. Brasil 101, 1700-066 Lisboa, Portugal

ABSTRACT

Chlorine residual is the last hygienic barrier in drinking water transmission and distribution systems. As the water travels through the systems, chlorine concentration decreases due to reactions with compounds dissolved in the water through not completely described mechanisms. Water quality simulators are important tools for the management of chlorine residuals but their suitability to accurately predict chlorine concentrations is restricted by limitations of the decay models used. This paper describes the state of art and the main results from R&D studies carried out by LNEC and IST for a doctoral thesis and the *Chloridec* project. The influence of temperature, natural organic matter concentration and quality, and flow turbulence was studied. The outputs were applied to mechanistic models for chlorine decay prediction, suitable for embedding in water quality simulators. The results showed that second order kinetics are the most suitable to accurately model the chlorine decay and that the rate constant significantly increased with the water temperature and flow turbulence. Spectroscopic characteristics of the waters could be correlated with models' parameters. The results have the potential for enhancing chlorine decay modelling accuracy and robustness, thus for upgrading the precision of water quality simulators to predict chlorine residual behaviour in drinking water systems.

Keywords – Chlorine residual, Natural Organic matter, Kinetic models, Modelling, Transmission and distribution systems.

doi: 10.22181/aer.2016.0104

* *Corresponding author*

E-mail: laura.monteiro@tecnico.ulisboa.pt (Dr. L. Monteiro)

1 INTRODUÇÃO

A desinfecção da água para consumo humano é uma prática comum de grande impacto na saúde pública, tendo praticamente erradicado os surtos de doenças veiculadas pela água. A manutenção de uma concentração residual de cloro nos sistemas de adução e distribuição de água inibe o crescimento microbiano, assim constituindo uma barreira sanitária. Contudo, concentrações muito elevadas de cloro podem conferir sabor e cheiro à água, e originar o aumento da formação de subprodutos de desinfecção, regulados e não regulados, potencialmente cancerígenos. Por outro lado, as concentrações de cloro residual devem permanecer acima do nível mínimo necessário para uma desinfecção eficaz. Assim, a concentração de cloro residual deve ser mantida numa gama restrita, o que não é uma tarefa simples para as entidades gestoras de sistemas de abastecimento.

A concentração de cloro na água tende a diminuir de forma contínua por influência de diversos fatores químicos e físicos, através de mecanismos ainda não completamente compreendidos. É, portanto, necessário aprofundar o conhecimento e desenvolver ferramentas adequadas para a previsão do decaimento do cloro residual nas condições reais dos sistemas de água para consumo humano.

Este artigo descreve o estado atual do conhecimento sobre a modelação do decaimento de cloro residual em sistemas de adução e distribuição de água, incluindo os principais resultados obtidos nos estudos de doutoramento do primeiro autor (Monteiro 2015) e no projeto de I&D *ChloriDeC: Tecnologia para monitorização em tempo real das taxas de decaimento do cloro em sistemas de abastecimento de água*. Este trabalho foi desenvolvido na Unidade de Qualidade e Tratamento de Água (UQTA) do Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC) e no Centro de Estudos em Hidrossistemas (CEHIDRO) do Instituto Superior Técnico (IST).

2 QUÍMICA DO CLORO

O cloro reage na água com moléculas inorgânicas e orgânicas. As reações de oxidação de moléculas inorgânicas por cloro são muito rápidas, ocorrendo em segundos quando a água é clorada pela primeira vez na estação de tratamento de água (ETA). Nos sistemas de adução e distribuição, o consumo de cloro por compostos inorgânicos é apenas importante em sistemas com condutas metálicas não revestidas, onde o cloro reage com o material das paredes (Frateur *et al.* 1999).

