

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,
MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS

AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE
SUBPRODUTOS DA CLORAÇÃO EM ÁGUA
PARA CONSUMO HUMANO

Janaína Abreu Alvarenga

Belo Horizonte

2010

**AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE
SUBPRODUTOS DA CLORAÇÃO EM ÁGUA
PARA CONSUMO HUMANO**

Janaína Abreu Alvarenga

Janaína Abreu Alvarenga

**AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE
SUBPRODUTOS DA CLORAÇÃO EM ÁGUA
PARA CONSUMO HUMANO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Saneamento

Linha de pesquisa: Qualidade e tratamento de água para consumo humano

Orientador: Prof. Dr. Valter Lúcio de Pádua

Co-orientador: Prof. Dr. Robson José de Cássia Franco Afonso

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2010

A473a Alvarenga, Janaína Abreu
Avaliação da formação de subprodutos da cloração em água para consumo humano [manuscrito] / Janaína Abreu Alvarenga .-2008.
xiv, 100 f., enc. : il.

Orientador: Valter Lúcio de Pádua.

Co-orientador: Robson José de Cássia Franco Afonso.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Apêndices: f. 90-100.

Bibliografia: f. 84-89.

1. Saneamento – Teses. 2. Água – Purificação – Cloração - Teses. 3. Água – Qualidade – Teses. 4. Água – Consumo – Teses. I. Pádua, Valter Lúcio de, 1968- II. Afonso, Robson José de Cássia Franco. III. Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 628.16 (043)

Ficha elaborada pelo Processamento Técnico da EEUFMG



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos

Avenida Antônio Carlos, 6627 - 4º andar - 31270-901 - Belo Horizonte - BRASIL

Telefax: 55 (31) 3409-1882 - posgrad@desa.ufmg.br

http://www.smarh.eng.ufmg.br

FOLHA DE APROVAÇÃO

Avaliação da Formação de Subprodutos da Cloração em Água
para Consumo Humano

JANAÍNA ABREU ALVARENGA

Dissertação defendida e aprovada pela banca examinadora constituída pelos Senhores:

Prof. VALTER LÚCIO DE PÁDUA


Prof. ROBSON JOSÉ DE CÁSSIA FRANCO AFONSO


Prof. MARCELO LIBÂNIO


Profª. SÍLVIA MARIA ALVES CORRÊA OLIVEIRA


Profª. CRISTINA FILOMENA PEREIRA ROSA PASCHOALATO

Aprovada pelo Colegiado do PG SMARH

Versão Final aprovada por

Prof. Mauro da Cunha Naghettini
Coordenador

Prof. Valter Lúcio de Pádua
Orientador

Belo Horizonte, 06 de maio de 2010.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Valter Lúcio de Pádua, pelo incentivo, paciência, confiança, conhecimento transmitido, disponibilidade e apoio durante o desenvolvimento da pesquisa, e que devido à sua dedicação e comprometimento esteve sempre presente, mostrando que sua orientação não tem fronteiras.

Ao meu co-orientador Robson José de Cássia Franco Afonso, pelas importantes contribuições.

À Universidade Federal de Minas Gerais e ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, pela oportunidade de realizar este trabalho e pelos recursos colocados à disposição.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da UFMG, que contribuíram com o valioso conhecimento e estímulo, especialmente ao Marcelo Libânio, Eduardo von Sperling e Sonaly Cristina Rezende, que colaboraram para a melhoria do trabalho durante as apresentações dos seminários.

À professora Sílvia Maria Alves, pela disponibilidade e auxílio estatístico.

Ao professor Léo Heller, pelas instruções e sugestões durante a elaboração do projeto de pesquisa.

À professora Cristina Paschoalato e sua equipe da UNAERP, pela colaboração, apoio nos primeiros passos, sugestões e análises laboratoriais indispensáveis para a realização deste trabalho.

À Secretaria do Programa de Pós-Graduação, em especial à Iara.

À Capes, pela concessão da bolsa de estudo.

À FINEP e ao CNPq pelo auxílio financeiro à pesquisa por meio do 5º Edital do PROSAB.

Às Companhias de Saneamento, pelo apoio à pesquisa, em especial aos funcionários Neider, Douglas e Marlon, e operadores das ETAs.

Às amigas de laboratório Norma, Lucilaine, Olívia e Camila, pela disposição constante em me auxiliar, em especial à amiga Danusa, pela preciosa prontidão e satisfação em colaborar com treinamento em laboratório e informações.

Aos amigos André Cordeiro e Maíra Crivellari, pelo auxílio em algumas coletas, e em especial ao Érick de Castro, que com tanta boa vontade e satisfação, sempre contribuiu para a realização das coletas.

À Dona Chica, Érika Abreu, Juliana Calabria e Genoveva de Pádua, pela atenção.

A todos os colegas de caminhada e à turma do mestrado, especialmente à Maíra Crivellari, André Cordeiro, Tiago von Sperling, Thiago Guedes, Sheila Christina, Jéssica Castro, Margarita Dueñas, Francyne Rodrigues e Izabel Cristina, pela sincera amizade e apoio durante essa caminhada.

Aos amigos que sempre estiveram presentes, em especial à Cibele Mally e ao meu querido namorado Guilhermino, pelo incentivo e companheirismo.

Aos meus pais Ana Lúcia e Ademar, que me proporcionaram chegar até aqui, e às minhas irmãs Mericley, Jaqueline e Meiriele, pelo apoio e estímulo.

E a todos aqueles que direta e indiretamente participaram e colaboraram para a realização deste trabalho.

RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo avaliar a concentração de subprodutos da cloração na água destinada ao consumo humano na rede de distribuição e em três estações de tratamento de água (ETAs) que apresentam mananciais de captação e tecnologias de tratamento com características distintas, referenciadas nesta pesquisa como ETA A (ciclo completo), ETA B (filtração direta descendente/ flotação) e ETA C (filtração direta descendente). As amostras de água bruta e tratada foram coletadas mensalmente no período de março/2009 a fevereiro/2010. A caracterização da água bruta foi realizada através dos parâmetros físico-químicos pH, temperatura, cor aparente, turbidez, alcalinidade total e carbono orgânico dissolvido. Na água tratada, os parâmetros analisados foram os seguintes: pH, temperatura, cloro residual livre e subprodutos da cloração (trialometanos, ácidos haloacéticos, halopicrina, haloacetoneitrilas, halocetonas e cloro hidrato), estes últimos quantificados por cromatografia em fase gasosa com detector de captura de elétrons. As matrizes de correlação de Spearman, por meio das quais investigou-se as correlações entre os subprodutos da cloração e as variáveis que influenciam na formação destas substâncias, indicaram que os parâmetros monitorados (temperatura, pH e cloro residual), freqüentemente não apresentaram coeficientes de correlação estatisticamente significativos com a formação dos subprodutos monitorados. Entre os trialometanos quantificados, o clorofórmio foi o que apresentou maior concentração, tanto na saída das ETAs A, B e C, como nas redes de distribuição correspondentes e, nestes pontos de amostragem, as concentrações de ácidos haloacéticos totais freqüentemente superaram as concentrações de trialometanos totais. A presença deste último subproduto foi verificada, em todas as análises realizadas nas águas das ETAs A e B, em concentrações inferiores ao valor máximo permitido no atual padrão de potabilidade brasileiro, de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$, e as concentrações de ácidos haloacéticos foram inferiores ao padrão regulado nos Estados Unidos, limitado a $60 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$. Para a ETA C, 37% e 58% do número de amostras superou os respectivos limites de trialometanos e ácidos haloacéticos supracitados, com os primeiros e os últimos compostos chegando a apresentar valores de 317 e $334 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, o que pode advir da elevada densidade de fitoplâncton no manancial de captação. Verificou-se, na ETA C, a ocorrência de cloro hidrato, haloacetoneitrilas e halocetonas em, respectivamente, 87, 96 e 79% das amostras. Diante dos resultados obtidos, recomenda-se que o Ministério da Saúde considere a necessidade de inclusão de novos subprodutos da cloração no padrão de potabilidade brasileiro, especialmente dos ácidos haloacéticos.

ABSTRACT

This study aimed to evaluate the concentration of chlorination by-products in finished drinking water, in three water system distribution that have different water sources and treatment technologies, referred in this research as ETA A (complete water treatment), ETA B (direct descending filtration/ flotation) and ETA C (direct descending filtration). Treated water samples were collected monthly from March 2009 to February 2010. The raw water characterization was carried through the physical and chemical parameters pH, temperature, apparent color, turbidity, total alkalinity and dissolved organic carbon. In treated water, the analyzed parameters were: pH, temperature, free chlorine and chlorination by-products (trihalomethanes, haloacetic acids, halopicrin, haloacetonitrilas, haloketone and chloral hydrate), quantified by gas chromatography with electron capture detector. The results showed that, through the Spearman correlation matrix, the monitored parameters (temperature, pH and residual chlorine), often did not show correlation coefficients statistically significant with by-products formation. Among trihalomethanes, chloroform showed the highest concentration, as in the output of ETAs A, B and C, as in their distribution system. In these sampling points, the total haloacetic acids concentrations often exceeded total trihalomethanes concentrations. The latter by-product was found in all analysis conducted in the waters of ETAs A and B, at concentrations below the limit of the current Brazilian drinking water guideline, at $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$, and haloacetic acids concentrations lower than the standard regulated in the United States, limited to $60 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$. At the ETA C, 37% e 58% of total samples exceeded the limits for trihalomethanes and haloacetic acids mentioned above, with these compounds presenting values of 317 and 334 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectively, which may result from the high density of phytoplankton in the water source. In ETA C was found the occurrence of chloral hydrate, haloacetonitrilas and haloketones in 87, 96 e 79%, respectively. The results indicates that should be considered the addition of new chlorination by-products in brazilian drinking water guideline, especially haloacetic acids.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE TABELAS.....	IX
LISTA DE QUADROS.....	XI
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....	XII
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....	XII
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	4
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	5
3.1 SUBPRODUTOS DA CLORAÇÃO EM ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO.....	8
3.1.1 Formação de subprodutos da cloração.....	10
3.1.2 Fatores que influenciam a formação de subprodutos da cloração.....	12
3.1.2.1 Características e concentração da matéria orgânica natural.....	13
3.1.2.2 pH do meio.....	15
3.1.2.3 Tempo de contato.....	16
3.1.2.4 Temperatura.....	17
3.1.2.5 Dosagem de cloro e residual de cloro livre.....	18
3.1.2.6 Concentração de brometos.....	19
3.1.3 Fontes de exposição e efeitos sobre a saúde.....	21
3.2 TRATAMENTO DE ÁGUA E CONTROLE DA FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS DA CLORAÇÃO.....	24
3.2.1 Utilização de oxidantes e desinfetantes no tratamento de água.....	24
3.2.2 Processos de desinfecção.....	26
3.2.3 Controle da formação de subprodutos da cloração.....	27
3.2.4 Oxidantes alternativos.....	29
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	36
4.1 LOCAIS DE ESTUDO.....	36
4.1.1 ETA A.....	36
4.1.2 ETA B.....	37
4.1.3 ETA C.....	39
4.2 AMOSTRAGENS.....	40
4.3 MÉTODOS DE ANÁLISE.....	41
4.3.1 Determinação das características físico-químicas das águas bruta e tratada.....	41
4.3.2 Determinação de subprodutos.....	43
4.3.2.1 Determinação de trihalometanos, cloro hidrato, haloacetoneitrilas, haloacetonas e cloropicrina.....	44
4.3.2.2 Determinação de ácidos haloacéticos.....	46
4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS.....	47
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
5.1 ETA A.....	49
5.1.1 Caracterização da água bruta.....	49
5.1.2 Formação de subprodutos da cloração.....	52
5.1.3 Fatores que influenciam a formação de subprodutos da cloração.....	56
5.1.4 Avaliação espaço-temporal da formação de subprodutos.....	57
5.2 ETA B.....	60
5.2.1 Caracterização da água bruta.....	60
5.2.2 Formação de subprodutos da cloração.....	62
5.2.3 Fatores que influenciam a formação de subprodutos da cloração.....	64
5.2.4 Avaliação espaço-temporal da formação de subprodutos.....	65
5.3 ETA C.....	68

5.3.1	<i>Caracterização da água bruta.....</i>	<i>68</i>
5.3.2	<i>Formação de subprodutos da cloração.....</i>	<i>71</i>
5.3.3	<i>Fatores que influenciam a formação de subprodutos da cloração</i>	<i>73</i>
5.3.4	<i>Avaliação espaço-temporal da formação de subprodutos</i>	<i>75</i>
6	CONCLUSÕES	80
7	RECOMENDAÇÕES.....	82
8	CONSIDERAÇÕES FINAIS	83
	REFERÊNCIAS	84
	APÊNDICE A	90
	APÊNDICE B	94

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Variação da concentração de trihalometanos em função da concentração média de clorofila-a em lagos e reservatórios. Fonte: Adaptado de Hoehn <i>et al.</i> , 1980.....	12
Figura 3.2 – Influência do tempo de contato e da temperatura na formação de clorofórmio. Fonte: Adaptado de Di Bernardo, 1993 <i>apud</i> Di Bernardo e Dantas, 2005.	16
Figura 3.3 – Influência do pH e do tempo de contato na formação de clorofórmio. Fonte: Adaptado de Di Bernardo, 1993 <i>apud</i> Di Bernardo e Dantas, 2005.	16
Figura 3.4 – Efeito da dosagem de cloro na formação de trihalometanos. Fonte: Adaptado de Mohamed e Ali, 1995.	19
Figura 3.5 – Concentração de compostos organo-halogenados totais em função do pH, tempo de contato e concentração de brometos para a dosagem de cloro livre de 11,5 mg.L ⁻¹ . Fonte: Adaptado de Clarck <i>et al.</i> , 1994 <i>apud</i> Di Bernardo e Dantas, 2005.	20
Figura 3.6 – Concentração de trihalometanos após 30 minutos de contanto com diferentes oxidantes. Fonte: Adaptado de Clark <i>et al.</i> , 1994 <i>apud</i> Di Bernardo e Dantas, 2005.	31
Figura 3.7 – Formação de subprodutos após desinfecção com 5,0 mg.L ⁻¹ de cloro livre e tempo de contato de 24 horas, com aplicação dos três oxidantes antes da filtração ascendente. Fonte: Adaptado de Sales, 2005.....	33
Figura 3.8 – Formação de subprodutos após desinfecção com 5,0 mg.L ⁻¹ de cloro livre e tempo de contato de 24 horas, com aplicação dos três oxidantes entre os filtros ascendente e descendente. Fonte: Adaptado de Sales, 2005.....	34
Figura 4.1 – Esquema geral da ETA A.....	37
Figura 4.2 – Concepção de tratamento adotada antes da modificação da ETA B.	39
Figura 4.3 – Esquema geral da ETA B.....	39
Figura 4.4 – Esquema geral da ETA C.....	40
Figura 4.5 – Pontos de amostragem de água bruta e tratada.	40
Figura 4.6 – Frascos utilizados para coleta de amostras de água bruta e tratada.	41
Figura 4.7 – pHmetro portátil GEHAKA PG 1400.	42
Figura 4.8 – Turbidímetro HACH 2100 NA.....	42
Figura 4.9 – Espectrofotômetro HACH DR 2800 utilizado para determinação de cor aparente de amostras das ETAs A e B.	42
Figura 4.10 – Comparador visual utilizado para determinação de cor aparente de amostras da ETA C.	42
Figura 4.11 – Comparador visual para cloro HD DISK DPD utilizado para amostras das ETAs A e B.	43
Figura 4.12 – Medidor de cloro BOECO DCB 2500 utilizado para amostras da ETA C.....	43
Figura 4.13 – Equipamento TOC-V _{CPN} , Shimadzu.	43
Figura 4.14 – Cromatógrafo a gás com detector de captura de elétrons, Varian 3600 CX. Fonte: Paschoalato, 2005.	43
Figura 5.1 – Gráficos <i>box-whisker</i> e séries temporais dos parâmetros temperatura, turbidez, cor aparente e alcalinidade total da água bruta afluente à ETA A.	51
Figura 5.2 – Cromatograma típico obtido na calibração para determinação de trihalometanos, cloro hidratado, haloacetoneitrilas, haloacetonas e cloropicrina (ponto 3 do resumo da curva analítica de calibração).	55
Figura 5.3 – Cromatograma típico obtido na calibração para determinação de ácidos haloacéticos (ponto 7 do resumo da curva analítica de calibração).	55
Figura 5.4 – Variação espaço-temporal de THM nos pontos de amostragem AT e REDE da ETA A.	57
Figura 5.5 – Gráfico <i>box-whisker</i> da ocorrência de THM nos pontos de amostragem AT e REDE da ETA A.	57
Figura 5.6 – Variação espaço-temporal de AHA nos pontos de amostragem AT e REDE da ETA A.	58

Figura 5.7 – Gráfico <i>box-whisker</i> da ocorrência de AHA nos pontos de amostragem AT e REDE da ETA A.	58
Figura 5.8 – Gráficos <i>box-whisker</i> e séries temporais dos parâmetros temperatura, turbidez, cor aparente e alcalinidade total da água bruta afluyente à ETA B.	61
Figura 5.9 – Variação espaço-temporal de THM nos pontos de amostragem AT e REDE da ETA B.	66
Figura 5.10 – Gráfico <i>box-whisker</i> da ocorrência de THM nos pontos de amostragem AT e REDE da ETA B.	66
Figura 5.11 – Variação espaço-temporal de AHA nos pontos de amostragem AT e REDE da ETA B.	66
Figura 5.12 – Gráfico <i>box-whisker</i> da ocorrência de AHA nos pontos de amostragem AT e REDE da ETA B.	66
Figura 5.13 – Variação espaço-temporal de CH nos pontos de amostragem AT e REDE da ETA B.	66
Figura 5.14 – Gráfico <i>box-whisker</i> da ocorrência de CH nos pontos de amostragem AT e REDE da ETA B.	66
Figura 5.15 – Gráficos <i>box-whisker</i> e séries temporais dos parâmetros temperatura, turbidez, cor aparente e alcalinidade total da água bruta afluyente à ETA C.	70
Figura 5.16 – Variação espaço-temporal de THM nos pontos de amostragem AT e REDE da ETA C.	76
Figura 5.17 – Gráfico <i>box-whisker</i> da ocorrência de THM nos pontos de amostragem AT e REDE da ETA C.	76
Figura 5.18 – Variação espaço-temporal de AHA nos pontos de amostragem AT e REDE da ETA C.	76
Figura 5.19 – Gráfico <i>box-whisker</i> da ocorrência de AHA nos pontos de amostragem AT e REDE da ETA C.	76
Figura 5.20 – Variação espaço-temporal de CH nos pontos de amostragem AT e REDE da ETA C.	76
Figura 5.21 – Gráfico <i>box-whisker</i> da ocorrência de CH nos pontos de amostragem AT e REDE.	76
Figura 5.22 – Variação espaço-temporal de HAN nos pontos de amostragem AT e REDE.	77
Figura 5.23 – Gráfico <i>box-whisker</i> da ocorrência de HAN nos pontos de amostragem AT e REDE da ETA C.	77
Figura 5.24 – Variação espaço-temporal de HC nos pontos de amostragem AT e REDE da ETA C.	77
Figura 5.25 – Gráfico <i>box-whisker</i> da ocorrência de HC nos pontos de amostragem AT e REDE da ETA C.	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Valor guia para algumas espécies de trialometano	6
Tabela 3.2 – Valor guia para subprodutos da cloração	7
Tabela 3.3 – Produção de THM, em $\mu\text{g.L}^{-1}$, em função dos valores de pH, temperatura e dosagem de cloro	15
Tabela 3.4 – Dosagens de cloro e valores de THM totais obtidos nos ensaios com 7 dias de tempo de contato e pH 7,0.....	18
Tabela 3.5 – Eficiência mínima recomendada para remoção de COT em função da alcalinidade.....	28
Tabela 4.1 – Resumo da curva de calibração para trialometas, haloacetnitrilas, haloacetonas, clorohidrato e cloropicrina em $\mu\text{g.L}^{-1}$	46
Tabela 4.2 – Resumo da curva analítica de calibração para ácidos haloacéticos	47
Tabela 5.1 – Estatística descritiva dos parâmetros monitorados mensalmente na água bruta – ETA A	50
Tabela 5.2 – Estatística descritiva referente às concentrações das espécies de THM amostradas na saída da ETA A (AT) e na rede de distribuição (REDE)	53
Tabela 5.3 – Estatística descritiva referente às concentrações das espécies de AHA amostradas na saída da ETA A (AT) e na rede de distribuição (REDE)	53
Tabela 5.4 – Coeficientes de correlação de Spearman para amostragens realizadas na AT da ETA A	56
Tabela 5.5 – Coeficientes de correlação de Spearman para amostragens realizadas na REDE da ETA A	56
Tabela 5.6 – Estatística descritiva dos parâmetros amostrados mensalmente na água bruta – ETA B	60
Tabela 5.7 – Estatística descritiva referente às concentrações das espécies de THM amostradas na saída da ETA B (AT) e na rede de distribuição (REDE)	63
Tabela 5.8 – Estatística descritiva referente às concentrações das espécies de AHA amostradas na saída da ETA B (AT) e na rede de distribuição (REDE)	63
Tabela 5.9 – Coeficientes de correlação de Spearman para amostragens realizadas na AT da ETA B	64
Tabela 5.10 – Coeficientes de correlação de Spearman para amostragens realizadas na REDE da ETA B	64
Tabela 5.11 – Estatística descritiva dos parâmetros amostrados mensalmente na água bruta – ETA C	68
Tabela 5.12 – Estatística descritiva referente às concentrações das espécies de THM amostradas na saída da ETA C (AT) e na rede de distribuição (REDE).....	71
Tabela 5.13 – Estatística descritiva referente às concentrações das espécies de AHA amostradas na saída da ETA C (AT) e na rede de distribuição (REDE).....	71
Tabela 5.14 – Coeficientes de correlação de Spearman para amostragens realizadas na AT da ETA C	74
Tabela 5.15 – Coeficientes de correlação de Spearman para amostragens realizadas na REDE da ETA C	74
Tabela A.1 – Características físico-químicas da água bruta (AB) da ETA A durante o período de amostragem.....	91
Tabela A.2 – Características físico-químicas da água da saída da ETA A (AT) durante o período de amostragem.....	91
Tabela A.3 – Características físico-químicas da água da rede de distribuição da ETA A (REDE) durante o período de amostragem.....	91
Tabela A.4 – Características físico-químicas da água bruta (AB) da ETA B durante o período de amostragem.....	92
Tabela A.5 – Características físico-químicas da água da saída da ETA B (AT) durante o período de amostragem.....	92

Tabela A.6 – Características físico-químicas da água da rede de distribuição da ETA B (REDE) durante o período de amostragem	92
Tabela A.7 – Características físico-químicas da água bruta (AB) da ETA C durante o período de amostragem.....	93
Tabela A.8 – Características físico-químicas da água da saída da ETA C (AT) durante o período de amostragem.....	93
Tabela A.9 – Características físico-químicas da água da rede de distribuição da ETA C (REDE) durante o período de amostragem	93
Tabela B.1 – Concentrações de subprodutos na água da saída da ETA A (AT) durante o período de amostragem.....	95
Tabela B.2 – Concentrações de subprodutos na água da rede de distribuição da ETA A (REDE) durante o período de amostragem	96
Tabela B.3 – Concentrações de subprodutos na água da saída da ETA B (AT) durante o período de amostragem.....	97
Tabela B.4 – Concentrações de subprodutos na água da rede de distribuição da ETA B (REDE) durante o período de amostragem	98
Tabela B.5 – Concentrações de subprodutos na água da saída da ETA C (AT) durante o período de amostragem.....	99
Tabela B.6 – Concentrações de subprodutos na água da rede de distribuição da ETA C (REDE) durante o período de amostragem	100

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1 – Principais subprodutos decorrentes da cloração da água.....	9
Quadro 3.2 – Classificação dos subprodutos da cloração quanto ao potencial de causar câncer no ser humano	23
Quadro 4.1 – Parâmetros monitorados e métodos analíticos.....	42
Quadro 4.2 – Subprodutos identificados e quantificados na água tratada das ETAs A, B e C	43

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AB	Água bruta
AHA	Ácido haloacético
AHA5	Concentração total dos cinco ácidos acéticos clorados (ácido monocloroacético, ácido monobromoacético, ácido dicloroacético, ácido tricloroacético e ácido dibromoacético)
APHA	<i>American Public Health Association</i>
AT	Água tratada, coletada na saída da estação de tratamento de água
atm	Atmosfera, medida de pressão
BCAA	Ácido bromocloroacético
BCAN	Bromocloroacetoneitrila
BDCAA	Ácido bromodicloroacético
BDCM	Bromodiclorometano
BF	Bromofórmio
C	Concentração
CAG	Carvão ativado granular
CF	Clorofórmio
CG	Cromatógrafo a gás
CH	Cloro hidrato
cm	Centímetro
COD	Carbono orgânico dissolvido
COT	Carbono orgânico total
CP	Cloropicrina
Da	Dalton
DBAA	Ácido dibromoacético
DBAN	Dibromoacetoneitrila
DBCAA	Ácido dibromocloroacético
DBCM	Dibromoclorometano
DCAA	Ácido dicloroacético
DCAN	Dicloroacetoneitrila
DCE	Detector de captura de elétrons
DCP	1,1-dicloropropanona

DPD	N,N-dietil-p-fenilenediamina
DESA	Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental
DNA	Ácido desoxirribonucleico
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
ETA	Estação de Tratamento de Água
FINEP	Financiadora de Estudos e Projetos
HAN	Haloacetnitrila
HC	Haloacetona
HP	Halopicrina
IAL	Instituto Adolfo Lutz
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i>
kDa	Quilodalton
km	Quilômetro
m	Metro
MBAA	Ácido monobromoacético
MCAA	Ácido monocloroacético
mg.L ⁻¹	Miligramas por litro
MIB	2-metilisoborneol
min	Minuto
mL	Mililitro
Mn	Manganês
MON	Matéria orgânica natural
MS	Ministério da Saúde
MTBE	Metil-terc butílico éter
ng	Nanograma
nm	Nanômetro
OH•	Radicais livres hidroxila
PAC	Cloreto de polialumínio
pH	Potencial hidrogeniônico
PI	Padrão interno
ppb	Partes por bilhão
PROSAB	Programa de Pesquisas em Saneamento Básico
psi	psi, medida de pressão

REDES	Água tratada, coletada na rede de distribuição Segundos
SUVA	Absorbância específica ultravioleta
TCP	1,1,1-tricloropropanona
TBAA	Ácido tribromoacético
TCAA	Ácido tricloroacético
TCAN	Tricloroacetona
THM	Trihalometano
uC	Unidade de cor
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UNAERP	Universidade de Ribeirão Preto
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
uT	Unidade de turbidez
UV	Ultravioleta
VMP	Valor Máximo Permitido
VG	Valor Guia
VGP	Valores Guias Provisórios
WHO	<i>World Health Organization</i>
°C	Graus Celsius
α	Nível de significância
μg	Micrograma
$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Micrograma por litro
μL	Microlitro

1 INTRODUÇÃO

A vital dependência do ser humano com relação à água pressupõe que esta deve apresentar características físicas, químicas, biológicas e radioativas que não causem efeitos adversos à saúde. Contudo, no processo de tratamento de água para consumo humano, podem ser introduzidos ou produzidos compostos potencialmente prejudiciais à saúde humana. Neste contexto, o emprego de alguns tipos de oxidantes/ desinfetantes tem merecido a atenção dos pesquisadores.

A aplicação de substâncias oxidantes nas estações de tratamento de água (ETAs) pode ocorrer no início do tratamento (pré-oxidação), na água decantada (inter-oxidação) e na água filtrada (pós-oxidação), dependendo do objetivo que se quer alcançar. Além da inativação de microrganismos, a aplicação dessas substâncias tem por finalidade a oxidação de compostos inorgânicos; remoção de compostos orgânicos que conferem cor à água; controle de sabor e odor; prevenção do crescimento de algas em decantadores e filtros; e manutenção da estabilidade biológica nos sistemas de reservação e distribuição de água.

No Brasil, visando a atender ao padrão microbiológico de potabilidade, estabelecido pela Portaria MS nº 518/2004, obrigatoriamente as águas têm que ser submetidas a um processo de desinfecção, com o objetivo de promover a inativação de microrganismos patogênicos.

O processo de desinfecção da água é realizado, na maioria das ETAs brasileiras, pela cloração, pois além de inativar microrganismos presentes nas águas naturais em tempo relativamente curto, o cloro é um agente químico não tóxico aos seres humanos e não confere sabor e odor às águas nas dosagens usualmente empregadas na desinfecção, apresenta residuais estáveis, e entre outras razões, apresenta custo relativamente baixo.

Contudo, a reação do cloro residual livre com alguns compostos orgânicos naturais acarreta a formação de diversos subprodutos, sendo alguns deles capazes de causar efeitos adversos à saúde humana, entre estes o risco de câncer. Os trihalometanos e os ácidos haloacéticos são os principais subprodutos formados. De acordo com a Portaria MS nº 518/2004, o valor máximo permitido (VMP) de trihalometanos na água tratada é de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$. Em relação aos ácidos haloacéticos, nos Estados Unidos o VMP é $60 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, ao passo que a legislação brasileira não menciona esta classe de subprodutos. No Canadá e no Reino Unido, o padrão para trihalometanos (THMs) é de $100 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$. Na França, recomendam-se valores máximos da ordem de $10 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, ao passo que no México o padrão é de $200 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ (LATIFOGLU, 2003;

PÁDUA *et al.*, 2004; GOSLAN *et al.*, 2009). A Organização Mundial de Saúde (WHO, 2006; WHO, 2008) definiu valores guias provisórios (VGP) para alguns ácidos acéticos clorados, entre eles o ácido monocloroacético (VGP = 20 $\mu\text{g.L}^{-1}$), o ácido dicloroacético (VGP = 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$) e o ácido tricloroacético (VGP = 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$).

A formação de subprodutos depende, principalmente, do tipo de desinfetante utilizado, dosagem aplicada e residual, natureza da matéria orgânica e sua concentração, presença do íon brometo, temperatura, tempo de contato e pH da água (RECKHOW *et al.*, 1990; GRÜNWARD *et al.*, 2002; SINGER *et al.*, 2002; DI BERNARDO e DANTAS, 2005; PASCHOALATO *et al.*, 2005; TUNG *et al.*, 2006).

Nas duas últimas décadas, tem crescido o interesse pelo uso de desinfetantes alternativos, tais como cloraminas, dióxido de cloro, ozônio, peroxônio, permanganato de potássio e radiação ultravioleta, em decorrência da possibilidade de formação dos subprodutos mencionados anteriormente quando o cloro livre está presente e a água contém matéria orgânica natural (SPEITEL JÚNIOR *et al.*, 2000; DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Tendo em vista a relação entre os subprodutos da cloração e a saúde pública, é imprescindível que eles sejam monitorados e estudados. Diferentes trabalhos de pesquisa realizados recentemente avaliaram, em escala de laboratório, a formação de subprodutos em reações de oxidação de substâncias húmicas com cloro livre e outros oxidantes (GUNTEN *et al.*, 2001; GALLARD e GUNTEN, 2002; PASCHOALATO *et al.*, 2004; PASCHOALATO *et al.*, 2005).

Este trabalho contempla uma avaliação, em escala real, da formação de subprodutos da cloração na água destinada ao consumo humano, em três ETAs que apresentam mananciais de captação (qualidade da água bruta e tipo de manancial superficial - rio e represa) e tecnologias de tratamento com características distintas, durante o período compreendido entre março/2009 e fevereiro/2010. Foram analisadas amostras de água bruta e tratada, na entrada e saída do tratamento, respectivamente, e no sistema de distribuição.

A Portaria MS nº 518/2004 define, para o controle da qualidade da água no sistema de distribuição, uma frequência mínima trimestral de amostragem de trihalometanos para a captação em manancial superficial (BRASIL, 2004). No entanto, esta pesquisa contempla uma amostragem mensal dos trihalometanos, além de outros subprodutos não mencionados na legislação, dentre os quais podem ser citados: ácidos haloacéticos, halopicrina,

haloacetonitrilas, halocetonas e cloro hidrato. A frequência mensal de monitoramento decorre da variação das concentrações dos subprodutos em função da alteração sazonal da qualidade da água bruta.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem por objetivo geral avaliar a formação de subprodutos da cloração em sistemas de abastecimento de água para consumo humano.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a influência da temperatura, pH e concentração de cloro residual na formação de trialometanos, ácidos haloacéticos, halopicrina, haloacetoneitrilas, halocetonas e cloro hidrato.
- Avaliar o comportamento espaço-temporal da formação de trialometanos, ácidos haloacéticos, halopicrina, haloacetoneitrilas, halocetonas e cloro hidrato na rede de distribuição de água de três sistemas de abastecimento de água e na saída das estações de tratamento.

3 REVISÃO DE LITERATURA

A vital dependência do ser humano com relação à água pressupõe que esta deve apresentar características físicas, químicas, biológicas e radioativas que não causem efeitos adversos à saúde. No entanto, a poluição das águas naturais por contaminantes químicos e biológicos é um problema de âmbito mundial. A relação entre o uso de oxidantes em ETAs, suas reações com a matéria orgânica natural (MON) e a formação de compostos capazes de apresentar efeitos adversos à saúde humana foi estudada pela primeira vez na década de 70 (MEYER, 1994).

Todos os desinfetantes químicos utilizados no tratamento de água produzem algum tipo de produto secundário. A geração de diferentes tipos e concentrações destes produtos depende, principalmente, do tipo de desinfetante, da qualidade da água, do tempo de contato e de fatores ambientais como pH, temperatura, etc. O uso de cloraminas como desinfetante, por exemplo, pode levar à formação de tricloramina, dicloramina e monocloramina, dependendo da relação cloro/amônia ($\text{Cl}_2/\text{NH}_3\text{-N}$) e do pH da água. Contudo, a formação de dicloramina, assim como a de tricloramina, não é desejável, pois tais compostos conferem gosto e odor à água, dificultando sua ingestão pelo ser humano. Associado ao uso do dióxido de cloro, podem ser formados os subprodutos clorito (ClO_2^-) e clorato (ClO_3^-), enquanto a ozonização pode levar à formação do subproduto bromato (BrO_3^-) (DANIEL *et al.*, 2001; DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Subprodutos halogenados são comumente formados quando a água apresenta MON que reage com cloro ou bromo livre. Em 1974, pesquisadores holandeses e americanos foram pioneiros em detectar a presença destes subprodutos, após processos de desinfecção, em águas para abastecimento público. A partir daquele ano, investigações realizadas nos Estados Unidos mostraram uma possível correlação positiva entre a qualidade das águas de abastecimento público e a incidência de certos tipos de câncer, o que desencadeou o desenvolvimento de uma série de pesquisas que diagnosticaram a ocorrência de trialometanos em ETAs que utilizavam produtos clorados no processo de desinfecção (MACÊDO *et al.*, 2002; MARMO *et al.*, 2006).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), em um estudo no qual foram analisadas amostras de água provenientes de 113 estações de tratamento, detectou a presença de 27 compostos orgânicos com probabilidade de serem causadores de doenças. Nessa relação de compostos, quatro trialometanos (clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano

e bromofórmio) foram considerados muito importantes, porque surgiram com elevada frequência em todas as pesquisas realizadas nas águas de abastecimento cloradas. Como conseqüência deste estudo, a EPA propôs, em 1978, o limite máximo permissível de 100 µg.L⁻¹ de trialometanos nas águas de abastecimento. Embora não existissem comprovações de que esses compostos pudessem ser nocivos à saúde humana, o limite foi proposto com objetivos preventivos. Em 1979, o limite máximo de 100 µg.L⁻¹ foi regulado, apesar das evidências de carcinogenicidade terem sido obtidas apenas em estudos com animais (MEYER, 1994). Atualmente, o limite para trialometanos total é de 80 µg.L⁻¹.

