



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**JACQUELINE PEIXOTO MIRANDA**

**TRIHALOMETANOS EM TANQUES RESIDENCIAIS DE ARMAZENAMENTO  
DE ÁGUA TRATADA. FORMAÇÃO *in loco* VERSUS TRANSFERÊNCIA  
EXTERNA**

Salvador - BA

2018

**JACQUELINE PEIXOTO MIRANDA**

**TRIHALOMETANOS EM TANQUES RESIDENCIAIS DE ARMAZENAMENTO  
DE ÁGUA TRATADA. FORMAÇÃO *in loco* VERSUS TRANSFERÊNCIA  
EXTERNA**

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química, Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do grau de Doutora em Química, na área de concentração Química Analítica.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Vânia Palmeira Campos

Salvador – BA

2018

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA), com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

MIRANDA, JACQUELINE PEIXOTO

TRIHALOMETANOS EM TANQUES RESIDENCIAIS DE ARMAZENAMENTO DE ÁGUA TRATADA. FORMAÇÃO *in loco* VERSUS TRANSFERÊNCIA EXTERNA / JACQUELINE PEIXOTO MIRANDA. -- SALVADOR, 2018.

157 f. : il

Orientadora: VÂNIA PALMEIRA CAMPOS.

Tese (Doutorado - PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA) -- Universidade Federal da Bahia, INSTITUTO DE QUÍMICA, 2018.

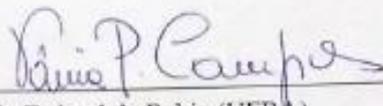
1. TRIHALOMETANOS. 2. ARMAZENAMENTO DE ÁGUA TRATADA. 3. DESINFECÇÃO DE ÁGUA. I. CAMPOS, VÂNIA PALMEIRA. II. Título.

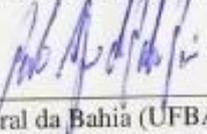
TERMO DE APROVAÇÃO

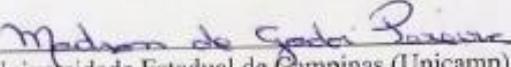
JACQUELINE PEIXOTO MIRANDA

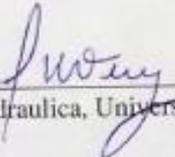
“TRIHALOMETANOS EM TANQUES RESIDENCIAIS DE ARMAZENAMENTO DE  
ÁGUA TRATADA. FORMAÇÃO *IN LOCO* VERSUS TRANSFERÊNCIA EXTERNA”

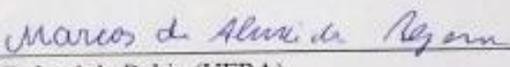
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química,  
Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Vânia Palmeira Campos   
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Pedro Afonso de Paula Pereira   
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Madson Pereira   
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)  
Universidade do Estado da Bahia

Prof. Dr. Luciano Matos Queiroz   
Doutorado em Engenharia Civil-Hidráulica, Universidade de São Paulo (USP)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Marcos de Almeida Bezerra   
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

Salvador, 19 de dezembro de 2018.

## DEDICATÓRIA

*Aos meus queridos pais, Maria do Carmo e Jackson, que me ensinaram  
sobre a vida quando eu era criança.*

*Ao meu querido esposo, Herivelton, que me ensina sobre a vida todos  
os dias.*

“Deus nos concede, a cada dia, uma página de vida nova no livro do tempo.  
Aquilo que colocarmos nela, corre por nossa conta.”

***Chico Xavier***

“Não desista enquanto você ainda for capaz de fazer um esforço a mais. É  
nesse algo a mais que está a sua vitória.”

***Roberto Shinyashiki***

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, por ter me dado saúde, força, resiliência, por ter me guiado e ajudado a alcançar mais um objetivo da minha vida.

Ao todos os meus familiares, em especial aos meus pais, Jackson e Maria do Carmo, por todo apoio, força, carinho e incentivo e pela educação, o maior legado que eles me deram e, ao meu esposo, Herivelton, que sempre esteve ao meu lado me incentivando, apoiando, e, pelo seu amor e compreensão pelos momentos de renúncia e ausência. A minha tia Nubia e à minha prima Lorena sempre presentes em todos os momentos importantes da minha vida.

A minha orientadora, professora Dr<sup>a</sup>. Vânia Palmeira Campos, que aceitou me orientar, pelo acolhimento, paciência, atenção e ajuda primordial na construção e enriquecimento deste trabalho. Um coração de mãe que me recebeu, acolheu e apoiou no momento em que eu mais precisei. Muito obrigada!

A professora Dr<sup>a</sup>. Lícia Passos, sempre prestativa e preocupada, obrigada pelas contribuições pessoais e acadêmicas.

A Elisângela e Gabriela, amigas mais que insuperáveis que sempre “quebram árvores” para mim, me deram imenso apoio e foram de fundamental importância para que esse momento se concretizasse. Muito obrigada!

A Franciele por toda ajuda, apoio e carinho ao longo desta caminhada, sempre à disposição, acolhedora e sábia. Seu auxílio também foi fundamental, obrigada.

Aos queridos amigos e colegas do LAQUAM Elisangela, Camila, Sâmeque, Ju Vilas Boas, Rafaella, Tadeu, Juliana Lage, Franciele, Jorge (o chefe), Fernando Mota, Ângela, Sara, prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Sérgio Oliva, prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Lourdes que contribuíram nas coletas, no trabalho experimental, nos lanches reforçados do laboratório, pela troca de experiências e de energia e pelo auxílio de forma direta ou indireta. Obrigada a todos e todas!

Aos funcionários do Instituto de Química, com carinho, ao seu Roque, D. Margarida, sempre preocupados e prestativos conosco e a Luciana e Michel sempre muito pacientes nos atendimentos e esclarecimentos na secretaria da Pós-Graduação.

Aos residentes e funcionários dos condomínios visitados que gentilmente nos receberam para a coleta das amostras de água para este estudo.

Aos meus amigos e familiares, que me apoiaram, rezaram e torceram por meu sucesso, além de entenderam minha ausência. Muito obrigada!

A CAPES pela concessão da bolsa de estudo.