Nos outros sistemas, são os compostos orgânicos dissolvidos na água que mais contribuem para o decaimento da concentração de desinfetante (Clark 1998). Estes compostos, designados conjuntamente por Matéria Orgânica Natural (MON), constituem uma mistura diversificada e complexa de produtos da decomposição natural de plantas, animais e microrganismos. A MON encontra-se em todas as águas naturais e a sua composição varia com a sua origem, assim como no tempo e no espaço, de acordo com as condições ambientais. A MON não é completamente removida nas ETA, pelo que permanece na água dos sistemas de adução e distribuição. A composição da MON inclui substâncias húmicas (ácidos húmicos e fúlvicos) (Baghoth *et al.* 2011), que predominam em relação aos outros compostos (e.g., biopolímeros, ácidos orgânicos de baixo peso molecular e neutros, compostos hidrófobos).

A MON é quantificada na sua globalidade como Carbono Orgânico Total (COT) ou Dissolvido (COD). Contudo, estes parâmetros não se relacionam com a reatividade da MON ao cloro. Para avaliar a natureza da MON é frequente recorrer-se a técnicas de espectroscopia de ultravioleta-visível e de fluorescência (Korshin *et al.* 1997, Hudson *et al.* 2007).

3 DECAIMENTO NO SEIO DO ESCOAMENTO

3.1 Modelação do decaimento no seio do escoamento

Ao consumo de cloro pelo conjunto de reações que ocorrem entre este e os compostos presentes na água é atribuída a designação de decaimento no seio do escoamento. Vários modelos têm vindo a ser desenvolvidos para descrever o fenómeno, com base nas leis da cinética química. Muitos dos modelos baseiam-se no pressuposto de que as taxas de decaimento do cloro dependem apenas da concentração do mesmo (Fisher *et al.* 2011b). Esta pode ser uma simplificação aceitável se a concentração de cloro for muito menor do que a concentração dos outros reagentes, nomeadamente da MON. O modelo mais usado na modelação em sistemas reais é o de primeira ordem simples:

$$\frac{dC}{dt} = -k_b C \quad (\text{eq. 1})$$

em que C é a concentração de cloro, k_b é o coeficiente de decaimento no seio do escoamento (do inglês *bulk decay*) e t é o tempo. O parâmetro k_b é determinado experimentalmente a partir de ensaios de decaimento realizados em laboratório a temperatura constante, conhecidos por ensaios em frascos (*bottle tests*). Da aplicação deste modelo resultam muitas vezes boas previsões da concentração de cloro em redes de distribuição de água (Vasconcelos *et al.* 1997). No entanto, tem-se observado a falta de robustez deste modelo para descrever o decaimento com precisão quando há alteração das concentrações iniciais de cloro ou recloração (Boccelli *et al.* 2003, Fisher *et al.* 2011a).

No entanto, devido ao tratamento a montante, o conteúdo em MON da água dos sistemas de adução e de distribuição é baixo, pelo que a simplificação subjacente aos modelos de primeira ordem pode não ser realista. Por essa razão, têm vindo a ser desenvolvidos modelos de segunda ordem, assumindo que a velocidade da reação depende tanto da concentração de cloro como da concentração da MON reativa (Fisher *et al.* 2011b).

O perfil de decaimento do cloro apresenta frequentemente duas fases, uma fase inicial muito rápida, que ocorre numa escala de minutos a algumas horas, seguida por uma fase de decaimento significativamente mais lento que pode durar vários dias. Esta observação levou ao desenvolvimento de modelos de decaimento com duas fases. Recentemente Fisher *et al.* (2011a) propuseram o modelo de segunda ordem paralela, baseado na existência de dois grandes grupos de compostos da MON, que reagem com o cloro a velocidades diferentes:

$$\frac{dC}{dt} = -k_F C C_F - k_S C C_S \quad (\text{eq. 2})$$

em que k_F e k_S são os coeficientes de velocidade das reações rápidas (*fast*) e lentas (*slow*), e C_F e C_S são as concentrações de compostos da MON que reagem de forma rápida e lenta, respetivamente. Este modelo tem quatro parâmetros ajustáveis: as duas constantes cinéticas e as concentrações iniciais de espécies orgânicas que reagem rápida e lentamente. O modelo descreveu com sucesso o perfil de decaimento de cloro em águas brutas e tratadas utilizando um conjunto de parâmetros invariáveis (Fisher *et al.* 2011a) e foi posteriormente melhorado, de forma a incorporar o efeito da temperatura sobre as constantes cinéticas (Fisher *et al.* 2012).