Comparando-se a legislação de alguns países em relação ao valor máximo permitido (VMP) de trialometanos, que é uma das classes de subprodutos da cloração das mais bem estudadas, podem ser observadas diferenças significativas: enquanto nos Estados Unidos o padrão de potabilidade para trialometanos total é de 80 µg.L⁻¹, no Canadá e na União Européia esse padrão é de 100 µg.L⁻¹. Na França, recomendam-se valores máximos da ordem de 10 µg.L⁻¹, ao passo que no México o padrão é de 200 µg.L⁻¹ (LATIFOGLU, 2003; PÁDUA *et al.*, 2004; GOSLAN *et al.*, 2009).

A Organização Mundial de Saúde não inclui um VMP para trialometanos total, como adotam as legislações anteriormente citadas, mas dispõe de valores guias para cada trialometano (bromofórmio, dibromoclorometano, bromodichlorometano e clorofórmio), conforme apresentado na Tabela 3.1, e recomenda que a soma das razões entre a concentração de cada trialometano e seu respectivo valor guia não deve ultrapassar a unidade (WHO, 2004), como é mostrado na Equação 3.1.

Tabela 3.1 – Valor guia para algumas espécies de trialometano

Trialometano	Valor guia
Bromofórmio	0,1 mg.L ⁻¹
Dibromoclorometano	0,1 mg.L ⁻¹
Bromodichlorometano	0,06 mg.L ⁻¹
Clorofórmio	0,3 mg.L ⁻¹

Fonte: Adaptado de WHO, 2008.

$$\frac{C_{\text{bromofórmio}}}{VG_{\text{bromofórmio}}} + \frac{C_{\text{dibromoclorometano}}}{VG_{\text{dibromoclorometano}}} + \frac{C_{\text{bromodichlorometano}}}{VG_{\text{bromodichlorometano}}} + \frac{C_{\text{clorofórmio}}}{VG_{\text{clorofórmio}}} \leq 1 \quad (3.1)$$

onde:

C = concentração

VG = valor guia

No Brasil, o VMP para os trihalometanos total é de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$, conforme a Portaria MS nº 518/2004 (BRASIL, 2004).

Além dos THMs, outros subprodutos da cloração têm merecido atenção. A Organização Mundial de Saúde (WHO, 2006; WHO, 2008) definiu valores guias provisórios (VGP) para alguns ácidos acéticos clorados, entre eles o ácido monocloroacético (VGP = $20 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$), o ácido dicloroacético (VGP = $50 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$) e o ácido tricloroacético (VGP = $200 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$). Destaca-se também que, enquanto nos Estados Unidos a concentração total dos cinco ácidos acéticos clorados (AHA5) é limitada a $60 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ (ácido monocloroacético, ácido monobromoacético, ácido dicloroacético, ácido tricloroacético e ácido dibromoacético), na legislação brasileira não é feita menção a esta classe de subprodutos da cloração. Tal fato pode advir da falta de dados para estudos epidemiológicos mais conclusivos, mas reforça a necessidade de serem feitas mais pesquisas tanto para estabelecer com segurança os limites máximos destes subprodutos quanto para serem desenvolvidas ou aperfeiçoadas técnicas destinadas à atenuação da formação dos mesmos durante o processo de tratamento de água.

Valores guias provisórios de outros subprodutos foram também definidos pela Organização Mundial de Saúde, entre os quais podem ser citados na Tabela 3.2. Todavia, alguns subprodutos não apresentam dados suficientes que permitam o estabelecimento de valores guias, entre eles cloropicrina, cloroacetonas e ácidos acéticos bromados.

Tabela 3.2 – Valor guia para subprodutos da cloração

Subproduto	Valor guia
Cloro hidrato	$10 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$
Dicloroacetoneitrila	$20 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$
Dibromoacetoneitrila	$70 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$
Tricloroacetoneitrila	$1 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$

Fonte: Adaptado de WHO, 2008.

Visto que as características da água bruta variam em função da sazonalidade, a ocorrência de subprodutos também apresenta variação. Assim, torna-se importante monitorá-los com o objetivo de minimizar sua formação.

A Portaria MS nº 518/2004 estabelece a frequência mínima de amostragem de trihalometanos para o controle da qualidade da água do sistema de abastecimento, em função do tipo de manancial. A frequência trimestral para manancial de superfície é proposta tanto para a saída do tratamento quanto para o sistema de distribuição (reservatórios e rede), independente da população abastecida. Somente o número mínimo de amostras para este parâmetro apresenta variação em função da população abastecida, devendo ser de uma e quatro amostras para

população inferior e superior a 50.000 habitantes, respectivamente, sendo as amostras coletadas, preferencialmente, em pontos de maior tempo de detenção da água no sistema de distribuição (BRASIL, 2004). A amostragem proposta pela EPA para os subprodutos regulados (THM e AHA5) também obedece à frequência trimestral.

3.1 Subprodutos da cloração em água para consumo humano

No Brasil, as estações de tratamento de água, visando a atender ao padrão microbiológico de potabilidade, estabelecido pela Portaria MS nº 518/2004, obrigatoriamente têm que submeter a água a um processo de desinfecção (BRASIL, 2004).

A desinfecção é um processo seletivo (isto é, não destrói todas as formas vivas e tampouco elimina todos os organismos patogênicos) que usa um agente químico ou não químico e que tem por objetivo a inativação de microrganismos patogênicos presentes na água por meio da ocorrência de um ou mais dos seguintes mecanismos: i) destruição da estrutura celular; ii) interferência no metabolismo com inativação de enzimas; iii) interferência na biosíntese e no crescimento celular, evitando a síntese de proteínas, ácidos nucleicos e co-enzimas (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

O cloro é o produto químico mais amplamente utilizado como agente desinfetante nas ETAs, pois além de inativar microrganismos presentes nas águas naturais em tempo relativamente curto, nas dosagens usualmente empregadas na desinfecção, ele é um agente químico não tóxico aos seres humanos, não confere sabor e odor às águas, produz residuais persistentes e, entre outras razões, apresenta custo razoável. No entanto, a reação do cloro residual livre com alguns compostos orgânicos naturais acarreta a formação de subprodutos indesejáveis.

No Quadro 3.1 são agrupados os principais subprodutos da desinfecção com cloro (SINGER, 1994; WHO, 1996; WILLIAMS *et al.*, 1997; TOMINAGA e MIDIO, 1999; WHO, 2000; PASCHOALATO, 2005; ZHANG e MINEAR, 2006; MUELLNER *et al.*, 2007):

Quadro 3.1 – Principais subprodutos decorrentes da cloração da água

Trialometas	triclorometano, clorofórmio bromodichlorometano dibromoclorometano tribromometano, bromofórmio dicloriodometano bromocloriodometano clorodiodometano dibromiodometano bromodiodometano triiodometano, iodofórmio	CHCl_3 CHBrCl_2 CHBr_2Cl CHBr_3 CHCl_2I CHClBrI CHClI_2 CHBr_2I CHBrI_2 CHI_3
Ácidos haloacéticos	ácido monocloroacético ácido dicloroacético ácido tricloroacético ácido monobromoacético ácido dibromocloroacético ácido tribromoacético ácido bromocloroacético ácido bromodichloroacético ácido dibromocloroacético	ClCH_2COOH Cl_2CHCOOH Cl_3CCOOH BrCH_2COOH Br_2CHCOOH Br_3CCOOH BrClCHCOOH $\text{BrCl}_2\text{CCOOH}$ $\text{Br}_2\text{ClCCOOH}$
Haloacetoneitrilas	dicloroacetoneitrila tricloroacetoneitrila dibromoacetoneitrila tribromoacetoneitrila bromocloroacetoneitrila	CHCl_2CN CCl_3CN CHBr_2CN CBr_3CN CHBrClCN
Haleto cianogênicos	cloreto cianogênico brometo cianogênico	CNCl CNBr
Halopictinas	cloropictina bromopictina	CCl_3NO_2 CBr_3NO_2
Haloacetonas	1,1-dicloroacetona 1,3-dicloroacetona	$\text{Cl}_2\text{CHCOCH}_3$ $\text{ClCH}_2\text{COCH}_2\text{Cl}$
Cloro hidrato	cloro hidrato	$\text{Cl}_3\text{CCH}(\text{OH})_2$
Haloaldeídos	dicloroacetaldeído tricloroacetaldeído	Cl_2CHCHO Cl_3CCHO
Halofenóis	2-clorofenol 2,4-diclorofenol 2,4,6-triclorofenol	$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{OH}$ $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ $\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$

Os trialometas constituem o grupo predominante gerado como subproduto da cloração da água. O ácido hipocloroso oxida o íon brometo para formar ácido hipobromoso, que por sua vez reage com a matéria orgânica (ácidos húmicos ou fúlvicos) para formar trialometas bromados. O cloro reage com as mesmas substâncias orgânicas para formar o clorofórmio, que é o trialometa mais comumente encontrado na água. A segunda espécie de THM predominante é o bromodichlorometano. Com relação à ocorrência na água tratada, quatro subprodutos são considerados mais importantes: clorofórmio, bromodichlorometano,

dibromoclorometano e bromofórmio (MORRIS *et al.*, 1992; SINGER, 1994; WHO, 1996; SINGER, 1999; GOLFINOPOULOS, 2000; WHO, 2000).

Os ácidos acéticos clorados são subprodutos da oxidação formados pela reação do cloro com a matéria orgânica, tais como ácidos húmicos e fúlvicos presentes na água. Essas substâncias constituem o segundo grupo de subprodutos predominante, com ácidos dicloroacético e tricloroacético sendo, respectivamente, a primeira e segunda espécie dominante (WHO, 2000).

O cloro hidratado, ou tricloro acetaldeído hidratado, é formado como um subproduto da cloração quando o cloro reage com ácidos húmicos. Esta substância tem sido encontrada na água em concentrações acima de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$. O cloro hidratado é amplamente utilizado como um sedativo ou hipnótico em seres humanos e na medicina veterinária (WHO, 1993; WHO, 1996).

A cloropicrina, ou tricloronitrometano, é formada pela reação do cloro com ácidos húmicos e nitrofenóis, tendo sua formação aumentada na presença de nitratos. Alguns dados de WHO (1993) e WHO (1996) indicam que as concentrações na água tratada são usualmente menores que $5 \mu\text{g.L}^{-1}$.

As acetonitrilas halogenadas (dicloroacetonitrila, dibromoacetonitrila, bromocloroacetonitrila e tricloroacetonitrila) são produzidas durante a cloração ou amoniocloração de substâncias naturais, incluindo algas, ácidos fúlvicos e proteínas. Concentrações de brometo podem influenciar a especiação das haloacetonitrilas, cuja ocorrência é usualmente inferior a $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$. A espécie predominante detectada na água tratada é a dicloroacetonitrila (WHO, 2008).

3.1.1 Formação de subprodutos da cloração

Os subprodutos orgânicos da desinfecção podem ser divididos em subprodutos halogenados e não halogenados, sendo os primeiros formados quando compostos orgânicos na água reagem com cloro livre, bromo livre ou iodo livre. Os subprodutos não halogenados podem ser formados quando precursores reagem com outros oxidantes (BELL-AJY *et al.*, 1992; WHO, 2000; USEPA, 2005).

As reações de formação dos subprodutos podem acontecer na estação de tratamento ou no sistema de distribuição. Sabendo-se do mecanismo de formação destes subprodutos, recomenda-se que a aplicação de cloro, sempre que possível, seja realizada somente após os

processos de clarificação da água, para assegurar a remoção prévia de substâncias precursoras (BRASIL, 2007).

Em alguns estados brasileiros, a pré-oxidação da água visando à oxidação de compostos inorgânicos, como por exemplo, Fe^{+2} e Mn^{+2} , é uma prática muito comum, o que pode potencializar a formação de subprodutos. A prática da pré-cloração de águas eutrofizadas, muitas vezes utilizada no tratamento de água, pode também disponibilizar para o meio aquático grandes quantidades de toxinas, quando há formação de extensiva floração tóxica de cianobactérias no manancial de captação (FERREIRA FILHO e SAKAGUTI, 2008).

As reações que envolvem o cloro residual livre e os compostos orgânicos naturais são extremamente complexas, uma vez que estes apresentam elevada diversidade de grupos funcionais aromáticos, carboxílicos, fenólicos, bem como grandes quantidades de duplas e triplas ligações que são passíveis de serem atacadas pelo agente oxidante. As típicas reações do cloro livre com os compostos orgânicos naturais presentes na água são as que permitem a formação dos subprodutos da desinfecção, uma vez que a maioria destas reações químicas envolve a quebra de determinadas moléculas orgânicas e a substituição ou introdução do halogênio em sua estrutura molecular (CESCO, 2007; FERREIRA FILHO e SAKAGUTI, 2008).

De acordo com Meyer (1994), as concentrações de THM refletem as práticas adotadas no tratamento e na distribuição da água em países diferentes, além da qualidade das águas brutas. Na Alemanha, por exemplo, onde são utilizadas águas brutas que possuem concentrações de carbono orgânico total (COT) reduzidas (da ordem de 2 mg.L^{-1}) e a dosagem de cloro é limitada a menos de 1 mg.L^{-1} , os valores de THM são bem mais baixos do que nos Estados Unidos, onde os processos de pré-cloração acarretam concentrações mais altas de THM na água. No Reino Unido, os níveis consideravelmente elevados de THM podem estar associados à pré-cloração e à utilização de águas com concentrações elevadas de COT.

A captação de água em manancial superficial comprometido é um problema enfrentado em muitas ETAs, tendo em vista a degradação de corpos d'água devido a atividades antrópicas, como lançamento de efluentes domésticos e industriais, e/ou mesmo a poluição de origem difusa. A eutrofização de corpos d'água e a ocorrência de florações podem acarretar diversos problemas, como sabor e odor, aumento da formação de subprodutos indesejados da cloração, interferências no tratamento da água e corrosão de unidades do sistema de abastecimento.

Além da questão dos metabólitos secundários, em especial das cianotoxinas, serem indesejáveis por suas características químicas, toda a matéria orgânica algogênica, seja proveniente de metabolismo destes organismos ou de sua decomposição, pode levar à formação de subprodutos da cloração na água tratada (GRAHAM *et al.*, 1998; PÁDUA *et al.*, 2004; NGUYEN *et al.*, 2005).

A concentração de THM aumenta com o aumento do teor de clorofila-*a*, como observado por Hoehn *et al.* (1980), os quais mostraram a importância da biomassa algal e dos produtos metabólicos como precursores da formação de THM, vide Figura 3.1.

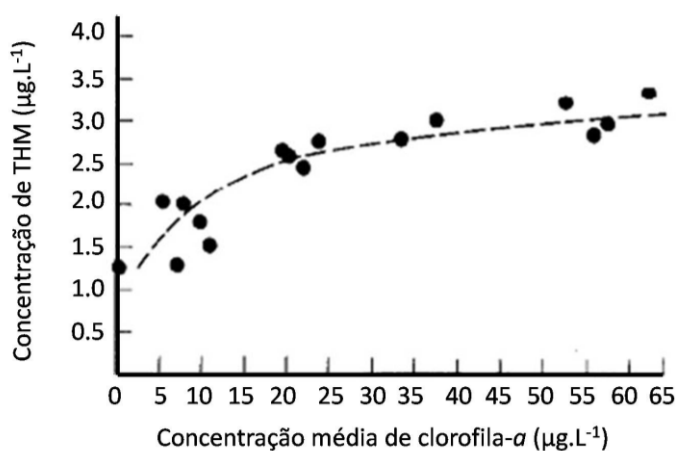


Figura 3.1 – Variação da concentração de trialometanos em função da concentração média de clorofila-*a* em lagos e reservatórios. Fonte: Adaptado de Hoehn *et al.*, 1980.

Há indícios na literatura de que os tipos de subprodutos orgânicos halogenados formados e as concentrações resultantes dependem da quantidade, das espécies de algas presentes e suas fases de crescimento, razão pela qual se torna difícil prever se haverá formação significativa de subprodutos quando um manancial encontrar-se eutrofizado. Somente com a realização de estudo experimental com a água bruta é que se pode afirmar se os gêneros predominantes de algas são precursores da formação de subprodutos orgânicos halogenados (GRAHAM *et al.*, 1998; DI BERNARDO e DANTAS, 2005; NGUYEN *et al.*, 2005).

3.1.2 Fatores que influenciam a formação de subprodutos da cloração

Vários fatores podem influenciar a reação de formação de subprodutos da cloração, destacando-se os seguintes:

3.1.2.1 Características e concentração da matéria orgânica natural

A MON é o principal precursor com o qual os halogênios reagem para formar subprodutos. A natureza e a concentração dos precursores da formação de subprodutos da cloração nos corpos d'água utilizados como mananciais para o abastecimento podem variar sazonalmente e dependem do tipo de manancial (rios, lagos ou reservatórios), tipo de solo, vegetação predominante, mata ciliar, ocupação urbana, industrial e agrícola (PARDO, 1996; MARHABA e VAN, 2000; KITIS *et al.*, 2001; GALLARD e GUNTEN, 2002; KIM e YU, 2005; BUKAVECKAS *et al.*, 2007; ROSARIO-ORTIZ *et al.*, 2007; PASCHOALATO *et al.*, 2008). Os ácidos húmicos e fúlvicos são as matérias orgânicas encontradas em concentrações mais representativas em águas naturais, porém, outras formas de precursores podem eventualmente também estar presentes (CESCO, 2007; KIM e YU, 2007; SAMIOS *et al.*, 2007). Marhaba e Van (2000) comentam que as substâncias húmicas correspondem a aproximadamente 50 a 65% da matéria orgânica dissolvida em águas superficiais.

Schmidt *et al.* (1998) mencionam os ácidos fúlvicos e húmicos como os maiores responsáveis pela produção de trihalometanos, apresentando relação exponencial em relação à concentração daqueles ácidos, ao passo que a matéria orgânica algogênica foi responsável por menor produção destes compostos, obtendo-se relação aproximadamente linear.

Na ausência de brometos, somente subprodutos clorados são formados, enquanto na presença daqueles, o ácido hipocloroso os oxida rapidamente a ácido hipobromoso (HBrO), o qual, juntamente com o residual de ácido hipocloroso, forma os compostos que possuem cloro e bromo (SINGER, 1994).

Algumas medidas da existência de MON podem ser efetuadas por parâmetros indiretos que, embora tenham limitações, podem fornecer informações importantes sobre a MON, destacando-se: carbono orgânico total (COT) ou carbono orgânico dissolvido (COD); absorvância UV-254 nm; absorvância específica ultravioleta (SUVA: razão entre a absorvância medida no comprimento de onda de 254 nm e a concentração de COD, sendo a absorvância em m^{-1} e o COD em $mg.L^{-1}$); e potencial de formação de trihalometanos (ensaio realizado com dosagem de cloro em excesso para obter concentração residual superior a 3,5 $mg.L^{-1}$ e tempo de 7 dias) (SINGER, 1999; GRÜNWARD *et al.*, 2002; DI BERNARDO e DANTAS, 2005; ROSARIO-ORTIZ *et al.*, 2007; ROCCARO *et al.*, 2008).

A composição da matéria orgânica das águas naturais não é bem definida e varia durante o ano, porém, dados da literatura indicam que a fração hidrofóbica seja de 30 a 70% do COT (RECKHOW *et al.*, 1990; DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

O carbono orgânico hidrofóbico, presente em substâncias húmicas, é mais suscetível à coagulação do que o carbono orgânico hidrofílico (substâncias não húmicas). Em geral, águas com elevadas concentrações de carbono orgânico hidrofóbico e elevados valores de SUVA (o carbono orgânico é mais aromático e de maior peso molecular) tendem a produzir maior quantidade de subprodutos halogenados do que águas que apresentam baixos valores de SUVA, que são dominadas por carbono orgânico hidrofílico (SINGER, 1999; SINGER *et al.*, 2002).

Ferreira Filho e Sakaguti (2008), em estudo sobre o comportamento cinético do cloro livre em meio aquoso para três diferentes águas brutas (águas 1, 2 e 3) provenientes de mananciais superficiais localizados na Região Metropolitana de São Paulo, investigaram o impacto do processo de coagulação na redução da demanda de cloro e na formação de subprodutos da desinfecção, e observaram que a água 1 (mesotrófica) apresentou menores valores de COT quando comparada com as águas 2 (eutrófica) e 3 (oligotrófica) e, uma vez que a sua capacidade de remoção de COT por processos de coagulação foi também menor, postulou-se que os compostos orgânicos naturais da água 1 eram mais hidrofílicos do que quando comparado com os compostos orgânicos das águas 2 e 3. Desta forma, como a sua afinidade pelas moléculas de água tendem a ser maiores, menor será a sua capacidade de remoção por processos de coagulação.

Em investigação do potencial de formação de trihalometanos resultante da cloração de amostras de água do Lago Feagri e Rio Jaguari, no estado de São Paulo, Tito Borges *et al.* (2000) verificaram a maior formação de trihalometanos na amostra de água do Rio Jaguari, que apresentou maior valor de UV-254 nm ($0,808 \text{ cm}^{-1}$) com relação ao lago ($0,032 \text{ cm}^{-1}$), o que é uma constatação indireta de que a primeira apresentou maior proporção em compostos precursores da formação de subprodutos.

No geral, as substâncias húmicas possuem elevado tamanho molecular, podendo variar desde 200 Da até cerca de 100 kDa, estando os ácidos fúlvicos entre 200 e 2.000 Da, enquanto o tamanho dos ácidos húmicos é superior a 2.000 Da. A presença dessas substâncias nas águas naturais é a principal responsável pela sua cor escura. Com isso, muitas estações de tratamento apresentam problemas de operação, pelo fato da tecnologia de tratamento

empregada não se adequar à qualidade da água a ser tratada, requerendo o uso da pré-oxidação, principalmente para a redução da cor. Quando essas substâncias não são eficientemente removidas durante as etapas de tratamento de água, podem causar alguns problemas como servir de substrato para o crescimento de microrganismos; reduzir a eficiência do processo de desinfecção; aumentar a produção de subprodutos; e complexar metais, como Mn e Fe, dificultando sua remoção (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

3.1.2.2 pH do meio

O aumento do pH concorre para o incremento da concentração de THM. No entanto, a concentração de outros subprodutos diminui com o aumento do pH. Singer (1999) alega que, enquanto a formação de THM aumenta com a elevação do pH, a formação de ácidos trialoacéticos decresce, ao passo que a formação do ácido dialoacético é relativamente insensível ao pH.

Estudo realizado por Hua e Reckhow (2008) sobre a formação de subprodutos mostrou o aumento da concentração de THM com o aumento do pH. A concentração de THM foi de 148, 246 e 420 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para valores de pH de 5, 7 e 10, respectivamente, para um tempo de contato de 72 horas.

Tito Borges (2003) investigou o efeito da variação do valor do pH em amostras de solução de ácido húmico comercial. As condições do experimento indicaram dosagens de cloro variando entre 5 e 15 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, valores de pH entre 6 e 9, e tempo de contato de 7 dias com temperaturas da água variando entre 20 e 25°C. Os resultados apresentados na Tabela 3.3 mostram as diferenças na formação de THM, quando o valor do pH foi aumentado de 6 para 9. Maiores concentrações de trialometanos foram observadas em valores mais elevados de pH e de temperatura.

Tabela 3.3 – Produção de THM, em $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, em função dos valores de pH, temperatura e dosagem de cloro

Dosagem de cloro ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH 6,0	pH 9,0	pH 6,0	pH 9,0
	THM a 20°C	THM a 20°C	THM a 25°C	THM a 25°C
5,0	26	45	72	86
10,0	46	63	117	135
15,0	50	64	90	148

Fonte: Adaptado de Tito Borges, 2003.

3.1.2.3 Tempo de contato

A formação de subprodutos da oxidação em condições naturais não é instantânea, completando-se em períodos de tempo de alguns minutos até dias (STEVENS e SYMONS, 1977; PÁDUA *et al.*, 2004). Enquanto a concentração de THM aumenta com o tempo de contato e, conseqüentemente, continua sendo formada no sistema de distribuição com a existência do cloro residual livre, alguns subprodutos, como haloacetonitrilas e haloacetonas, são formados rapidamente durante a desinfecção, porém suas concentrações diminuem em decorrência da hidrólise dos compostos e da continuidade da reação com cloro residual (SINGER, 1994).

Observa-se, de acordo com as figuras 3.2 e 3.3, que com o aumento da temperatura e do pH há aumento da concentração de THM com o tempo de contato (DI BERNARDO, 1993 *apud* DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

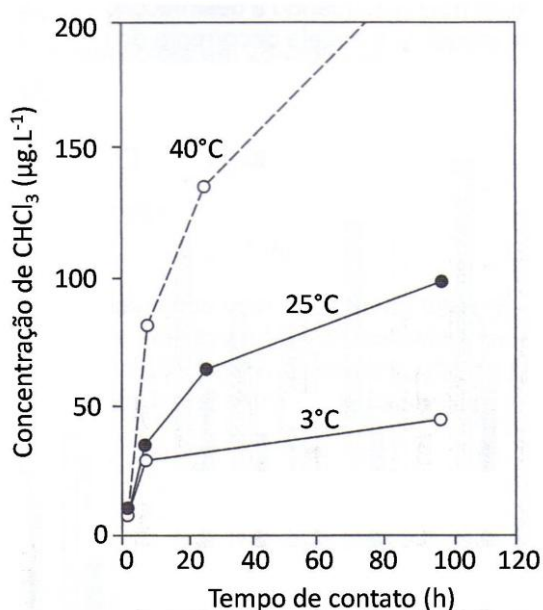


Figura 3.2 – Influência do tempo de contato e da temperatura na formação de clorofórmio. Fonte: Adaptado de Di Bernardo, 1993 *apud* Di Bernardo e Dantas, 2005.

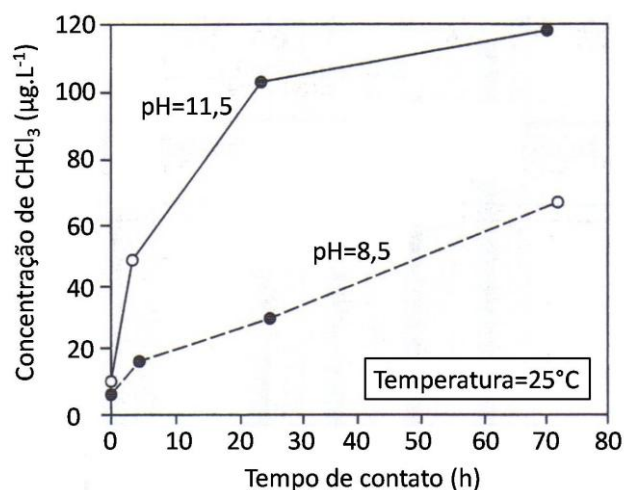


Figura 3.3 – Influência do pH e do tempo de contato na formação de clorofórmio. Fonte: Adaptado de Di Bernardo, 1993 *apud* Di Bernardo e Dantas, 2005.

Marmo *et al.* (2006) verificaram que um incremento no tempo de oxidação de 12 para 24 horas aumentou a formação de THM em todos os ensaios realizados no estudo de oxidação com cloro livre, reforçando a importância deste parâmetro na formação de trialometanos. Para os tempos de contato de 12 e 24 horas, pôde ser verificada a formação de 221,6 e 242,1 µg.L⁻¹ de THM total, respectivamente (dosagem de cloro igual a 10 mg.L⁻¹, sem a presença de íons brometo na solução). Nas mesmas condições de oxidação com cloro, porém com a presença

de uma dosagem de brometos inicial igual a $3,0 \text{ mg.L}^{-1}$, houve a geração de 585,8 e 654,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de THM total, para os tempos de contato de 12 e 24 horas, respectivamente.

Os AHAs apresentam estabilidade química diferente dos THMs. Enquanto a concentração de THMs aumenta com o aumento do tempo de residência no sistema de distribuição de água, os AHAs formados podem ser degradados ao longo do tempo. Isso pode resultar em concentrações relativamente baixas de AHAs em pontos do sistema de distribuição onde o residual de desinfetante apresenta pequena concentração (USEPA, 2005).

3.1.2.4 Temperatura

Têm sido observado efeitos sazonais acentuados na taxa de formação de subprodutos. Em razão das temperaturas maiores no verão, as reações são mais rápidas e com o aumento da demanda de cloro, há aumento da concentração de subprodutos, enquanto no inverno, a concentração de subprodutos resulta menor (SINGER, 1994). Aliado a este fator, outras variáveis ambientais influenciam nas características da água bruta, podendo ocasionar a formação de subprodutos.

Mohamed e Ali (1995) citam a temperatura como um importante fator de influência na formação de subprodutos. Em seu estudo sobre a formação de THMs nas águas do Rio Nilo, no Egito, foi observado que a elevação da temperatura da água indicou aumento na formação de THMs. Acréscimo de 20°C para uma água com temperatura inicial de 10°C promoveu aumento de quatro vezes na concentração de THM, num tempo de contato de 2 horas. A concentração inicial e final foi da ordem de 20 e $80 \mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente, para dosagem de cloro de 5 mg.L^{-1} .

A influência da temperatura pode ser visualizada também na Figura 3.2, relativa à formação de clorofórmio. Nota-se que com o aumento da temperatura há aumento da concentração desse trihalometano. Para um tempo de contato de 25 horas, o incremento no valor de clorofórmio foi de $65 \mu\text{g.L}^{-1}$, aumentando de $65 \mu\text{g.L}^{-1}$, a 25°C , para $130 \mu\text{g.L}^{-1}$, a 40°C .

Tito Borges (2003) verificou a influência da variação da temperatura na formação de THM ao clorar amostras (suspensões a 5%) com algas *Microcystis panniformis*. As dosagens de cloro aplicadas às amostras variaram de 10 a 20 mg.L^{-1} , com ajustes de temperatura para 20 e 25°C . O estudo apresentou dados que indicaram acréscimos da ordem de 13% nas concentrações de THM formados quando se aumentou a temperatura da água de 20 para 25°C . Em outro ensaio foram preparadas soluções de ácidos húmicos a 5 mg.L^{-1} , aplicando-se cloro às amostras em

diferentes concentrações (2,5; 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 mg.L⁻¹). Estas foram mantidas por 7 dias a 20 e 25°C onde, posteriormente, foram realizados ensaios de detecção de THM. Os resultados apresentados na Tabela 3.4 indicam que os acréscimos na formação de THM foram da ordem de até 50% nas amostras cloradas a 25°C, quando comparados aos valores obtidos, nas mesmas condições, para uma temperatura menor, de 20°C.

Tabela 3.4 – Dosagens de cloro e valores de THM totais obtidos nos ensaios com 7 dias de tempo de contato e pH 7,0

Amostra	Dosagem de cloro (mg.L ⁻¹)	THM (µg.L ⁻¹)		Acréscimo %
		20°C	25°C	
1	2,5	28	42	50,0
2	5,0	64	76	18,8
3	10,0	75	104	38,7
4	15,0	86	110	27,9
5	20,0	99	116	17,2

Fonte: Adaptado de Tito Borges, 2003.

3.1.2.5 Dosagem de cloro e residual de cloro livre

Do ponto de vista de Trussell e Umphres (1978), a formação de THM pode ocorrer em três fases. Na primeira fase ocorre a demanda imediata de cloro aplicado devido à oxidação de compostos inorgânicos como, por exemplo, sulfeto, ferro e amônia; esta reação vai consumir rapidamente uma determinada quantidade de cloro e os THMs formados são apenas traços. Na segunda fase, depois de satisfeita a demanda imediata, o cloro adicional começa a reagir com a matéria orgânica presente numa reação que tende à linearidade entre a dosagem e a concentração de THMs formados. Já na terceira fase, depois de satisfeitas as duas primeiras demandas, se houver um residual de cloro livre, ocorrerá pequena formação adicional de THMs.

Segundo Singer (1994), dosagens elevadas de cloro e do residual de cloro livre favorecem a formação de AHAs em lugar de THMs, de AHAs trihalogenados em vez de AHAs mono e dihalogenados, e de THMs e AHAs clorados em vez de espécies clorobromadas. THMs e AHAs param de ser formados quando há diminuição do teor de cloro residual livre, embora alguns subprodutos continuem a ser formados por reações de hidrólise.

Meyer (1994) acrescenta que as reações do cloro com compostos inorgânicos redutores, como sulfitos, sulfetos, íon ferroso e nitrito, são geralmente muito rápidas, e alguns compostos orgânicos dissolvidos também reagem rapidamente com o cloro, mas, em geral, são

necessárias algumas horas para que a maioria das reações do cloro com compostos orgânicos se complete.

Em estudo realizado por Mohamed e Ali (1995) sobre a formação de THM, foi constatado aumento deste subproduto conforme incremento na dosagem de cloro. Entretanto, sua formação não foi proporcional à aplicação do cloro, pois a partir de certa dosagem deste oxidante, não houve concentração de precursor para que a reação continuasse aumentando linearmente, como pode ser observado na Figura 3.4.

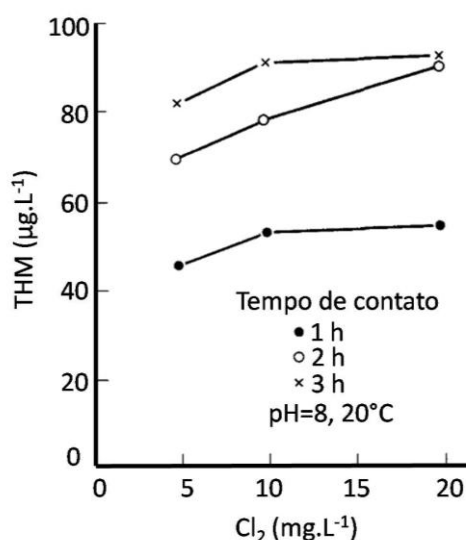


Figura 3.4 – Efeito da dosagem de cloro na formação de trialometanos. Fonte: Adaptado de Mohamed e Ali, 1995.

3.1.2.6 Concentração de brometos

No dizer de Singer (1999), se a água apresentar quantidades apreciáveis de brometo, o cloro poderá oxidá-lo a ácido hipobromoso, o qual reagirá com a MON para produzir correlatos bromados dos subprodutos clorados, dentre outros. Assim, a adição de cloro à água bruta contendo MON e brometos pode acarretar a formação de subprodutos clorados e bromados.

Clarck *et al.* (1994), citado por Di Bernardo e Dantas (2005), relatam estudos realizados com água do rio Ohio (Estados Unidos) sobre a presença de brometos na formação de subprodutos. Na Figura 3.5 é apresentada a variação da concentração de compostos orgânicos halogenados totais em função do pH, concentração de brometos e tempo, para a dosagem de cloro igual a 11,5 mg.L⁻¹.

No geral, nota-se aumento na concentração de compostos orgânicos halogenados com a elevação da concentração de brometos, para todas as condições de pH e tempo de contato

estudadas. Incremento na concentração daqueles compostos foi verificado também com o aumento do tempo de contato (6, 48 e 168 horas). Observa-se a importante influência deste fator na formação de subprodutos principalmente para o valor de pH igual a 9,4. Ao contrário das variáveis tempo e concentração de brometos, há redução da concentração de compostos orgânicos halogenados com o aumento do pH (valores de pH iguais a 5, 7 e 9,4).

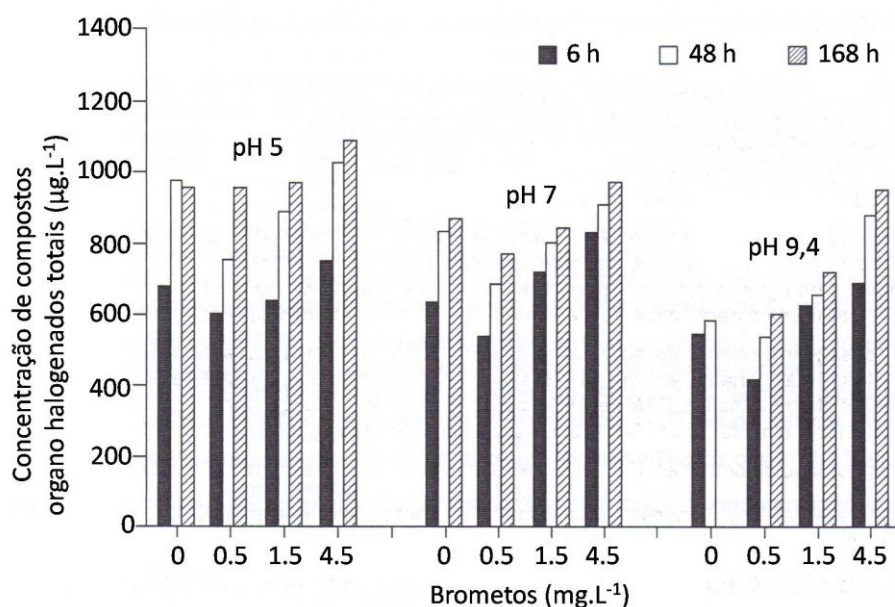


Figura 3.5 – Concentração de compostos orgânicos halogenados totais em função do pH, tempo de contato e concentração de brometos para a dosagem de cloro livre de 11,5 mg.L⁻¹. Fonte: Adaptado de Clarck *et al.*, 1994 *apud* Di Bernardo e Dantas, 2005.