E a todos que não foram citados, mas que contribuíram direta ou indiretamente com boas energias para a realização desse trabalho.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1** Estrutura química dos quatro trihalometanos mais comuns na água potável.....27
- Figura 2** Distribuição relativa das principais espécies de cloro em função do pH a 25°C.....35
- Figura 3** Distribuição dos compostos clorados formados na desinfecção da água com cloro ou derivados clorados.....37
- Figura 4** Mecanismo de formação de subprodutos de desinfecção (DBPs) com cloro.....38
- Figura 5** Mecanismo simplificado de formação do triclorometano ( $\text{CHCl}_3$ ).....39
- Figura 6** Influência do pH sobre a reação halofórmica.....44
- Figura 7** Efeito da temperatura na formação dos THM.....46
- Figura 8** Efeito da dosagem de cloro na formação de trihalometanos totais (TTHM).....47
- Figura 9** Tecnologias para remoção de THMs e seus precursores.....69
- Figura 10** Locais de amostragem em Salvador-BA.....72
- Figura 11** Cromatograma típico da separação de THMs por GC-ECD.....77

<b>Figura 12</b> (a) <i>Headspace</i> manual e (b) injeção da fase gasosa no cromatógrafo a gás.....	78
<b>Figura 13</b> Cromatógrafo a Gás com Detector de Captura de Elétrons (GC-ECD) Varian Star 3440 CX.....	79
<b>Figura 14</b> Curva analítica para TCM ( $\text{CHCl}_3$ ) por GC-ECD.....	83
<b>Figura 15</b> Curva analítica para BDCM ( $\text{CHCl}_2\text{Br}$ ) por GC-ECD.....	84
<b>Figura 16</b> Curva analítica para DBCM ( $\text{CHClBr}_2$ ) por GC-ECD.....	84
<b>Figura 17</b> Curva analítica para TBM ( $\text{CHBr}_3$ ) por GC-ECD.....	84
<b>Figura 18</b> Distribuição percentual dos diferentes THMs na água armazenada e distribuída nos condomínios participantes deste estudo.....	96
<b>Figura 19</b> Níveis de concentração dos THMs especiados na água armazenada e distribuída pela concessionária responsável pelo tratamento.....	98
<b>Figura 20</b> Situação da limpeza dos tanques <i>versus</i> concentração de TTHM. Condomínio Classe Baixa, Costa Azul (CA1).....	101
<b>Figura 21</b> Reação de síntese de Trihalometil carbinois (THMCs).....	106
<b>Figura 22</b> Cloro residual livre em: a) Água armazenada; b) Água distribuída..	109
<b>Figura 23</b> pH em: a) Água armazenada; b) Água distribuída.....	109
<b>Figura 24</b> TOC em: a) Água armazenada; b) Água distribuída.....	111
<b>Figura 25</b> Condomínio classe alta (A) localizado no Horto Florestal (HF). Em detalhe, o tanque amostrado.....	112

<b>Figura 26</b> Distribuição diária de Trihalometanos em água distribuída em condomínio de classe alta, localizado no bairro Horto Florestal.....	113
<b>Figura 27</b> Contribuição percentual média das concentrações dos THM na água distribuída durante 24 horas no Condomínio classe alta bairro Horto Florestal (HF).....	114
<b>Figura 28</b> Distribuição diária de Trihalometanos totais (TTHM) em água distribuída em condomínio de classe alta, localizado no bairro Horto Florestal (HF).....	115
<b>Figura 29</b> Componentes principais e seus respectivos valores da matriz de correlação somente com variáveis ativas.....	119
<b>Figura 30</b> Projeção espacial das variáveis ativas e suplementares no plano fatorial.....	120
<b>Figura 31</b> Projeção espacial dos casos (amostras) no plano fatorial.....	121
<b>Figura 32</b> Diagrama de agrupamento para as 12 variáveis pelo método de Ward com base nas distâncias Euclidianas.....	123
<b>Figura 33</b> Diagrama de agrupamento para os 60 casos para as 12 variáveis pelo método de Ward com base nas distâncias Euclidianas.....	124
<b>Figura 34</b> Diagrama de agrupamento para os 60 casos para as 5 variáveis ativas pelo método de Ward com base nas distâncias Euclidianas...	126

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> Informações e propriedades físicas dos quatro trihalometanos mais comuns na água potável.....	28
<b>Tabela 2</b> Principais subprodutos da desinfecção (DBPs) e residuais dos desinfetantes.....	29
<b>Tabela 3</b> Trihalometanos e outros importantes DBPs: Efeitos sobre a saúde e limites máximos recomendados para água potável.....	30
<b>Tabela 4</b> Classificação da carcinogenicidade dos THM.....	41
<b>Tabela 5</b> Concentração de THM formados após a cloração da água do rio Han (Coréia do Norte) em diferentes valores de pH.....	44
<b>Tabela 6</b> Formação de THM em função da variação do pH, da dosagem de cloro e da temperatura.....	45
<b>Tabela 7</b> Influência da concentração do íon brometo na formação de THM.....	51
<b>Tabela 8</b> Resumo dos principais métodos cromatográficos a gás utilizados para a detecção de trihalometanos especiados e suas principais características.....	54
<b>Tabela 9</b> Aplicação da extração em fase líquida (LLE, LLME, LPME) para a determinação de THM em águas cloradas.....	56
<b>Tabela 10</b> Aplicação da extração gás-líquido headspace estático para a determinação de THM em águas cloradas.....	57
<b>Tabela 11</b> Aplicação da extração gás-líquido P&T para a determinação de THM em águas cloradas.....	58

<b>Tabela 12</b> Aplicação da microextração em fase sólida (SPME) e suas variações para a determinação de THM em águas cloradas.....	60
<b>Tabela 13</b> Limites de detecção e percentuais de recuperação para os métodos de determinação de VOCs LLE-GC-ECD, LLE-GC-MS, P&T-GC-MS e HS-GC-MS.....	61
<b>Tabela 14</b> Condições otimizadas de SPME e P&T.....	62
<b>Tabela 15</b> Limites de detecção e percentuais de recuperação para os métodos de determinação de VOCs LLE-GC-ECD, LLE-GC-MS, P&T-GC-MS e HS-GC-MS.....	64
<b>Tabela 16</b> Principais interferentes e níveis máximos permitidos para detecção de THM por espectrofotometria de absorção molecular pelo método THM PLUS da HACH.....	65
<b>Tabela 17</b> Localização e classificação dos pontos amostrais em função de Classes Sociais por Faixas de Salário-Mínimo (SM).....	71
<b>Tabela 18</b> Programa de aquecimento otimizado da coluna de separação.....	79
<b>Tabela 19</b> Preparo dos padrões para a curva analítica de calibração Trihalometanos em balões volumétricos de 25 mL.....	80
<b>Tabela 20</b> Equações das curvas analíticas, coeficiente de determinação e correlação para TCM ( $\text{CHCl}_3$ ).....	85
<b>Tabela 21</b> Equações das curvas analíticas, coeficiente de determinação e correlação para BDCM ( $\text{CHCl}_2\text{Br}$ ).....	86
<b>Tabela 22</b> Equações das curvas analíticas, coeficiente de determinação e correlação para DBCM ( $\text{CHClBr}_2$ ).....	86