Para que possam ser usados em atividades de planeamento e gestão das concentrações de cloro em sistemas de adução e de distribuição de água, os modelos de decaimento devem ser precisos, simples e capazes de descrever de forma consistente os efeitos da dose inicial de cloro, da variação de temperatura e de recloragens sucessivas (Fisher *et al.* 2011b). Os modelos de segunda ordem são os que melhor satisfazem estes requisitos. Para águas tratadas o modelo de segunda ordem paralela pode ser simplificado, desprezando a fase de decaimento rápido que não se verifica nestas águas (Monteiro *et al.* 2015). Contudo, os modelos de segunda ordem incluem parâmetros relativos à concentração de MON reativa (C_F e C_S na eq.2)

que são estimados por ajuste dos modelos às observações experimentais. Atualmente não existem métodos que permitam medir a concentração da MON que reage com o cloro, pelo que não é possível validar os parâmetros estimados.

A investigação realizada no LNEC e no IST demonstrou que os parâmetros relativos à concentração de MON reativa dos modelos de segunda ordem simples e paralela estão correlacionados com o parâmetro espectroscópico UV₂₅₄ (absorvência a 254 nm), bem como com a intensidade de fluorescência dos compostos húmicos da água (Monteiro *et al.* 2016). Embora seja ainda necessário desenvolver mais investigação nesta área, os resultados sugerem ser possível no futuro estimar os parâmetros dos modelos com base na medição daqueles parâmetros espectroscópicos da água. Do mesmo modo poderá ser também possível atualizar os parâmetros sempre que houver variação da qualidade da água nos sistemas, por exemplo, devido a alterações no tratamento a montante ou a variações sazonais da MON.

3.2 Fatores que influenciam o decaimento no seio do escoamento

3.2.1 Temperatura

O coeficiente de decaimento do cloro no seio do escoamento aumenta significativamente com a temperatura de acordo com a equação de Arrhenius.

$$k = Ae^{(E_A/RT)} \quad (\text{eq. 3})$$

onde k é o coeficiente de velocidade da reação, A é o fator de frequência, E_A é a energia de ativação, R é a constante dos gases perfeitos (8,31 J/(mol K)) e T é a temperatura absoluta. Os parâmetros de Arrhenius (A e E_A) são específicos de cada reação química, razão pela qual a intensidade do efeito da temperatura no decaimento do cloro varia com as características da MON da água (Monteiro *et al.* 2015). O parâmetro E_A , ou a razão E_A/R , reflete a sensibilidade da reação à temperatura. Valores mais elevados deste parâmetro são próprios de águas cuja constante de decaimento varia mais com a temperatura (Monteiro *et al.* 2015).

Os estudos desenvolvidos no LNEC demonstraram que em águas onde se observam duas fases no perfil de decaimento ocorrem dois grupos de reações que levam ao decaimento da concentração de cloro, cada um deles com uma energia de ativação específica. Nestas circunstâncias, para a correta modelação do decaimento do cloro, deve ser incluída a equação de Arrhenius no modelo de decaimento e o parâmetro E_A/R deve ser desdobrado em dois:

$$\frac{dC}{dt} = -k_{F20} e^{\left(\frac{-E_{AF}/R(20-T)}{(273+20)(273+T)}\right)} C C_F - k_{S20} e^{\left(\frac{-E_{AS}/R(20-T)}{(273+20)(273+T)}\right)} C C_S \quad (\text{eq. 4})$$

onde E_{AF}/R e E_{AS}/R são as energias de ativação das fases rápida e lenta e k_{F20} e k_{S20} são os coeficientes de velocidade das reações rápidas e lentas a 20°C, respetivamente (Monteiro *et al.* 2015). Os valores determinados de E_{AS}/R foram na generalidade superiores aos de E_{AF}/R , assim demonstrando a maior sensibilidade das reações da fase lenta a alterações na temperatura do que as reações da fase rápida.