Pesquisa realizada por Marmo *et al.* (2006) demonstrou que o composto bromo tem elevada reatividade e facilidade de se combinar com os compostos de carbono e hidrogênio dos ácidos húmicos, favorecendo a formação dos halogênios bromados. Em ensaios de oxidação com cloro livre, estes autores demonstraram que, conforme ocorreu um aumento na dosagem do íon brometo, as concentrações das espécies de bromofórmio, em relação ao THM total, aumentaram significativamente. O aumento da concentração de brometo de 0,5 para 1 mg.L⁻¹ fez com que a concentração de bromofórmio aumentasse de 60,6 para 129,4 µg.L⁻¹, para um tempo de contato de 1 hora. Considerando o período de 24 horas e um aumento da concentração de brometo de 1,0 para 3,0 mg.L⁻¹, as concentrações de bromofórmio passaram de 299,0 para 526,0 µg.L⁻¹. Da mesma maneira, as porcentagens de clorofórmio e diclorobromometano diminuiram, chegando a valores próximos de zero, para as concentrações do íon brometo de 3,0 mg.L⁻¹.

Outro aspecto importante verificado na pesquisa supracitada foi a influência do íon brometo na formação de THM. Foi verificado que o total de trialometanos foi superior quando da presença deste íon. Em amostra sem a presença dos íons brometo na solução, pôde ser

verificada a formação de 221,6 e 242,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de THM total, para os tempos de 12 e 24 horas, respectivamente. Já em amostra onde houve a dosagem de brometos inicial, igual a 3 mg.L^{-1} , nas mesmas condições de oxidação com cloro e dosagem de ácidos húmicos que a proposta para a solução da amostra sem a presença de brometos, houve geração de 585,8 e 654,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de THM total, para os tempos de 12 e 24 horas, respectivamente. Tais resultados reforçam a idéia de que o composto ácido hipobromoso (HOBr) controla a reação de substituição, tornando-se um eletrólito mais forte que o ácido hipocloroso (HOCl), quando as duas espécies se encontram presentes.

Black *et al.* (1996) acrescentam que a relação entre a concentração do íon brometo e o cloro afeta a formação de subprodutos visto que há substituição do cloro pelo bromo. Na reação de substituição com compostos orgânicos, o bromo leva vantagem sobre o cloro, com produção de mais espécies bromadas, mesmo que o cloro esteja presente em excesso, quando comparado com a concentração inicial de bromo.

Marmo *et al.* (2006) avaliaram, em escala de laboratório, a formação e especiação de trialometanos em reações de oxidação de substâncias húmicas com cloro livre, na presença e na ausência do íon brometo. Os resultados obtidos indicaram que a formação de THM é diretamente proporcional à concentração do íon brometo, assim como sua presença no meio fez com que a concentração das espécies bromadas (bromofórmio e dibromoclorometano) apresentasse concentrações superiores às espécies cloradas (clorofórmio e diclorobromometano).

3.1.3 Fontes de exposição e efeitos sobre a saúde

Desde a descoberta da formação de subprodutos da cloração na água potável, em 1974, vários estudos toxicológicos, usualmente envolvendo animais de laboratório, têm sido conduzidos. Alguns subprodutos causaram comprometimento na reprodução ou desenvolvimento de animais.

Uma série de estudos epidemiológicos investigou a relação entre a exposição aos subprodutos da desinfecção e o câncer. Alguns deles sugeriram um aumento no risco de câncer para pessoas expostas aos subprodutos (NAP, 1987; WHO, 1993; WHO, 1996; DOYLE *et al.*, 1997; KOMULAINEM, 2004; USEPA, 2008).

Meyer (1994) menciona que alguns estudos realizados no Canadá considerando a cloração da água bruta indicaram uma associação entre a dosagem de cloro e o câncer de estômago, e

entre a quantidade de COT e o câncer do intestino grosso em homens. Também houve associações positivas entre o clorofórmio na água tratada e o risco de morte por câncer de cólon (em homens e mulheres) e câncer de estômago, e a associação entre a dosagem de cloro e câncer retal (homens e mulheres). Para mulheres também houve associação entre dosagem de cloro e câncer de cólon e cérebro. No entanto, nenhum dos trabalhos apresenta provas concretas. Ainda segundo este autor, o clorofórmio induz ao câncer de fígado e rins em ratos e camundongos, mas associações significativas não foram observadas no homem.

Apesar de autoridades reconhecerem as incertezas de dados quantitativos para riscos à saúde associados à cloração da água, há uma grande preocupação devido à quantidade de água consumida pela população mundial cujo processo de desinfecção utiliza compostos de cloro (LATIFOGLU, 2003).

Tominaga e Midio (1999) destacam o poder carcinogênico, mutagênico e teratogênico de alguns subprodutos da cloração, embora ainda existam incertezas sobre o grau de toxicidade dessas substâncias. Richardson (1996), citado por estes autores, acrescenta que o clorofórmio mostrou ser teratogênico para ratos e camundongos em experimentos utilizando a administração pela via pulmonar, e observou que esta substância apresenta fetotoxicidade em experimentos com ratos. Quando administrado durante os 6 a 15 primeiros dias da gestação, foram observadas anormalidades no desenvolvimento do sistema muscular e esquelético do feto.

Ainda não está claro se o carcinógeno principal da água potável clorada é o próprio THM ou algum subproduto não-volátil de maior massa molar, presente em concentrações ainda menores. Tais riscos não são usualmente aplicáveis à água de poço clorada, dado que seu teor em organoclorados é muito menor (apenas 0,8 ppb em média, *versus* 51 ppb das águas superficiais) devido, em primeiro lugar, ao fato de conterem quantidades muito menores de matéria orgânica (BAIRD, 2002).

A exposição humana aos subprodutos ocorre não apenas pela ingestão da água de abastecimento clorada. Quando esta é utilizada para trabalhos domésticos, a população estará também exposta durante a lavagem de roupas e louças, durante o banho ou qualquer outra atividade que utiliza água tratada, tendo em vista a alta volatilidade destes subprodutos e também a sua lipossolubilidade. A água da piscina clorada é outra importante fonte de exposição aos THMs (TOMINAGA e MIDIO, 1999).

Estudos experimentais realizados por Bloemen e Burn (1993), *apud* Tominaga e Midio (1999), indicam que a exposição ao clorofórmio, por inalação, durante um banho de ducha por 8 minutos, pode ser até 6 vezes maior do que pela ingestão da mesma água durante um período de 24 horas. Ainda segundo Bloemen e Burn, na exposição humana por inalação, 60 a 80% de toda quantidade de clorofórmio inalada é absorvida. A exposição a esse composto, em um ambiente contendo 13,2 a 31,8 g de clorofórmio/m³ de ar, durante 3 a 10 minutos, resulta numa absorção de 73%. Segundo a WHO (1996), tem sido estimado que a ingestão de 2 litros de água tratada por dia por um adulto resulta na exposição de uma média de 4 a 88 µg de clorofórmio.

A *International Agency for Research on Cancer* (IARC) classifica os subprodutos quanto aos seus potenciais cancerígenos em cinco grupos, como apresentado no Quadro 3.2.

Quadro 3.2 – Classificação dos subprodutos da cloração quanto ao potencial de causar câncer no ser humano

Subproduto	Classificação	
Clorofórmio	2B	Nota: Grupo 1 - subprodutos carcinogênicos ao ser humano. Grupo 2A - subprodutos provavelmente carcinogênicos ao ser humano. Grupo 2B - subprodutos possivelmente carcinogênicos ao ser humano. Grupo 3 - subprodutos não classificados quanto à carcinogenicidade ao ser humano. Grupo 4 - subprodutos provavelmente não carcinogênicos ao ser humano.
Bromodiclorometano	2B	
Dibromoclorometano	3	
Bromofórmio	3	
Ácido monocloroacético	-	
Ácido dicloroacético	2B	
Ácido tricloroacético	3	
Dicloroacetonitrila	3	
Bromocloroacetonitrila	3	
Dibromoacetonitrila	3	
Tricloroacetonitrila	3	
1,1-Dicloropropanona	-	
1,1,1- Tricloropropanona	-	
Cloropicrina	-	
Cloro hidrato	3	

Fonte: IARC, 2009.

Segundo a Organização Mundial de Saúde, o bromofórmio, dibromoclorometano e o bromodiclorometano podem ser facilmente absorvidos pelo trato gastrointestinal. Em experimentos com animais, a exposição em longo prazo a elevadas doses de bromofórmio causou danos no fígado e rim. Em um bioensaio, o bromofórmio induziu um pequeno aumento em tumores no intestino grosso em ratos de ambos os sexos, mas não induziu tumores em camundongos, ao passo que o dibromoclorometano induziu tumores hepáticos em camundongos fêmeas e possivelmente em machos, mas não em ratos. Já o bromodiclorometano causou danos nos rins em ratos de ambos os sexos e em camundongos machos, e tumores no intestino grosso em ratos de ambos os sexos. Por causa de sua

lipossolubilidade, o acúmulo de trialometanos é elevado nos tecidos de alto teor lipídico, incluindo gordura corporal, fígado e rim (WHO, 1993; WHO, 1996).

Dos ácidos acéticos halogenados, os ácidos dicloroacético e tricloroacético são hepatocarcinogênicos em ratos fêmeas e os ácidos dicloroacéticos em ratos machos (KOMULAINEN, 2004). Em estudos de curto e longo prazo utilizando animais em laboratório, o ácido dicloroacético induziu a redução no peso corporal, danos nos testículos e no cérebro. A toxicidade de cloro hidratos e de cloro acetonas é bastante limitada, apesar de alguns estudos indicarem danos no fígado de animais (WHO, 1993).

As acetonitrilas halogenadas são facilmente absorvidas pelo trato gastrointestinal e rapidamente metabolizadas. Em estudos realizados durante 90 dias, o dibromoacetonitrila e o dicloroacetonitrila induziram a redução no peso corporal de animais. O dicloroacetonitrila e o tricloroacetonitrila apresentaram efeitos teratogênicos em ratos (WHO, 1993).

3.2 Tratamento de água e controle da formação de subprodutos da cloração

3.2.1 Utilização de oxidantes e desinfetantes no tratamento de água

A aplicação de substâncias oxidantes pode ocorrer na ETA em diversos pontos: no início do tratamento (pré-oxidação), na água decantada (inter-oxidação) e na água filtrada (pós-oxidação), dependendo do objetivo que se quer alcançar.

Além da inativação de organismos, a oxidação tem diversas aplicações no tratamento de águas de abastecimento, entre as quais podem ser apontadas:

- (1) Oxidação de compostos inorgânicos, como por exemplo, Fe^{+2} e Mn^{+2} .
- (2) Remoção de compostos orgânicos que conferem cor à água, provenientes, em maior magnitude, da decomposição de matéria orgânica de origem predominantemente vegetal.
- (3) Controle de sabor e odor, resultantes da presença de compostos orgânicos naturais, tais como MIB (2-metilisoborneol) e geosmina, produzidos por algas, cianobactérias e actinomicetos, não associados, portanto, a efeitos deletérios à saúde, porém passíveis de serem percebidos a concentrações inferiores a 5 ng.L^{-1} , conforme descreve Libânio (2008).

(4) Controle do crescimento e desenvolvimento de biofilmes nas unidades componentes do processo de tratamento de água.

(5) Prevenção do crescimento e manutenção da estabilidade biológica nos sistemas de reservação e distribuição de água.

No Brasil, a Portaria MS nº 518/2004 inclui, para atendimento ao padrão de potabilidade de água para consumo humano, os seguintes desinfetantes e produtos secundários da desinfecção: bromato, clorito, cloro livre, monocloramina, 2,4,6 triclorofenol e trialometanos total (BRASIL, 2004).

Para serem usados nas ETAs, os desinfetantes devem apresentar as seguintes características: i) destruir, em tempo razoável, os organismos patogênicos na quantidade em que se apresentam e nas condições das águas; ii) não ser tóxicos ao ser humano e aos animais domésticos e, nas dosagens usuais, não causar sabor e odor nas águas; iii) ser disponível a custo razoável e oferecer condições seguras de transporte, armazenamento, manuseio e aplicação na água; iv) ter sua concentração na água medida de forma rápida por meio de métodos simples e confiáveis; v) produzir residuais persistentes na água, assegurando, desse modo, a qualidade da água contra eventuais contaminações nas diferentes partes do sistema de abastecimento (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Dentre os agentes químicos utilizados na desinfecção em geral, podem ser citados os oxidantes cloro, dióxido de cloro, ozônio, permanganato de potássio e peróxido de hidrogênio, enquanto dentre os agentes físicos destacam-se o calor e a radiação ultravioleta. Historicamente, o agente químico mais comumente utilizado tem sido o cloro, na forma de cloro gasoso (Cl_2), hipoclorito de sódio (NaOCl) e hipoclorito de cálcio (Ca(OCl)_2) (DI BERNARDO e DANTAS, 2005; FERREIRA FILHO e SAKAGUTI, 2008).

A estratégia para a escolha de um desinfetante/oxidante ou da combinação de alguns deles depende essencialmente da qualidade da água bruta (especialmente da concentração de carbono orgânico dissolvido e de brometos), principalmente quando a pré-oxidação for necessária. No caso da desinfecção final, a escolha do agente deve garantir a produção de água tratada isenta de organismos patogênicos (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

3.2.2 Processos de desinfecção

A maior utilização do cloro como agente desinfetante ocorre por diversas razões, podendo-se destacar: i) inativação de microrganismos presentes nas águas naturais em tempo relativamente curto; ii) não toxicidade do cloro aos seres humanos e o fato de não conferir sabor e odor às águas, nas dosagens usualmente empregadas na desinfecção; iii) custo razoável, e a facilidade de transporte, manuseio, armazenamento e aplicação; iv) produção de residuais relativamente estáveis, entre outras.

Quando o cloro é adicionado a uma água (considerando a água isenta de impurezas, ou seja, água quimicamente pura) ocorre a seguinte reação, conforme Equação 3.2:



O cloro é utilizado na forma de cloro livre ou como hipoclorito; combina-se com a água para formar ácido hipocloroso (HClO) e íon hipoclorito (OCl⁻), denominados cloro residual livre, sendo que as quantidades relativas destes em solução variam em função do pH. Em temperatura ambiente, o tempo de reação é de décimos de segundo. Dependendo do pH da água, o HClO se dissocia, formando OCl⁻, segundo a reação mostrada na Equação 3.3:



Esses compostos clorados são mais efetivos em valores de pH baixos, quando a presença de ácido hipocloroso é dominante. Para valores de pH superiores a 6, a concentração de HClO diminui e aumenta a concentração de ClO⁻, de menor ação sanitizante. O pH das águas naturais e da água filtrada em uma ETA encontra-se normalmente na faixa em que há presença tanto do ácido hipocloroso quanto do íon hipoclorito (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

O cloro apresenta uma relativa estabilidade na fase líquida e, após um determinado tempo de contato com esta fase, a sua concentração tende a zero ou a valores aproximadamente constantes, dependendo da dosagem aplicada e do seu potencial de demanda. Em função disso, sabe-se que um dos problemas relativo à utilização do cloro livre como agente desinfetante diz respeito ao seu emprego em sistemas de abastecimento compostos por redes de distribuição com tempos de detenção hidráulicas muito elevados. Em função do consumo de cloro livre e decaimento da sua concentração ao longo do tempo, muitas vezes, efetua-se na ETA a aplicação de uma dosagem de cloro relativamente alta a fim de que seja mantida ao

longo de toda a rede de distribuição uma concentração de cloro residual livre superior a 0,2 mg.L⁻¹ (FERREIRA FILHO e SAKAGUTI, 2008).

Quando existem, na água, amônia e compostos amoniacais, o cloro livre combina-se com os mesmos, formando compostos clorados ativos, como as cloraminas. Quando a amônia é de origem orgânica, as cloraminas orgânicas formadas apresentam pequeno poder de desinfecção, razão pela qual a dosagem de cloro aplicada é superior à mínima que oxida o nitrogênio amoniacal, resultando, daí em diante, somente o cloro residual livre (cloro na forma de ácido hipocloroso e íon hipoclorito). Quando a amônia é de origem inorgânica (sulfato de amônia, cloreto de amônia e amônia gasosa, por exemplo), há formação de cloraminas inorgânicas, as quais podem também ser utilizadas como desinfetantes. O teor de cloro na forma de cloraminas inorgânicas é denominado cloro residual combinado (MEYER, 1994; DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

3.2.3 Controle da formação de subprodutos da cloração

Entre as formas de controle de subprodutos da desinfecção na água, Latifoglu (2003) menciona três métodos: i) controle de substâncias precursoras; ii) remoção de subprodutos gerados na água; iii) uso de desinfetantes alternativos para reduzir ou prevenir a formação de subprodutos. O primeiro e o terceiro método podem ser usados para controlar a formação de subprodutos, ao passo que o segundo inclui métodos de tratamento que removem estas substâncias após a geração.

Do ponto de vista prático, a melhor alternativa para controlar a formação de subprodutos é a remoção dos compostos orgânicos precursores antes de se fazer a oxidação/desinfecção da água. Pirkle *et al.* (2006) e Ferreira Filho e Sakaguti (2008) mencionam que o emprego do processo de coagulação como técnica de remoção de compostos orgânicos naturais e precursores da formação de subprodutos da desinfecção é bem conhecido e documentado na literatura, tendo sido extensivamente estudado e proposto como técnica de tratamento de água objetivando a minimização da formação de subprodutos da desinfecção.

Para o controle de THM e AHA, Singer (1994) recomenda que a coagulação seja eficiente e que se empregue a cloração quando o teor de COT é inferior a 2 mg.L⁻¹. Para teores de COT superiores a 4 mg.L⁻¹, o autor sugere a realização de estudos em instalação piloto constituída de carvão ativado granular e de unidades com membranas visando à remoção de MON. Para valores de COT entre 2 e 4 mg.L⁻¹, é sugerida a execução de ensaios de coagulação,

floculação, sedimentação (ou flotação) e filtração em reatores estáticos (jarteste) para otimizar a remoção de COT.

A eficiência na remoção de COT (presente na MON) da maioria das águas naturais depende da concentração de COT, alcalinidade, pH e relação entre as frações hidrofóbica e hidrofílica da água e do pH de coagulação (SINGER, 1994). Pesquisa realizada por Archer e Singer (2006) para demonstrar que a SUVA da água bruta atua como um indicador da remoção de carbono orgânico pelo processo de coagulação, verificou que o percentual de remoção de COT tende a aumentar com o aumento da concentração de COT na água bruta. Em contrapartida, a maior alcalinidade da água bruta (maior capacidade tampão) compromete o alcance do pH ótimo de coagulação (entre 5,5 e 6,5) e, por consequência, diminui o percentual de remoção de COT. Foi observado também o aumento dos valores de absorvância UV da água bruta com o aumento da concentração de COT, sugerindo o predomínio de matéria orgânica hidrofóbica e a consequente maior susceptibilidade da água à remoção de COT por coagulação.

Do conceito de coagulação melhorada, orientação estabelecida pela USEPA centrada nas estações cujos afluentes apresentam concentrações de COT superiores a 2 mg.L^{-1} , Libânio (2008) comenta que as recomendações da USEPA salientam, ainda que sem estabelecer limites máximos para o COT na água tratada, a relevância da alcalinidade na coagulação e consolidam a perspectiva da maior remoção da matéria orgânica em valores mais baixos de pH (Tabela 3.5).

Tabela 3.5 – Eficiência mínima recomendada para remoção de COT em função da alcalinidade

Concentração de COT na água bruta (mg.L^{-1})	Remoção mínima recomendada (%)		
	Alcalinidade da água bruta ($\text{mg.L}^{-1} \text{ CaCO}_3$)		
2 a 4	35	25	15
4 a 8	45	35	25
> 8	50	40	30

Fonte: USEPA, 1999 *apud* Libânio, 2008.

Conforme Meyer (1994), o carvão ativado granular (CAG) é eficiente na remoção da maioria dos precursores de THM. Entretanto, ele tem a desvantagem de necessitar que o carvão ativado seja substituído com frequência, para manter a eficiência de remoção do material orgânico. Assim, para evitar regenerações muito frequentes, o CAG tem sido utilizado após a filtração nas estações de tratamento de água. A adsorção em CAG tem sido relatada também como uma alternativa de remoção de subprodutos (TUNG *et al.*, 2006). No entanto, Baird

(2002), ao descrever que o teor de THM da água clorada possa ser diminuído usando carvão ativado, seja para remover compostos orgânicos dissolvidos antes de clorar a água, ou mesmo para remover os THMs e outros compostos orgânicos clorados após o processo, comenta que os THMs não são adsorvidos muito eficientemente pelo carvão.

A filtração em membranas também constitui uma alternativa que tem sido considerada para a remoção de MON. Para alcançar remoções superiores a 75% usando membranas, há necessidade do emprego da nanofiltração. Para evitar a obstrução das membranas, esta técnica requer um pré-tratamento eficiente e, além das dificuldades no tratamento do material retido nas membranas, os custos são relativamente elevados (SINGER, 1994).

Wolfoort *et al.* (2008), em pesquisa desenvolvida na Califórnia, mencionaram a aeração como uma solução simples para reduzir a concentração de trihalometanos da água. Realizando uma simulação em escala piloto, através da aeração da água, foi observada redução de 70% na concentração de trihalometanos, cujos valores foram de 120 e 36,4 $\mu\text{g.L}^{-1}$ antes e após a aeração, respectivamente. Contudo, Singer (1994) relata que a aeração consiste na eliminação apenas dos subprodutos voláteis, após estes serem formados. Assim, esta tecnologia não poderia ser utilizada para o controle de outros subprodutos, muitos dos quais não voláteis, que também acarretam riscos à saúde pública.

3.2.4 Oxidantes alternativos

A utilização de oxidantes alternativos com o objetivo de proporcionar a redução da formação de compostos orgânicos halogenados tem sido alvo de diversos estudos (PASCHOALATO *et al.*, 2004). Qualquer que seja o oxidante alternativo, deve-se atentar para que seja efetivo na inativação de bactérias, vírus, protozoários e outros organismos patogênicos; sua aplicação seja confiável e feita por meio de equipamentos não complexos; não produza composto secundário que cause risco à saúde pública; apresente atributos semelhantes ao do cloro, como manutenção de um residual persistente na água, ter sua concentração facilmente medida, não acarretar sabor e odor na água nas dosagens usuais e estar disponível no mercado a custos razoáveis (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Entre os oxidantes alternativos ao cloro, para reduzir ou prevenir a formação de subprodutos, podem ser utilizados o ozônio, peróxido de hidrogênio, dióxido de cloro, o permanganato de potássio e a radiação ultravioleta, assim como a cloração combinada com amônia. Estes

oxidantes podem ser utilizados em águas superficiais que apresentam concentração elevada de MON e necessitam ser pré-oxidadas.

A cloração combinada com amônia, ou amoniocloração, é um método que possibilita reduzir a formação de subprodutos indesejados, uma vez que as cloraminas inorgânicas, ou cloro residual combinado, levam à menor formação daqueles compostos. Embora a amoniocloração possibilite reduzir a formação de THM, sabe-se que a tricloramina formada não tem ação bactericida e que a monocloramina e a dicloramina apresentam menor poder de desinfecção do que o cloro livre (MORRIS *et al.*, 1992; GOSLAN *et al.*, 2009).

As monocloraminas podem estar presentes na água tratada tanto como desinfetante quanto como subprodutos da cloração (WHO, 1993). Não formam quantidades apreciáveis de subprodutos, embora ácido dicloroacético possa ser formado em concentração mais elevada que a decorrente do uso de cloro livre. Entretanto, pela sua persistência na água, sendo mais estável do que o cloro, torna-se um desinfetante desejável após a filtração, para garantir a presença de residual de cloro no sistema de distribuição (DI BERNARDO e DANTAS, 2005; USEPA, 2005).

O ozônio é um oxidante eficiente na inativação de microrganismos patogênicos encontrados nas águas superficiais destinadas ao abastecimento. Embora não tenha sido muito utilizado no Brasil, este agente tem sido empregado na Europa e nos Estados Unidos desde o final do século XIX, para desinfecção e oxidação de água de abastecimento público. Além de ser um dos oxidantes e desinfetantes mais efetivos empregado em tratamento de água, necessita de menor tempo de contato, porém sua ação desinfetante se dá por meio do residual de oxigênio molecular remanescente, o qual é instável e raramente encontrado na água após alguns minutos do ozônio ter sido aplicado (PASCHOALATO *et al.*, 2008). Assim, seu uso como desinfetante primário deve sempre ser acompanhado da aplicação de um desinfetante secundário para prover o residual na água a ser armazenada e distribuída (SINGER, 1994; DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Mesmo que o ozônio não produza subprodutos halogenados, a existência de brometos na água bruta faz com que sejam formados tais compostos, incluindo bromatos, bromofórmio, ácidos acéticos bromados, bromopicrina, acetonitrilas bromadas etc, que também são potencialmente prejudiciais à saúde humana. Entre suas desvantagens, podem ser citadas o custo inicial elevado da instalação; custo de energia elevado para a geração de ozônio; é um produto altamente tóxico e corrosivo; a concentração de ozônio diminui rapidamente com o aumento

do pH e da temperatura da água; e não há formação de residual persistente na água (SINGER, 1994; SPEITEL JÚNIOR *et al.*, 2000; GUNTEN *et al.*, 2001; DI BERNARDO e DANTAS, 2005; PIRKLE *et al.*, 2006).

O ozônio é efetivo em valores de pH relativamente baixos e, acima de um valor crítico de pH, contribui para aumentar a formação de subprodutos com o uso posterior de cloro. No caso da presença de substâncias húmicas, o valor do pH considerado crítico é da ordem de 7,5, valor para o qual aumenta consideravelmente a decomposição de ozônio com formação de radicais livres hidroxila, os quais são altamente reativos. Em geral, para valores de pH entre 6 e 7, faixa em que o ozônio molecular predomina sobre os radicais livres hidroxila, os subprodutos são de natureza diferente daqueles formados em valores elevados de pH em função da presença destes radicais livres. Neste último caso, pode haver formação de aldeídos, ácidos e compostos bromados (quando a água apresenta íon brometo) (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Em instalação piloto, Clark *et al.* (1994) *apud* Di Bernardo e Dantas (2005), estudaram a formação de trialometanos em água contendo precursores utilizando cloro, dióxido de cloro, ozônio e cloramina e concluíram que dentre eles, o ozônio foi o que menos produziu trialometanos, enquanto o uso do cloro resultou na maior produção de trialometanos, como pode-se observar na Figura 3.6.

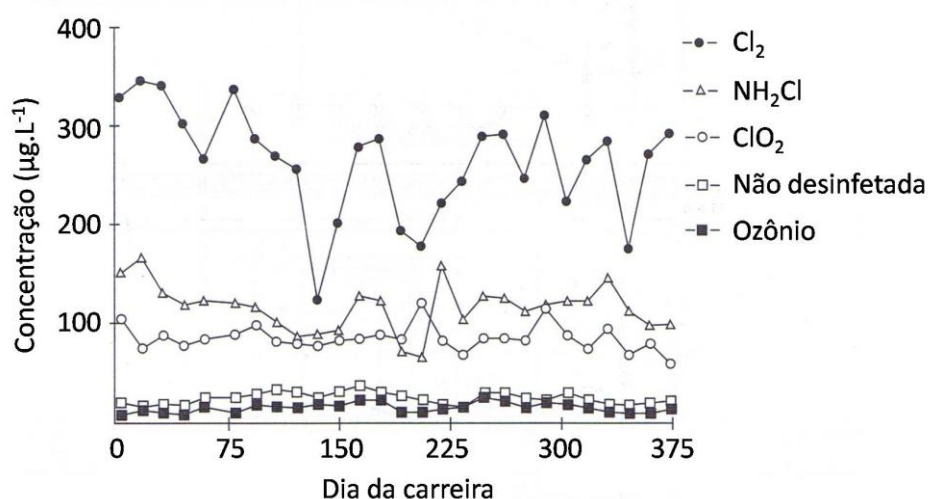


Figura 3.6 – Concentração de trialometanos após 30 minutos de contato com diferentes oxidantes. Fonte: Adaptado de Clark *et al.*, 1994 *apud* Di Bernardo e Dantas, 2005.

Em função da decomposição do ozônio, os radicais livres hidroxila (OH•) são produzidos espontaneamente. O aumento da velocidade de decomposição do ozônio causa acréscimo na concentração dos radicais livres, com conseqüente aumento da taxa de oxidação. Dentre os

diversos métodos para aumentar a velocidade de decomposição do ozônio e produzir altas concentrações de radicais hidroxila, o mais comum envolve a aplicação de peróxido de hidrogênio em água ozonizada, processo denominado peroxônio (DI BERNARDO e DANTAS, 2005; PASCHOALATO *et al.*, 2008).

Os principais usos do peroxônio são: i) oxidação de compostos que conferem sabor e odor à água, como geosmina, MIB (2 metilisoborneol) e compostos clorados; ii) oxidação de compostos orgânicos sintéticos, como 1,1-dicloropropeno, 1-cloropentano e 1,2-dicloroetano; iii) oxidação de herbicidas, como a atrazina, por exemplo (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

O dióxido de cloro é um desinfetante eficiente e um oxidante efetivo para o controle de sabor, odor, e oxidação de ferro e manganês. No entanto, seu custo é mais elevado quando comparado ao cloro. Dado que o dióxido de cloro não é um agente de cloração (geralmente não introduz átomos de cloro nas substâncias com as quais reage) e dado que oxida a matéria orgânica dissolvida, formam-se quantidades muito menores de subprodutos orgânicos tóxicos que quando é usado cloro molecular. No entanto, há formação dos subprodutos clorito e clorato, pois cerca de 50 a 70% do dióxido de cloro consumido é reduzido a clorito (WHO, 1993; SINGER, 1994; BAIRD, 2002).

Sanches *et al.* (2004) realizaram um estudo da formação de subprodutos clorados na etapa de pré-oxidação com dióxido de cloro e verificaram que para dosagem de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ não ocorreu a formação de trialometanos e outros subprodutos clorados no intervalo de tempo de contato de 4 a 96 horas, e concluíram que o ClO_2 mostrou-se uma excelente alternativa para substituir o cloro na etapa de pré-oxidação.

Em trabalho realizado por Paschoalato *et al.* (2004), cujo objetivo principal foi avaliar o potencial de formação de subprodutos (trialometanos, ácidos haloacéticos, halocetonas e cloropicrina) em água preparada com adição de substância húmica extraída de solo turfoso e pré-oxidada com cloro e dióxido de cloro, os resultados obtidos mostraram que o dióxido de cloro apresentou potencial de formação significativamente inferior ao cloro, podendo ser recomendado em sistemas que utilizam a pré-oxidação nas estações de tratamento de água para o abastecimento público.

Sales (2005) estudou a ação de três oxidantes (cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio) quanto à remoção de algas e formação de THM e AHA em unidades de dupla

filtração e oxidação. As dosagens aplicadas para cada oxidante foi de 5,0 mg.L⁻¹ de cloro, 1,0 mg.L⁻¹ de dióxido de cloro e 0,25 mg.L⁻¹ de permanganato de potássio, antes da filtração ascendente e entre os filtros ascendente e descendente.

Analisando-se a formação de subprodutos após desinfecção com 5,0 mg.L⁻¹ de cloro livre e tempo de contato de 24 horas, com aplicação dos três oxidantes antes da filtração ascendente, Sales (2005) observou que as concentrações das duas classes de subprodutos foram superiores a 100 µg.L⁻¹, com exceção da concentração de trialometanos na unidade onde foi aplicado permanganato de potássio, que foi inferior a 51 µg.L⁻¹. A concentração de ácidos haloacéticos na amostra da unidade que recebeu cloro foi superior a 300 µg.L⁻¹, quase 3 vezes maior que os valores encontrados nas outras amostras, como pode ser observado na Figura 3.7.

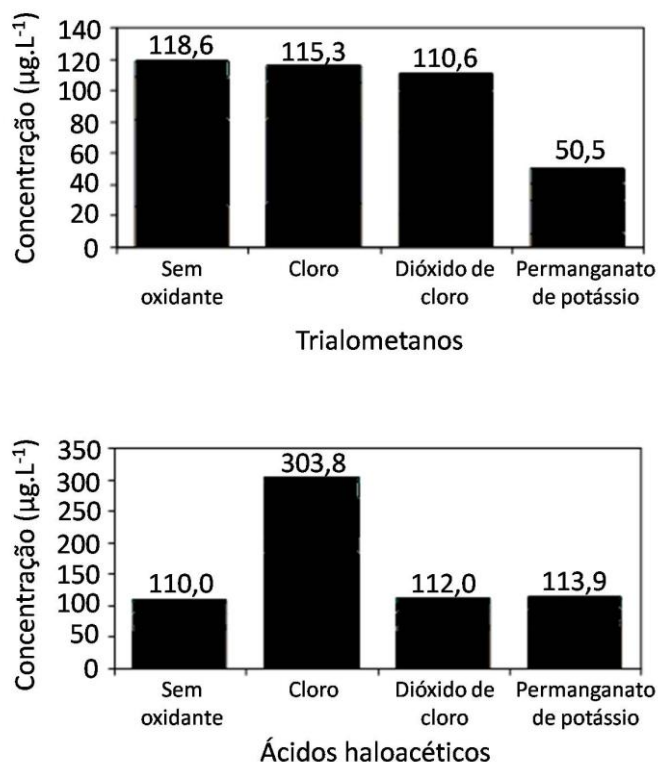


Figura 3.7 – Formação de subprodutos após desinfecção com 5,0 mg.L⁻¹ de cloro livre e tempo de contato de 24 horas, com aplicação dos três oxidantes antes da filtração ascendente. Fonte: Adaptado de Sales, 2005.

Analisando-se a formação de subprodutos após desinfecção com 5,0 mg.L⁻¹ de cloro livre e tempo de contato de 24 horas, com aplicação dos três oxidantes entre os filtros, o autor observou que as concentrações de trialometanos foram inferiores a 50 µg.L⁻¹, e a concentração de ácidos haloacéticos foi maior quando não houve aplicação de oxidante e quando foi aplicado cloro, superando valores de 200 µg.L⁻¹. A concentração de células nas amostras onde foram aplicados dióxido de cloro e permanganato de potássio foi inferior à

metade das amostras sem oxidante e com cloro, o que pode explicar a menor formação de AHA, conforme apresentado na Figura 3.8. Pôde-se perceber que a aplicação de oxidantes antes dos filtros acarretou maior formação de THM e AHA do que a aplicação entre os filtros, em vista da remoção de precursores da formação de subprodutos.