<b>Tabela 23</b>	Equações das curvas analíticas, coeficiente de determinação e correlação para TBM ( $\text{CHBr}_3$ ).....	87
<b>Tabela 24</b>	Limites de detecção para determinação cromatográfica de trihalometanos por CG-ECD.....	89
<b>Tabela 25</b>	Limites de quantificação para determinação cromatográfica de trihalometanos por GC-ECD.....	91
<b>Tabela 26</b>	Resultados dos ensaios, recuperações percentuais médias e coeficientes de variação para os trihalometanos determinados por GC-ECD.....	93
<b>Tabela 27a</b>	Concentrações médias dos THM especiados e total nas amostras de água armazenada e distribuída em condomínio no bairro Costa Azul (CA1).....	102
<b>Tabela 27b</b>	Parâmetros investigados nas amostras de água de água armazenada e distribuída em condomínio no bairro Costa Azul (CA1).....	102
<b>Tabela 28a</b>	Concentrações médias dos THM especiados e total nas amostras de água armazenada e distribuída em condomínio no bairro Boca do Rio (BR).....	104
<b>Tabela 28b</b>	Parâmetros investigados nas amostras de água de água armazenada e distribuída em condomínio no bairro Boca do Rio (BR).....	104
<b>Tabela 29a</b>	Concentrações médias dos THM especiados e total nas amostras de água armazenada e distribuída em condomínio no bairro Costa Azul (CA2).....	107

<b>Tabela 29b</b> Parâmetros investigados nas amostras de água de água armazenada e distribuída em condomínio no bairro Costa Azul (CA2).....	107
<b>Tabela 30a</b> Concentrações médias dos THM especiados e total nas amostras de água armazenada e distribuída em condomínio no bairro Horto Florestal (HF).....	110
<b>Tabela 30b</b> Resultados dos parâmetros investigados nas amostras de água armazenada e distribuída em condomínio no bairro Horto Florestal (HF).....	110
<b>Tabela 31</b> Cargas das variáveis baseadas nas correlações análise de PCA com todas as variáveis.....	118
<b>Tabela 32</b> Autovalores da matriz de correlação e percentual de variância explicada somente com variáveis ativas.....	118

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>AC/NZVI</b>	Activated carbon - Carvão ativado/nanopartículas de ferro valência-zero
<b>AOM</b>	Organic matter algal - Matéria Orgânica Algal
<b>AOPs</b>	Advanced oxidation processes - Processos avançados de oxidação
<b>AWWA</b>	American Water Works Association - Associação Americana de Trabalhos da Água
<b>BDCM</b>	Bromodiclorometano
<b>BR</b>	Boca do Rio
<b>CA</b>	Costa Azul
<b>CAR</b>	Carboxen
<b>CAR-PDMS</b>	Carboxen/polidimetilsiloxano
<b>C-DBPs</b>	Subprodutos da desinfecção carbonácea
<b>CNTs</b>	Nanotubos de carbono
<b>COT</b>	Carbono orgânico total
<b>CRC</b>	Combined Residual Chlorine - Cloro residual combinado
<b>CRT</b>	Cloro residual total
<b>CW</b>	Carbowax
<b>DAI</b>	Direct Aqueous Injection - Injeção aquosa direta
<b>DBCM</b>	Dibromoclorometano
<b>DBPs</b>	Disinfection By Products - Subprodutos de Desinfecção
<b>DHAAs</b>	Dihaloacetic acids - Ácidos dihaloacéticos
<b>DNA</b>	Deoxyribonucleic acid - Ácido Desoxirribonucleico
<b>DOC</b>	Dissolved Organic Carbon - Carbono orgânico dissolvido
<b>DVB</b>	Divinilbenzeno
<b>DVB/CAR/PDMS</b>	Divinilbenzeno/ carboxen/ polidimetilsiloxano

<b>ECD</b>	Electron Capture Detector - Detector de captura de elétrons
<b>EDTA</b>	Ethylenediamine tetra acetic acid - Ácido etilenodiamino tetra-acético
<b>EMBASA</b>	Empresa Baiana de Águas e Saneamento
<b>ETA</b>	Estação de Tratamento de Água
<b>FRC</b>	Free Residual Chlorine - Cloro residual livre
<b>FGC</b>	Fast Gas Chromatography - Cromatografia gasosa rápida
<b>GAC</b>	Granulated activated carbon - Carvão ativado granulado
<b>GAC-FA</b>	Adsorption of Granulated activated carbon - Adsorção de filtro de carvão ativado granular
<b>GC</b>	Gas Chromatography - Cromatografia Gasosa
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub></b>	Combinação peróxido de hidrogênio/ozônio
<b>HAA</b>	Haloacetic acids - Ácidos haloacéticos
<b>HAL</b>	Haloaldehydes - Haloaldeídos
<b>HAN</b>	Haloacetonitriles - Haloacetoneitrilas
<b>HCA</b>	Hierarchical Analysis of Clusters - Análise Hierárquica de Agrupamentos
<b>HK</b>	Haloacetones - Haloacetonas
<b>HF</b>	Horto Florestal
<b>HNM</b>	Halonitromethanes - Halonitrometanos
<b>HPhs</b>	Halophenols - Halofenóis
<b>HS</b>	Static Headspace - <i>Headspace estático</i>
<b>HSFW</b>	Wetlands os subsurface horizontal flow - Zonas húmidas de fluxo horizontal subsuperficial
<b>IARC</b>	International Agency for research on Cancer - Agência Internacional para pesquisa em câncer
<b>IBGE</b>	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

<b>I-DBPs</b>	Iodinated Disinfection By Products - Subprodutos iodados da desinfecção
<b>IER</b>	Ion Exchange Resin - Resina de troca iônica
<b>I-THMs</b>	Iodinated Trihalomethanes - Trihalometanos iodados
<b>LLE</b>	Liquid-liquid Extraction - Extração líquido- líquido
<b>LLME</b>	Liquid-liquid Microextraction - Microextração líquido-líquido
<b>LPME</b>	Microextraction in liquid phase - Microextração em fase líquida
<b>LOD</b>	Detection Limit - Limite de Detecção
<b>LOQ</b>	Quantification Limit - Limite de Quantificação
<b>MC</b>	Microcystins - Microcistinas
<b>MC-DBPs</b>	Disinfection By Products associated with Microcystins toxins - Subprodutos da desinfecção associados a toxinas microcistinas
<b>MCL</b>	Maximum contaminant level - Nível máximo contaminante
<b>MC-LR</b>	Microcystins LR - Microcistina-LR
<b>m/z</b>	Razão massa-carga
<b>kDa</b>	kiloDalton
<b>MP</b>	Mobile Phase - Fase móvel
<b>MS</b>	Mass Spectrometry - Espectrômetro de massas
<b>MTBE</b>	Metil-terc-butil éter
<b>N-DBPs</b>	Subprodutos da desinfecção nitrogenada
<b>NOM</b>	Natural Organic Matter - Matéria Orgânica Natural
<b>O<sub>3</sub>/BGAC</b>	Ozonização e carvão ativado granular biológico
<b>O<sub>3</sub>/UF</b>	Ozonização/Ultrafiltração
<b>O<sub>3</sub>/UV-BAC</b>	Ozonização/Ultravioleta-BAC