Além da temperatura ter uma influência notória na velocidade do decaimento da concentração de cloro na água, é de esperar que nos sistemas de adução e distribuição de água se verifiquem variações de temperatura sazonais, e que as amplitudes térmicas nos sistemas aumentem devido às alterações climáticas em curso (Clark 2014). Por outro lado, a temperatura da água pode variar significativamente ao longo dos sistemas de adução e distribuição (Blokker e Pieterse-Quirijns 2013, Karadirek *et al.* 2015). A inclusão do parâmetro temperatura nos modelos de decaimento tem por isso sido sugerida (Speight e Boxall 2015). Fisher *et al.* (2012) incluíram a equação de Arrhenius no modelo de segunda ordem paralela, mas apenas o testaram em laboratório, não o tendo ensaiado na simulação de sistemas reais.

3.2.2 Velocidade do escoamento

O efeito da velocidade do escoamento nas taxas de decaimento do cloro foi estudado pela primeira vez por Menaia *et al.* (2003). Os autores partiram da hipótese de que a velocidade das reações que levam ao decaimento da concentração de cloro na água seria controlada pela difusão das moléculas envolvidas, pelo que a turbulência promoveria a difusão e, logo, a velocidade das reações. Os resultados desta investigação demonstraram que o coeficiente de decaimento de primeira ordem (k_b) aumenta com a velocidade do escoamento.

Os estudos realizados no âmbito do projeto *Chloridec*, com águas provenientes de duas ETA em Portugal, corroboraram os resultados anteriores. Para ambas as águas, a taxa de decaimento do cloro aumentou com a velocidade do escoamento. Os ensaios foram realizados num sistema piloto constituído por uma conduta de polietileno de alta densidade em circuito fechado e por uma bomba centrífuga com velocidade de rotação variável (Figura 1). Os ensaios consistiram em fazer circular água a várias velocidades e na monitorização do cloro ao longo do tempo. Os resultados foram comparados com os obtidos para a mesma água em condições estáticas (ensaios em frascos).

Destes estudos resultou a equação 5, que relaciona o coeficiente de decaimento de segunda ordem obtido em condições dinâmicas (k^d) com o determinado em condições estáticas (k):

$$k^d = (a e^{-b/Re} + 1)k \quad (\text{eq. 5})$$

em que a e b são constantes ajustáveis e Re é o número de Reynolds. Esta equação é válida na gama de Re testada (8260 a 15175) e permite a correção do coeficiente de decaimento determinado nos ensaios em frascos de forma a ter em conta o efeito da velocidade do escoamento. A intensidade do efeito da velocidade do escoamento no decaimento do cloro diferiu nas duas águas testadas, apesar de ambas terem concentração de MON idêntica (em COD), o que originou valores estimados de a e b específicos para cada água (Monteiro *et al.* 2014b).



Figura 1. Sistema piloto no IST (a) vista geral; (b) válvula para remoção do ar e trecho transparente para inspeção visual; (c) pequeno reservatório para reposição dos volumes amostrados; (d) sensores de temperatura e de condutividade

Estes resultados carecem ainda de validação na modelação de sistemas reais. Por outro lado, os estudos futuros deverão procurar uma correlação entre os parâmetros a e b e parâmetros de qualidade da água de fácil medição, à semelhança do descrito para os parâmetros C_F e C_S .