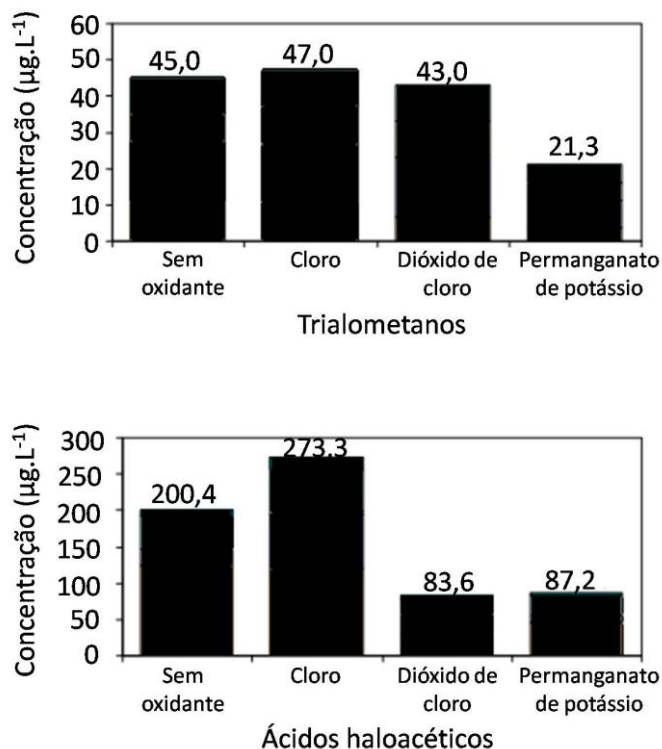


Figura 3.8 – Formação de subprodutos após desinfecção com $5,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cloro livre e tempo de contato de 24 horas, com aplicação dos três oxidantes entre os filtros ascendente e descendente. Fonte: Adaptado de Sales, 2005.

O permanganato de potássio é um oxidante eficiente para o controle de sabor e odor e para a oxidação de ferro e manganês, especialmente quando esses metais encontram-se complexados à matéria orgânica natural (SINGER, 1994).

Paschoalato *et al.* (2005) realizaram pesquisa sobre a pré-oxidação com cloro e o permanganato de potássio e verificaram que com o uso do permanganato de potássio associado à coagulação, filtração e pós-cloração, há formação de quantidades mínimas de subprodutos, quando comparado ao uso de cloro como pré-oxidante. Com o uso de permanganato de potássio na pré-oxidação, ocorreu menor formação de todos os subprodutos investigados, porém, a maior diferença observada foi em relação à menor formação de ácidos haloacéticos ($86,6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para cloro e $39,0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para permanganato de potássio).

Ao contrário dos demais desinfetantes, a radiação ultravioleta (UV) não inativa microrganismos por interação química, mas sim pela absorção da luz, cuja ação germicida se

deve à decomposição severa do DNA dos microrganismos, o que impossibilita sua replicação, deixando as células inativas. Trata-se de um processo conveniente do ponto de vista da não formação de subprodutos da desinfecção. Entretanto, após o uso da radiação UV é imprescindível o uso de um desinfetante secundário para que se tenha um residual que proteja a qualidade da água tratada nos sistemas de reservação e distribuição (BAIRD, 2002; DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

A formação de subprodutos em reações de oxidação de substâncias húmicas com cloro livre e outros oxidantes tem sido amplamente estudada em escala de laboratório, como descrito anteriormente. Neste contexto, visando conhecer a real ocorrência dessas substâncias indesejáveis, esta pesquisa contempla uma avaliação, em escala real, de sua formação na água destinada ao consumo humano.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Esta pesquisa consistiu do monitoramento, ao longo de 12 meses - de março de 2009 a fevereiro de 2010, da formação de subprodutos da cloração na rede de distribuição e na saída de três ETAs que apresentam mananciais de captação com características distintas, referenciadas neste trabalho como ETA A, ETA B e ETA C. Os nomes das estações de tratamento não foram divulgados com vistas a preservar a identidade das mesmas, tendo em vista que esse foi um compromisso assumido com as operadoras dos sistemas no início da pesquisa.

Os sistemas de tratamento de água monitorados apresentam grande importância visto que abastecem regiões metropolitanas e atendem a cerca de 6 milhões de pessoas.

4.1 *Locais de estudo*

4.1.1 ETA A

O tratamento de água da ETA A é realizado através da tecnologia do tipo convencional (ou tratamento de ciclo completo). Com uma vazão média de $6,5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, o sistema é responsável por abastecer a aproximadamente 2,5 milhões de pessoas.

A captação da água é do tipo superficial (rio), sendo esta recalçada para a ETA por uma adutora de água bruta em um tubo de aço. Na entrada da ETA, no canal de chegada de água bruta, a água é pré-oxidada utilizando-se cloro gasoso (Cl_2) com o objetivo primordial de oxidar metais, em especial ferro (Fe^{+2}) e manganês (Mn^{+2}). A dosagem de cloro aplicada varia de 2,4 a $3,2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, dependendo da qualidade da água bruta.

Em seguida, a água é conduzida ao dispositivo de mistura rápida (medidor *Parshall*), onde são adicionados o coagulante sulfato ferroso (FeSO_4) e o ácido fluossilícico (H_2SiF_6). Após a mistura rápida, a água coagulada segue por um canal até os floculadores mecanizados, onde é realizada a aplicação de cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) para a correção de pH.

Posteriormente à passagem nos decantadores convencionais, a água é encaminhada aos filtros rápidos descendentes de camada simples (areia). Após a filtração, a água é aduzida por gravidade em um canal de água tratada, onde é realizada a desinfecção com cloro gasoso (dosagem de 0,8 a $1,2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Em seguida, esta é bombeada para o reservatório de água tratada, de onde segue para a rede de distribuição.

O sistema está localizado em região de clima tropical de altitude, com índice médio pluviométrico anual de 1.491 mm. O período chuvoso da região compreende os meses de outubro a março, ao passo que o período seco corresponde aos meses de abril a setembro, sendo os meses de abril, maio, setembro e outubro considerados meses de transição. A bacia hidrográfica à montante da captação é ocupada principalmente por minerações de ferro. Em adição, a ocupação urbana, associada às demais atividades antrópicas na bacia, conferem à água bruta captada uma acentuada variação de qualidade ao longo do ano.

A distância aproximada entre a saída da ETA e a ponta de rede é de 27 km, perfazendo um tempo de detenção hidráulica médio de aproximadamente 3,1 horas, não havendo, neste percurso, ponto de recloração. A estimativa do tempo de detenção hidráulica foi feita com base na extensão dos trechos de mesmo diâmetro da rede de distribuição, e a velocidade definida por Azevedo Neto (1998) para pré-dimensionamento dos trechos da rede, sendo que as informações de extensão e diâmetro de cada trecho foram fornecidas pela companhia de saneamento. Na Figura 4.1 é apresentado um esquema geral da ETA.

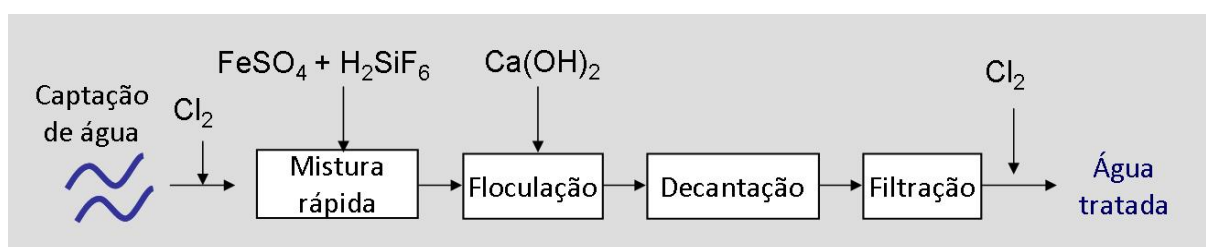


Figura 4.1 – Esquema geral da ETA A.

4.1.2 ETA B

No período de realização da pesquisa, a ETA B estava passando por uma modificação na tecnologia de tratamento de água, com o objetivo de viabilizar o emprego da flotação em substituição à filtração direta descendente. Esta alteração foi motivada tendo-se em vista o histórico de ocorrências de florações de cianobactérias no manancial de captação de água, que é um reservatório destinado a usos múltiplos (fonte de água para o abastecimento público, recreação, irrigação, controle de cheias). Com uma vazão média de $1,0 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, o sistema é responsável por abastecer a aproximadamente 400.000 pessoas.

A primeira concepção de tratamento da água, apresentada na Figura 4.2, e que esteve em operação durante o maior período (de abril/2009 a outubro/2009) de realização desta pesquisa, contemplava o processo de filtração direta descendente constituída de pré-cloração com cloro

gasoso (dosagem de 4,5 a 8,0 mg.L⁻¹), coagulação com sulfato de alumínio (Al₂(SO₄)₃), filtração descendente, desinfecção com cloro gasoso e fluoretação.

A tecnologia de tratamento atualmente empregada é a de ciclo completo. A captação de água no reservatório é realizada por gravidade, por uma adutora de água bruta de tubo de aço. Na entrada da ETA, a água é pré-clorada (dosagem de cloro aplicada de 4,5 a 8,0 mg.L⁻¹) e, em seguida, conduzida para o dispositivo de mistura rápida (misturador mecanizado), onde são adicionados o coagulante sulfato de alumínio, o polímero (catiônico) utilizado como auxiliar de coagulação e o ácido fluossilícico. Após a mistura rápida, a água coagulada segue para os floculadores mecanizados.

Posteriormente à etapa de floculação, a água é conduzida ao processo de flotação por ar dissolvido visando à otimização da remoção das cianobactérias e, em seguida, encaminhada aos filtros rápidos descendentes de camada dupla (areia e antracito). Após a filtração, a água é coletada por meio de vertedouros e encaminhada ao reservatório de água filtrada, e depois para a rede de distribuição.

Após todo o processo de tratamento, a água ainda contém um teor de cloro residual livre suficiente para atender a Portaria MS nº 518/2004 em qualquer ponto da rede de distribuição, não sendo, portanto, necessária sua adição em outro local.

O sistema está localizado em região de clima tropical de altitude, com índice médio pluviométrico anual de 1.491 mm. O período chuvoso compreende os meses de outubro a março, ao passo que o período seco corresponde aos meses de abril a setembro, sendo os meses de abril, maio, setembro e outubro considerados meses de transição.

A distância entre a saída da ETA e a ponta de rede é de aproximadamente 6 km, perfazendo um tempo de detenção hidráulica médio de aproximadamente 1 hora, não havendo, ao longo da rede, ponto de recloração. A estimativa do tempo de detenção hidráulica foi feita com base na extensão dos trechos de mesmo diâmetro da rede de distribuição, e a velocidade definida por Azevedo Neto (1998) para pré-dimensionamento dos trechos da rede, sendo que as informações de extensão e diâmetro de cada trecho foram fornecidas pela companhia de saneamento. Na Figura 4.3 é apresentado um esquema geral da estação.

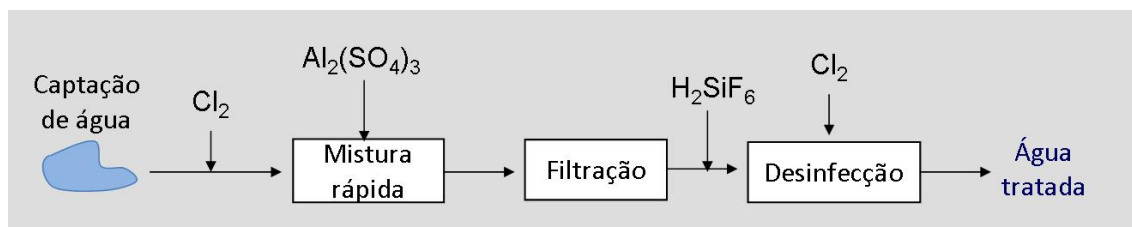


Figura 4.2 – Concepção de tratamento adotada antes da modificação da ETA B.

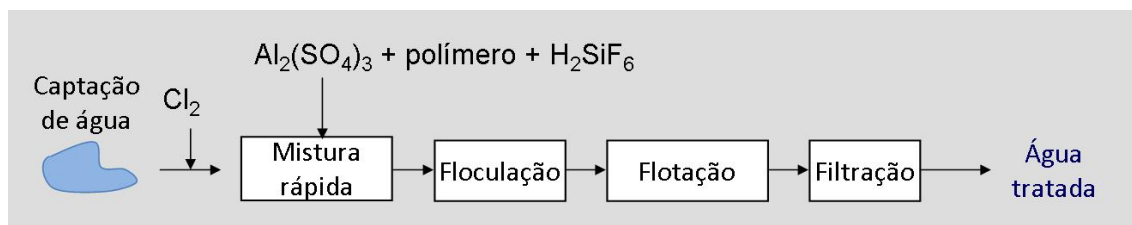


Figura 4.3 – Esquema geral da ETA B.

4.1.3 ETA C

O tratamento de água da ETA C é realizado através da tecnologia de filtração direta descendente, com uma vazão média de $6,7 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. A captação de água ocorre em reservatório destinado a usos múltiplos. A água bruta utilizada apresenta características decorrentes de processos de eutrofização, haja vista o aporte de nutrientes ocasionado por cursos d'água que alimentam o reservatório.

Em virtude do elevado gradiente hidráulico, o coagulante cloreto de polialumínio (23% Al_2O_3) (PAC), é adicionado na tomada de água bruta. Em seguida, no canal que conduz a água coagulada à unidade de filtração, são adicionados o auxiliar de coagulação (polímero catiônico), o ácido fluossilícico, o pré-oxidante dióxido de cloro (ClO_2) (dosagem de $1,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) e, eventualmente, o cloro gasoso (dosagem de $1,0$ a $3,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Devido à presença excessiva de algas, a pré-oxidação da água bruta é necessária para viabilizar o tratamento por filtração direta.

Posteriormente, a água é conduzida aos filtros de areia e, em seguida, encaminhada ao reservatório de água tratada, onde é realizada a desinfecção com cloro gasoso (dosagem de $5,0$ a $6,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Posteriormente, a água é recalçada para outro reservatório, de onde segue para a rede de distribuição.

O sistema está localizado em região de clima tropical quente e úmido (umidade relativa do ar mínima de 73% e máxima de 82,5%, devido à influência marítima e alta taxa de evaporação), com índice médio pluviométrico anual de 1.600 mm, sendo que as chuvas se concentram entre fevereiro e maio. O período chuvoso da região compreende os meses de janeiro a junho, ao passo que o período seco corresponde aos meses de julho a dezembro.

A distância entre a saída da ETA e a ponta de rede é de aproximadamente 16,2 km, perfazendo um tempo de detenção hidráulica médio de aproximadamente 2,3 horas, não havendo, ao longo da rede, ponto de recloração. A estimativa do tempo de detenção hidráulica foi feita com base na extensão dos trechos de mesmo diâmetro da rede de distribuição, e a velocidade da água, sendo que as informações de extensão, diâmetro e vazão de cada trecho foram fornecidas pela companhia de saneamento. Na Figura 4.4 é apresentado um esquema geral da estação.

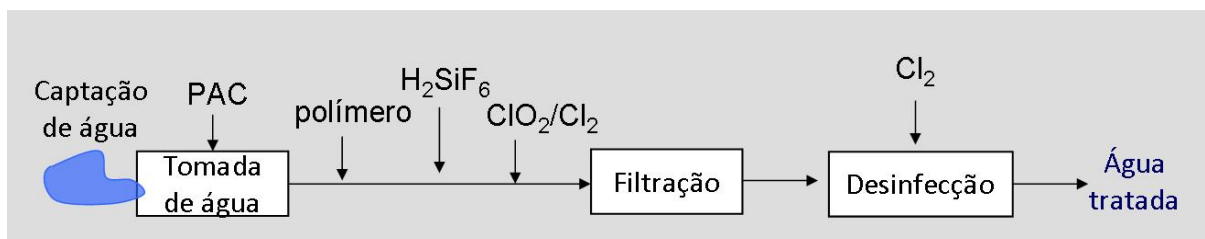


Figura 4.4 – Esquema geral da ETA C.

4.2 Amostragens

Durante o período de março/2009 a fevereiro/2010 foram realizadas coletas de amostras de água na entrada e saída das estações de tratamento (para caracterização da água bruta e tratada, respectivamente) e no sistema de distribuição, em ponto com elevado tempo de detenção da água, conforme preconiza a Portaria MS nº 518/2004. Este último ponto foi definido com o objetivo de investigar a formação de subprodutos em função da distância à ETA, de modo a avaliar a variação espacial da concentração de subprodutos.

A coleta de água bruta foi realizada em local situado antes da adição de qualquer produto químico e a de água tratada após o tratamento, na saída da estação, e no ponto mais distante da ETA (ponta de rede). Estes pontos de amostragem foram denominados AB – água bruta; AT – água tratada, coletada na saída da ETA; e REDE – água tratada, coletada na rede de distribuição (Figura 4.5).



Figura 4.5 – Pontos de amostragem de água bruta e tratada.

As técnicas de coleta, preservação e transporte das amostras de água foram baseadas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater* (Seção 9) (APHA, 2005).

Todas as amostras foram coletadas em garrafas plásticas com tampas rosqueáveis, com capacidade de 500 mL (vide Figura 4.6). As amostras para quantificação de subprodutos foram coletadas em frascos contendo o agente desclorante ácido ascórbico e refrigeradas à temperatura de -4°C. Posteriormente, estas foram enviadas, via correio, para a realização das análises cromatográficas no Laboratório de Recursos Hídricos da Universidade de Ribeirão Preto – UNAERP, em Ribeirão Preto - SP.



Figura 4.6 – Frascos utilizados para coleta de amostras de água bruta e tratada. (A) Amostras para análises dos parâmetros físico-químicos e (B) Amostras para quantificação de subprodutos.

4.3 Métodos de Análise

4.3.1 Determinação das características físico-químicas das águas bruta e tratada

A caracterização da água bruta foi realizada através dos parâmetros físico-químicos pH, temperatura, cor aparente, turbidez, alcalinidade total e carbono orgânico dissolvido. Na água tratada, os parâmetros analisados foram os seguintes: pH, temperatura, cloro residual livre e subprodutos da cloração. A determinação desses parâmetros foi efetuada por meio dos métodos analíticos discriminados no Quadro 4.1.

As análises dos parâmetros pH, temperatura, cloro residual livre, turbidez, cor aparente e alcalinidade total da ETA C foram realizadas na própria ETA, e as análises dos parâmetros das ETAs A e B foram realizadas no laboratório de análises físicas e químicas do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG.

Somente a partir do oitavo mês de amostragem, após a obtenção de equipamento TOC- V_{CPN} , Shimadzu pela UFMG, iniciou-se a determinação de carbono orgânico dissolvido.

Quadro 4.1 – Parâmetros monitorados e métodos analíticos

Parâmetro	Método	Referência
pH	Potenciométrico	APHA 4500 H ⁺ B
Temperatura	Termômetro °C (Hg)	APHA 2550 B
Turbidez	Nefelométrico	APHA 2130 B
Cor aparente	Espectrofotométrico – ETA A e B	APHA 2120 C
	Comparação visual – ETA C	APHA 2120 B
Alcalinidade total	Titulométrico	APHA 2320 B
Cloro residual	Colorimétrico DPD – ETA A e B	APHA 4500-CI G
	Titulométrico DPD Ferroso – ETA C	APHA 4500-CI F
Carbono orgânico dissolvido	Combustão, utilizando equipamento TOC- V_{CPN} , Shimadzu - COD (carbono orgânico dissolvido)	APHA 5310 B

O método distinto de determinação de cor aparente na ETA C se deu devido à realização das análises no laboratório da própria ETA, utilizando o aparato nela existente.

Os aparelhos utilizados para a determinação dos resultados estão representados por fotografias mostradas nas figuras 4.7 a 4.14.



Figura 4.7 – pHmetro portátil GEHAKA PG 1400.



Figura 4.8 – Turbidímetro HACH 2100 NA.



Figura 4.9 – Espectrofotômetro HACH DR 2800 utilizado para determinação de cor aparente de amostras das ETAs A e B.



Figura 4.10 – Comparador visual utilizado para determinação de cor aparente de amostras da ETA C.



Figura 4.11 – Comparador visual para cloro HD DISK DPD utilizado para amostras das ETAs A e B.



Figura 4.12 – Medidor de cloro BOECO DCB 2500 utilizado para amostras da ETA C.



Figura 4.13 – Equipamento TOC-V_{CPN}, Shimadzu.



Figura 4.14 – Cromatógrafo a gás com detector de captura de elétrons, Varian 3600 CX. Fonte: Paschoalato, 2005.

4.3.2 Determinação de subprodutos

Os subprodutos da cloração investigados foram os dispostos no Quadro 4.2.

Quadro 4.2 – Subprodutos identificados e quantificados na água tratada das ETAs A, B e C

Subprodutos investigados			
<i>Trihalometanos - THMs</i>		<i>Ácidos Haloacéticos - AHAs</i>	
Clorofórmio	CF	Ácido monocloraacético	MCAA
Bromodiclorometano	BDCM	Ácido dicloroacético	DCAA
Dibromoclorometano	DBCM	Ácido tricloroacético	TCAA
Bromofórmio	BF	Ácido monobromoacético	MBAA
<i>Haloacetoneitrilas - HANs</i>		Ácido dibromoacético	DBAA
Dicloroacetoneitrila	DCAN	Ácido tribromoacético	TBAA
Tricloroacetoneitrila	TCAN	Ácido bromocloroacético	BCAA
Dibromoacetoneitrila	DBAN	Ácido bromodicloroacético	BDCAA
Bromocloroacetoneitrila	BCAN	Ácido dibromocloroacético	DBCAA
<i>Haloacetonas - HCs</i>		<i>Halopierina - HP</i>	
1,1-dicloropropanona	DCP	Cloropierina	CP
1,1,1-tricloropropanona	TCP	<i>Cloro hidrato - CH</i>	

Os trialometanos foram considerados uma vez que estes constam nos padrões brasileiros de potabilidade da água, definidos pela Portaria MS nº 518/2004. Entre os ácidos haloacéticos, foram selecionados os recomendados pela EPA.

Os outros subprodutos foram selecionados tendo-se em vista a conhecida possibilidade de ocorrência na água de consumo humano quando o cloro é utilizado como agente desinfetante. Alguns subprodutos (cloro hidrato, dicloroacetonitrila, dibromoacetonitrila e tricloroacetonitrila) são mencionados por meio de valores guias pela Organização Mundial de Saúde, que discute a preocupação com a saúde humana quando da presença destes na água tratada.

As metodologias de cromatografia utilizadas foram validadas por Paschoalato (2005). O equipamento utilizado para a identificação e quantificação dos subprodutos supracitados foi um cromatógrafo a gás (CG), da marca Varian, modelo 3600CX, com detector de captura de elétrons (DCE).

4.3.2.1 Determinação de trialometanos, cloro hidrato, haloacetonitrilas, halocetonas e cloropicrina

A metodologia de extração de trialometanos, cloro hidrato, cloropicrinas, halocetonas e haloacetonitrilas foi baseada no procedimento descrito pela USEPA 551.1 (1995a) - extração líquido-líquido.

O método utilizado para a quantificação cromatográfica destes subprodutos foi validado segundo recomendações da USEPA 551.1, sendo as condições de operação do cromatógrafo as seguintes (Paschoalato, 2005):

- Coluna J&W-DB-1, 30 m x 0,32 mm ID e 5 µm filme;
- Gás de arraste nitrogênio 5.0 ECD com fluxo de 3,6 mL.min⁻¹, 74 cm.s⁻¹ com pressão de 15 psi (1,071 atm);
- Temperatura do injetor a 160°C e temperatura do detector a 290°C;
- Temperatura inicial de 40°C por 1 min, rampa de aquecimento até 125°C numa razão de 5°C.min⁻¹ por 1 min, rampa de aquecimento até 150°C numa razão de 26°C.min⁻¹ e permanece em 150°C por 3 min;
- Fluxo de divisão de amostra em 2mL.min⁻¹ e sensibilidade 1;

- Tempo total aproximado de 23 min para cada análise;
- Volume de extrato injetado: 1 µL;
- Uma injeção por amostra.

Por este método foram determinados os seguintes compostos:

- Trialometanos: clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano, bromofórmio;
- Cloro hidratado;
- Haloacetoneitrilas: dicloroacetoneitrila, tricloroacetoneitrila, dibromoacetoneitrila, bromocloroacetoneitrila;
- Halopictina: cloropictina;
- Haloacetonas: 1,1-dicloropropanona, 1,1,1-tricloropropanona.

O composto utilizado como padrão interno (PI) foi o diclorometano grau cromatográfico, marca J.T. Baker e foram utilizados os seguintes padrões para calibração:

- Padrão misto de trialometanos, marca Supelco (48140-U) para THM;
- Padrão misto de halogenados voláteis (EPA 551 B), marca Supelco (48046), para haloacetoneitrilas, cloropictina e haloacetonas;
- Padrão puro de cloro hidratado, marca Supelco (47335-U).

Como a concentração original dos padrões é elevada, uma diluição e mistura foi efetuada com acetona de pureza grau cromatográfica (J.T. Baker). A partir dessa diluição e mistura, foram preparadas as diluições para elaboração de uma curva analítica de calibração, que foi diluída em meio aquoso utilizando-se balões volumétricos aferidos de 10 mL.

Na Tabela 4.1 está apresentado um resumo da curva de calibração do método 551.1 da USEPA para determinação de trialometanos, cloro hidratado, haloacetoneitrilas, haloacetonas e cloropictina.

Tabela 4.1 – Resumo da curva de calibração para trialomitanos, haloacetoneitras, haloacetonas, clorohidrato e cloropirina em $\mu\text{g.L}^{-1}$

Compostos	Tempo de retenção (min)	Pontos da curva de calibração ($\mu\text{g.L}^{-1}$)						
		1	2	3	4	5	6	7
Padrão Interno (PI)	4,26	10 μL	10 μL	10 μL	10 μL	10 μL	10 μL	10 μL
Clorofórmio	6,73	10	20	30	40	50	60	80
Tricloroacetoneitrila	8,87	10	20	30	40	50	60	80
Dicloroacetoneitrila	9,34	10	20	30	40	50	60	80
Bromodiclorometano	9,85	10	20	30	40	50	60	80
Cloro hidrato	10,21	10	20	30	40	50	60	80
1,1-Dicloropropanona	10,79	10	20	30	40	50	60	80
Cloropirina	13,02	10	20	30	40	50	60	80
Dibromoclorometano	13,39	10	20	30	40	50	60	80
1,1,1-Tricloropropanona	14,35	10	20	30	40	50	60	80
Bromocloroacetoneitrila	15,40	10	20	30	40	50	60	80
Dibromoacetoneitrila	16,89	10	20	30	40	50	60	80
Bromofórmio	17,07	10	20	30	40	50	60	80

4.3.2.2 Determinação de ácidos haloacéticos

As extrações utilizadas para as determinações dos ácidos haloacéticos foram adaptadas do método USEPA 552.2 (1995b) por Paschoalato (2005); uma reação de derivatização foi necessária para transformar os ácidos em ésteres, e o procedimento foi efetuado por uma metilação ácida.

O método utilizado para a determinação cromatográfica foi baseado nas recomendações da USEPA 552.2, sendo as condições de operação do cromatógrafo as seguintes (Paschoalato, 2005):

- Coluna capilar DB-1701, 30 m, 0,32 mm ID, 0,25 μm de filme;
- Gás de arraste: nitrogênio;
- Temperatura do injetor a 250°C e temperatura do detector a 300°C;
- Fluxo de 1,4 mL.min^{-1} , velocidade de 29 cm.s^{-1} em 6 psi (0,428 atm);
- Sem divisão de amostras, sensibilidade 10;
- Temperatura isoterma de 40°C por 3 min, aquecimento a 130°C numa razão de 4°C. min^{-1} durante 2 min, aquecimento a 180°C numa razão de 10°C. min^{-1} durante 5 min;
- Tempo total aproximado de corrida analítica: 31,50 min.

Para elaboração da curva de calibração foi utilizada uma mistura de padrões da marca Supelco (4-7787), originalmente dissolvido em meio MTBE, com os seguintes compostos de ácidos haloacéticos: ácido monocloroacético, ácido dicloroacético, ácido tricloroacético, ácido monobromoacético, ácido dibromoacético, ácido tribromoacético, ácido bromocloroacético, ácido bromodicloroacético, ácido dibromocloroacético.

A concentração original de cada composto da mistura padrão e a variação de concentração obtida está apresentada na Tabela 4.2. As soluções com concentrações variadas foram obtidas a partir de diluição da mistura original em meio MTBE. A seguir, seis balões volumétricos e aferidos foram utilizados para elaboração de 6 pontos de diferentes concentrações e 1 branco de calibração. A curva analítica foi diluída em meio aquoso com água isenta de compostos orgânicos voláteis, e cada ponto da curva foi derivatizado por metilação ácida.

Na Tabela 4.2 está apresentado um resumo da curva analítica 552 de calibração.

Tabela 4.2 – Resumo da curva analítica de calibração para ácidos haloacéticos

Compostos	Tempo de retenção (min)	Pontos da curva de calibração ($\mu\text{g.L}^{-1}$)						
		1	2	3	4	5	6	7
MCAA	9,93	0,6	1,2	2,4	3,6	4,8	6	12
MBAA	10,81	0,4	0,8	1,6	2,4	3,2	4	8
DCAA	11,20	0,6	1,2	2,4	3,6	4,8	6	12
TCAA	12,39	0,2	0,4	0,8	1,2	1,6	2	4
BCAA	14,50	0,4	0,8	1,6	2,4	3,2	4	8
BDCAA	17,03	0,4	0,8	1,6	2,4	3,2	4	8
DBAA	17,72	0,2	0,4	0,8	1,2	1,6	2	4
CDBAA	20,90	1	2	4	6	8	10	20
PI	21,37	1	1	1	1	1	1	1
TBAA	24,68	2	4	8	12	16	20	40

PI: 2,3-ácido dibromopropionico

4.4 Análise estatística dos resultados

A água bruta das três ETAs foi caracterizada através dos parâmetros temperatura, turbidez, cor aparente, pH e alcalinidade total, utilizando-se as seguintes estatísticas descritivas: média aritmética, média geométrica, mediana, percentil 25%, percentil 75% e desvio padrão.

Os resultados foram apresentados na forma de tabelas e de gráficos *box-whisker* e séries temporais para permitir uma melhor visualização da variabilidade observada em cada ponto de amostragem.

A análise estatística dos resultados foi realizada utilizando-se programa computacional *Statistica 6.1*. Somente os gráficos de séries temporais foram elaborados no programa *Microsoft Office Excel 2007*.

A concentração das espécies de subprodutos amostradas na saída das ETAs e nas redes de distribuição foi avaliada por meio de estatísticas básicas relativas ao número de dados, média aritmética, média geométrica, mediana, percentil 25%, percentil 75% e desvio padrão.

Os dados referentes aos subprodutos foram analisados para verificação da presença de *outliers*, ou seja, observações substancialmente diferentes das outras. Ainda que não se deva descartar a hipótese de erro analítico ou na preservação e coleta de amostras, e tendo-se em vista que um *outlier* pode ser um valor indicativo das reais características da população em estudo, optou-se pela sua não exclusão, devido ao pequeno número de dados coletado em cada período de amostragem (chuvoso e seco).

Algumas análises estatísticas foram efetuadas para verificação da existência de diferenças estatisticamente significativas entre as concentrações de subprodutos medidas na água da saída da ETA e da água da rede de abastecimento. Visto que o número de dados coletado na pesquisa é insuficiente para a determinação do tipo de distribuição de frequência que melhor represente o comportamento das variáveis, foi empregado teste não paramétrico na análise – teste para amostras pareadas de Wilcoxon, considerando o nível de significância (α) de 5%.

A matriz de correlação de Spearman foi utilizada para investigar as correlações entre os subprodutos da cloração e as variáveis que influenciam na formação destas substâncias, em cada ponto de coleta. Por meio dessa matriz, pode-se apontar associações entre variáveis que podem evidenciar a participação de parâmetros individuais na formação de várias espécies de subprodutos. Para a análise da correlação de Spearman, foi considerada significativa a correlação em que $p < 0,05$.

No próximo capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos na presente pesquisa.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item, serão contemplados os seguintes aspectos dos sistemas de tratamento de água estudados: caracterização da água bruta através de gráficos *box-whisker*, séries temporais e estatística descritiva; avaliação espaço-temporal da formação de subprodutos da cloração por meio de estatística descritiva e dos coeficientes de correlação com os fatores que influenciam na sua formação. Os resultados de cada ETA foram tratados separadamente. No apêndice A são apresentados os resultados das análises físico-químicas das águas bruta (AB) e tratada (AT e REDE). No apêndice B encontram-se os resultados de subprodutos da água tratada (AT e REDE) das ETAs A, B e C.

5.1 ETA A

5.1.1 Caracterização da água bruta

A caracterização da água bruta foi realizada com relação aos parâmetros temperatura, turbidez, cor aparente, pH, alcalinidade total e carbono orgânico dissolvido. Foram apresentados na pesquisa somente cinco resultados de carbono orgânico, correspondente às cinco amostragens finais. No entanto, a quantificação de carbono orgânico total (referente à soma das parcelas dissolvida e particulada) foi realizada nos sete primeiros meses, mas os dados foram excluídos devido à inconsistência dos resultados. Deste modo, os resultados de carbono orgânico dissolvido não foram analisados estatisticamente, tendo em vista o pequeno número de dados. Assim, estes foram utilizados em comentários qualitativos na caracterização da água bruta.

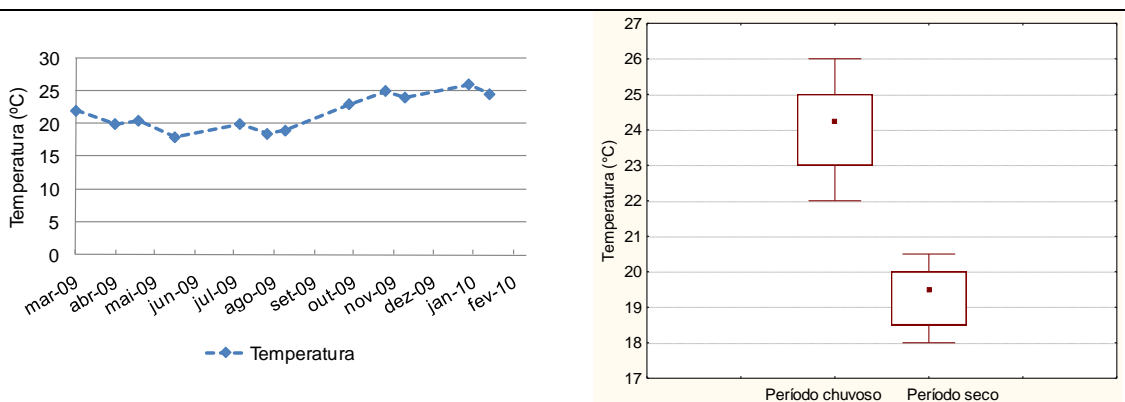
Os resultados que são apresentados compreendem o período entre março de 2009 e fevereiro de 2010. Somente as amostragens na ETA B foram iniciadas no mês de abril de 2009, devido à inserção posterior desta ETA na pesquisa, quando a mesma já havia sido iniciada.

Na Tabela 5.1 é apresentada a estatística descritiva (média aritmética, média geométrica, mediana, percentil 25%, percentil 75% e desvio padrão) das variáveis temperatura, turbidez, cor aparente, pH e alcalinidade total.

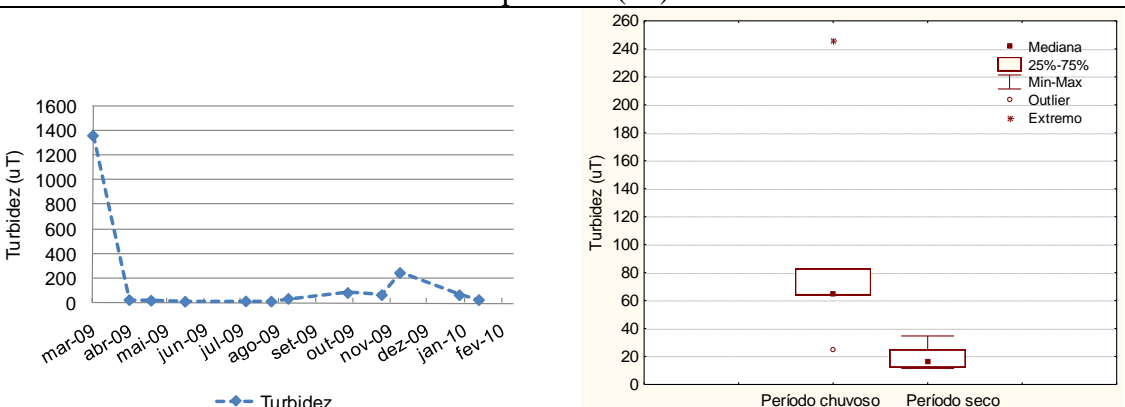
Na Figura 5.1 são apresentados os gráficos *box-whisker* e séries temporais de cada parâmetro monitorado. Os gráficos apresentam dados tanto do período seco (abril a setembro) como do período chuvoso (outubro a março).