<b>OM</b>	Matéria Orgânica
<b>WHO</b>	World Health Organization - Organização Mundial da Saúde
<b>P&amp;T</b>	<i>Headspace</i> dinâmico ou <i>purge &amp; trap</i>
<b>PA</b>	Poliacrilato
<b>PAC</b>	Powdered activated carbon - Carvão ativado em pó
<b>PCA</b>	Principal component analysis - Análise de Componentes Principais
<b>pH</b>	Potencial Hidrogeniônico
<b>PDMS</b>	Polidimetilsiloxano
<b>PA</b>	Poliacrilato
<b>PDMS/DVB</b>	Polidimetilsiloxano/divinilbenzeno
<b>PPCPs</b>	Pharmaceutical and personal care products - Produtos farmacêuticos e de uso pessoal
<b>PTV</b>	Programmable Temperature Vaporizer - Vaporizador de temperatura programável
<b>SAT</b>	Treatment of soil aquifer - Tratamento do aquífero do solo
<b>SM</b>	Salário mínimo
<b>SP</b>	Stationary Phase - Fase estacionária
<b>SPE</b>	Solid phase extraction - Extração em fase sólida
<b>SPME</b>	Solid phase microextraction - Microextração em fase sólida
<b>SPP</b>	Syndiotactic polypropylene - Polipropileno sindiotático
<b>SUVA</b>	Specific ultravioleta absorbance - Absorvância ultravioleta específica
<b>TBM</b>	Tribromometano ou Bromofórmio
<b>TCM</b>	Triclorometano ou Clorofórmio
<b>THAAs</b>	Trihaloacetic acids - Ácidos trihaloacéticos
<b>THM</b>	Trihalometanes - Trihalometanos

<b>THMCs</b>	Tri-halometyl carbinols - Tri-halometil carbinóis
<b>THMFP</b>	Potential for formation of Trihalometanes - Potencial de formação de trihalometanos
<b>THMSDS</b>	Simulation of formation of Trihalometanes - Simulação da formação de trihalometanos
<b>TTHM</b>	Total Trihalometanes -Trihalometanos Totais
<b>UF</b>	Ultrafiltração
<b>USEPA</b>	United States Environmental Agency of Protection - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
<b>UV</b>	Radiação ultravioleta
<b>UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	Combinação de radiação Ultravioleta/peróxido de hidrogênio
<b>UV/OS</b>	Combinação radiação Ultravioleta/persulfato
<b>VOCs</b>	Volatile Organic Compounds - Compostos orgânicos voláteis
<b>WEF</b>	Environmental Federation of water - Federação Ambiental da água
<b>XSD</b>	Halogen Specific Detector - Detector específico de halogênios

## RESUMO

Na desinfecção da água para consumo humano com cloro e outros compostos ocorrem reações secundárias com a matéria orgânica, gerando indesejáveis subprodutos de desinfecção (DBPs). Entre estes estão os trihalometanos (THM), sendo os mais comuns o  $\text{CHCl}_3$ , clorofórmio ou triclorometano, TCM;  $\text{CHCl}_2\text{Br}$ , bromodiclorometano, BDCM;  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ , dibromoclorometano, DBCM; e  $\text{CHBr}_3$ , bromofórmio ou tribromometano, TBM. Este trabalho determinou THMs especiados e total (TTHM) em água tratada distribuída e armazenada em tanques de condomínios residenciais de diferentes classes sociais. A determinação foi feita por cromatografia a gás com detector de captura eletrônica, usando *Headspace* como técnica de pré-concentração. A distribuição percentual média dos THMs especiados foi a mesma para a água armazenada nos tanques residenciais e distribuída:  $\text{CHCl}_3 > \text{CHCl}_2\text{Br} > \text{CHClBr}_2 > \text{CHBr}_3$ . Em todos os condomínios considerados neste estudo, independente da classe social, a água que chegava para o abastecimento já continha THMs. Resultados individuais mostram que a concentração dos THM especiados e TTHM apresentou-se em muitos casos mais alta na água distribuída do que na armazenada. 80% das medidas apresentaram TTHMs ultrapassando o valor legislado no Brasil ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e em relação aos THMs especiados, seus níveis ultrapassaram os limites internacionais recomendados, principalmente referentes ao TCM e BDCM, que estão entre os mais tóxicos. A redução da concentração de TTHM na água armazenada após limpeza dos tanques foi estimada em 96%, enquanto que o aumento foi de 92% após um ano e meio sem limpeza, enfatizando a importância deste procedimento de forma periódica. A análise multivariada dos conjuntos de dados obtidos usando as técnicas de HCA e PCA mostrou que a formação dos THMs no caso deste estudo sofreu influência mais significativa da Temperatura, condutividade e diferentes formas de cloro e que de modo geral, não há distinção significativa entre as águas distribuídas e as armazenadas em tanques; ou seja, a principal formação dos THMs na água consumida pela população não ocorre nos tanques residenciais de armazenamento.

**Palavras Chaves:** Trihalometanos, armazenamento de água tratada, desinfecção de água.

## ABSTRACT

In the disinfection of water for human consumption with chlorine and other compounds secondary reactions occur with the organic matter, generating undesirable disinfection by-products (DBPs). Among these are trihalomethanes (THM), the most common being  $\text{CHCl}_3$ , chloroform or trichloromethane, TCM;  $\text{CHCl}_2\text{Br}$ , bromodichloromethane, BDCM;  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ , dibromochloromethane, DBCM; and  $\text{CHBr}_3$ , bromoform or tribromomethane, TBM. This work determined speciated and total trihalomethanes in treated water and stored in tanks of residential condominiums of different social classes. The determination was made by gas chromatography with electronic capture detector, using Headspace as preconcentration technique. The average percentage distribution of the speciated THMs was the same for the water stored in the tanks or distributed:  $\text{CHCl}_3 > \text{CHCl}_2\text{Br} > \text{CHClBr}_2 > \text{CHBr}_3$ . In all the condominiums considered in this study, regardless of social class, the water that arrived for the supply already contained THMs. Individual results show that the concentration of speciated THM and TTHM was in many cases higher in the distributed water than in stored water. 80% of the measurements presented TTHMs exceeding the legislated value in Brazil ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ) and in relation to the speciated THMs, their levels exceed the recommended international limits, mainly referring to TCM and BDCM, that are among the most toxic. The reduction of TTHM concentration in the stored water after tank cleaning was estimated in 96%, while the increase was 92% after a year and a half without cleaning, emphasizing the importance of this procedure periodically. The multivariate analysis of the datasets obtained using HCA and PCA techniques showed that the formation of THMs in the speciated and total forms is influenced by Temperature, conductivity and different forms of chlorine and that, in general, there is no significant distinction between the water distributed and stored in tanks, that is, the main formation of THMs in the water consumed by the population does not occur in the residential storage tanks.