4 DECAIMENTO DE PAREDE

Muitos autores têm verificado que o decaimento da concentração de cloro que ocorre nos sistemas de adução e de distribuição é superior ao que se observa nas amostras de água colhidas nos mesmos (Vasconcelos *et al.* 1997). Essa diferença tem sido atribuída ao consumo do cloro em reações com os materiais que se encontram nas superfícies internas das condutas ou que são libertados por estas. Ao conjunto destas reações é atribuída a designação de decaimento de parede.

O cloro pode reagir com o material das condutas, mas apenas quando estas são metálicas e não têm revestimento (e.g., ferro fundido). Em condutas de materiais plásticos, ou metálicos com revestimento, o consumo de cloro pelo material das paredes é desprezável (Clark *et al.* 2010). O biofilme, que se desenvolve nas paredes das condutas, e os depósitos que se acumulam no fundo das mesmas também têm sido apontados como intervenientes em reações com o cloro, contribuindo para o decaimento de parede (Kiéné *et al.* 1998).

No âmbito da modelação, não é feita qualquer distinção entre as várias reações possíveis e o decaimento de parede é modelado como um conjunto único de reações que ocorrem na própria parede ou numa camada próxima (Vasconcelos *et al.* 1997). O modelo mais usado baseia-se numa cinética de primeira ordem com incorporação da resistência à transferência de massa da parede para o seio do escoamento (eq. 6).

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{2k_w k_f}{R(k_w + k_f)} C \quad (\text{eq. 6})$$

onde k_w é o coeficiente de decaimento de parede, k_f é o coeficiente de transferência de massa e R é o raio da conduta. O coeficiente de transferência de massa é função da turbulência do escoamento. O coeficiente de decaimento de parede foi correlacionado com a idade da conduta e o material (Rossman 2000).

Poucas determinações do valor de k_w foram realizadas *in situ* até à data devido à dificuldade em monitorizar sistemas reais (Hallam *et al.* 2002). Atualmente não existe um procedimento padrão para determinação do valor de k_w , sendo comum calibrá-lo de modo a que as concentrações de cloro calculadas pelo modelo global de decaimento coincidam com as medidas no sistema.

5 MODELAÇÃO DO CLORO RESIDUAL EM SISTEMAS REAIS

A modelação do cloro em sistemas reais iniciou-se com a disponibilização do *software* de modelação hidráulica EPANET em 1993. Um dos primeiros trabalhos desenvolvidos nesta área (Vasconcelos *et al.* 1997) demonstrou que para a obtenção de modelos de qualidade da água é imprescindível que o modelo hidráulico subjacente seja capaz de descrever com precisão a velocidade a que a água percorre os sistemas. Para tal, pode ser necessário realizar estudos com traçadores.

A abordagem tradicional para a modelação do cloro assenta no pressuposto descrito anteriormente de que o cloro é consumido no seio do escoamento e na parede das condutas. Para a obtenção dos parâmetros do modelo de decaimento no seio do escoamento, é necessária a colheita de amostras de água à entrada do sistema para a realização de ensaios de decaimento em laboratório (ensaio em frascos). Este ensaio consiste na monitorização da concentração de cloro em frascos fechados, colocados numa incubadora a uma temperatura constante. Os parâmetros estimados, por ajuste do modelo escolhido ao perfil de decaimento obtido no ensaio, são depois introduzidos no *software* de simulação (e.g., EPANET 2.0 ou MSX - a extensão *multi-species* direcionada para a modelação de parâmetros da qualidade).

Para a construção do modelo global de decaimento é ainda necessário determinar a concentração de cloro em diversos pontos do sistema. O número de locais a amostrar e a sua localização no sistema é variável, dependendo da dimensão do mesmo. A calibração do modelo consiste em ajustar o valor de k_w para que as concentrações de cloro estimadas pelo modelo coincidam com as observadas.