Tabela 5.1 – Estatística descritiva dos parâmetros monitorados mensalmente na água bruta – ETA A

Parâmetro	Temperatura (°C)	Turbidez (uT)	Cor aparente (uC)	pH	Alcalinidade total (mg.L ⁻¹ CaCO ₃)
Nº.dados	12	12	12	12	12
Média aritmética	21,7	163,7	291	7,3	21,5
Média geométrica	21,5	46,3	111	7,3	21,2
Mediana	21,2	29,8	78	7,3	22,6
Percentil 25%	19,5	16,7	42	7,2	19,6
Percentil 75%	24,2	73,9	203	7,4	23,6
Desvio padrão	2,7	383,8	598	0,1	3,3

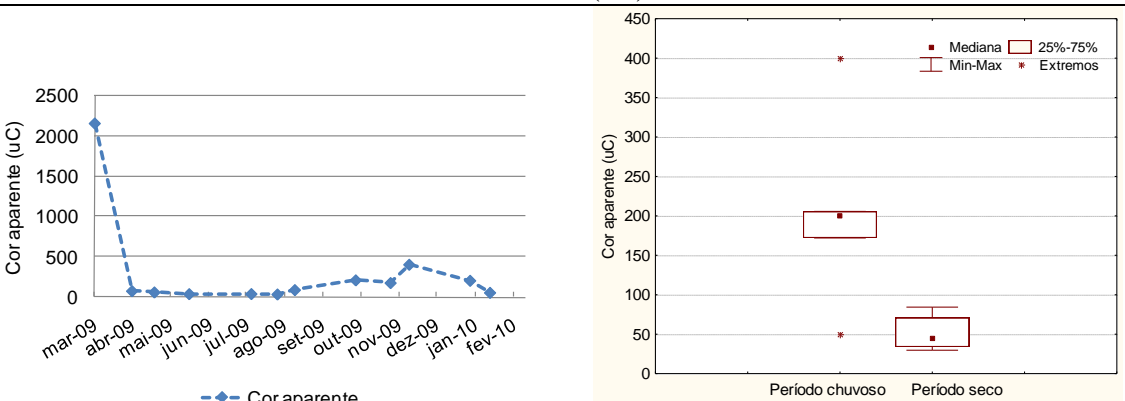


Temperatura (°C)



Nota: O resultado do mês de março não foi apresentado devido à discrepância com relação aos outros valores de turbidez.

Turbidez (uT)



Nota: O resultado do mês de março não foi apresentado devido à discrepância com relação aos outros valores de cor aparente.

Cor aparente (uC)

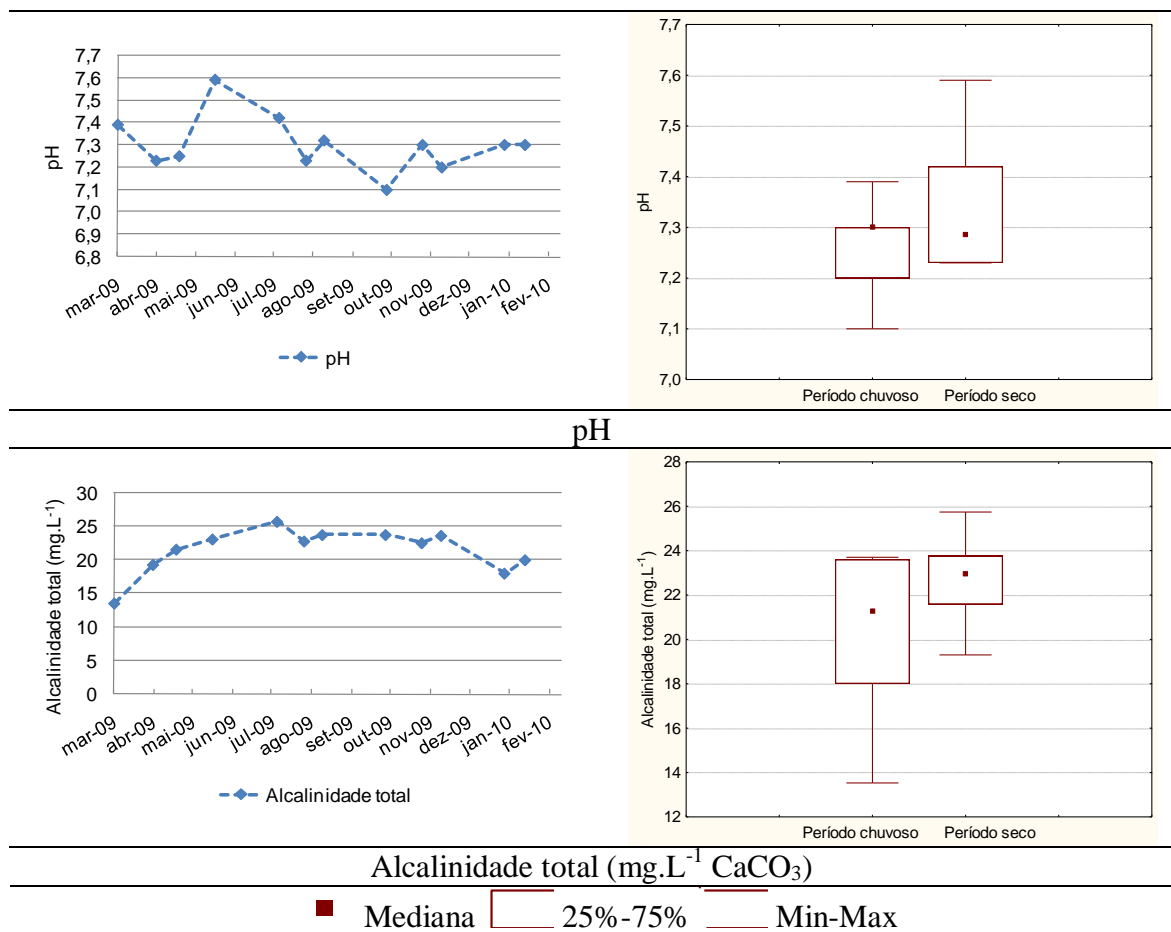


Figura 5.1 – Gráficos *box-whisker* e séries temporais dos parâmetros temperatura, turbidez, cor aparente e alcalinidade total da água bruta afluente à ETA A.

Analisando-se a tabela de estatística descritiva e os gráficos *box-whisker* e séries temporais, observam-se os maiores valores de temperatura ocorrendo no verão, com o valor mínimo de 18°C no mês de junho e o valor máximo de 26°C em janeiro. A temperatura média observada durante todo o período monitorado foi de 21,7°C. Vale lembrar que as amostragens não foram realizadas no mesmo horário, o que pode influir nos resultados. Ao analisar a Figura 5.1, observa-se diferença acentuada entre as temperaturas das estações seca e chuvosa, o que foi confirmado pelo teste de Wilcoxon, mostrando haver diferença estatisticamente significativa entre os dois períodos no nível de significância de 5%, que pode ser atribuída às características climáticas da região (clima tropical). Vale ressaltar que a temperatura é um importante fator de influência na formação de subprodutos organoclorados, e a temperatura mais elevada pode favorecer a formação destes compostos.

A turbidez variou de 11,5 uT no mês de junho a 1.365,0 uT no mês de março. Este valor elevado de turbidez está associado à ocorrência de forte precipitação no dia da amostragem. Os menores valores de turbidez são observados no período seco, entre os meses de abril e setembro.

Assim como a turbidez, e como era de se esperar, os menores valores de cor aparente ocorreram no período seco, variando de 34 uC, em junho, a 2.160 uC, em março. Deste modo, observa-se o comportamento da curva de série temporal semelhante à curva do parâmetro turbidez. O elevado valor no mês de março está associado à presença de partículas suspensas na água em maior quantidade. Assim, o elevado valor médio de cor aparente, de 291 uC, é reflexo da influência do valor elevado de turbidez no mês de março, visto que, como medida de tendência central, a média aritmética é bastante susceptível a valores extremos. A priori, não se pode afirmar que o aumento da presença de partículas suspensas potencializa a formação de subprodutos indesejados, uma vez que os resultados de turbidez e cor aparente não refletem as características das partículas presentes na água, não apontando, portanto, se há predominância de partículas orgânicas ou inorgânicas.

Os resultados de turbidez e cor aparente do mês de março não foram apresentados nos diagramas *box-whisker*, tendo em vista seus valores atípicos que afastaram os dados da tendência geral. Como discutido anteriormente, esses valores atípicos são devido à ocorrência de forte precipitação no dia da amostragem.

Analisando-se os valores de pH, observa-se uma pequena faixa de variação, de 7,1 a 7,6. A alcalinidade total média observada foi de $21,5 \text{ mg.L}^{-1} \text{ CaCO}_3$. Não foi detectada diferença significativa nos valores obtidos para pH e alcalinidade entre as estações seca e chuvosa. Deste modo, considerando-se estes parâmetros isoladamente, o potencial de formação de subprodutos indesejados da cloração não sofreria influência da variação sazonal da qualidade da água (período seco e período chuvoso).

Dos valores de carbono orgânico dissolvido, obteve-se resultados somente do período chuvoso, cuja faixa de variação foi de 1,6 a $10,3 \text{ mg.L}^{-1}$, com estes valores ocorrendo nos meses de outubro e novembro, respectivamente.

5.1.2 Formação de subprodutos da cloração

A estatística descritiva dos dados de concentração de cada espécie de THM e dos AHA5 (ácido monocloraacético, ácido monobromoacético, ácido dicloroacético, ácido tricloroacético e ácido dibromoacético) é apresentada nas tabelas 5.2 e 5.3.

Tabela 5.2 – Estatística descritiva referente às concentrações das espécies de THM amostradas na saída da ETA A (AT) e na rede de distribuição (REDE)

Parâmetro	CF ($\mu\text{g.L}^{-1}$)		BDCM ($\mu\text{g.L}^{-1}$)		DBCM ($\mu\text{g.L}^{-1}$)		BF ($\mu\text{g.L}^{-1}$)		THM total ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	
	AT	REDE	AT	REDE	AT	REDE	AT	REDE	AT	REDE
Nº.dados	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
Média aritmética	13,7	18,6	1,4	1,9	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	15,1	20,4
Média geométrica	11,1	14,1	-	-	-	-	-	-	12,4	15,9
Mediana	10,5	12,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	12,0	16,0
Percentil 25%	7,6	8,8	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	8,1	10,0
Percentil 75%	14,2	28,8	1,0	3,4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	18,0	32,0
Desvio padrão	12,1	14,5	2,9	2,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	11,9	14,3

Nota: (-) valores não calculados devido à presença de concentrações inferiores ao limite de detecção.

Tabela 5.3 – Estatística descritiva referente às concentrações das espécies de AHA amostradas na saída da ETA A (AT) e na rede de distribuição (REDE)

Parâmetro	MCAA ($\mu\text{g.L}^{-1}$)		MBAA ($\mu\text{g.L}^{-1}$)		DCAA ($\mu\text{g.L}^{-1}$)		TCAA ($\mu\text{g.L}^{-1}$)		DBAA ($\mu\text{g.L}^{-1}$)		AHA5 ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	
	AT	REDE	AT	REDE	AT	REDE	AT	REDE	AT	REDE	AT	REDE
Nº.dados	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
Média aritmética	8,1	7,7	0,8	0,6	5,6	8,4	1,1	1,9	<0,1	<0,1	16,1	18,6
Média geométrica	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13,2	10,9
Mediana	10,2	7,1	<0,1	<0,1	4,7	7,0	0,7	0,8	<0,1	<0,1	18,3	20,8
Percentil 25%	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	2,3	3,2	0,1	0,1	<0,1	<0,1	8,6	9,5
Percentil 75%	15,0	14,6	0,7	<0,1	8,8	11,6	1,8	2,2	<0,1	<0,1	23,4	25,8
Desvio padrão	7,6	8,1	2,0	2,2	4,3	7,3	1,2	2,7	<0,1	<0,1	8,8	11,3

Nota: (-) valores não calculados devido à presença de concentrações inferiores ao limite de detecção.

Como pode ser observado, entre os trialometanos quantificados, o clorofórmio foi o que apresentou maior concentração, tanto na saída da ETA, como na rede de abastecimento. Este subproduto correspondeu a mais que 52% dos THM total para as amostras analisadas na saída da ETA, e superiores a 56% dos THM total para a água da rede de distribuição, quando verificada a ocorrência de trialometanos. Em algumas amostras, o clorofórmio chega a representar aproximadamente 100% dos trialometanos total. Depois do clorofórmio, as maiores contribuições de THM foram do bromodiclorometano. O dibromoclorometano e o bromofórmio não foram quantificados nas amostras devido suas concentrações estarem abaixo do limite de detecção da técnica ($0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$).

Essa elevada concentração de clorofórmio pode ser explicada pelo maior teor de cloro residual na água devido ao processo de cloração utilizado na ETA e à provável baixa concentração de bromo na água bruta. Singer (1994) comenta que em águas cuja concentração de brometos é elevada (maior que 1 mg.L^{-1} , por exemplo), é possível formar grandes quantidades de espécies bromadas, como bromofórmio e ácido dibromoacético.

Valores próximos a 85% de clorofórmio em relação aos resultados de THM foram encontrados por outros autores, como por exemplo, em águas potáveis do município de Viçosa (Carlos, 2002 *apud* Leles, 2005). Tominaga e Midio (1999) relataram valores de cerca

de 80% na água distribuída à população do município de São Paulo, no período de 5/7 a 4/8/1998. Trabalho realizado por Bellar *et al.* (1974) na água clorada proveniente do rio Ohio, nos Estados Unidos, apontou valores próximos a 95% de clorofórmio em relação aos resultados de THM. Roccaro *et al.* (2008) também observaram a predominância de clorofórmio em água clorada do reservatório Ancipa, na Itália, com esta espécie chegando a representar 75% do total de trihalometanos.

Dos ácidos haloacéticos, os ácidos monocloroacético e dicloroacético predominaram na maioria das amostras, havendo, deste modo, divergência com os resultados comumente relatados na literatura. Reckhow *et al.* (1990), por exemplo, comentam que o DCAA e TCAA respondem pela maior fração de compostos organoclorados não voláteis produzidos pela cloração. Analogamente, Williams *et al.* (1997), avaliando a ocorrência de subprodutos em 53 ETAs do Canadá que tinham como agente desinfetante o cloro, verificaram que o DCAA e TCAA foram os AHAs encontrados em todas as amostras da água tratada, e as concentrações de AHA total frequentemente igualaram ou excederam as concentrações de THM.

O ácido monocloroacético apareceu em maior concentração em 54% do total de amostras analisadas (soma das amostras dos pontos AT e REDE), ao passo que o ácido dicloroacético prevaleceu em 38% das amostras. Por último, cada um dos subprodutos ácidos tricloroacético e monobromoacético apareceram em maior concentração em 4% do total de amostras. Segundo Pope *et al.* (2006), a pré-cloração pode aumentar a formação de ácido monocloroacético, podendo haver aumento também dos ácidos dicloroacético e tricloroacético.

A cloropicrina foi verificada abaixo do limite de detecção em todas as amostras ($< 0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$). Foi verificada somente uma ocorrência de halocetona (mês de novembro) e cinco ocorrências de haloacetônitrilas, entre os meses de dezembro/2009 e fevereiro/2010. Singer (1994) comenta que alguns subprodutos halogenados como, por exemplo, as haloacetônitrilas e halocetonas, formam-se rapidamente na cloração, mas diminuem em seguida devido à hidrólise ou reações com o cloro residual.

Houve presença de cloro hidrato em 25% das amostras analisadas, com concentrações variando de $< 0,1$ a $6,5 \mu\text{g.L}^{-1}$. Pesquisa mencionada anteriormente, realizada por Williams *et al.* (1997), que avaliou a ocorrência de subprodutos em 53 ETAs no Canadá, mostrou que depois dos THMs e AHAs, o cloro hidrato foi o subproduto predominante, com concentrações variando de $< 0,1$ a $14,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ nas estações de tratamento que utilizavam cloro como agente

desinfetante, e de $< 0,1$ a $18,9 \mu\text{g.L}^{-1}$ no sistema de distribuição, no verão (temperatura variando de 6 a 35°C).

Na Figura 5.2 é apresentado um cromatograma típico obtido na calibração do método 551.1 da USEPA para determinação de trihalometanos, cloro hidratato, haloacetoneitrilas, haloacetonas e cloropicrina, enquanto na Figura 5.3 é apresentado um cromatograma típico de calibração do método 552.2 de ácidos haloacéticos. Observa-se boa separação dos picos referentes às espécies de cada classe de subprodutos.

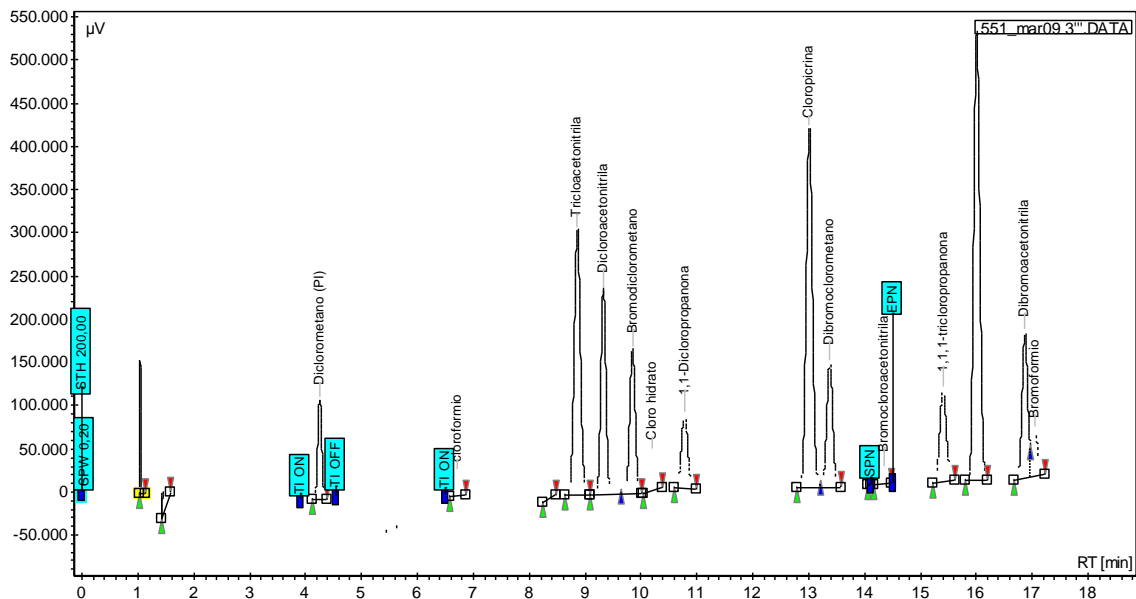


Figura 5.2 – Cromatograma típico obtido na calibração para determinação de trihalometanos, cloro hidratato, haloacetoneitrilas, haloacetonas e cloropicrina (ponto 3 do resumo da curva analítica de calibração).

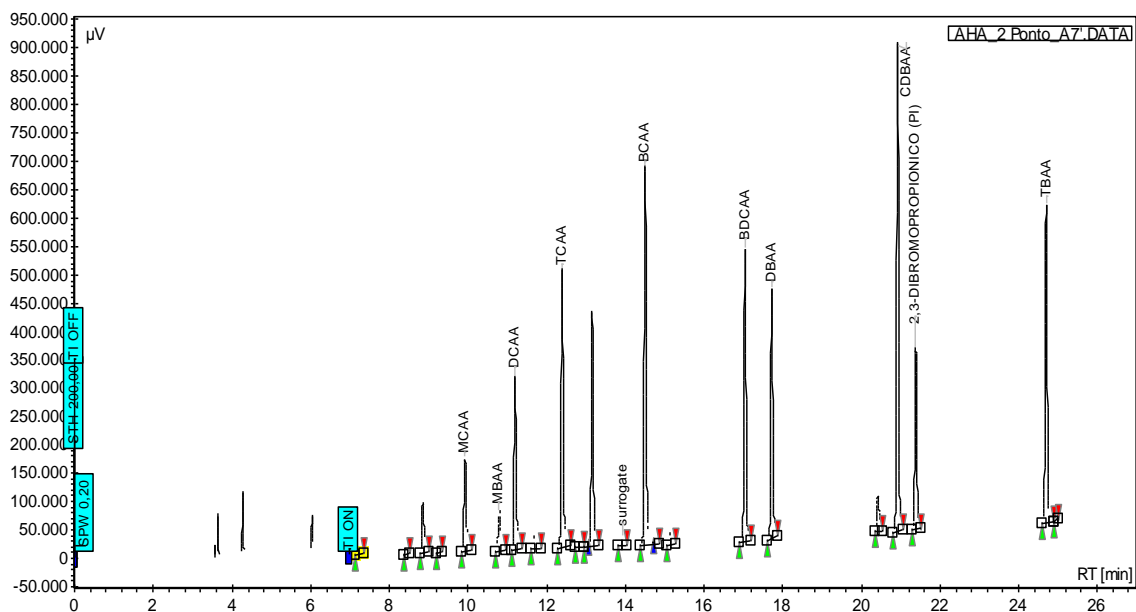


Figura 5.3 – Cromatograma típico obtido na calibração para determinação de ácidos haloacéticos (ponto 7 do resumo da curva analítica de calibração).

5.1.3 Fatores que influenciam a formação de subprodutos da cloração

As correlações entre os subprodutos da cloração e as variáveis que influenciam na formação destas substâncias foram investigadas por meio da matriz de correlação de Spearman.

Nas tabelas 5.4 e 5.5 são mostradas as matrizes de correlação para as amostragens realizadas na saída da ETA (AT) e na rede de distribuição (REDE) correspondente à ETA A.

Tabela 5.4 – Coeficientes de correlação de Spearman para amostragens realizadas na AT da ETA A

Parâmetro	Temperatura	pH	Cloro residual
THM total	0,674	-0,538	-0,423
AHA total	-0,042	-0,447	0,188
HAN total	0,678	-0,403	-0,747
CH	0,429	-0,591	-0,021

Nota: Coeficientes em negrito são estatisticamente significativos, ao nível de significância de 5%.

Tabela 5.5 – Coeficientes de correlação de Spearman para amostragens realizadas na REDE da ETA A

Parâmetro	Temperatura	pH	Cloro residual
THM total	0,561	-0,171	0,221
AHA total	0,024	-0,214	0,270
HAN total	0,651	-0,374	-0,078
CH	0,187	-0,338	0,233

Nota: Coeficientes em negrito são estatisticamente significativos, ao nível de significância de 5%.

Ao examinar as tabelas 5.4 e 5.5, considerando um nível de significância de 5%, observa-se que somente a haloacetnitrila apresentou coeficiente de correlação significativo com o parâmetro temperatura nas estações de coleta AT e REDE, e o subproduto THM na estação de coleta AT. Todavia, o incremento na temperatura das amostras promoveu aumento na formação de subprodutos. Somente a formação de AHA total na AT apresentou comportamento distinto.

Associando-se a ocorrência de subprodutos ao parâmetro pH, estes demonstraram tendência ao aumento com a redução dos valores de pH. Segundo Singer (1994), muitos subprodutos halogenados tendem a hidrolisar em valores de pH alcalino. A haloacetnitrila apresentou coeficiente de correlação significativo inverso com o cloro residual na estação de coleta AT. Embora observada correlação estatisticamente significativa, este resultado baseou-se num número pequeno de dados, tendo em vista que apenas três valores foram superiores ao limite de detecção.

A correlação do conteúdo de carbono orgânico dissolvido não foi apresentada em tabela, tendo em vista o número limitado de dados obtido deste parâmetro. No entanto, analisando-se

somente os resultados das cinco últimas amostragens, apenas o cloro hidratado apresentou coeficiente de correlação significativo com o COD (de 0,89), na saída da ETA.

Embora diversos pesquisadores (SINGER, 1994; MOHAMED e ALI, 1995; MARMO *et al.*, 2006; HUA e RECKHOW, 2008) tenham apontado estes fatores como os principais responsáveis pela formação de subprodutos, outras características da água que não foram medidas podem ter influenciado na formação de subprodutos e, apesar de o efeito de cada parâmetro isolado não ter fornecido um coeficiente de correlação estatisticamente significativo, a formação de subprodutos pode estar sendo influenciada pelo efeito simultâneo de diversas variáveis.

Analisando-se as concentrações de cloro das amostras de água tratada coletadas na saída da ETA e na rede de distribuição (vide tabelas A.2 e A.3 do Apêndice A), verifica-se, em alguns casos, menores concentrações de cloro na saída da ETA, embora o sistema não seja interligado e não haja reacloração na rede de distribuição. No entanto, vale ressaltar que o consumo de cloro na rede de distribuição não deve ser avaliado a partir dos resultados de cloro residual obtidos na saída da ETA e na ponta de rede, uma vez que o tempo de detenção da água não foi considerado nas amostragens, podendo haver ocorrência de alguma alteração na qualidade da água ou mesmo na dosagem de cloro aplicada na ETA, o que torna imprecisa a comparação do consumo de cloro ao longo da rede.

5.1.4 Avaliação espaço-temporal da formação de subprodutos

Os gráficos de avaliação temporal e espacial dos subprodutos THM e AHA totais são apresentados nas figuras 5.4 a 5.7. Vale ressaltar que estes não apresentam a mesma escala, devido às diferentes magnitudes de formação de cada subproduto.

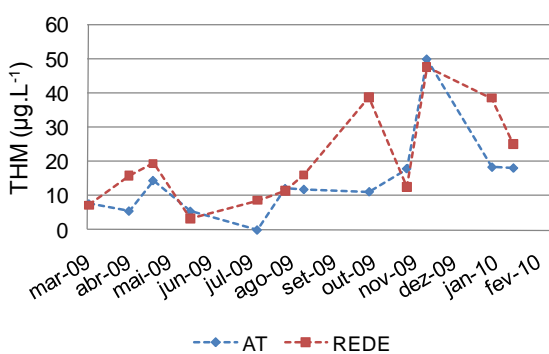


Figura 5.4 – Variação espaço-temporal de THM nos pontos de amostragem AT e REDE da ETA A.

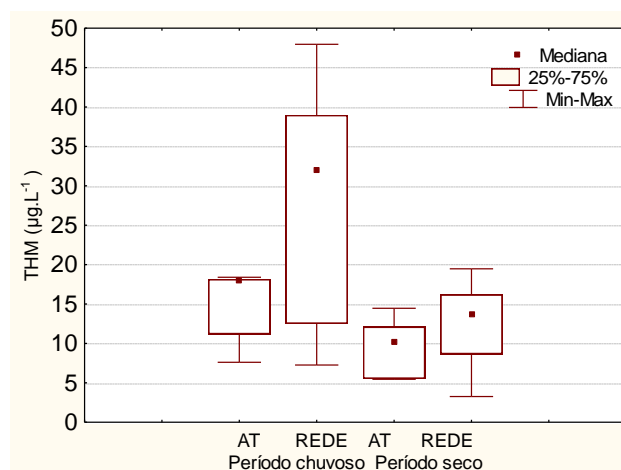


Figura 5.5 – Gráfico *box-whisker* da ocorrência de THM nos pontos de amostragem AT e REDE da ETA A.

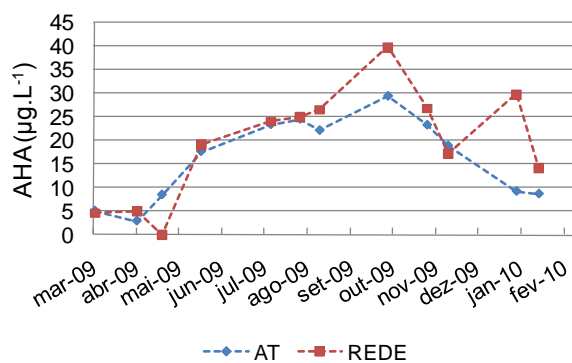


Figura 5.6 – Variação espaço-temporal de AHA nos pontos de amostragem AT e REDE da ETA A.

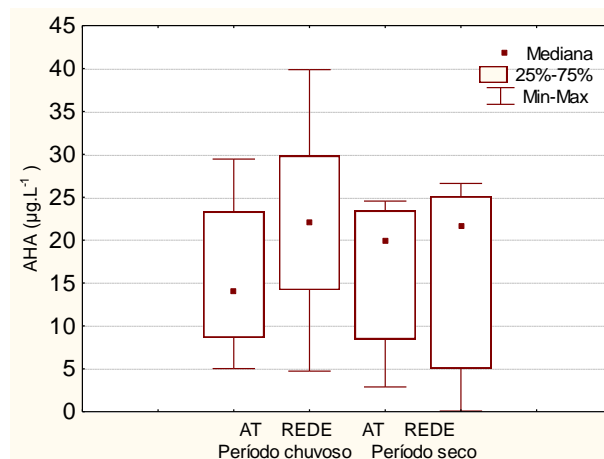


Figura 5.7 – Gráfico *box-whisker* da ocorrência de AHA nos pontos de amostragem AT e REDE da ETA A.

Não foram apresentados os gráficos de variação espaço-temporal para os subprodutos haloacetona, haloacetoneitrila, cloropicrina e cloro hidrato, visto que a maioria das amostras (96, 79, 100 e 75%, respectivamente) apresentou concentrações baixas, algumas das quais inferiores ao limite de detecção ($< 0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$).

Em cada gráfico *box-whisker* da concentração de THM e AHA na água, foram considerados os resultados obtidos nos pontos de amostragem AT e REDE. São apresentados nas figuras os valores mínimo e máximo, os percentis 25 e 75% e a mediana referente aos subprodutos analisados.

Os valores medianos de trihalometanos obtidos na saída da ETA e na rede de distribuição foram de $12,0$ e $16,0 \mu\text{g.L}^{-1}$, não sendo constatada, através do teste de Wilcoxon, diferença estatisticamente significativa. Como a reação de formação de subprodutos é lenta, ela pode ser iniciada no processo de cloração e continuar ocorrendo até que a água seja utilizada pelo consumidor.

Analisando-se o gráfico da Figura 5.5, podem ser verificados efeitos sazonais na taxa de formação de THM. Em razão das temperaturas maiores no verão, as reações são mais rápidas, havendo aumento da concentração de subprodutos, enquanto no inverno, a concentração de subprodutos resultou menor. O aumento da concentração de THM ao longo da rede pode ser atribuído à presença de compostos orgânicos não removidos no tratamento de água e que reagiram com o cloro residual.

Embora alguns autores (STEVENS e SYMONS, 1977; SINGER, 1994; DI BERNARDO e DANTAS, 2005) mencionam que a formação de THM tende a aumentar com o aumento do

tempo de residência no sistema de distribuição de água, isto não foi observado em todas as amostragens, uma vez que 42% delas não apresentou este comportamento. A redução da concentração de THM pode estar associada à sua degradação ao longo do tempo ou mesmo à volatilização destes compostos, resultando em menores concentrações de THM no ponto de maior tempo de detenção do sistema. Não se deve descartar também a hipótese de erro analítico ou na coleta e preservação de amostras. A ocorrência de concentrações menores deste subproduto resultou da redução tanto de CF como de BDCM ao longo da rede. Porém, o CF foi o maior responsável pela redução da concentração de THM, haja vista também sua maior contribuição em virtude de sua maior ocorrência.

Contudo, nota-se, pelo gráfico *box-whisker*, que não há diferença acentuada na concentração de THM entre os pontos de amostragem AT e REDE nos períodos seco e chuvoso, o que foi confirmado pelo teste de Wilcoxon, que mostrou não haver diferença estatisticamente significativa entre os pontos, ao nível de significância de 5%. No entanto, deve-se atentar para o pequeno número de dados obtidos em cada ponto de amostragem, o que pode comprometer a análise.

Os valores medianos de ácidos haloacéticos obtidos na saída da ETA e na rede de distribuição foram de 18,3 e 21,7 $\mu\text{g.L}^{-1}$, não sendo constatada, através do teste de Wilcoxon, diferença estatisticamente significativa. Pode-se notar pelas figuras 5.6 e 5.7, que a formação de AHA também tende a aumentar com o tempo em que a água permanece na rede de distribuição. O tempo de detenção, de aproximadamente 3,1 horas, pode não ser suficiente para a completa formação e degradação desses subprodutos.

Com relação aos trihalometanos, todos os valores, tanto no período mais seco, quanto no período de chuvas, foram inferiores ao limite estabelecido pela Portaria MS nº 518/2004, igual a 0,1 mg.L^{-1} para trihalometanos total.

Visto que a Portaria MS nº 518/2004 não dispõe de um valor limite para AHA, os valores encontrados nesta pesquisa foram comparados com o padrão regulado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, de 60 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Assim, todos os valores, tanto do período seco, como do período de chuvas, foram inferiores a este limite. No entanto, vale ressaltar que este padrão refere-se apenas a cinco (AHA5: ácido monocloroacético, ácido monobromoacético, ácido dicloroacético, ácido tricloroacético e ácido dibromoacético) das nove espécies conhecidas de ácidos haloacéticos citadas por Paschoalato (2005).

5.2 ETA B

5.2.1 Caracterização da água bruta

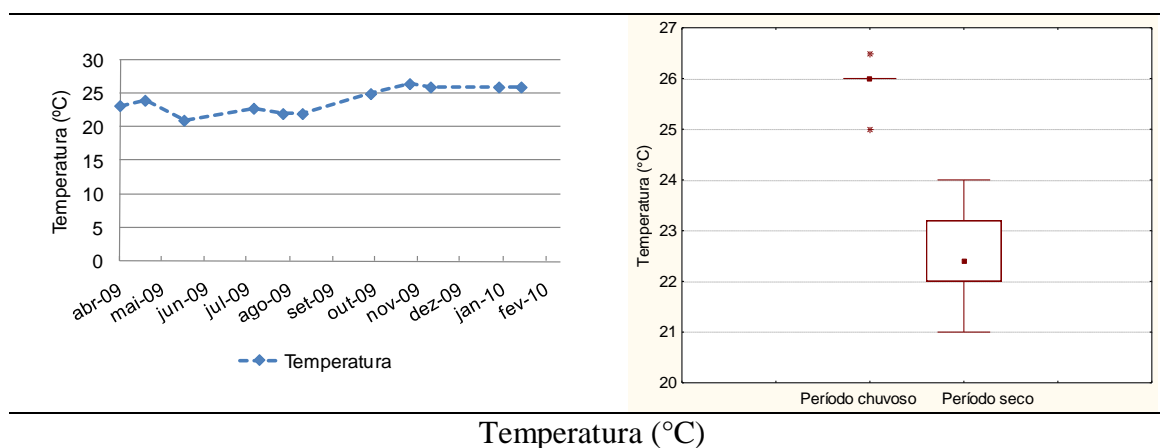
Os resultados apresentados neste item compreendem o período entre abril de 2009 e fevereiro de 2010, tendo em vista a inserção desta ETA após o início da pesquisa, conforme comentado anteriormente.