**Keywords:** Trihalomethanes, treated water storage, water disinfection.

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	24
2.	OBJETIVOS.....	26
2.1	OBJETIVO GERAL.....	26
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	26
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
3.1	Trihalometanos.....	27
3.2	Princípios da cloração da água e formação de THMs.....	32
3.3	A importância do estudo dos trihalometanos.....	39
3.4	Fatores que influenciam na formação de trihalometanos.....	43
3.4.1	pH, temperatura e tempo de contato.....	43
3.4.2	Efeito da dosagem de cloro.....	46
3.4.3	Quantidade e qualidade da matéria orgânica.....	47
3.4.4	Concentração de outras espécies de halogênios.....	50
3.4.5	Metais na formação de THMs.....	52
3.5	Outros subprodutos da desinfecção.....	52
3.6	Determinação dos Trihalometanos.....	53
3.7	Técnicas de Extração.....	54
3.7.1	Extração Líquido-Líquido (LLE).....	55
3.7.2	<i>Headspace</i> estático (HS).....	55
3.7.3	<i>Headspace</i> dinâmico - <i>Purge and Trap</i> (P&T).....	57
3.7.4	Microextração em fase sólida (SPME).....	59
3.8	Aplicações da cromatografia a gás na determinação de trihalometanos.....	61
3.9	Aplicações da espectrofotometria de absorção molecular na determinação de trihalometanos.....	64
3.10	Outros métodos para a determinação de trihalometanos.....	65
3.11	Remoção de precursores dos trihalometanos.....	66
4.	MATERIAL E MÉTODOS.....	70

4.1	Reagentes e soluções para a determinação dos Trihalometanos.....	70
4.2	Amostragem.....	70
4.2.1	Estratégia de amostragem e localização dos pontos amostrais.....	71
4.2.2	Coleta das amostras.....	72
4.3	Medidas de pH, Condutividade e Temperatura.....	73
4.4	Medidas de Cloro livre, Cloro total e Carbono Orgânico Total.....	74
4.5	Medida dos Trihalometanos .....	75
4.5.1	Preparo de soluções.....	75
4.5.2	Otimização da separação cromatográfica.....	76
4.5.3	Extração via <i>Headspace</i> estático.....	77
4.5.4	Determinação dos trihalometanos.....	78
4.5.5	Curva Analítica.....	80
4.6	Análise Multivariada dos Dados.....	81
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	83
5.1	Validação da metodologia analítica para determinação dos Trihalometanos em água empregando GC- ECD.....	83
5.1.1	Curvas analíticas.....	83
5.1.2	Linearidade.....	87
5.1.3	Limite de Detecção do método.....	88
5.1.4	Limite de Quantificação do Método.....	90
5.1.5	Ensaio de recuperação.....	92
5.2	Distribuição percentual dos compostos THMs na água armazenada e distribuída nos condomínios participantes deste estudo.....	94

5.3	Níveis de concentração de THMs nas amostras de água tratada.....	97
5.3.1	Trihalometanos na água de condomínios de classe baixa bairro Costa Azul (CA1).....	99
5.3.2	Trihalometanos na água de condomínios de classe média baixa, no bairro Boca do Rio (BR).....	103
5.3.3	Trihalometanos na água de condomínios de classe média bairro Costa Azul (CA2).....	105
5.3.4	Trihalometanos na água de condomínios de classe alta, bairro Horto Florestal (HF).....	108
5.3.5	Avaliação da contribuição de THMs da água distribuída para a água armazenada em condomínio no bairro Horto Florestal (HF).....	112
5.4	Análise Multivariada dos Dados.....	116
5.4.1	Análise de Componentes Principais (PCA).....	117
5.4.2	Análise Hierárquica de Componentes (HCA).....	122
6.	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	127
6.1	CONCLUSÕES.....	127
6.2	RECOMENDAÇÕES.....	129
	REFERÊNCIAS.....	131
	APÊNDICE A.....	153
	APÊNDICE B.....	155
	APÊNDICE C.....	156

## 1. INTRODUÇÃO

A água é um recurso fundamental, insubstituível e essencial à vida dos seres humanos, pois é ingerida em maior quantidade que todos os outros alimentos reunidos e se constitui também, na sua principal excreção. Apesar dos benefícios na desinfecção da água, o emprego de cloro e outros agentes de desinfecção têm merecido especial atenção da comunidade científica, devido a reações secundárias destes com a matéria orgânica natural (NOM), principalmente na forma de ácidos fúlvicos e húmicos, e/ou com a matéria orgânica de origem antropogênica (com características diversas), originando subprodutos de desinfecção (DBPs), indesejáveis por serem nocivos à saúde humana, como os trihalometanos (THM), ácidos haloacéticos (HAA), haloacetoneitrilas (HAN), entre outros (RICHARDSON & POSTIGO 2015 apud WAGNER & PLEWA, 2017; DEEUDOMWONGSA; PHATTARAPATTAMAWONG; ANDREW LIN, 2017; GUO et al., 2016; HOW et al., 2017; NIKOLAOU; GOLFINOPOULOS; LEKKAS, 2002; ZHAO; LAO; XU, 2004).

Entre os subprodutos de desinfecção, os THMs foram a primeira classe de DBPs identificadas na cloração da água (ROOK, 1974) e desde então tem sido extensamente investigados. THMs e HAAs são os DBPs mais comumente encontrados na água tratada após a cloração e em concentrações muito superiores aos demais subprodutos gerados. Os trihalometanos são classificados como DBPs carbonáceos, sendo quatro destes os mais frequentes e regulamentados como trihalometanos totais (TTHM): Triclorometano ou Clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ), Bromodiclorometano ( $\text{CHCl}_2\text{Br}$ ), Dibromoclorometano ( $\text{CHClBr}_2$ ) e Tribromometano ou Bromofórmio ( $\text{CHBr}_3$ ) (CHU et al., 2015; GUO et al., 2016; Richardson et al., 2007).