No âmbito do projeto *Chloridec*, parte do sistema adutor da Águas do Algarve, S.A. foi modelado em EPANET-MSX, usando diferentes modelos para

o decaimento no seio do escoamento (Monteiro *et al.* 2014a). Os resultados mostraram que, apesar do sistema ser constituído essencialmente por condutas revestidas onde o decaimento de parede deve ser negligenciável, não é possível modelar o decaimento do cloro com precisão sem calibrar k_w . O mesmo estudo mostrou que quanto menor é o erro do modelo de decaimento no seio do escoamento, menor é também o valor de k_w calibrado. Estes resultados evidenciam que k_w é um parâmetro de ajuste que mascara todas as incertezas do modelo de decaimento no seio do escoamento. A falta de correção do coeficiente de decaimento para o efeito da velocidade é provavelmente a causa da incapacidade do modelo para descrever o decaimento do cloro quando k_w não é calibrado.

6 CONCLUSÕES

A modelação do cloro residual em sistemas de adução e distribuição permite a previsão das concentrações de cloro nos sistemas de adução e distribuição, sendo uma ferramenta importante para a gestão dos teores de cloro nos sistemas. Contudo, para que possa ser de facto usada no apoio à decisão, os modelos de decaimento que são usados nos simuladores têm de descrever o comportamento do cloro residual com precisão.

Os estudos levados a cabo no LNEC e no IST demonstraram que os modelos de decaimento de segunda ordem são necessários para simular o decaimento com precisão e que a temperatura e a velocidade do escoamento têm um efeito significativo nas taxas de decaimento. Estes dois fatores devem ser incorporados nos modelos de decaimento no seio do escoamento.

Foi ainda demonstrado que os parâmetros dos modelos de segunda ordem associados à concentração de MON reativa (C_F e C_S) são correlacionáveis com parâmetros espectroscópicos da água de fácil medição. Esta descoberta abre a possibilidade de no futuro se determinarem ou validarem os valores estimados para C_F e C_S , nomeadamente quando ocorrem mudanças na MON da água. Desta forma, a investigação desenvolvida contribuiu significativamente para aperfeiçoar a modelação do cloro residual.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) o financiamento da bolsa de doutoramento SFRH/BD/60330/2009 e do projeto *Chloridec* PTDC/ECM/116747/2010. Um agradecimento especial é devido à Águas do Algarve, S.A. e à EPAL, S.A. que disponibilizaram amostras e dados indispensáveis à realização dos estudos.

REFERÊNCIAS

- Bagtho S.A., Sharma S.K., Guitard M., Heim V., Croué J.-P., Amy G.L. (2011). Removal of NOM-constituents as characterized by LC-OCD and F-EEM during drinking water treatment. *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA* 60(7) 412–424. doi: 10.2166/aqua.2011.059
- Blokker E.J.M., Pieterse-Quirijns E.J. (2013). Modeling temperature in the drinking water distribution system. *Journal of the American Water Works Association* 105, 19–28. doi:10.5942/jawwa.2013.105.0011