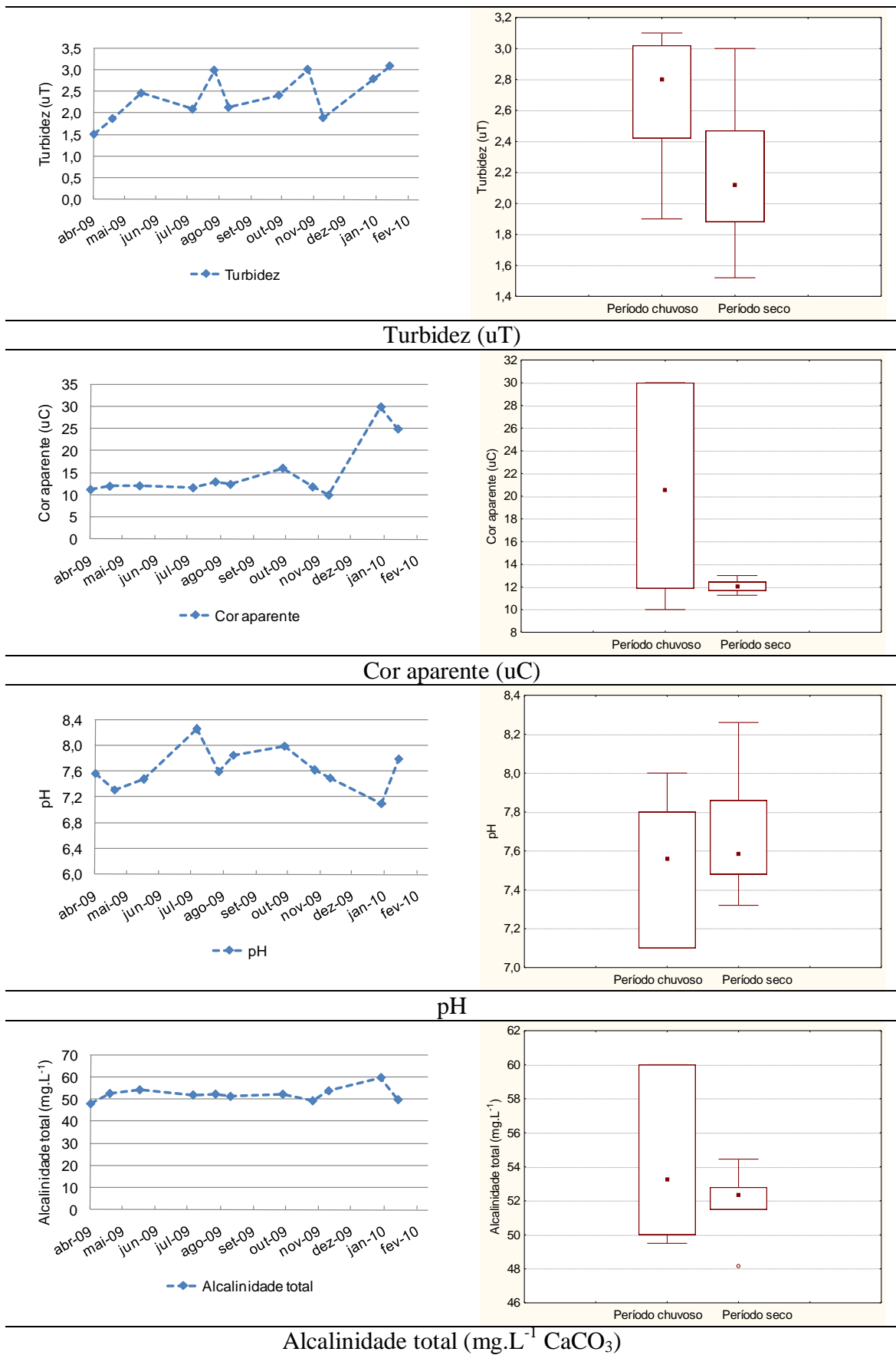
Na Tabela 5.6 é apresentada a estatística descritiva (média aritmética, média geométrica, mediana, percentil 25%, percentil 75% e desvio padrão) das variáveis temperatura, turbidez, cor aparente, pH e alcalinidade total.

Tabela 5.6 – Estatística descritiva dos parâmetros amostrados mensalmente na água bruta – ETA B

Parâmetro	Temperatura (°C)	Turbidez (uT)	Cor aparente (uC)	pH	Alcalinidade total (mg.L ⁻¹ CaCO ₃)
Nº.dados	11	11	11	11	11
Média aritmética	24,0	2,4	15	7,6	52,5
Média geométrica	24,0	2,3	14	7,6	52,4
Mediana	24,0	2,4	12	7,6	52,5
Percentil 25%	22,0	1,9	12	7,5	50,0
Percentil 75%	26,0	3,0	16	7,9	54,0
Desvio padrão	1,9	0,5	6,4	0,3	3,1

Podem ser visualizados na Figura 5.8 os gráficos *box-whisker* e séries temporais de cada parâmetro monitorado. Os gráficos apresentam dados tanto do período seco (abril a setembro) como do período chuvoso (outubro a março).





■ Mediana □ 25%-75% ▭ Min-Max

Figura 5.8 – Gráficos *box-whisker* e séries temporais dos parâmetros temperatura, turbidez, cor aparente e alcalinidade total da água bruta afluyente à ETA B.

Analisando-se a tabela de estatística descritiva e os gráficos *box-whisker* e séries temporais, observam-se os maiores valores de temperatura ocorrendo no período chuvoso (outubro a março), que abrange as estações mais quentes do ano, com o valor mínimo de 21°C no mês de junho e o valor máximo de 26,5°C, em novembro. A temperatura média observada durante todo o período monitorado foi de 24°C. Ao analisar a Figura 5.8, observa-se diferença entre as temperaturas das estações seca e chuvosa, o que foi confirmado pelo teste de Wilcoxon, que mostrou haver diferença estatisticamente significativa entre os dois períodos. Esta diferença pode ser atribuída às características climáticas da região (clima tropical).

A turbidez da água bruta variou de 1,5 uT (no mês de abril) a 3,1 uT (no mês de fevereiro) durante o período de estudo. A pequena variação neste parâmetro pode ser atribuída ao tipo do manancial de captação de água, um reservatório que funciona como decantador natural. Não foi detectada diferença estatisticamente significativa para este parâmetro entre as estações seca e chuvosa.

Como pode ser observado, o pico de cor aparente ocorreu no mês de janeiro. Neste mês, normalmente há grande intensidade de chuva na região, o que contribui para aumentar o valor da cor aparente da água bruta. Não foi detectada diferença estatisticamente significativa para este parâmetro entre as estações seca e chuvosa.

Analisando-se os valores de alcalinidade total, observa-se uma faixa de variação de 48,2 a 60,0 mg.L⁻¹ CaCO₃. O pH, por sua vez, atingiu um valor mínimo de 7,1 em janeiro de 2010 e um valor máximo de 8,3 em julho de 2009. Não foi detectada diferença estatisticamente significativa para estes parâmetros entre as estações seca e chuvosa. Deste modo, considerando-se estes parâmetros isoladamente, o potencial de formação de subprodutos indesejados da cloração não sofreria influência da variação sazonal da qualidade da água (período seco e período chuvoso).

Dos valores de carbono orgânico dissolvido, obteve-se resultados somente do período chuvoso, cuja faixa de variação foi de 3,8 a 15,0 mg.L⁻¹.

5.2.2 Formação de subprodutos da cloração

A estatística descritiva dos dados de concentração de cada espécie de THM e dos AHA5 (ácido monocloraacético, ácido monobromoacético, ácido dicloroacético, ácido tricloroacético e ácido dibromoacético) é apresentada nas tabelas 5.7 e 5.8.

Tabela 5.7 – Estatística descritiva referente às concentrações das espécies de THM amostradas na saída da ETA B (AT) e na rede de distribuição (REDE)

Parâmetro	CF ($\mu\text{g.L}^{-1}$)		BDCM ($\mu\text{g.L}^{-1}$)		DBCM ($\mu\text{g.L}^{-1}$)		BF ($\mu\text{g.L}^{-1}$)		THM total ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	
	AT	REDE	AT	REDE	AT	REDE	AT	REDE	AT	REDE
Nº.dados	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
Média aritmética	26,1	25,4	3,4	1,4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	29,5	26,9
Média geométrica	-	19,9	-	-	-	-	-	-	-	20,5
Mediana	14,0	26,6	2,2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	21,1	26,9
Percentil 25%	6,7	20,7	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	11,5	20,7
Percentil 75%	25,0	33,1	5,8	3,6	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	29,8	33,1
Desvio padrão	39,5	14,4	4,0	2,6	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	39,3	16,5

Nota: (-) valores não calculados devido à presença de concentrações inferiores ao limite de detecção.

Tabela 5.8 – Estatística descritiva referente às concentrações das espécies de AHA amostradas na saída da ETA B (AT) e na rede de distribuição (REDE)

Parâmetro	MCAA ($\mu\text{g.L}^{-1}$)		MBAA ($\mu\text{g.L}^{-1}$)		DCAA ($\mu\text{g.L}^{-1}$)		TCAA ($\mu\text{g.L}^{-1}$)		DBAA ($\mu\text{g.L}^{-1}$)		AHA5 ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	
	AT	REDE	AT	REDE	AT	REDE	AT	REDE	AT	REDE	AT	REDE
Nº.dados	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
Média aritmética	9,1	9,9	3,6	5,4	10,7	10,5	4,0	5,4	<0,1	<0,1	27,5	31,3
Média geométrica	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	19,4	22,6
Mediana	15,3	15,6	<0,1	<0,1	11,9	11,5	1,9	2,7	<0,1	<0,1	29,4	33,9
Percentil 25%	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	7,8	6,5	0,4	0,9	<0,1	<0,1	17,2	23,1
Percentil 75%	17,1	16,8	1,4	11,2	14,8	15,2	3,9	7,0	<0,1	<0,1	31,4	40,4
Desvio padrão	8,7	8,5	8,2	8,6	6,6	6,1	5,6	6,4	<0,1	<0,1	14,2	15,1

Nota: (-) valores não calculados devido à presença de concentrações inferiores ao limite de detecção.

Como pode ser observado, entre os trialometanos quantificados, o clorofórmio foi o que apresentou maior formação, tanto na saída da ETA, como na rede de abastecimento. Este subproduto apresentou valores superiores a 36% dos THM total para as amostras analisadas na saída da ETA, e superiores a 87% dos THM total para a água da rede de distribuição, quando verificada a ocorrência de trialometanos. Em 50% do total de amostras, o clorofórmio chega a representar aproximadamente 100% dos trialometanos total.

Depois do clorofórmio, as maiores contribuições de THM foram do bromodiclorometano. O dibromoclorometano e o bromofórmio não foram quantificados nas amostras devido suas concentrações estarem abaixo do limite de detecção da técnica ($0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$). Analogamente à ETA A, a elevada concentração de clorofórmio está centrada no maior teor de cloro residual na água devido ao processo de cloração utilizado na ETA e à provável baixa concentração de bromo na água bruta.

Singer (1994) menciona os ácidos haloacéticos como a segunda classe de subprodutos da cloração que ocorre em maior concentração, sendo que as espécies ácido dicloroacético e ácido tricloroacético ocorrem em maiores concentrações. Contudo, desta última classe, o ácido monocloroacético predominou na maioria das amostras, aparecendo em maior concentração em 55% do total de amostras analisadas (soma das amostras dos pontos AT e

REDE), ao passo que os ácidos dicloroacético e tricloroacético responderam, cada um, por 18% das amostras. Os 9% restantes foram atribuídos à ocorrência de ácido monobromoacético.

A cloropicrina foi verificada abaixo do limite de detecção em todas as amostras ($< 0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$). Foram verificadas sete ocorrências de halocetonas, nos meses de abril, dezembro, janeiro e fevereiro. As haloacetoneitrilas apareceram em aproximadamente 45% do total de amostras, com a maior parte ocorrendo na estação quente. Houve presença de cloro hidratado em 55% das amostras analisadas.

5.2.3 Fatores que influenciam a formação de subprodutos da cloração

As correlações entre os subprodutos da cloração e as variáveis que influenciam na formação destas substâncias foram investigadas por meio da matriz de correlação de Spearman.

Nas tabelas 5.9 e 5.10 são mostradas as matrizes de correlação para as amostragens realizadas na saída da ETA (AT) e na rede de distribuição (REDE) da ETA B.

Tabela 5.9 – Coeficientes de correlação de Spearman para amostragens realizadas na AT da ETA B

Parâmetro	Temperatura	pH	Cloro residual
THM total	0,776	-0,611	0,031
AHA total	0,199	0,217	-0,004
HAN total	0,819	-0,608	0,021
HC total	0,635	-0,522	-0,151
CH	0,327	-0,190	-0,105

Nota: Coeficientes em negrito são estatisticamente significativos, ao nível de significância de 5%.

Tabela 5.10 – Coeficientes de correlação de Spearman para amostragens realizadas na REDE da ETA B

Parâmetro	Temperatura	pH	Cloro residual
THM total	0,762	0,000	0,124
AHA total	0,278	-0,210	0,574
HAN total	0,857	-0,244	0,163
HC total	0,650	0,148	0,362
CH	0,099	0,364	-0,523

Nota: Coeficientes em negrito são estatisticamente significativos, ao nível de significância de 5%.

Ao examinar as tabelas 5.9 e 5.10, considerando um nível de significância de 5%, observa-se que o THM, HAN e HC totais (da saída da ETA e rede) apresentaram coeficientes de correlação significativos com o parâmetro temperatura. O incremento na temperatura das amostras promoveu aumento também na formação de AHA e CH, tanto na água da saída da ETA como na rede de distribuição.

O parâmetro cloro residual não apresentou coeficientes de correlação significativos com a formação de subprodutos. De certa forma, tais resultados contrariam o que foi exposto na literatura, embora outras características da água que não foram medidas possam ter influenciado nos resultados. O parâmetro pH apresentou coeficientes de correlação significativos somente com os subprodutos THMs e HANs, na água da saída da ETA, embora tenha apresentado relação inversa.

Hua e Reckhow (2008), investigando o efeito do pH na formação de subprodutos da cloração (pH de 5, 7 e 10, temperatura de 20°C e concentração de cloro residual igual a 1 mg.L⁻¹), verificaram que a concentração de THM aumentou com o aumento do pH. A concentração de THM foi de 148, 246 e 420 µg.L⁻¹ para pH igual a 5, 7 e 10, respectivamente, para tempo de contato de 72 horas.

Assim como na ETA A, a correlação do conteúdo de carbono orgânico dissolvido não foi apresentada, tendo em vista o número limitado de dados obtido deste parâmetro. Contudo, analisando-se somente os resultados das cinco últimas amostragens, apenas o cloro hidratado apresentou coeficiente de correlação significativo com o COD (de 0,89), na saída da ETA.

Embora o efeito de cada parâmetro isolado não tenha fornecido um coeficiente de correlação estatisticamente significativo, a formação de subprodutos pode estar sendo influenciada também pelo efeito simultâneo das variáveis consideradas. Tendo em vista que este trabalho contemplou uma avaliação em escala real, não foi possível analisar isoladamente a influência dos diferentes fatores ambientais.

5.2.4 Avaliação espaço-temporal da formação de subprodutos

Os gráficos de avaliação temporal e espacial dos subprodutos THM total, AHA total e CH para a ETA B são apresentados nas figuras 5.9 a 5.14. Vale ressaltar que estes não apresentam a mesma escala, devido às diferentes magnitudes de formação de cada subproduto.

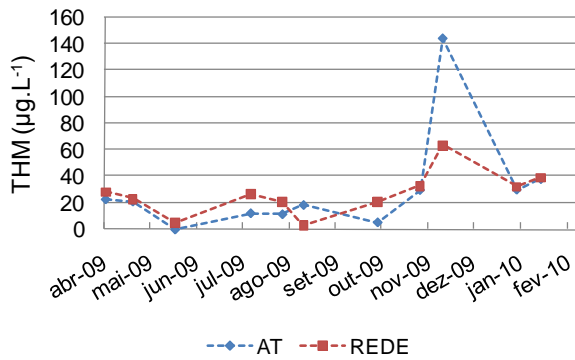


Figura 5.9 – Variação espaço-temporal de THM nos pontos de amostragem AT e REDE da ETA B.

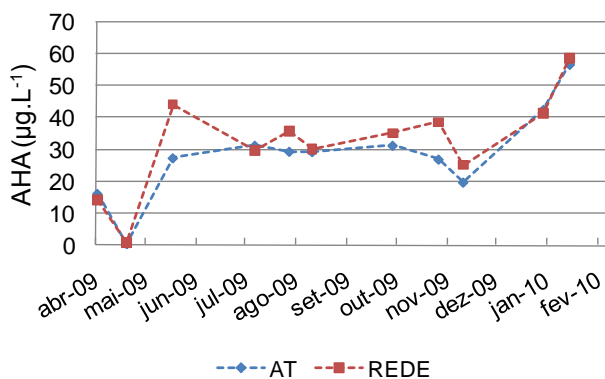


Figura 5.11 – Variação espaço-temporal de AHA nos pontos de amostragem AT e REDE da ETA B.

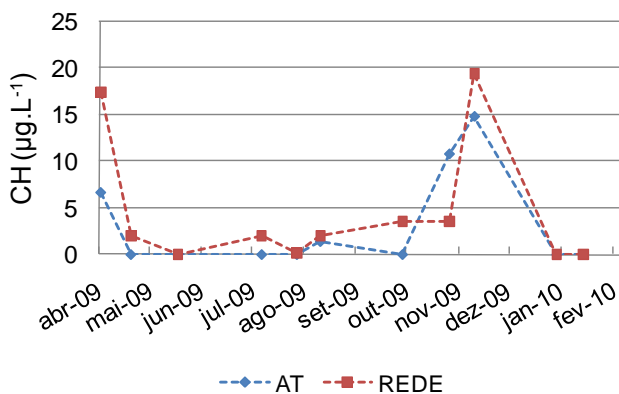


Figura 5.13 – Variação espaço-temporal de CH nos pontos de amostragem AT e REDE da ETA B.

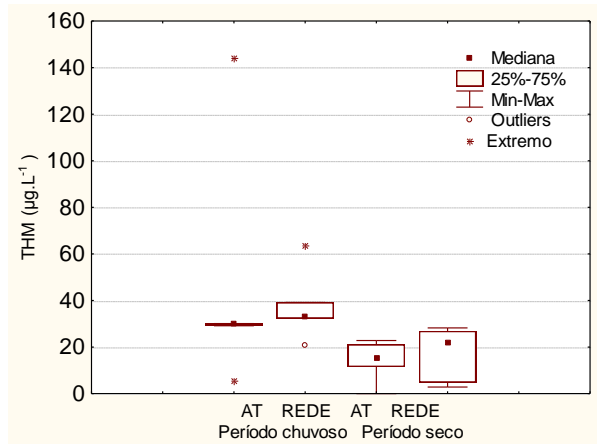


Figura 5.10 – Gráfico *box-whisker* da ocorrência de THM nos pontos de amostragem AT e REDE da ETA B.

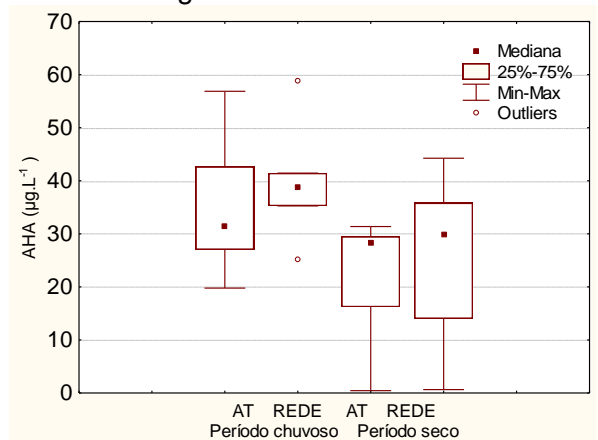


Figura 5.12 – Gráfico *box-whisker* da ocorrência de AHA nos pontos de amostragem AT e REDE da ETA B.

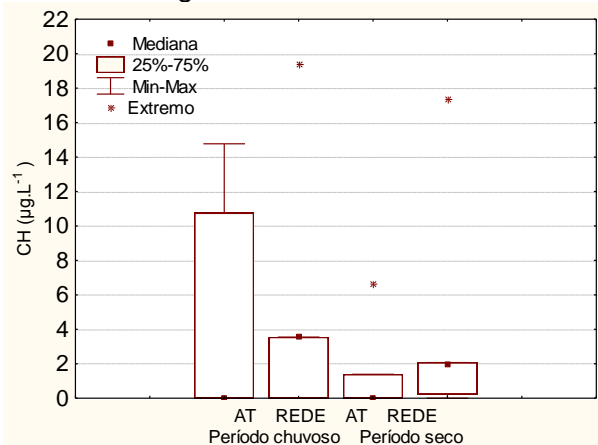


Figura 5.14 – Gráfico *box-whisker* da ocorrência de CH nos pontos de amostragem AT e REDE da ETA B.

Em cada gráfico *box-whisker* da concentração de THM, AHA e CH na água, foram considerados os resultados obtidos nos pontos de amostragem AT e REDE. São apresentados nas figuras os valores mínimo e máximo, os percentis 25 e 75% e a mediana referente aos subprodutos analisados.

Não foram apresentados os gráficos de variação espaço-temporal para os subprodutos haloacetona, haloacetonitrila e cloropicrina, visto que a maioria das amostras (68, 54 e 100%, respectivamente) apresentou baixas concentrações, algumas das quais abaixo do limite de detecção ($< 0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$).

Pelos gráficos mostrados nas figuras 5.9 e 5.10, pode-se observar que a formação de THM tende a aumentar com o tempo em que a água permanece na rede de distribuição, haja vista a baixa velocidade de formação deste subproduto, iniciada no processo de cloração. O mesmo foi observado em pesquisa realizada por Fernicola e Azevedo (1984), que avaliaram as concentrações de THM em amostras de água bruta, água coletada nas estações de tratamento, nos reservatórios e nos pontos de distribuição de alguns sistemas de abastecimento de água do Estado de São Paulo, entre agosto e outubro de 1980.

Contudo, nota-se, pelo gráfico *box-whisker*, que não há diferença acentuada na concentração de THM entre os pontos de amostragem AT e REDE nos períodos seco e chuvoso, o que foi confirmado pelo teste de Wilcoxon, que mostrou não haver diferença estatisticamente significativa entre os pontos, ao nível de significância de 5%. Esse aumento da concentração de THM ao longo da rede pode ser atribuído à presença de compostos orgânicos não removidos no tratamento de água e que reagiram com o cloro residual.

Os valores medianos de ácidos haloacéticos obtidos na saída da ETA e na rede de distribuição foram de 29,4 e 35,2 $\mu\text{g.L}^{-1}$, não sendo constatada, através do teste de Wilcoxon, diferença estatisticamente significativa. Pode-se notar, pelas figuras 5.11 e 5.12, que a formação de AHA também tende a aumentar com o tempo em que a água permanece na rede.

Estes resultados concordam com o estudo realizado por Kim e Yu (2005), que caracterizaram a MON ao longo do processo de tratamento convencional de água. Os autores verificaram que os THMs e os AHAs formados após a pré-cloração da água bruta não foram removidos pelo tratamento da água. Os AHAs aumentaram de 3,9 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (água pré-clorada) para 14,8 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (água filtrada) devido ao aumento do tempo de contato com o cloro após a pré-cloração. As concentrações de THM nas águas pré-clorada e filtrada foram de 19,8 e 23,3 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente.

Ao analisar as figuras 5.13 e 5.14, é possível notar que a formação de CH também tende a aumentar com o tempo em que a água permanece na rede, não sendo constatada, através do

teste de Wilcoxon, diferença estatisticamente significativa entre os pontos de amostragem AT e REDE.

Com relação aos trihalometanos, todos os valores, tanto no período mais seco, quanto no período de chuvas, foram inferiores ao limite estabelecido pela Portaria MS nº 518/2004, igual a $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ para trihalometanos total. A concentração de $144,3 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ amostrada na saída da ETA, apesar de superar o valor de $100 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, não superou o VMP de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ disposto pela legislação brasileira, pois devem ser considerados os algarismos significativos.

Como a legislação brasileira não menciona os ácidos haloacéticos, optou-se por considerar somente os AHA5 por estes representarem a somatória das espécies regulada pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, a $60 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$. Assim, todos os valores, tanto do período seco, como do período de chuvas, foram inferiores a este limite.

O tempo de residência da água no sistema de distribuição, de aproximadamente 1 hora, pode não ser suficiente para a completa formação de subprodutos, resultando em baixas concentrações desses compostos.

5.3 ETA C

5.3.1 Caracterização da água bruta

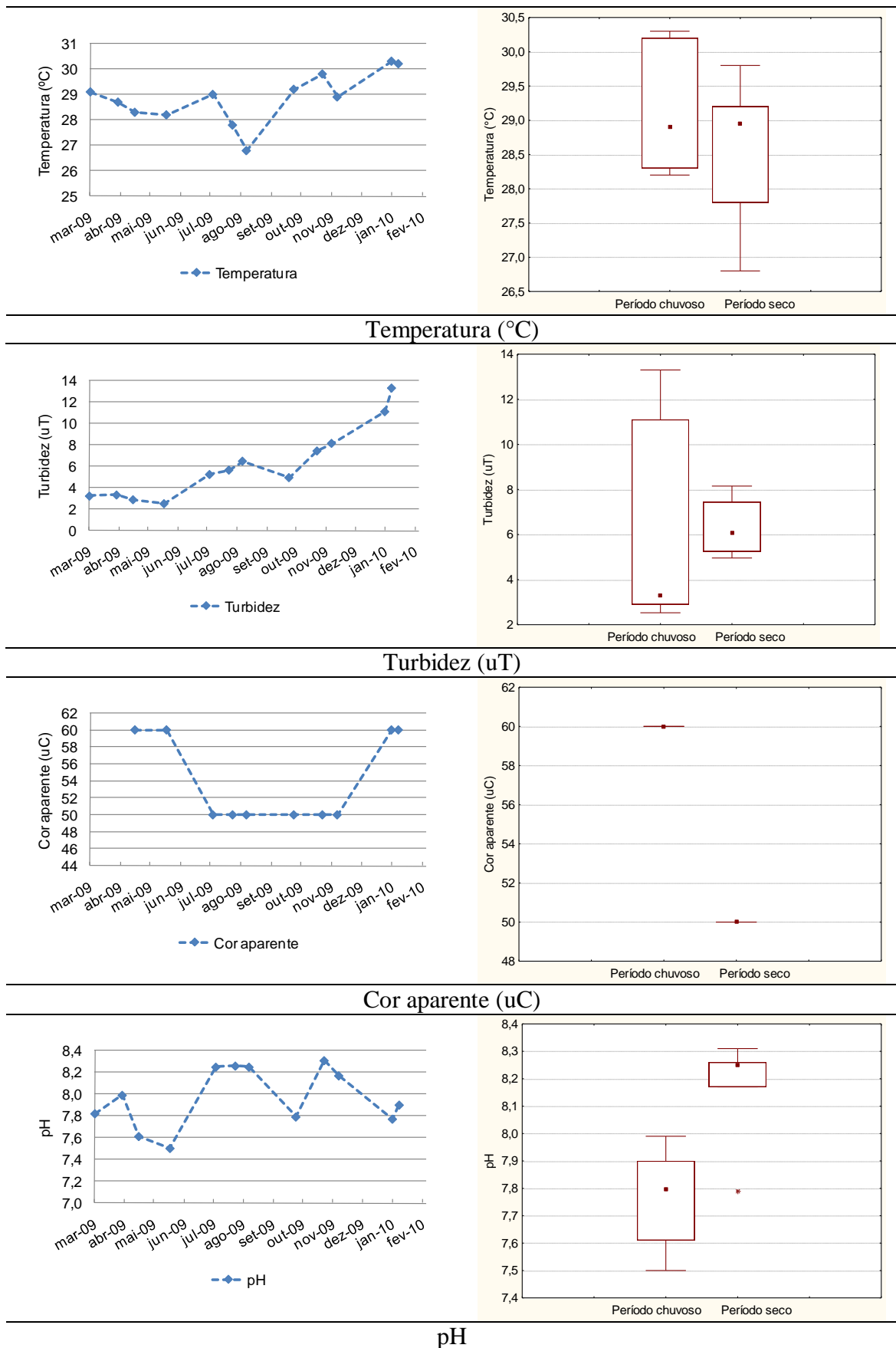
Os resultados apresentados neste item compreendem o período monitorado entre março de 2009 e fevereiro de 2010.

Na Tabela 5.11 é apresentada a estatística descritiva (média aritmética, média geométrica, mediana, percentil 25%, percentil 75% e desvio padrão) das variáveis temperatura, turbidez, cor aparente, pH e alcalinidade total.

Tabela 5.11 – Estatística descritiva dos parâmetros amostrados mensalmente na água bruta – ETA C

Parâmetro	Temperatura (°C)	Turbidez (uT)	Cor aparente (uC)	pH	Alcalinidade total ($\text{mg.L}^{-1} \text{ CaCO}_3$)
Nº.dados	12	12	10	12	12
Média aritmética	28,9	6,2	54	8,0	54,2
Média geométrica	28,8	5,4	54	8,0	53,7
Mediana	28,9	5,5	50	7,9	54,0
Percentil 25%	28,2	3,3	50	7,8	48,0
Percentil 75%	29,5	7,8	60	8,2	59,0
Desvio padrão	1,0	3,3	5,1	0,3	7,6

Na Figura 5.15 são apresentados os gráficos *box-whisker* e séries temporais de cada parâmetro monitorado. Os gráficos apresentam dados tanto do período seco (julho a dezembro) como do período chuvoso (janeiro a junho).



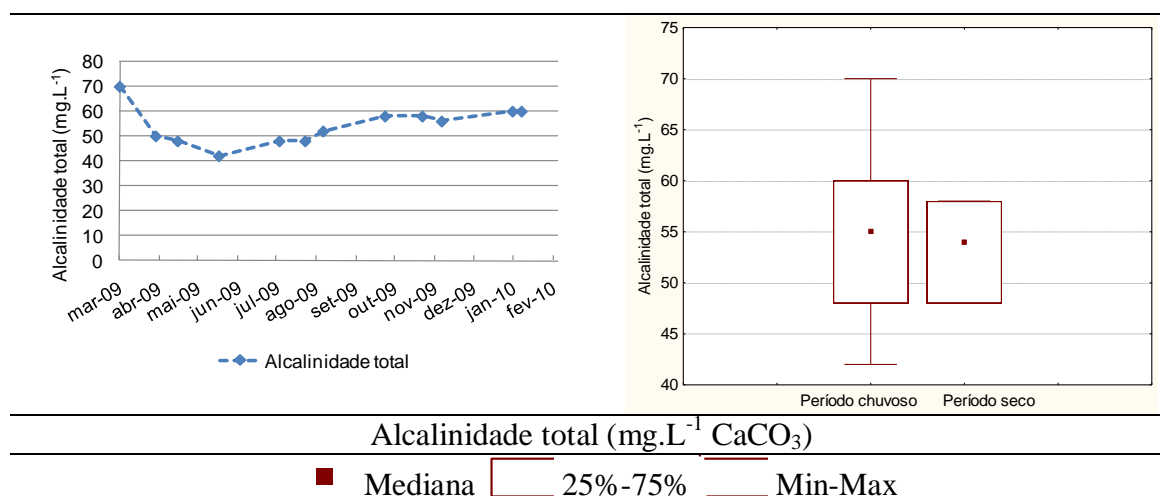


Figura 5.15 – Gráficos *box-whisker* e séries temporais dos parâmetros temperatura, turbidez, cor aparente e alcalinidade total da água bruta afluente à ETA C.

Analisando-se a tabela de estatística descritiva e os gráficos *box-whisker* e séries temporais, observam-se elevados valores de temperatura ocorrendo durante os dois períodos, com valores variando entre 26,8 °C em setembro e 30,3°C em janeiro. A temperatura média observada durante o período de estudo foi de 28,9°C. Não foi detectada diferença estatisticamente significativa para este parâmetro entre as estações seca e chuvosa.

A turbidez variou de 2,5 uT no mês de junho (estação seca) a 13,3 uT no mês de fevereiro (estação chuvosa). Como pode ser observado, os maiores valores de cor aparente ocorreram no período chuvoso, apresentando valor de 60 uC. Não foi detectada diferença estatisticamente significativa para este parâmetro entre as estações seca e chuvosa. Como discutido anteriormente, não se pode afirmar que o aumento da presença de partículas suspensas potencializa a formação de subprodutos indesejados, uma vez que os resultados de turbidez e cor aparente não refletem as características das partículas presentes na água, não apontando, deste modo, se há predominância de partículas orgânicas ou inorgânicas.

As características de cor aparente e turbidez relativamente baixas da água bruta, sem variações bruscas desses parâmetros ao longo do ano, são compatíveis com a tecnologia de tratamento empregada na estação (filtração direta). Contudo, pesquisa realizada no mesmo manancial de captação constatou a elevada concentração de clorofila-*a*, indicando a presença excessiva de fitoplâncton, embora observados baixos valores de turbidez (PÁDUA *et al.*, 2004). Outro trabalho, que envolveu a realização de experimentos com a água deste manancial durante o período de janeiro de 1987 a dezembro de 2004, evidenciou a alta densidade de algas, cuja concentração era quase sempre superior a 200.000 células.mL⁻¹ (SALES *et al.*, 2005).

Analisando-se os valores de alcalinidade total, observa-se uma faixa de variação de 42 a 70 mg.L⁻¹ CaCO₃. Não foi detectada diferença estatisticamente significativa para este parâmetro entre as estações seca e chuvosa. O pH, por sua vez, atingiu um valor mínimo de 7,5 em junho de 2009 e um valor máximo de 8,3 em novembro de 2009. Para este último, o teste de Wilcoxon indicou diferença significativa entre os dois períodos. Os maiores valores de pH no período seco podem refletir o balanço hídrico negativo (precipitação menor do que a evaporação) na região. Em adição, a presença de algas, que consomem o CO₂, pode acarretar a elevação do pH.

Com relação aos resultados de carbono orgânico dissolvido, observou-se valores elevados, variando entre 8,2 e 24,9 mg.L⁻¹, com estes ocorrendo nos meses de outubro e dezembro, respectivamente.

5.3.2 Formação de subprodutos da cloração

A estatística descritiva dos dados de concentração de cada espécie de THM e dos AHA5 (ácido monocloraacético, ácido monobromoacético, ácido dicloroacético, ácido tricloroacético e ácido dibromoacético) é apresentada nas tabelas 5.12 e 5.13.

Tabela 5.12 – Estatística descritiva referente às concentrações das espécies de THM amostradas na saída da ETA C (AT) e na rede de distribuição (REDE)

Parâmetro	CF (µg.L ⁻¹)		BDCM (µg.L ⁻¹)		DBCm (µg.L ⁻¹)		BF (µg.L ⁻¹)		THM total (µg.L ⁻¹)	
	AT	REDE	AT	REDE	AT	REDE	AT	REDE	AT	REDE
Nº.dados	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
Média aritmética	45,8	101,8	30,4	50,1	13,1	22,4	<0,1	<0,1	89,3	174,4
Média geométrica	41,1	95,1	22,5	40,1	-	19,8	-	-	80,8	164,4
Mediana	43,3	106,3	30,9	50,6	14,1	21,9	<0,1	<0,1	87,0	155,4
Percentil 25%	35,9	86,2	19,8	31,2	7,6	14,1	<0,1	<0,1	65,8	142,7
Percentil 75%	56,9	118,0	41,7	67,5	16,9	29,0	<0,1	<0,1	106,2	210,4
Desvio padrão	19,1	32,9	18,1	29,3	8,1	10,9	<0,1	<0,1	37,5	62,0

Nota: (-) valores não calculados devido à presença de concentrações inferiores ao limite de detecção.

Tabela 5.13 – Estatística descritiva referente às concentrações das espécies de AHA amostradas na saída da ETA C (AT) e na rede de distribuição (REDE)

Parâmetro	MCAA (µg.L ⁻¹)		MBAA (µg.L ⁻¹)		DCAA (µg.L ⁻¹)		TCAA (µg.L ⁻¹)		DBAA (µg.L ⁻¹)		AHA5 (µg.L ⁻¹)	
	AT	REDE	AT	REDE	AT	REDE	AT	REDE	AT	REDE	AT	REDE
Nº.dados	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
Média aritmética	35,1	57,3	3,3	10,8	17,9	32,1	7,7	14,0	0,7	2,4	64,8	116,6
Média geométrica	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	51,6	77,9
Mediana	26,0	27,4	2,5	1,8	18,3	22,8	3,2	6,4	0,4	0,3	52,5	97,9
Percentil 25%	1,1	1,0	<0,1	<0,1	11,6	10,1	1,1	0,5	<0,1	<0,1	31,4	30,9
Percentil 75%	40,7	59,5	3,6	3,6	21,0	53,7	14,2	21,2	1,2	2,3	73,9	191,6
Desvio padrão	50,7	85,1	4,7	22,8	13,1	29,4	8,9	18,2	1,0	5,4	51,3	96,5

Nota: (-) valores não calculados devido à presença de concentrações inferiores ao limite de detecção.