O uso de triclorometano (clorofórmio) como anestésico e em medicamentos foi proibido em diversos países. O TCM é utilizado usado como solvente e na produção de outros produtos químicos. O Bromodiclorometano (BDCM) é usado na síntese de produtos químicos e como solvente, enquanto o Dibromoclorometano (DBCM) é um intermediário na fabricação de fluídos refrigerantes, pesticidas, propelentes e outros produtos químicos orgânicos. O

tribromometano (bromofórmio) é utilizado na síntese de produtos farmacêuticos, como solvente, e nas indústrias aeronáutica e naval (WHO, 2008; GOVERNMENT OF CANADA, 2006).

A exposição humana a esta classe de DBPs pode ocorrer por três vias: ingestão, absorção dérmica e inalação, uma vez que esses compostos são voláteis, reconhecidos como potencialmente perigosos para a saúde e apresentam elevados potenciais carcinogênico e mutagênico. Estudos epidemiológicos associam a exposição a THMs pelas diferentes vias de contato, ao risco de desenvolvimento de alguns tipos de câncer, principalmente de bexiga e de intestino (Budziak e Carasek, 2007; Carter e Joll, 2017; Espigares, Lardelli e Ortega, 2003; Font-Ribera et al., 2018; Hua, Reckhow e Abusallout, 2015; Kumari e Gupta, 2018; Lee et al., 2004; Villanueva et al., 2006).

Em função disso, órgãos reguladores como a USEPA e a WHO associadamente a União Europeia estabeleceram as primeiras regulamentações limitando a concentração desses compostos em águas para consumo humano. Atualmente, o limite fixado para a concentração total de trihalometanos (TTHM) em água é  $80 \mu\text{g L}^{-1}$  nos EUA,  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  na Alemanha e  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  no Canadá, União Europeia e Brasil (BRASIL, 2017; Government of Canada, 2006; USEPA, 2010; WHO, 2004). No Brasil, é a portaria do Ministério da Saúde consolidada nº 5/2017, que trata da potabilidade, que fixa esse parâmetro de qualidade da água (BRASIL, 2017).

Com base no uso excessivo do cloro na desinfecção da água, combinado aos fatores relativos ao pH e à temperatura, acredita-se que os trihalometanos estão sendo formados nas estações de tratamento de água (ETA) durante o processo de desinfecção da água que é distribuída à população, e que esta, uma vez armazenada em reservatórios e tanques domiciliares continua reunindo condições propícias para a formação desses compostos halogenados na água de consumo humano. Assim, o objetivo deste trabalho foi investigar a presença de compostos trihalometanos em água, antes e depois de armazenadas em tanques domiciliares, a fim de verificar se havia formação significativa destes compostos no armazenamento ou se eram transferidos para os tanques na distribuição da água.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste estudo foi investigar e avaliar a distribuição de compostos trihalometanos especiados e totais em água tratada e armazenada em tanques de condomínios residenciais de diferentes classes sociais.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Validar um método de determinação dos quatro compostos trihalometanos regulados, em amostras de água potável empregando headspace manual e cromatografia gasosa com detecção de captura de elétrons.
- Obter as curvas de calibração, limites de detecção, limites de quantificação para a metodologia especificada.
- Averiguar e quantificar os compostos trihalometanos especiados e total na água armazenada em tanques e/ou reservatórios de condomínios residenciais da cidade de Salvador.
- Investigar THMs na água canalizada para abastecimento dos tanques, proveniente da estação de tratamento de água.
- Comparar e avaliar a água canalizada e armazenada em tanques quanto à presença de compostos trihalometanos e examinar uma possível contribuição da ETA na concentração desses compostos para água armazenada.
- Obter as correlações entre os trihalometanos (THMs) e possíveis parâmetros que influenciam na sua formação na água tratada, como pH, temperatura, concentração de cloro (livre, total e combinado) e concentração de carbono orgânico total, além de outros.

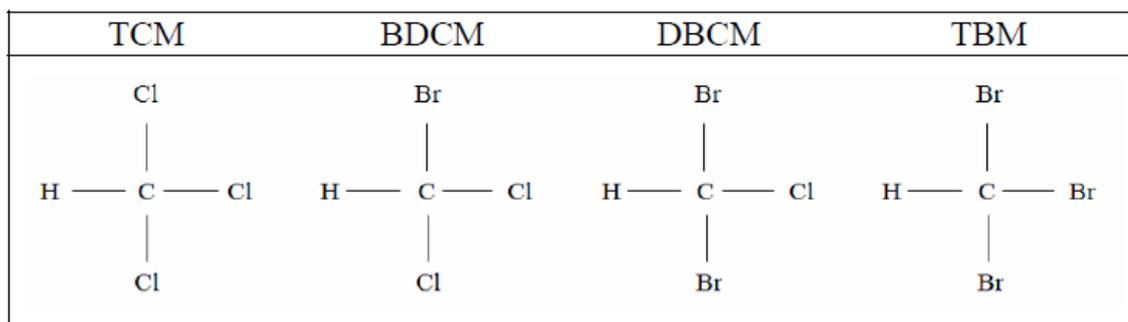
### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Trihalometanos

Os trihalometanos (THMs) são compostos de um carbono, substituídos com halogênios com a fórmula geral  $\text{CHX}_3$ , em que X representa um halogênio, que pode ser flúor, cloro, bromo ou iodo, ou suas combinações, originados durante o tratamento da água com agentes oxidantes/desinfetantes, principalmente o cloro (WHO, 2004). Segundo Tominaga & Midio, (1999), dentre os trihalometanos, os mais comumente presentes na água potável são triclorometano (ou clorofórmio ou TCM -  $\text{CHCl}_3$ ), bromodiclorometano (ou BDCM -  $\text{CHBrCl}_2$ ), dibromoclorometano (ou DBCM -  $\text{CHClBr}_2$ ) e tribromometano (ou bromofórmio ou TBM -  $\text{CHBr}_3$ ) (**Figura 1**). Assim, quando se faz referência aos THM, na realidade estão sendo mencionados apenas esses quatro compostos que são líquidos à temperatura ambiente, relativamente voláteis e pouco solúveis em água (WHO, 2004).

As principais propriedades físicas para os quatro principais trihalometanos são apresentados na **tabela 1**.

**Figura 1** – Estruturas químicas dos quatro trihalometanos mais comuns na água potável.



Fonte: RODRIGUES, 2014.