- Boccelli D.L., Tryby M.E., Uber J.G., Summers R.S. (2003). A reactive species model for chlorine decay and THM formation under rechlorination conditions. *Water Research* 37(11) 2654–2666. doi: 10.1016/S0043-1354(03)00067-8
- Clark R. (1998). Chlorine Demand and TTHM Formation Kinetics: A Second-Order Model. *Journal of Environmental Engineering* 124(1) 16–24. doi: 10.1061/(ASCE)0733-9372(1998)124:1(16)
- Clark R.M. (2014). Securing water and wastewater systems: global perspectives. *Water and Environment Journal* 28(4) 449–458. doi: 10.1111/wej.12078
- Clark R.M., Yang Y.J., Impellitteri C.A., Haught R.C., Schupp D.A., Panguluri S., Krishnan E.R. (2010). Chlorine Fate and Transport in Distribution Systems: Experimental and Modeling Studies. *Journal of the American Water Works Association* 102, 144–155
- Fisher I., Kastl G., Sathasivan A. (2011a). Evaluation of suitable chlorine bulk-decay models for water distribution systems. *Water Research* 45(16) 4896–4908. doi:10.1016/j.watres.2011.06.032
- Fisher I., Kastl G., Sathasivan A. (2012). A suitable model of combined effects of temperature and initial condition on chlorine bulk decay in water distribution systems. *Water Research* 46(10) 3293–3303. doi: 10.1016/j.watres.2012.03.017
- Fisher I., Kastl G., Sathasivan A., Jegatheesan V. (2011b). Suitability of Chlorine Bulk Decay Models for Planning and Management of Water Distribution Systems. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 41(20) 1843–1882. doi:10.1080/10643389.2010.495639
- Frater I., Deslouis C., Kiene L., Levi Y., Tribollet B. (1999). Free chlorine consumption induced by cast iron corrosion in drinking water distribution systems. *Water Research* 33(8) 1781–1790. doi: 10.1016/S0043-1354(98)00369-8
- Hallam N.B., West J.R., Forster C.F., Powell J.C., Spencer I. (2002). The decay of chlorine associated with the pipe wall in water distribution systems. *Water Research* 36(14) 3479–3488. doi:10.1016/S0043-1354(02)00056-8
- Hudson N., Baker A., Reynolds D. (2007). Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters—a review. *River Research and Applications* 23(6) 631–649. doi: 10.1002/rra.1005
- Karadirek I.E., Kara S., Muhammetoglu A., Muhammetoglu H., Soyupak S. (2015). Management of chlorine dosing rates in urban water distribution networks using online continuous monitoring and modeling. *Urban Water Journal* 13(4) 1–15. doi: 10.1080/1573062X.2014.992916
- Kiéné L., Lu W., Lévi Y. (1998). Relative importance of the phenomena responsible for chlorine decay in drinking water distribution systems. *Water Science and Technology*. 38 (6) 219–227. doi: 10.1016/S0273-1223(98)00583-6
- Korshin G.V., Li C.-W., Benjamin M.M. (1997). Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: A consistent theory. *Water Research* 31(7) 1787–1795. doi: 10.1016/S0043-1354(97)00006-7
- Menaia J., Coelho S.T., Lopes A., Fonte E., Palma J. (2003). Dependency of Bulk Chlorine Decay Rates on Flow Velocity in Water Distribution Networks. *Water Science and Technology: Water Supply* 3(1-2) 209–214
- Monteiro L., Figueiredo D., Dias S., Freitas R., Covas D., Menaia J., Coelho S.T. (2014a). Modeling of chlorine decay in drinking water supply systems using EPANET MSX. *Procedia Engineering* 70, 1192–1200. doi: 10.1016/j.proeng.2014.02.132

- Monteiro L., Figueiredo D., Viegas R., Covas D., Menaia J. (2014b). Modelling chlorine in drinking water systems: the effect of water flow velocity on bulk decay rates. *Proceedings IWA World Water Congress & Exhibition 2014*. Lisbon, Portugal
- Monteiro L. (2015). *Modelling chlorine residual decay in water transmission and distribution systems*. PhD Thesis. Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa. Portugal
- Monteiro L., Viegas R.M.C., Covas D.I.C., Menaia J. (2015). Modelling chlorine residual decay as influenced by temperature. *Water and Environment Journal* 29, 331–337. doi: 10.1111/wej.12122
- Monteiro L., Viegas R.M.C., Covas D.I.C., Menaia J. (2016). Assessment of current models ability to describe chlorine decay and appraisal of water spectroscopic data as model inputs. *Journal of Environmental Engineering*. In press. doi: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001149
- Rossman L.A. (2000). *EPANET 2 Users Manual*. U. S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, USA
- Speight V., Boxall J. (2015). Current Perspectives on Disinfectant Modelling. *Procedia Engineering* 119, 434–441. doi: 10.1016/j.proeng.2015.08.906
- Vasconcelos J.J., Rossman L.A., Grayman W.M., Boulos P.F., Clark R.M. (1997). Kinetics of chlorine decay. *Journal of the American Water Works Association* 89(7) 54–65