Dentre os trialometanos quantificados, o THM com maior formação tanto na saída da ETA, como na rede de abastecimento foi o clorofórmio, seguido do bromodiclorometano e do dibromoclorometano. O clorofórmio apresentou valores superiores a 40% dos THM total para as amostras analisadas na saída da ETA, e superiores a 41% dos THM total para a água da rede de distribuição. Em algumas amostras, o clorofórmio chega a representar aproximadamente 100% dos trialometanos total.

Quantidades apreciáveis de bromodiclorometano e dibromoclorometano foram também encontradas. Constatou-se a presença de bromodiclorometano com concentrações variando entre 2,9 e 65,7 $\mu\text{g.L}^{-1}$ na saída da ETA, e entre 8,0 e 111,2 $\mu\text{g.L}^{-1}$ na rede de distribuição, havendo aumento na concentração deste subproduto com o aumento do tempo de contato. Valores menos pronunciados de dibromoclorometano, porém com ocorrência em 96% das amostras, foram encontrados. Este variou de 3,9 a 31,3 $\mu\text{g.L}^{-1}$ na saída da ETA, e de 6,2 a 45,7 $\mu\text{g.L}^{-1}$ na rede de distribuição, quando verificada a ocorrência deste em água. A ocorrência dessas espécies bromadas pode indicar a presença de brometos na água do manancial, provavelmente devido à sua localização ser bastante próxima da região costeira e/ou devido ao tipo de solo da região.

Como comentado por Singer (1994), em águas cuja concentração de brometos é elevada (maior que 1 mg.L^{-1} , por exemplo), é possível formar grandes quantidades de espécies bromadas, como bromofórmio e ácido dibromoacético. Os ácidos bromodicloroacético e dibromocloroacético podem ser também as formas dominantes da concentração de AHA total. Como para as ETAs anteriormente descritas, o bromofórmio não foi detectado em nenhuma amostra.

Experimentos conduzidos por Roccaro *et al.* (2008), utilizando água do reservatório Ancipa (Itália), mostraram que a cloração da água resultou na formação de subprodutos halogenados, com notável presença de espécies bromadas. Os THMs total foram predominadas por clorofórmio, mas concentrações significativas de bromodiclorometano e dibromoclorometano foram observadas, ao passo que o bromofórmio esteve abaixo do limite de detecção (0,15 $\mu\text{g.L}^{-1}$). As maiores concentrações de THMs observadas no experimento foram de 89, 27 e 3 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para clorofórmio, bromodiclorometano e dibromoclorometano, respectivamente.

Dos ácidos haloacéticos, os ácidos monocloraacético e dicloroacético representaram a maior fração de AHAs. O ácido monocloraacético foi detectado em maior concentração em 58% do total de amostras analisadas (soma das amostras dos pontos AT e REDE), ao passo que o

ácido dicloroacético respondeu pela maior concentração em 29% das amostras. Ainda que em menores concentrações, observou-se a ocorrência de TCAA, BCAA, MBAA e DBAA.

A cloropicrina foi verificada abaixo do limite de detecção em 83% das amostras ($<0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$), sendo observada sua ocorrência somente nas amostras de janeiro e fevereiro/2010. Ao contrário das estações de tratamento A e B, foi verificada a ocorrência de haloacetonitrila, halocetona e cloro hidrato em respectivamente, 96, 79 e 87% das amostragens, com a concentração destes compostos geralmente aumentando com o tempo em que a água permanece na rede. A halocetona dominante foi a espécie 1,1,1-tricloropropanona, ao passo que não foi verificada ocorrência de 1,1-dicloropropanona em nenhuma amostragem.

Pesquisa comentada anteriormente, realizada por Williams *et al.* (1997), que avaliou a ocorrência de subprodutos em 53 ETAs no Canadá, mostrou que depois dos THMs e AHAs, o cloro hidrato foi o subproduto predominante, com concentrações variando de $< 0,1$ a $14,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ nas estações de tratamento que utilizavam cloro como agente desinfetante, e de $< 0,1$ a $18,9 \mu\text{g.L}^{-1}$ no sistema de distribuição, no verão (temperatura variando de 6 a 35°C).

Entre as HANs formadas, a dicloroacetoneitrila apareceu em 92% das amostras analisadas, seguido pelo bromocloroacetoneitrila. Os compostos tricloroacetoneitrila e dibromoacetoneitrila estiveram abaixo do limite de detecção ($< 0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$) em 83 e 96% das amostras, respectivamente. Analogamente ao exposto, no trabalho de Roccaro *et al.* (2008), comentado anteriormente, entre as HANs formadas após a cloração da água do reservatório Ancipa, o dicloroacetoneitrila e o bromocloroacetoneitrila foram predominantes, com concentrações dessas espécies sendo de 11 e $1,4 \mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente.

Samios *et al.* (2007) comentam que a presença de HAN pode indicar aminoácidos adsorvidos em substâncias húmicas ou a possibilidade da presença de grupos funcionais contendo nitrogênio nas moléculas de ácido húmico ou fúlvico.

5.3.3 Fatores que influenciam a formação de subprodutos da cloração

As correlações entre os subprodutos da cloração e as variáveis que influenciam na formação destas substâncias foram investigadas por meio da matriz de correlação de Spearman. Nas tabelas 5.14 e 5.15 são mostradas as matrizes de correlação para as amostragens realizadas na saída da ETA (AT) e na rede de distribuição (REDE) da ETA C.

Tabela 5.14 – Coeficientes de correlação de Spearman para amostragens realizadas na AT da ETA C

Parâmetro	Temperatura	pH	Cloro residual
THM total	0,112	-0,140	0,346
AHA total	0,246	-0,481	0,091
HAN total	0,415	-0,569	0,241
HC total	0,716	-0,247	0,141
CH	0,243	-0,417	-0,200
CP	0,324	-0,348	0,037

Nota: Coeficientes em negrito são estatisticamente significativos, ao nível de significância de 5%.

Tabela 5.15 – Coeficientes de correlação de Spearman para amostragens realizadas na REDE da ETA C

Parâmetro	Temperatura	pH	Cloro residual
THM total	0,154	0,042	0,105
AHA total	0,311	-0,101	0,273
HAN total	0,424	0,089	0,070
HC total	0,180	-0,175	0,063
CH	-0,324	-0,158	-0,101
CP	0,535	0,275	0,263

Ao examinar as tabelas 5.14 e 5.15, considerando um nível de significância de 5%, observa-se que somente a HC total (na saída da ETA) apresentou coeficiente de correlação significativo com o parâmetro temperatura. No entanto, o incremento na temperatura das amostras, no geral, promoveu aumento na formação de subprodutos.

Ainda que a temperatura não tenha apresentado coeficiente de correlação estatisticamente significativo com os demais subprodutos, sabe-se que este parâmetro está relacionado à velocidade das reações. A temperatura do sistema C apresentou destaque quando comparada com a dos sistemas A e B. Enquanto a temperatura média desses sistemas foi de 21,7 e 24,0°C, respectivamente, o sistema C apresentou uma média de 28,9°C. Mohamed e Ali (1995) citam a temperatura como um importante fator de influência na formação de subprodutos. Em seu estudo sobre a formação de THMs nas águas do Rio Nilo, no Egito, foi observado que a elevação da temperatura da água indicou aumento na formação de THMs. Acréscimo de 20°C para uma água com temperatura inicial de 10°C promoveu aumento de quatro vezes na concentração de THM, num tempo de contato de 2 horas. A concentração inicial e final foi da ordem de 20 e 80 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente, para dosagem de cloro de 5 mg.L^{-1} .

As variáveis pH e cloro residual não apresentaram, para nenhum subproduto, coeficientes estatisticamente significativos. Associando-se a ocorrência de subprodutos ao parâmetro pH, a maioria demonstrou tendência ao aumento da concentração com a redução dos valores de pH. Segundo Singer (1994), muitos subprodutos halogenados tendem a hidrolisar em valores de

pH alcalino. Para a variável cloro residual, houve tendência ao aumento da formação de todos os subprodutos conforme aumento da concentração de cloro residual, exceto para o CH.

Analisando-se os resultados de cloro residual da saída da ETA e da rede de distribuição, verifica-se acentuada redução do teor de cloro para valores inferiores, em alguns casos, ao exigido pela Portaria MS nº 518/2004, que obriga a manutenção de, no mínimo, $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ em qualquer ponto da rede de distribuição. Essa redução reflete a demanda de cloro exercida, possivelmente, para oxidação da matéria orgânica, podendo, neste caso, estar associada à presença de fitoplâncton e de compostos resultantes da lise celular.

No trabalho de Hua e Reckhow (2008), nenhuma diferença significativa foi observada na formação de ácidos trialoacéticos entre valores de pH 5 e 7 (concentração da ordem de $210 \mu\text{g.L}^{-1}$), para tempo de contato de 72 horas, havendo uma redução da concentração dessas espécies quando o valor de pH foi igual a 10.

O conteúdo de carbono orgânico dissolvido não apresentou correlação significativa com nenhum dos subprodutos avaliados. Tendo-se em vista o número limitado de dados obtido deste parâmetro, optou-se pela não inserção deste em tabela.

Embora o efeito de cada parâmetro isolado não tenha fornecido um coeficiente de correlação estatisticamente significativo, a formação de subprodutos pode estar sendo influenciada pelo efeito simultâneo das variáveis consideradas, como discutido anteriormente.

5.3.4 Avaliação espaço-temporal da formação de subprodutos

Os gráficos de avaliação temporal e espacial dos subprodutos THM total, AHA total, CH, HAN e HC são apresentados nas figuras 5.16 a 5.25. Vale ressaltar que estes não apresentam a mesma escala, devido às diferentes magnitudes de formação de cada subproduto.

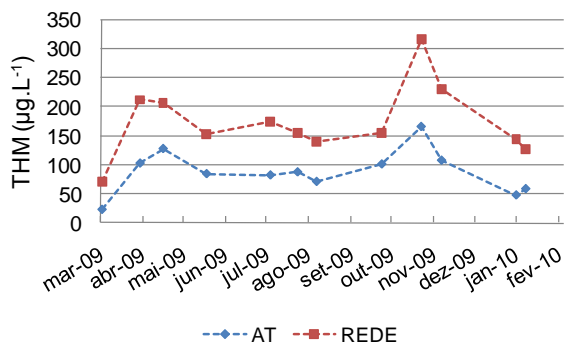


Figura 5.16 – Variação espaço-temporal de THM nos pontos de amostragem AT e REDE da ETA C.

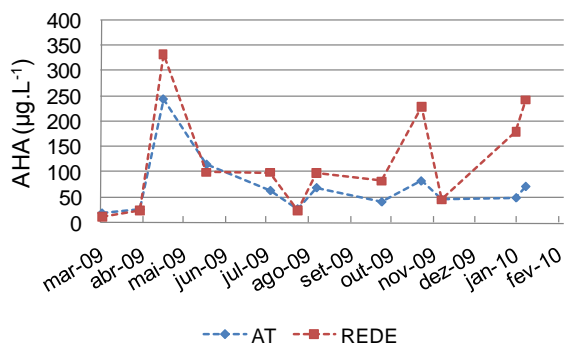


Figura 5.18 – Variação espaço-temporal de AHA nos pontos de amostragem AT e REDE da ETA C.

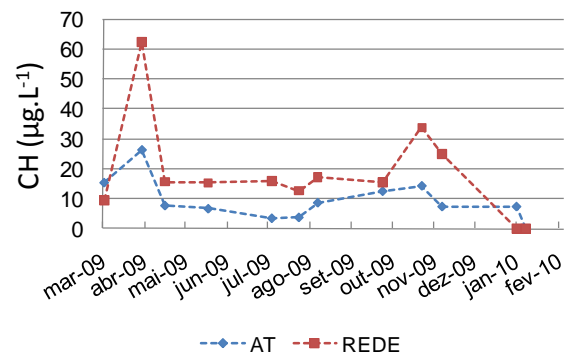


Figura 5.20 – Variação espaço-temporal de CH nos pontos de amostragem AT e REDE da ETA C.

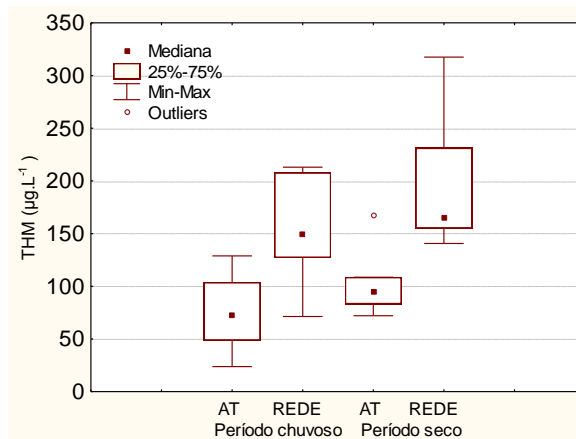


Figura 5.17 – Gráfico *box-whisker* da ocorrência de THM nos pontos de amostragem AT e REDE da ETA C.

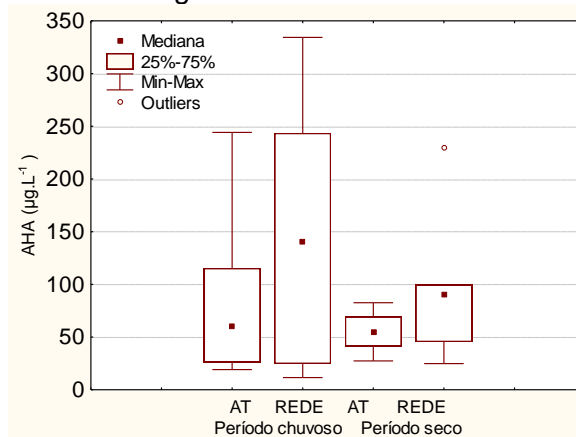


Figura 5.19 – Gráfico *box-whisker* da ocorrência de AHA nos pontos de amostragem AT e REDE da ETA C.

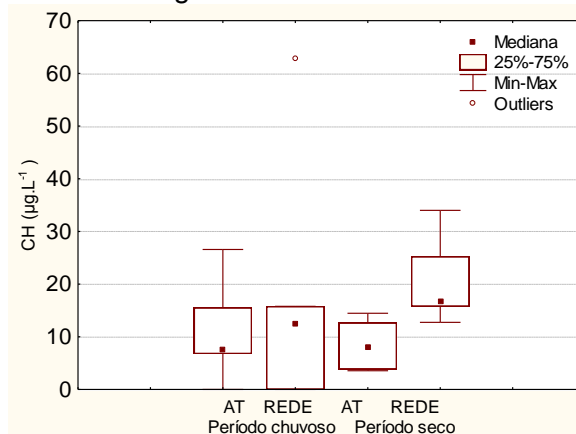


Figura 5.21 – Gráfico *box-whisker* da ocorrência de CH nos pontos de amostragem AT e REDE.

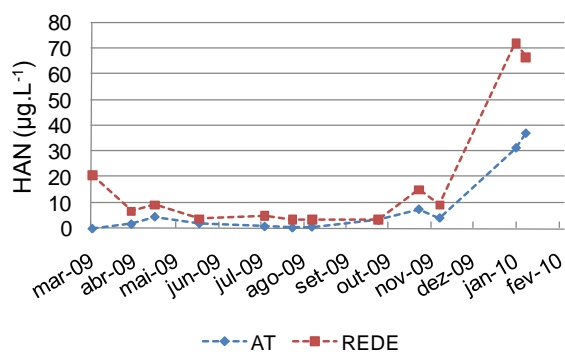


Figura 5.22 – Variação espaço-temporal de HAN nos pontos de amostragem AT e REDE.

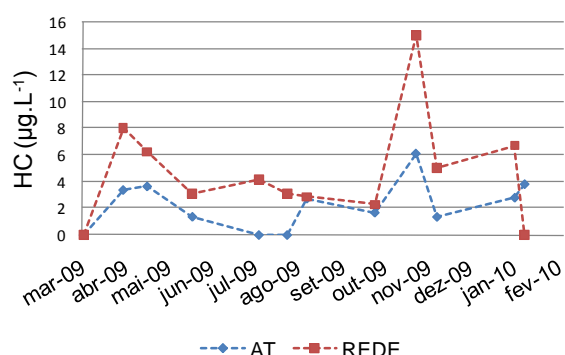


Figura 5.24 – Variação espaço-temporal de HC nos pontos de amostragem AT e REDE da ETA C.

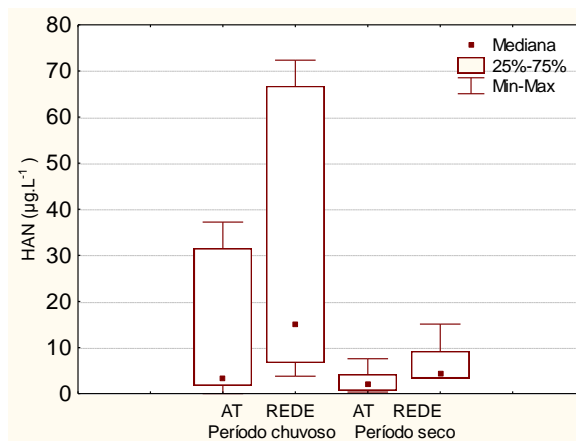


Figura 5.23 – Gráfico *box-whisker* da ocorrência de HAN nos pontos de amostragem AT e REDE da ETA C.

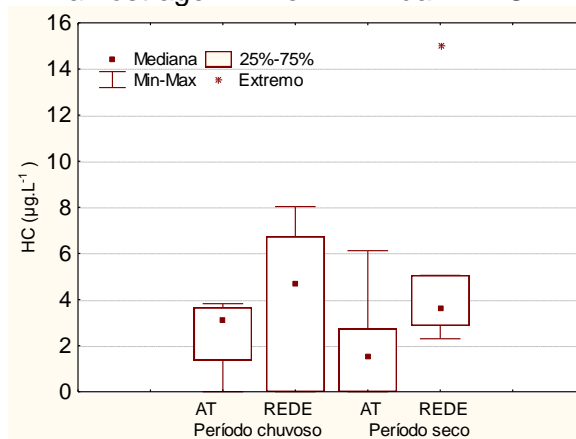


Figura 5.25 – Gráfico *box-whisker* da ocorrência de HC nos pontos de amostragem AT e REDE da ETA C.

Em cada gráfico *box-whisker* da concentração de THM, AHA, CH, HAN e HC na água, foram considerados os resultados obtidos nos pontos de amostragem AT e REDE. São apresentados nas figuras os valores mínimo e máximo, os percentis 25 e 75% e a mediana referente aos subprodutos analisados.

O gráfico de variação espaço-temporal para o subproduto cloropicrina não foi apresentado, visto que a maioria (83% do total) das amostras apresentou baixas concentrações, algumas das quais abaixo do limite de detecção ($< 0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$).

Observa-se, nesta ETA, maior variabilidade nas concentrações de THM, cujos valores medianos obtidos na saída da ETA e na rede de distribuição foram de $87,0$ e $155,4 \mu\text{g.L}^{-1}$, havendo, neste caso, diferença estatisticamente significativa, comprovada pelo teste de Wilcoxon.

Pelos gráficos mostrados nas figuras 5.16 e 5.17, observa-se que a formação de THM tende a aumentar com o tempo em que a água permanece na rede, haja vista a baixa velocidade de

formação deste subproduto, iniciada no processo de cloração. Concentrações de subprodutos elevadas no sistema de distribuição de água, superiores aos valores quantificados na saída da ETA, podem sugerir que os precursores dos subprodutos não estão sendo eficientemente removidos no processo de tratamento.

Pesquisa realizada por Braga *et al* (2004) no mesmo local de estudo, no período de setembro a novembro de 2002, com amostras coletadas na saída da ETA e em diversos pontos da rede de distribuição de água, encontrou concentrações de THM que variaram desde um valor mínimo de 84,8 $\mu\text{g.L}^{-1}$ na saída da estação, até um valor máximo de 152,3 $\mu\text{g.L}^{-1}$, em ponto de consumo.

Observando-se as figuras 5.18 e 5.19, pode-se notar aumento da formação de AHAs com o tempo em que a água permanece na rede. Embora estes subprodutos possam ser degradados ao longo do tempo, podendo resultar em baixas concentrações em pontos do sistema de distribuição onde o residual de desinfetante apresenta pequena concentração (USEPA, 2005), deve-se atentar para a necessidade de monitorá-los em pontos do sistema de maior tempo de detenção hidráulica, visto que este pode não ser suficiente para a completa formação e degradação dos AHAs. Os valores medianos de ácidos haloacéticos obtidos na saída da ETA e na rede de distribuição foram de 56,5 e 99,2 $\mu\text{g.L}^{-1}$, não sendo constatada, através do teste de Wilcoxon, diferença estatisticamente significativa, tanto no período seco como no período chuvoso.

A partir das figuras 5.20 e 5.21, é possível notar que a formação de CH também tende a aumentar com o tempo em que a água permanece na rede, tanto no período chuvoso como no período seco. Os valores medianos de CH obtidos na saída da ETA e na rede de distribuição foram de 7,6 e 15,8 $\mu\text{g.L}^{-1}$, havendo, neste caso, diferença estatisticamente significativa, comprovada pelo teste de Wilcoxon.

Os valores medianos de HAN obtidos na saída da ETA e na rede de distribuição foram de 2,6 e 7,9 $\mu\text{g.L}^{-1}$, havendo, neste caso, diferença estatisticamente significativa, constatada pelo teste de Wilcoxon. Observando-se as figuras 5.22 e 5.23, é possível notar que a formação de HAN aumentou com o tempo em que a água permaneceu na rede.

A partir das figuras 5.24 e 5.25, é possível notar que a formação de HC também tende a aumentar com o tempo em que a água permanece na rede, tanto no período chuvoso como no período seco. Os valores medianos de HC obtidos na saída da ETA e na rede de distribuição

foram de 2,2 e 3,6 $\mu\text{g.L}^{-1}$, havendo, neste caso, diferença estatisticamente significativa, comprovada pelo teste de Wilcoxon.

Das 24 amostras analisadas, 9 apresentaram concentração de THM total superior ao padrão de potabilidade brasileiro, cujo VMP para este subproduto é de 0,1 mg.L^{-1} . Em relação aos ácidos haloacéticos, em 58% das amostragens, a concentração destes compostos apresentou valor superior a 60 $\mu\text{g.L}^{-1}$, valor máximo estabelecido nos Estados Unidos, chegando a ultrapassar 300 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Neste contexto, a água efluente à ETA C não seria considerada potável de acordo com o padrão norte-americano. Vale ressaltar que em 33 % das amostragens a concentração de THM nesta ETA foi menor que o VMP da Portaria MS nº 518/2004 e, simultaneamente, a concentração de AHA superou o padrão norte-americano. Em 54% das amostragens, a concentração de CH superou o valor guia proposto pela Organização Mundial de Saúde, de 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

6 CONCLUSÕES

Dos resultados do presente trabalho, conclui-se que:

- Entre os trihalometanos quantificados, o clorofórmio, subproduto possivelmente carcinogênico ao ser humano, foi o que apresentou maior formação, tanto na saída das ETAs A, B e C, como nas redes de abastecimento. No ponto de amostragem AT, o clorofórmio variou de $<0,1$ a $50,0 \mu\text{g.L}^{-1}$, $<0,1$ a $142,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $9,5$ a $82,9 \mu\text{g.L}^{-1}$ nas ETAs A, B e C, respectivamente. No ponto de amostragem REDE, essa variação foi de, respectivamente, $3,3$ a $48,0 \mu\text{g.L}^{-1}$, $2,8$ a $55,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $29,2$ a $160,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ nas ETAs A, B e C.
- A menor representatividade do clorofórmio na água da ETA C, comparada às águas das ETAs A e B, foi devido à formação de espécies bromadas, o que sugere a presença de brometos na água do manancial, provavelmente devido à sua localização ser bastante próxima da região costeira e/ou ao tipo de solo da região.
- As concentrações de AHA totais frequentemente excederam as concentrações de THM totais, tanto na saída das ETAs A, B e C, como em suas redes de distribuição, o que sugere a necessidade de se avaliar a inclusão deste parâmetro na próxima revisão do padrão de potabilidade brasileiro. De acordo com o padrão norte-americano, a água da ETA C não seria considerada potável no que tange à regulação para os subprodutos THMs e AHAs.
- A elevada formação de subprodutos da cloração na ETA C, em especial THM e AHA, e a ocorrência de cloro hidrato, haloacetoneitrilas e halocetonas na maioria das amostras (correspondendo a 87, 96 e 79% do total de amostras) pode estar associada à elevada densidade de fitoplâncton no manancial de captação.
- As elevadas concentrações de compostos organoclorados na água tratada na ETA C podem ser atribuídas tanto à baixa eficiência de remoção de compostos orgânicos precursores quanto à cloração propriamente dita.
- Embora as matrizes de correlação de Spearman não tenham fornecido coeficientes de correlação estatisticamente significativos com os parâmetros temperatura, pH e cloro residual em 85% dos resultados de correlação com os subprodutos monitorados, sua

formação pode estar sendo influenciada pelo efeito simultâneo de diversas variáveis, algumas das quais não medidas neste estudo.

- Em geral, foram observados efeitos sazonais na formação de subprodutos da cloração, com maiores concentrações ocorrendo durante o período chuvoso (estação quente). Embora tenham sido observados coeficientes de correlação estatisticamente significativos com o parâmetro temperatura em 32% dos valores das matrizes, o incremento na temperatura promoveu aumento na formação de subprodutos em 93% das amostras.
- A presença de trihalometanos foi verificada, em todas as análises realizadas nas águas das ETAs A e B, em concentrações inferiores ao limite do atual padrão de potabilidade brasileiro, de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$, ao passo que na ETA C, a concentração em 37% das amostras ultrapassou este limite.
- A presença de ácidos haloacéticos foi verificada, em todas as análises realizadas nas águas das ETAs A e B, em concentrações inferiores ao padrão regulado nos Estados Unidos, limitado a $60 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$. No entanto, esse valor foi ultrapassado em 62% das amostras coletadas na ETA C, o que é preocupante do ponto de vista sanitário e pode sinalizar para a necessidade do Ministério da Saúde incluir este parâmetro na próxima revisão do padrão de potabilidade brasileiro.

7 RECOMENDAÇÕES

Considerando a importância da minimização da formação de subprodutos em água para consumo humano, seguem algumas recomendações:

- Avaliação, por parte do Ministério da Saúde, da necessidade de inclusão de novos subprodutos da cloração no padrão de potabilidade brasileiro, em especial os ácidos haloacéticos.
- O desconhecimento dos riscos reais que os subprodutos podem causar à saúde humana reforça a necessidade da minimização destes na água destinada ao consumo. Diante das elevadas concentrações de subprodutos encontradas durante o período da pesquisa na ETA C, em especial THM e AHA, faz-se necessária a elaboração de um plano de amostragem que contemple a ampliação do número mínimo de amostras, aumento da frequência de amostragem e realização de análises laboratoriais de parâmetro adicional ao estabelecido na Norma (neste caso, de AHA), conforme preconiza a Portaria MS nº 518/2004, quando da não conformidade com o padrão de potabilidade de água. Em adição, nesta ETA, faz-se necessária a adoção de técnicas de controle de precursores e dos subprodutos como, por exemplo, a utilização de oxidantes alternativos.
- Inserir, em pesquisas futuras, outros parâmetros que influenciam a formação de subprodutos da cloração, entre eles brometo, cor verdadeira, COD, COT, UV-254 nm, fitoplâncton e a composição da matéria orgânica, e aumentar o período de monitoramento e/ou a frequência de amostragens, de forma a obter análises estatísticas mais robustas.
- Realizar estudos para avaliar os eventuais danos que os subprodutos da cloração podem causar à saúde humana, de modo a se obter um limite máximo permitido destes subprodutos na água destinada ao consumo.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O desconhecimento dos riscos reais que os subprodutos da cloração podem causar à saúde humana reforça a necessidade da minimização destes na água destinada ao abastecimento público. Os resultados obtidos na pesquisa sugerem que deve ser feito um monitoramento dos parâmetros que influenciam na formação dos subprodutos, tendo em vista a variação sazonal da qualidade da água bruta e os diferentes tipos de manancial utilizados para captação, cujas águas podem estar impactadas por precursores da formação de subprodutos potencialmente prejudiciais à saúde humana.

A necessidade de inclusão de novos subprodutos da cloração no padrão de potabilidade brasileiro, como os ácidos haloacéticos, por exemplo, merece atenção por parte do Ministério da Saúde. Nas águas da ETA C, por exemplo, além de grande número de amostras (58% do total) ter superado o padrão de ácidos haloacéticos regulado nos Estados Unidos, de $60 \mu\text{g.L}^{-1}$, as concentrações de AHA total freqüentemente excederam as concentrações de THM total, tanto na saída da ETA, como em sua rede de distribuição. Em algumas amostragens em que a concentração de THM atendeu ao VMP estabelecido na Portaria MS nº 518/2004, foram encontradas elevadas concentrações de outros subprodutos. Em 33% das amostragens em que a concentração de THM na ETA C foi menor que o VMP da Portaria MS nº 518/2004, a concentração de AHA superou o padrão norte-americano.

Com base na freqüência de monitoramento definida pela Portaria MS nº 518/2004, de periodicidade trimestral, na ETA C, dependendo do mês de amostragem para verificação de THM, não seriam acusados valores acima do VMP. Assim, em alguns casos, pode ser necessário uma freqüência mais restritiva, capaz de acompanhar as alterações sazonais da qualidade da água bruta. Em regiões de temperaturas elevadas e/ou onde houver ocorrência de fitoplâncton no manancial de captação de água, por exemplo, sugere-se uma amostragem mais freqüente da formação de subprodutos, especialmente no período em que a água apresentar maior temperatura. A Portaria MS nº 518/2004 especifica que as amostras devem ser coletadas, preferencialmente, em pontos de maior tempo de detenção da água no sistema de distribuição. No entanto, ressalta-se a importância das amostragens nestes pontos, em vista das reações não serem instantâneas. Pode-se também apontar a necessidade de maior freqüência de monitoramento nas pontas de rede do que nas ETAs, em vista da influência do tempo de contato na formação de subprodutos.

REFERÊNCIAS

- AZEVEDO NETO, J.M. *Manual de Hidráulica*. 8.ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1998. 669 p.
- APHA; AWWA; WEF. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Washington: APHA, 2005, ed.21, 496p.
- ARCHER, A.D.; SINGER, P.C. An evaluation of the relationship between SUVA and NOM coagulation using the ICR database. *Journal American Water Works Association*, v.98, n.7, p.110-123, 2006.
- BAIRD, C. *Química Ambiental*. 2.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.
- BELLAR, T.A.; LICHTENBERG, J.J.; KRONER, R.C. The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters. *Journal American Water Works Association*, v.66, n.12, p.703-706, 1974.
- BELL-AJY, K.; ABBASZADEGAN, M.; IBRAHIM, E.; VERGES, D.; LECHEVALLIER, M. Conventional and optimized coagulation for MON removal. *Journal American Water Works Association*, v.92, n.10, p.44-58, 1992.
- BLACK, B.D.; HARRINGTON, G.W.; SINGER, P.C. Reducing cancer risks by improving organic carbon removal. *Journal American Water Works Association*, v.88, n.6, p.40-52, 1996.
- BLOEMEN, H.J.T.; BURN, J.; *Chemistry and analysis of volatile organic compounds in the environment*. London: Chapman e Hall, 1993 *apud* TOMINAGA, Y.T.; MIDIO, A.F. Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada. *Revista de Saúde Pública*, v.33, n.4, p.413-421, 1999.
- BRAGA, F.M.G.; ARAÚJO, J.C.; SALES, M.V.; NASCIMENTO, R.F.; PÁDUA, V.L. Diagnóstico da ocorrência de trihalometanos (THMs) na rede de abastecimento de água de Fortaleza – CE, Brasil. In: *Congresso da Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria e Ambiental*. AIDIS: Porto Rico, 2004.
- BRASIL. Portaria MS nº 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, n. 59, Brasília, 25 mar. 2004. Seção I.
- BRASIL. Ministério da Saúde. *Potenciais fatores de risco à saúde decorrentes da presença de subprodutos de cloração na água utilizada para consumo humano*. Brasília: Funasa, 2007. 126 p.
- BUKAVECKAS, P.A.; MCGAHA, D.; SHOSTELL, J.M.; SCHULTZ, R.; JACK, J.D. Internal and external sources of THM precursors in a Midwestern reservoir. *Journal American Water Works Association*, v.99, n.5, p.127-136, 2007.
- CARLOS, E.A. *Otimização e validação de metodologia para quantificação de trihalometanos em águas*. 2002. Tese (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2002 *apud* LELES, T.C. *Otimização e validação da técnica microextração em fase sólida para determinação de trihalometanos em água*. 2005. 72f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2005.
- CESCO, D.D. *Avaliação em escala real da formação de THMs em águas de abastecimento*. 2007. 82f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2007.

- CLARCK, R.M.; ADAMS, J.Q.; LYKINS JÚNIOR, B.W. DBP control in drinking water: cost and performance. *Journal of Environmental Engineering – ASCE*, v.120, n.4, p.759-782, 1994 *apud* DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. 2.ed. São Carlos: RiMa, 2005. v.2, 729 p.
- DANIEL, L.A.; BRANDÃO, C.C.S.; GUIMARÃES, J.R.; LIBÂNIO, M.; DE LUCA, S.J. *Métodos alternativos de desinfecção da água*. Rede cooperativa de pesquisas – PROSAB: São Carlos: RiMa, 2001. 139 p.
- DI BERNARDO, L. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. v. I e II. 1.ed. Rio de Janeiro: ABES, 1993 *apud* DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. 2.ed. São Carlos: RiMa, 2005. v.2, 729 p.
- DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. 2.ed. São Carlos: RiMa, 2005. v.2, 729 p.
- DOYLE, T.J.; ZHENG, W.; CERHAN, J.R.; HONG, C.P.; SELLERS, T.A.; KUSHI, L.H.; FOLSOM, A.R. The association of drinking water source and chlorination by-products with cancer incidence among postmenopausal women in Iowa: a prospective cohort study. *American Journal of Public Health*, v.87, n.7, p.1168-1176, 1997.
- FERNICOLA, N.A.G.G.; AZEVEDO, F.A. Water levels of trihalomethanes (THM) in four different supply systems from São Paulo, (Brazil). *Journal of environmental health*. n. 46, p.187-8, 1984.
- FERREIRA FILHO, S.S.; SAKAGUTI, M. Comportamento cinético do cloro livre em meio aquoso e formação de subprodutos da desinfecção. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.13, n.2, p.198-206, 2008.
- GALLARD, H.; GUNTEN, U. Chlorination of natural organic matter: Kinetics of chlorination and of THM formation. *Water Research*, v.36, p.65-74, 2002.
- GOLFINOPOULOS, S.K. The occurrence of trihalomethanes in the drinking water in Greece. *Chemosphere*, v.41, p.1761-1767, 2000.
- GOSLAN, E.H.; KRASNER, S.W.; BOWER, M.; ROCKS, S.A.; HOLMES, P.; LEVY, L.S.; PARSONS, S.A. A comparison of disinfection by-products found in chlorinated and chloraminated drinking waters in Scotland. *Water Research*, v.43, p.4698-4706, 2009.
- GRAHAM, N.J.D.; WARDLAW, V.E.; PERRY, R.; JIANG, J.Q. The significance of algae as trihalomethane precursors. *Water Science and Technology*, v.37, n.2, p.83-89, 1998.
- GRÜNWARD, A.; STASTNÝ, B.; SLAVÍCKOVÁ, K.; SLAVÍČEK, M. Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Acta Polytechnica*, v.42, n.2, p.56-59, 2002.
- GUNTEN, U.; DRIEDGER, A.; GALLARD, H.; SALHI, E. By-products formation during drinking water disinfection: A tool to assess disinfection efficiency? *Water Research*, v.35, p.2095-2099, 2001.
- HOEHN, R.C.; BARNES, D.B.; THOMPSON, B.C.; RANDALL, C.W.; GRIZZARD, T.J.; SHAFFER, P.T.B. Algae as sources of trihalomethane precursors. *Journal American Water Works Association*, v.72, n.6, p.344-350, 1980.
- HUA, G.; RECKHOW, D.A.; DBP formation during chlorination and chloramination: Effect of reaction time, pH, dosage, and temperature. *Journal American Water Works Association*, v.100. n.8, p.82-95, 2008.
- IARC – INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. *Overall evaluations of carcinogenicity to humans – List of all agents, mixtures and exposures evaluated to date*. WHO: 2009. Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr>>. Acesso em: 10 nov. 2009.