**Tabela 1** – Informações e propriedades físicas dos quatro trihalometanos mais comuns na água potável.

Composto	Fórmula molecular	Nº CAS	Ponto de ebulição (°C)	Ponto de fusão (°C)	Densidade relativa a 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	Pressão de vapor (kPa)
Triclorometano (TCM)	CHCl <sub>3</sub>	67-66-3	61,3	-63,2	1,484	21,28 (20 °C)
Bromodiclorometano (BDCM)	CHBrCl <sub>2</sub>	75-27-4	90	-57,1	1,98	6,67 (20 °C)
Dibromoclorometano (DBCM)	CHBr <sub>2</sub> Cl	124-48-1	119	-	2,38	2,0 (10 °C)
Tribromometano (TBM)	CHBr <sub>3</sub>	75-25-2	149–150	8,3	2,90	0,75 (25 °C)

Fonte: WHO, 2004.

No passado se pensou que eles eram formados por cloração de metano dissolvido na água. Sabe-se hoje que eles derivam da reação de HOCl com grupos acetila da matéria orgânica natural (NOM), principalmente ácidos húmicos, os quais são produtos da degradação de materiais de plantas, como a lignina, gerando uma vasta gama de compostos (USEPA, 2010). Ácidos fúlvicos, da matéria orgânica natural (NOM), também produzem além de cloretos orgânicos, brometos e iodetos orgânicos, os quais desalogenam (ABUSALLOUT et al., 2017), podendo liberar essas espécies, que adicionadas a outros Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> e I<sup>-</sup> de outras fontes, são incorporados a NOM para formar THMs (Qi et al., 2018a). Matéria orgânica algal (AOM) também é bem conhecida como importante precursor de sub-produtos da desinfecção (DBPs), principalmente para THMs e ácidos haloacéticos (HAAs) e poluente de origem antrópica, inclusive em água potável (Holmes et al., 2017). Outros estudos mostram que a ocorrência de produtos farmacêuticos e de uso pessoal (PPCPs) nas águas naturais, captadas para tratamento e distribuição como potáveis, podem também gerar, durante o processo de cloração os chamados

sub-produtos da desinfecção (DBPs), perigosos para a saúde humana, entre os quais se encontram os THMs (DING et al., 2018; LEE et al., 2018).

Desde 1974, já vêm sendo detectados e identificados a presença de subprodutos halogenados em águas para abastecimento público após processos de oxidação e/ou desinfecção (Deborde & Gunten, 2008; El-Attafia & Soraya, 2017; Nikolaou et al., 2005; Ramavandi et al., 2015; Vachon et al., 2018). Os trihalometanos (THM), ácidos haloacéticos (HAA), haloacetoneitrilas (HAN) representam as principais classes dessas substâncias, como apresentado na **tabela 2**.

**Tabela 2** – Principais subprodutos da desinfecção (DBPs) e residuais dos desinfetantes.

Subprodutos da desinfecção e residuais dos desinfetantes	
<b>Residuais dos desinfetantes</b>	<b>Subprodutos Orgânicos Halogenados</b>
<u>Cloro Livre</u>	<u>Trihalometanos (THM)</u>
Ácido Hipocloroso	Clorofórmio
Íon Hipoclorito	Bromodiclorometano
<u>Cloraminas</u>	Dibromoclorometano
Monocloramina	Bromofórmio
<b>Subprodutos Inorgânicos</b>	<u>Ácidos Haloacéticos (HAA)</u>
<u>Íon Clorato</u>	Ácido monocloroacético
<u>Íon Clorito</u>	Ácido dicloroacético
<u>Íon Bromato</u>	Ácido tricloroacético
<u>Íon Iodato</u>	Ácido monobromoacético
<u>Peróxido de hidrogênio</u>	Ácido dibromoacético
<u>Amônia</u>	<u>Haloacetoneitrilas (HAN)</u>
<b>Subprodutos Orgânicos da Oxidação</b>	Dicloroacetoneitrila
<u>Aldeídos</u>	Bromocloroacetoneitrila
Formaldeído	Dibromoacetoneitrila
Acetaldeído	<u>Haloacetonas (HK)</u>
Glioxol	1,1 – dicloropropanona
Hexanol	1,1,1 – tricloropropanona
Heptanol	<u>Clorofenóis</u>
<u>Ácidos Carboxílicos</u>	2 – clorofenol
Ácido Hexanóico	2,4 – diclorofenol
Ácido Heptanóico	2,4,6 – triclorofenol
Ácido Oxálico	<u>Cloropicrinas</u>
<u>Carbono Orgânico Assimilável</u>	<u>Cloridrato</u>
	Cloreto de cianogênio
	<u>N – organocloroaminas</u>
	3 – cloro – 4 (diclorometil) – 5 hidróxi 2
	(SH)
	furanona

Fonte: (Deborde & Gunten, 2008; El-Attafia & Soraya, 2017; LEITE, 2009; Nikolaou et al., 2005; Ramavandi et al., 2015; Vachon et al., 2018)

Os THMs foram detectados na água potável nos Estados Unidos e estudos da época apresentaram as primeiras indicações da existência de correlação entre água de abastecimento, THMs e câncer (Richardson et al., 2007; Salas et al., 2013). Estudos recentes, que serão referenciados neste trabalho corroboram com tais pesquisas, indicando que o uso do cloro como oxidante promove a formação de DBPs. A **tabela 3** apresenta dos THMs e outros importantes DBPs, com seus efeitos sobre a saúde e limites máximos recomendados na água potável.

**Tabela 3 – Trihalometanos e outros importantes DBPs: Efeitos sobre a saúde e limites máximos recomendados para água potável.**

Nomenclatura / Fórmula	Oxidantes relevantes	Efeitos sobre a saúde	Limite recomendado pela WHO ou outra Organização ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
<b>Trihalometanos (THMs)</b>			
Triclorometano $\text{CHCl}_3$	$\text{Cl}_2$	Câncer, efeitos sobre fígado, rins e sistema reprodutivo	300: WHO; 60: MHLW/Japão, China; 80: EPA/USA; 200: MH/Nova Zelândia, MH/Malásia
Bromodiclorometano, $\text{CHCl}_2\text{Br}$			60: WHO, MH/Nova Zelândia, MH/Malásia, China; 16: HC/Canadá; 30: MHLW/Japão; 80: EPA/USA
Dibromoclorometano, $\text{CHClBr}_2$		Câncer, efeitos sobre fígado, rins, sistema reprodutivo e Sistema nervoso	100: WHO, MHLW/Japão, China, MH/Malásia; 80: EPA/USA; 150: MH/Nova Zelândia
Tribromometano $\text{CHBr}_3$		Câncer, efeitos sobre fígado, rins e sistema reprodutivo	100: WHO, MH/Nova Zelândia, China, MH/Malásia; 80: EPA/USA; 90: MHLW/Japão
THM totais		Problemas em fígado, rim ou sistema nervoso central; aumento do risco de câncer	100: WHO, CONAMA/Brasil, HC/Canadá, EC/União Europeia, MHLW /Japão, NFA/Suécia, DWI/Inglaterra, DWI/Irlanda do Norte, DWR/Escócia; 10: França; 25: VROM/Holanda; 50: Alemanha; 60: China; 80: EPA/USA; < 200: DWAF/ Africa do Sul; 250: NHMRC / Austrália