- KIM, H.C.; YU, M.J. Characterization of aquatic humic substances to DBPs formation in advanced treatment processes for conventionally treated water. *Journal of Hazardous Materials*, v.143, n.1-2, p.486-493, 2007.
- KIM, H.C.; YU, M.J. Characterization of natural organic matter in conventional water treatment processes for selection of treatment processes focused on DBPs control. *Water Research*, v.39, n.19, p.4779-4789, 2005.
- KITIS, M.; KILDUFF, J.E.; KARANFIL, T. Isolation of dissolved organic matter (DOM) from surface waters using reverse osmosis and its impact on the reactivity of DOM to formation and speciation of disinfection by-products. *Water Research*, v.35, n.9, p.2225-2234, 2001.
- KOMULAINEM, H. Experimental cancer studies of chlorinated by-products. *Toxicology*, v.198, p.239-248, 2004.
- LATIFOGLU, A. Formation of trihalomethanes by the disinfection of drinking water. *Indoor and Built Environment*, v.12, n.6, p.413-417, 2003.
- LELES, T.C. *Otimização e validação da técnica microextração em fase sólida para determinação de trihalometanos em água*. 2005. 72 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2005.
- LIBÂNIO, M. *Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água*. 2.ed. Campinas, SP: Editora Átomo, 2008. 444p.
- MACÊDO, J.A.B.; ANDRADE, N.J.; CHAVES, J.B.P.; ARAÚJO, J.M.A.; SILVA, M.T.C.; JORDÃO, C.P. Formação de trihalometanos em soluções sanitizantes utilizadas no processo de desinfecção de indústrias de alimentação. *SANARE – Revista Técnica da Sanepar*, v.17, n.17, p.31-48, 2002.
- MARHABA, T.F.; VAN, D. The variation of mass and disinfection by-product formation potential of dissolved organic matter fractions along a conventional surface water treatment plant. *Journal of Hazardous Materials*, p.133-147, 2000.
- MARMO, C.R.; SANTOS, B.V.A.P.; BRESAOLA JÚNIOR, R. Especificação de trihalometanos em ensaios de oxidação com cloro livre. In: *XXX Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*. AIDIS: Punta del Este, 2006.
- MEYER, S.T. O Uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. *Caderno de Saúde Pública*, v.10, n.1, p.99-110, 1994.
- MOHAMED, A.E.; ALI, R.K. THMs formation during chlorination of raw Nile river water. *Water Research*, v.29, n.1, p.375-378, 1995
- MORRIS, R.D.; AUDET, A.M.; ANGELILLO, I.F. CHALMERS, T.C.; MOSTELLER, F. Chlorination, chlorination by-products, and cancer: a meta-analysis. *American Journal of Public Health*, v.82, n.7, p.955-963, 1992.
- MUELLNER, M.G.; WAGNER, E.D.; MCCALLA, K.; RICHARDSON, S.D.; WOO, Y.T.; PLEWA, M.J. Haloacetonitriles vs. regulated haloacetic acids: are nitrogen-containing DBPs more toxic? *Environmental Science and Technology*, v.41, n.2, p.645-651, 2007.
- NAP – NATIONAL ACADEMY PRESS. *Drinking water and health – Disinfectants and disinfectant by-products*. Washington: 1987. v.7. Disponível em: <<http://www.nap.edu/catalog/1008.html>>. Acesso em: 22 nov. 2009.
- NGUYEN, M.L.; WESTERHOFF, P.; BAKER, L.; HU, Q.; ESPARZA-SOTO, M.; SOMMERFELD, M. Characteristics and reactivity of algae-produced dissolved organic carbon. *Journal of Environmental Engineering*, v.131, n.11, p.1574-1582, 2005.

PÁDUA, V.L.; AZEVEDO, S.M.F.O.; FERREIRA, A.C.S.; VIEIRA, F.M.A.C.; AVELINO, F.F.; BRAGA, F.M.G.; LEMOS, L.; ANDRADE, M.I.R.; JIMENEZ, P.C. *Potenciais fatores de risco à saúde decorrentes da presença de cloração na água utilizada para consumo humano*. Relatório final de pesquisa - Edital de Convocação 001/2000 - Programa de pesquisa em Saúde e Saneamento - DENSP. FUNASA: 2004.

PARDO, S. D. A. *Avaliação do potencial de formação de trihalometanos em sistemas de abastecimento de água*. 1996. 119f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade de Campinas, Campinas, 1996.

PASCHOALATO, C.F.P.R. *Efeito da pré-oxidação, coagulação, filtração e pós-cloração na formação de subprodutos orgânicos halogenados em águas contendo substâncias húmicas*. 2005. 178f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

PASCHOALATO, C.F.P.R.; FERREIRA, J.F.; TROFINO, J.; LATANZE, R.; OLIVEIRA JUNIOR, M.; DI BERNARDO, L. Avaliação do potencial de formação de subprodutos orgânicos halogenados com uso de cloro e dióxido de cloro aplicado em água contendo substâncias húmicas. In: *XXX Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*. AIDIS: San Juan, 2004.

PASCHOALATO, C.F.P.R.; TRIMAILOVAS, M.R.; DI BERNARDO, L. Formação de subprodutos orgânicos halogenados nas operações de pré-oxidação com cloro, ozônio e peroxônio e pós-cloração em água contendo substância húmica. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.13, n.3, p.313-322, 2008.

PASCHOALATO, C.F.P.R.; WIECHETECK, G.K.; LATANZE, R.; TRIMAILOVAS, M.; DI BERNARDO, L. Pré-oxidação com cloro ou permanganato de potássio, coagulação e filtração de água contendo substâncias húmicas e comparação dos subprodutos formados com pós-cloração. In: *23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*. ABES: Campo Grande, 2005.

PIRKLE, R.S.; JACK, J.D.; BUKAVECKAS, P.A. Reduction in trihalomethane formation potential through air oxidation. *Environmental Informatics Archives*, v.4, p.273-279, 2006.

POPE, P.G.; SPEITEL JÚNIOR, G.E.; COLLINS, M.R. Kinetics of dihaloacetic acid formation during chloramination. *Journal American Water Works Association*, v.98, n.11, p.107-120, 2006.

RECKHOW, D.A.; SINGER, P.C.; MALCOIM, R.L. Chlorination of humic materials: Byproduct formation and chemical interpretations. *Environmental Science and Technology*, v.24, n.11, p.1655-1664, 1990.

RICHARDSON, M.L. The dictionary of substances and their effects.: *Royal Society of Chemistry*: Cambridge, v.2, p.305-309, 1996 *apud* TOMINAGA, Y.T.; MIDIO, A.F. Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada. *Revista de Saúde Pública*, v.33, n.4, p.413-421, 1999.

ROCCARO, P.; CHANG, H.S.; VAGLIASINDI, F.G.A.; KORSHIN, G.V. Differential absorbance study of effects of temperature on chlorine consumption and formation of disinfection by-products in chlorinated water. *Water Research*, v.42, p.1879-1888, 2008.

ROSARIO-ORTIZ, F.; SNYDER, S.; SUFFET, I.H. Characterization of dissolved organic matter in drinking water sources impacted by multiple tributaries. *Water Research*, v.41, n.18, p.4115-4128, 2007.

SALES, M.V. *Tratamento de água eutrofizada através de dupla filtração e oxidação*. 2005. 251f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.

- SALES, M.V.; AVELINO, F.F.; ARAÚJO JÚNIOR, C.M.; PÁDUA, V.L. Conversão, em escala real, do tratamento convencional para a filtração direta descendente. In: *23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*. ABES: Campo Grande, 2005.
- SAMIOS, S; LEKKAS, T.; NIKOLAOU, A.; GOLFINOPOULOS, S. Structural investigations of aquatic humic substances from different watersheds. *Desalination*, v.210, p.125-137, 2007.
- SANCHES, S.M.; CAMPOS, S.X.; RIOS, E.; VIEIRA, E.M.; DI BERNARDO, L. Estudo da formação de subprodutos clorados na etapa de pré-oxidação com dióxido de cloro. In: *Forjando el Ambiente que Compartimos*. AIDIS: San Juan, 2004.
- SCHMIDT, W.; HAMBSCH, B.; PETZOLDT, H. Classification of algogenic organic matter concerning its contribution to the bacterial regrowth potential and by-products formation. *Water Science and Technology*, v.37, n.2, p.91-96, 1998.
- SINGER, P.C. Control of disinfection by-products in drinking water. *Journal of Environmental Engineering*, v.120, n.4, p.727-744, 1994.
- SINGER, P.C. Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products. *Water Science and Technology*, v.40, n.9, p.25-30, 1999.
- SINGER, P.C.; WEINBERG, H.S.; BROPHY, K.; LIANG, L.; ROBERTS, M.; GRISSTEDE, I. Relative dominance of haloacetic acids and trihalometanes in treated drinking water. *AWWA Research Foundation*. 2002.
- SPEITEL JÚNIOR, G.E.; SYMONS, J.M.; MIALARET, J.M.; WANIELISTA, M.M.E. AOP/ biofilm processes for DOX precursors. *Journal American Water Works Association*, v.92, n.10, p.59-73, 2000.
- STEVENS, A.A.; SYMONS, J.M. Measurement of trihalomethane and precursor concentration changes. *Journal American Water Works Association*, p.546-554, 1977.
- TITO BORGES, J. *A utilização da técnica MIMS na determinação de trihalometanos em águas de abastecimento e a influência do íon brometo, da amônia e de algas na formação desses compostos*. 2003. 171f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- TITO BORGES, J.; ALBERICI, R.M.; GUIMARÃES, J.R.; EBERLIN, M.N.; LINDNER, A. Avaliação da formação de trihalometanos em águas de abastecimento utilizando-se a técnica analítica MIMS (membrane introduction mass spectroscopy). In: *XXVII Congresso interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental*. ABES: Porto Alegre, 2000.
- TOMINAGA, Y.T.; MIDIO, A.F. Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada. *Revista de Saúde Pública*, v.33, n.4, p.413-421, 1999.
- TRUSSELL, R.R.; UMPHRES, M.D. The formation of trihalomethanes. *Journal American Water Works Association*, v.70, n.11, p.604-612, 1978.
- TUNG, H.; UNZ, R.F.; XIE, Y.F. HAA removal by GAC adsorption. *Journal American Water Works Association*, v.98, n.6, p.107-112, 2006.
- USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Disinfection byproduct health effects*. United States: EPA, 2008. Disponível em: <http://www.epa.gov/enviro/html/icr/dbp_health.html>. Acesso em: 16 out. 2008.
- USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 551.1. *Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection*. Ohio, USA, 1995a.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 552.2. *Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid extraction, derivatization and gas chromatography with electron capture detection*. Ohio, USA, 1995b.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Guidance manual for enhanced coagulation and enhanced precipitative softening*. New York, USA, 1999 apud LIBÂNIO, M. *Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água*. 2.ed. Campinas, SP: Editora Átomo, 2008. 444p.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Occurrence assessment for the final stage 2 disinfectants and disinfection by-products rule*. United States, 2005.

WALFOORT, C.; MESSINA, M.J.; MINEAR, D. Storage tank aeration eliminates trihalomethanes. *Journal American Water Works Association*, 2008.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Disinfectants and disinfectant by-products*. Geneva, 2000. 499 p.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Guidelines for drinking-water quality*, v.1, 2.ed, Geneva, 1993. 188 p.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Guidelines for drinking-water quality*, v.2, 2.ed, Geneva, 1996. 973 p.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Guidelines for drinking-water quality*, v.1, Recommendations. 3.ed. Geneva, 2004.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Guidelines for drinking-water quality: incorporating 1st addendum*, v.1, Recommendations. 3.ed. Geneva, 2006.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Guidelines for drinking-water quality: incorporating 1st and 2nd addenda*, v.1, Recommendations. 3.ed. Geneva, 2008.

WILLIAMS, D.T.; LEBEL, G.L.; BENOIT, F.M. Disinfection by-products in Canadian drinking water. *Chemosphere*, v.34, n.2, p.299-316, 1997.

ZHANG, X.; MINEAR, R.A. Formation, adsorption and separation of high molecular weight disinfection byproducts resulting from chlorination of aquatic humic substances. *Water Research*, v.40, p.221-230, 2006.

APÊNDICE A

Características físico-químicas das águas bruta e tratada das ETAs A, B e C

Tabela A.1 – Características físico-químicas da água bruta (AB) da ETA A durante o período de amostragem

Parâmetro	Mar/09	Abr/09	Mai/09	Jun/09	Jul/09	Ago/09	Set/09	Out/09	Nov/09	Dez/09	Jan/10	Fev/10
Temperatura (°C)	22,0	20,0	20,5	18,0	20,0	18,5	19,0	23,0	25,0	24,0	26,0	24,5
Turbidez (uT)	1365,0	24,8	19,7	11,5	13,8	12,4	34,7	82,7	65,2	246,0	64,0	25,0
Cor aparente (uC)	2160	71	55	34	35	30	84	206	172	400	200	50
Alcalinidade total (mg.L ⁻¹ CaCO ₃)	13,5	19,3	21,6	23,1	25,7	22,8	23,8	23,8	22,5	23,6	18,0	20,0
pH	7,4	7,2	7,2	7,6	7,4	7,2	7,3	7,1	7,3	7,2	7,3	7,3
COD (mg.L ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	1,6	10,3	5,1	2,5	1,9

Nota: (-) valores não determinados.

Tabela A.2 – Características físico-químicas da água da saída da ETA A (AT) durante o período de amostragem

Parâmetro	Mar/09	Abr/09	Mai/09	Jun/09	Jul/09	Ago/09	Set/09	Out/09	Nov/09	Dez/09	Jan/10	Fev/10
Temperatura (°C)	22,0	20,0	20,0	17,8	20,5	19,0	19,0	22,5	25,0	24,0	26,0	25,0
Cloro residual livre (mg.L ⁻¹)	1,3	1,3	1,9	1,9	1,3	1,7	1,3	1,4	1,7	1,1	1,1	1,2
pH	8,5	8,9	8,9	8,7	8,6	8,6	8,8	7,8	7,5	8,0	8,3	8,1

Tabela A.3 – Características físico-químicas da água da rede de distribuição da ETA A (REDE) durante o período de amostragem

Parâmetro	Mar/09	Abr/09	Mai/09	Jun/09	Jul/09	Ago/09	Set/09	Out/09	Nov/09	Dez/09	Jan/10	Fev/10
Temperatura (°C)	25,0	23,0	22,0	20,0	21,0	20,5	21,0	24,0	25,0	25,0	27,0	27,0
Cloro residual livre (mg.L ⁻¹)	1,0	1,2	1,5	1,5	1,8	1,9	2,0	1,6	1,2	1,7	1,4	1,6
pH	7,9	8,6	8,9	8,5	8,8	8,6	8,6	7,9	7,7	8,2	8,2	7,8

Tabela A.4 – Características físico-químicas da água bruta (AB) da ETA B durante o período de amostragem

Parâmetro	Abr/09	Mai/09	Jun/09	Jul/09	Ago/09	Set/09	Out/09	Nov/09	Dez/09	Jan/10	Fev/10
Temperatura (°C)	23,2	24,0	21,0	22,8	22,0	22,0	25,0	26,5	26,0	26,0	26,0
Turbidez (uT)	1,5	1,9	2,5	2,1	3,0	2,1	2,4	3,0	1,9	2,8	3,1
Cor aparente (uC)	11	12	12	12	13	12	16	12	10	30	25
Alcalinidade total (mg.L ⁻¹ CaCO ₃)	48,2	52,8	54,4	52,1	52,5	51,5	52,5	49,5	54,0	60,0	50,0
pH	7,6	7,3	7,5	8,3	7,6	7,9	8,0	7,6	7,5	7,1	7,8
COD (mg.L ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	3,8	8,9	15,0	3,8	8,0

Nota: (-) valores não determinados.

Tabela A.5 – Características físico-químicas da água da saída da ETA B (AT) durante o período de amostragem

Parâmetro	Abr/09	Mai/09	Jun/09	Jul/09	Ago/09	Set/09	Out/09	Nov/09	Dez/09	Jan/10	Fev/10
Temperatura (°C)	24,1	24,0	21,5	23,0	22,0	23,0	25,3	27,0	26,0	26,5	27,0
Cloro residual livre (mg.L ⁻¹)	1,8	1,9	2,2	2,0	1,6	1,8	1,9	2,3	1,8	2,5	1,6
pH	7,1	6,8	6,9	7,3	7,0	7,1	7,1	6,8	6,7	6,7	7,0

Tabela A.6 – Características físico-químicas da água da rede de distribuição da ETA B (REDE) durante o período de amostragem

Parâmetro	Abr/09	Mai/09	Jun/09	Jul/09	Ago/09	Set/09	Out/09	Nov/09	Dez/09	Jan/10	Fev/10
Temperatura (°C)	24,8	24,0	21,5	22,5	23,0	24,0	25,5	27,0	26,0	27,0	27,5
Cloro residual livre (mg.L ⁻¹)	0,8	1,1	1,8	1,6	1,3	1,4	1,4	1,0	1,6	1,6	2,1
pH	7,1	6,8	7,0	7,3	7,0	7,0	6,9	6,9	7,1	6,8	7,0

Tabela A.7 – Características físico-químicas da água bruta (AB) da ETA C durante o período de amostragem

Parâmetro	Mar/09	Abr/09	Mai/09	Jun/09	Jul/09	Ago/09	Set/09	Out/09	Nov/09	Dez/09	Jan/10	Fev/10
Temperatura (°C)	29,1	28,7	28,3	28,2	29,0	27,8	26,8	29,2	29,8	28,9	30,3	30,2
Turbidez (uT)	3,2	3,3	2,9	2,5	5,2	5,7	6,5	5,0	7,4	8,1	11,1	13,3
Cor aparente (uC)	-	-	60	60	50	50	50	50	50	50	60	60
Alcalinidade total (mg.L ⁻¹ CaCO ₃)	70,0	50,0	48,0	42,0	48,0	48,0	52,0	58,0	58,0	56,0	60,0	60,0
pH	7,8	8,0	7,6	7,5	8,2	8,3	8,2	7,8	8,3	8,2	7,8	7,9
COD (mg.L ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	8,2	11,7	24,9	13,1	12,7

Nota: (-) valores não determinados.

Tabela A.8 – Características físico-químicas da água da saída da ETA C (AT) durante o período de amostragem

Parâmetro	Mar/09	Abr/09	Mai/09	Jun/09	Jul/09	Ago/09	Set/09	Out/09	Nov/09	Dez/09	Jan/10	Fev/10
Temperatura (°C)	28,4	30,0	29,4	23,7	28,6	28,0	30,1	24,5	31,5	29,0	30,0	30,0
Cloro residual livre (mg.L ⁻¹)	3,7	4,7	4,0	4,2	4,1	3,9	2,6	3,0	4,0	4,6	3,3	4,3
pH	7,1	6,9	6,8	6,5	6,9	7,0	7,1	6,9	7,1	6,9	6,9	6,9

Tabela A.9 – Características físico-químicas da água da rede de distribuição da ETA C (REDE) durante o período de amostragem

Parâmetro	Mar/09	Abr/09	Mai/09	Jun/09	Jul/09	Ago/09	Set/09	Out/09	Nov/09	Dez/09	Jan/10	Fev/10
Temperatura (°C)	28,2	28,8	29,0	28,5	28,0	30,0	27,3	31,3	31,0	29,9	31,4	31,0
Cloro residual livre (mg.L ⁻¹)	0,3	0,1	0,1	0,7	1,2	1,2	0,7	0,7	1,6	0,8	0,9	1,1
pH	6,9	6,9	6,9	6,6	6,8	7,2	6,9	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0

APÊNDICE B

Resultados de subprodutos da cloração na água tratada das ETAs A, B e C

Tabela B.1 – Concentrações de subprodutos na água da saída da ETA A (AT) durante o período de amostragem

Subprodutos ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Mar/09	Abr/09	Mai/09	Jun/09	Jul/09	Ago/09	Set/09	Out/09	Nov/09	Dez/09	Jan/10	Fev/10
Trialometas – THM												
Clorofórmio	7,6	5,3	7,6	5,4	<0,1	12,1	11,9	11,2	9,9	50,0	18,4	16,3
Bromodiclorometano	<0,1	0,2	6,9	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	8,0	<0,1	<0,1	1,8
Dibromoclorometano	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Bromofórmio	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<i>THM total</i>	7,6	5,5	14,5	5,4	<0,1	12,1	11,9	11,2	17,9	50,0	18,4	18,1
Ácidos haloacéticos – AHA												
Ácido monocloroacético	<0,1	<0,1	6,4	15,4	14,4	14,7	14,0	16,2	<0,1	16,3	<0,1	<0,1
Ácido monobromoacético	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	6,8	<0,1	1,5	1,4
Ácido dicloroacético	5,0	2,9	1,7	<0,1	8,4	9,2	8,2	9,5	14,2	<0,1	4,2	4,4
Ácido tricloroacético	<0,1	<0,1	0,4	1,2	0,6	0,7	<0,1	3,8	0,1	0,9	2,8	2,4
Ácido bromocloroacético	<0,1	<0,1	<0,1	1,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	2,2	1,7	0,6	0,5
Ácido bromodicloroacético	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Ácido dibromoacético	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Ácido clorodibromoacético	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Ácido tribromoacético	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<i>AHA total</i>	5,0	2,9	8,5	17,7	23,4	23,4	22,2	29,5	23,3	18,9	9,1	8,7
Haloacetoneitrilas – HAN												
Tricloroacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	1,2	1,6
Dicloroacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	2,3	1,3	1,9
Dibromoacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Bromocloroacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<i>HAN total</i>	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	2,3	2,5	3,5
Halocetonas – HC												
1,1,1-tricloropropanona	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	3,2	<0,1	<0,1	<0,1
1,1-dicloropropanona	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<i>HC total</i>	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	3,2	<0,1	<0,1	<0,1
Cloro hidrato e Cloropicrina												
<i>Cloro Hidrato</i>	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	12,0	11,7	<0,1	<0,1
<i>Cloropicrina</i>	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Tabela B.2 – Concentrações de subprodutos na água da rede de distribuição da ETA A (REDE) durante o período de amostragem

Subprodutos ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Mar/09	Abr/09	Mai/09	Jun/09	Jul/09	Ago/09	Set/09	Out/09	Nov/09	Dez/09	Jan/10	Fev/10
Trialomitanos – THM												
Clorofórmio	7,3	9,0	13,6	3,3	8,7	11,4	16,2	39,0	9,3	48,0	35,9	21,6
Bromodiclorometano	<0,1	6,9	5,8	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	3,2	<0,1	2,7	3,6
Dibromoclorometano	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Bromofórmio	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<i>THM total</i>	7,3	15,9	19,4	3,3	8,7	11,4	16,2	39,0	12,5	48,0	38,6	25,2
Ácidos haloacéticos – AHA												
Ácido monocloroacético	<0,1	<0,1	<0,1	14,8	14,4	14,8	14,5	19,2	<0,1	14,3	<0,1	<0,1
Ácido monobromoacético	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	7,8
Ácido dicloroacético	4,7	4,6	<0,1	1,8	8,3	9,5	11,3	11,8	22,3	<0,1	21,1	5,8
Ácido tricloroacético	<0,1	<0,1	0,1	2,7	1,5	0,8	0,8	7,5	<0,1	1,7	7,3	0,6
Ácido bromocloroacético	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	1,3	4,7	1,3	1,4	<0,1
Ácido bromodicloroacético	<0,1	0,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Ácido dibromoacético	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Ácido clorodibromoacético	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Ácido tribromoacético	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<i>AHA total</i>	4,7	5,1	0,1	19,3	24,2	25,1	26,6	39,8	27,0	17,3	29,8	14,2
Haloacetoneitrilas – HAN												
Tricloroacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	4,1	1,8
Dicloroacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	3,2
Dibromoacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Bromocloroacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<i>HAN total</i>	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	4,1	5,0
Halocetonas – HC												
1,1,1-tricloropropanona	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
1,1-dicloropropanona	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<i>HC total</i>	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cloro hidrato e Cloropicrina												
<i>Cloro Hidrato</i>	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	2,2	2,4	2,2	6,5	<0,1	<0,1
<i>Cloropicrina</i>	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Tabela B.3 – Concentrações de subprodutos na água da saída da ETA B (AT) durante o período de amostragem

Subprodutos ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Abr/09	Mai/09	Jun/09	Jul/09	Ago/09	Set/09	Out/09	Nov/09	Dez/09	Jan/10	Fev/10
Trialomitanos – THM											
Clorofórmio	17,1	14,0	<0,1	12,3	11,5	6,7	5,4	29,8	142,1	25,0	32,3
Bromodiclorometano	5,7	7,1	<0,1	<0,1	<0,1	11,8	<0,1	<0,1	2,2	5,1	5,8
Dibromoclorometano	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Bromofórmio	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<i>THM total</i>	22,8	21,1	<0,1	12,3	11,5	18,5	5,4	29,8	144,3	30,1	38,1
Ácidos haloacéticos – AHA											
Ácido monocloroacético	<0,1	<0,1	17,3	17,4	16,6	16,4	17,1	<0,1	15,3	<0,1	<0,1
Ácido monobromoacético	1,4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	13,2	25,5
Ácido dicloroacético	14,8	<0,1	7,8	12,2	10,4	11,9	9,1	23,0	<0,1	13,7	14,8
Ácido tricloroacético	<0,1	0,4	2,3	1,7	2,5	1,1	3,9	<0,1	1,9	14,8	15,4
Ácido bromocloroacético	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	1,3	4,0	2,6	1,0	1,1
Ácido bromodicloroacético	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Ácido dibromoacético	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Ácido clorodibromoacético	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Ácido tribromoacético	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<i>AHA total</i>	16,2	0,4	27,4	31,3	29,5	29,4	31,4	27,0	19,8	42,7	56,8
Haloacetoneitrilas – HAN											
Tricloroacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	3,7	6,6
Dicloroacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	3,0	4,3	4,0	4,8
Dibromoacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Bromocloroacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<i>HAN total</i>	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	3,0	4,3	7,7	11,4
Halocetonas – HC											
1,1,1-tricloropropanona	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	3,3	4,4	5,1
1,1-dicloropropanona	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<i>HC total</i>	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	3,3	4,4	5,1
Cloro hidrato e Cloropicrina											
<i>Cloro Hidrato</i>	6,6	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	1,4	<0,1	10,8	14,8	<0,1	<0,1
<i>Cloropicrina</i>	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Tabela B.4 – Concentrações de subprodutos na água da rede de distribuição da ETA B (REDE) durante o período de amostragem

Subprodutos ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Abr/09	Mai/09	Jun/09	Jul/09	Ago/09	Set/09	Out/09	Nov/09	Dez/09	Jan/10	Fev/10
Trialomitanos – THM											
Clorofórmio	28,2	23,1	4,8	26,6	20,7	2,8	20,8	33,1	55,7	28,5	35,6
Bromodiclorometano	<0,1	<0,1	<0,1	0,3	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	8,1	3,8	3,6
Dibromoclorometano	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Bromofórmio	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<i>THM total</i>	28,2	23,1	4,8	26,9	20,7	2,8	20,8	33,1	63,8	32,3	39,2
Ácidos haloacéticos – AHA											
Ácido monocloroacético	6,4	<0,1	22,1	16,8	19,2	16,8	18,4	15,7	15,6	<0,1	<0,1
Ácido monobromoacético	0,9	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	4,8	11,2	20,8
Ácido dicloroacético	6,5	<0,1	15,2	11,4	11,5	12,2	9,7	17,8	<0,1	13,7	17,5
Ácido tricloroacético	<0,1	0,6	7,0	1,5	5,2	1,1	5,8	0,9	2,7	15,5	19,3
Ácido bromocloroacético	0,2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	1,4	4,2	2,0	1,0	1,2
Ácido bromodicloroacético	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Ácido dibromoacético	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Ácido clorodibromoacético	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Ácido tribromoacético	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<i>AHA total</i>	14,0	0,6	44,3	29,7	35,9	30,1	35,3	38,6	25,1	41,4	58,8
Haloacetoneitrilas – HAN											
Tricloroacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	4,0	6,9
Dicloroacetoneitrila	0,9	0,6	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	3,3	6,1	3,8	5,0
Dibromoacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Bromocloroacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<i>HAN total</i>	0,9	0,6	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	3,3	6,1	7,8	11,9
Halocetonas – HC											
1,1,1-tricloropropanona	1,0	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	5,7	3,4	5,3
1,1-dicloropropanona	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<i>HC total</i>	1,0	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	5,7	3,4	5,3
Cloro hidrato e Cloropicrina											
<i>Cloro Hidrato</i>	17,3	2,0	<0,1	2,1	0,2	2,0	3,5	3,5	19,4	<0,1	<0,1
<i>Cloropicrina</i>	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Tabela B.5 – Concentrações de subprodutos na água da saída da ETA C (AT) durante o período de amostragem

Subprodutos ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Mar/09	Abr/09	Mai/09	Jun/09	Jul/09	Ago/09	Set/09	Out/09	Nov/09	Dez/09	Jan/10	Fev/10
Trialometas – THM												
Clorofórmio	9,5	42,8	82,9	56,1	39,3	44,2	32,6	57,8	70,0	43,8	30,4	39,9
Bromodiclorometano	14,3	43,4	40,1	25,4	32,5	29,3	26,3	34,9	65,7	47,1	2,9	3,4
Dibromoclorometano	<0,1	17,5	5,8	3,9	11,3	15,0	13,1	9,5	31,3	17,8	15,4	16,3
Bromofórmio	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<i>THM total</i>	23,8	103,7	128,8	85,4	83,1	88,5	72,0	102,2	167,0	108,7	48,7	59,6
Ácidos haloacéticos – AHA												
Ácido monocloroacético	<0,1	2,1	185,7	36,8	37,8	18,4	46,1	17,5	43,6	33,7	<0,1	<0,1
Ácido monobromoacético	2,8	2,9	<0,1	3,0	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	4,2	2,3	8,8	15,8
Ácido dicloroacético	14,2	20,8	1,4	51,3	19,3	9,0	21,1	15,1	26,3	<0,1	17,3	19,5
Ácido tricloroacético	<0,1	0,4	12,8	22,2	6,1	<0,1	2,0	1,9	4,4	2,0	15,6	24,9
Ácido bromocloroacético	0,8	<0,1	30,1	1,6	<0,1	<0,1	<0,1	4,1	4,1	7,6	6,1	7,4
Ácido bromodicloroacético	<0,1	<0,1	10,9	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	1,8	<0,1	<0,1	<0,1	2,7
Ácido dibromoacético	<0,1	<0,1	3,3	0,5	0,4	0,4	<0,1	1,0	<0,1	0,4	1,6	1,5
Ácido clorodibromoacético	1,2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Ácido tribromoacético	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<i>AHA total</i>	19,0	26,2	244,2	115,4	63,6	27,4	69,2	41,4	82,6	46,0	49,4	71,8
Haloacetoneitrilas – HAN												
Tricloroacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	5,7	7,0
Dicloroacetoneitrila	<0,1	1,8	4,6	2,0	0,8	0,3	0,7	3,3	7,6	4,2	25,8	29,4
Dibromoacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,8
Bromocloroacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<i>HAN total</i>	<0,1	1,8	4,6	2,0	0,8	0,3	0,7	3,3	7,6	4,2	31,5	37,2
Halocetonas – HC												
1,1,1-tricloropropanona	<0,1	3,4	3,6	1,4	<0,1	<0,1	2,7	1,7	6,1	1,4	2,8	3,8
1,1-dicloropropanona	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<i>HC total</i>	<0,1	3,4	3,6	1,4	<0,1	<0,1	2,7	1,7	6,1	1,4	2,8	3,8
Cloro hidrato e Cloropicrina												
<i>Cloro Hidrato</i>	15,3	26,6	7,8	6,8	3,6	3,8	8,8	12,7	14,5	7,5	7,5	<0,1
<i>Cloropicrina</i>	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	1,2	1,5

Tabela B.6 – Concentrações de subprodutos na água da rede de distribuição da ETA C (REDE) durante o período de amostragem

Subprodutos ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Mar/09	Abr/09	Mai/09	Jun/09	Jul/09	Ago/09	Set/09	Out/09	Nov/09	Dez/09	Jan/10	Fev/10
Trialometas – THM												
Clorofórmio	29,2	113,0	133,3	108,3	98,0	79,8	71,0	108,9	160,5	123,1	104,3	92,6
Bromodiclorometano	25,4	72,0	63,1	38,9	56,0	52,5	48,7	37,1	111,2	77,6	10,5	8,0
Dibromoclorometano	16,8	28,0	11,4	6,2	20,6	22,8	20,9	9,7	45,7	30,6	30,0	26,6
Bromofórmio	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<i>THM total</i>	71,4	213,0	207,8	153,4	174,6	155,1	140,6	155,7	317,4	231,3	144,8	127,2
Ácidos haloacéticos – AHA												
Ácido monocloroacético	<0,1	2,0	280,7	18,8	56,3	14,3	62,7	45,7	171,0	35,9	<0,1	<0,1
Ácido monobromoacético	0,9	2,6	<0,1	3,5	3,2	<0,1	3,7	<0,1	<0,1	<0,1	44,9	71,1
Ácido dicloroacético	10,2	19,8	<0,1	51,5	25,8	9,9	31,7	17,6	56,0	<0,1	68,1	93,8
Ácido tricloroacético	0,4	0,3	18,9	23,6	11,7	0,6	0,7	12,8	<0,1	1,1	47,2	50,4
Ácido bromocloroacético	<0,1	<0,1	8,8	2,0	1,8	<0,1	<0,1	5,0	2,9	8,5	17,1	23,9
Ácido bromodicloroacético	<0,1	<0,1	7,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Ácido dibromoacético	<0,1	<0,1	18,9	0,6	0,8	<0,1	<0,1	1,2	<0,1	<0,1	3,3	4,3
Ácido clorodibromoacético	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Ácido tribromoacético	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<i>AHA total</i>	11,5	24,7	334,4	100,0	99,6	24,8	98,8	82,3	229,9	45,5	180,6	243,5
Haloacetoneitrilas – HAN												
Tricloroacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	13,4	11,7
Dicloroacetoneitrila	<0,1	6,7	9,2	3,8	5,0	3,4	3,4	3,5	15,1	9,2	59,0	55,1
Dibromoacetoneitrila	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Bromocloroacetoneitrila	20,7	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<i>HAN total</i>	20,7	6,7	9,2	3,8	5,0	3,4	3,4	3,5	15,1	9,2	72,4	66,8
Halocetonas – HC												
1,1,1-tricloropropanona	<0,1	8,0	6,3	3,1	4,2	3,1	2,9	2,3	15,0	5,0	6,7	<0,1
1,1-dicloropropanona	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<i>HC total</i>	<0,1	8,0	6,3	3,1	4,2	3,1	2,9	2,3	15,0	5,0	6,7	<0,1
Cloro hidrato e Cloropicrina												
<i>Cloro Hidrato</i>	9,7	62,8	15,8	15,4	16,0	12,7	17,2	15,8	34,0	25,2	<0,1	<0,1
<i>Cloropicrina</i>	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	1,6	2,0