<b>Haloacetnitrilas (HAN)</b>			
Dicloroacetnitrila, $C\ell_2CHCN$	$C\ell_2, NH_2C\ell$	Há evidências de risco, mas, a informação disponível sobre os efeitos é limitada	20: WHO (Valor provisório)
Tricloroacetnitrila, $C\ell_3CCN$		Efeitos cancerígenos, mutagênicos e clastogênicos	
Dibromoacetnitrila $Br_2CCN$		Efeitos sobre o sistema reprodutivo	70: WHO
HAN totais		Aumento do risco de câncer	70: WHO
<b>Haloaldeídos (HAL)</b>			
Formaldeído, HCHO Tricloroacetaldeído ou tricloroetanal ou Cloral, $CC\ell_3CHO$	$C\ell_2$	Mutagênico Aumento do risco de câncer	10: WHO, China
<b>Ácidos haloacéticos (HAA)</b>			
Ácido dicloroacético, $C\ell_2CHCOOH$	$Cl_2$	Câncer e efeito sobre o desenvolvimento e sistema reprodutivo	50: WHO, China
Ácido tricloroacético, $C\ell_3CCOOH$		Efeitos sobre fígado, rins, baço e sobre o desenvolvimento	100: WHO, China
HAA totais		Aumento do risco de câncer	60: EPA/USA
<b>Halofenóis</b>			
2-Clorofenol		Câncer e promotor de tumores	
<b>Ânions</b>			
Bromato, $BrO_3^-$	$O_3, C\ell_2$	Aumento do risco de câncer	10: WHO, EPA/USA, EC/União Europeia, China
Clorito, $ClO_2^-$	$ClO_2$	Anemia; efeitos sobre o sistema nervosos de adolescentes e crianças	700: WHO, China; 1000: EPA/USA
Clorato, $ClO_3^-$	$ClO_2, C\ell_2$		700: WHO, China

Fonte: Adaptado de: WHO, 2008;WHO, 2004; BRASIL, 2017; GOPAL et al., 2007; GOVERNMENT OF CANADA, 2006; LIU et al., 2017; ZAINUDIN et al., 2018.

### 3.2 Princípios da cloração da água e formação de THMs

A água é um recurso natural essencial à vida na Terra, mas a utilização deste recurso para abastecimento requer cuidados, uma vez que, os mananciais podem estar contaminados por substâncias ou organismos impróprios ao consumo humano.

A Portaria de Consolidação nº 5, do Ministério da Saúde (BRASIL, 2017) para água potável adota as seguintes definições:

I - água para consumo humano: água potável destinada à ingestão, preparação e produção de alimentos e à higiene pessoal, independentemente da sua origem;

II - água potável: água que atenda ao padrão de potabilidade estabelecido nesta Portaria e que não ofereça riscos à saúde.

Os mananciais superficiais utilizados para abastecimento público em geral possuem grande quantidade de matéria orgânica tanto antrópica como natural (NOM). Esta última, é constituída principalmente por ácidos húmicos e fúlvicos oriundos da decomposição da vegetação. Estas substâncias, denominadas de precursores dos trihalometanos, podem reagir com halogênios, principalmente cloro e bromo livre, levando à formação dos diversos subprodutos da desinfecção (DBPs), entre os quais estão os trihalometanos (THMs) (USEPA, 2010). A reação se inicia quando há o contato entre os reagentes (cloro e/ou bromo e precursores, na forma de substâncias húmicas) e pode continuar ocorrendo enquanto houver reagente disponível (principalmente o cloro livre) (Latifoglu, 2003). Subprodutos não halogenados, também são formados quando outros oxidantes tais como dióxido de cloro e permanganato de potássio, reagem com compostos orgânicos da água (USEPA, 1999). Du et al., (2017) afirmam que geralmente a toxicidade aguda devido à presença de certas bactérias, por atividade antiestrogênica e citotoxicidade aumentam após a etapa de cloração no tratamento da água, em função da formação de DBPs e por outro lado a genotoxicidade e atividade estrógena diminuem em função da destruição de espécies químicas tóxicas.

O tratamento da água envolve processos complexos distribuídos em diversas fases com o objetivo de condicionar as características da água bruta a fim de atender à qualidade necessária a um determinado uso (Di BERNARDO,

2005; BOM, 2002). O tratamento mais comum no Brasil é realizado nas Estações de Tratamento de Água (ETA) e se constitui basicamente de cinco etapas: coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção. A formação de THMs pode ser minimizada pela efetiva coagulação, sedimentação e filtração pela remoção de precursores orgânicos antes da etapa final de desinfecção ou pelo tratamento adicional de filtros lentos de areia (USEPA, 2010; ALVES, 2007). A coagulação, primeira etapa do tratamento da água, tem a função de remover principalmente turbidez, cor e matéria orgânica coloidal, eliminando os precursores da formação de trihalometanos e elevando a qualidade da água distribuída. Devido ao papel da NOM como precursor na formação dos THM a EPA recomenda a otimização da coagulação, para a qual, uma diversidade de coagulantes são empregados, por exemplo, sais de ferro e alumínio, sais de metais polimerizados e polímeros (Cunha, 2010).

Estudos prévios destacam o papel da etapa de coagulação na remoção de precursores dos subprodutos da desinfecção (DBPs). Uyak e Toroz (2007a, 2007b), avaliaram a influência de diferentes dosagens de coagulante e do pH na remoção da NOM para três sistemas de abastecimento da água em Istambul. Foi constatado um aumento de 15 para 50% na remoção da OM nos três locais estudados. Em outro estudo, Uyak, et al. (2005), apresentaram resultados que indicaram que a utilização de carvão ativado complementa a eficiência do coagulante cloreto férrico na remoção da OM.

A etapa específica de desinfecção no tratamento da água, emprega substâncias químicas que atuam como agentes desinfetantes que objetivam eliminar ou desativar microorganismos patogênicos, vetores de doenças, ou outros organismos indesejáveis, de modo a atender os requisitos de potabilidade da água para consumo humano.

Dentre os agentes químicos empregados na etapa de desinfecção, temos o dióxido de cloro, cloro, cloramina, ozônio, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio, hipoclorito de sódio e hipoclorito de cálcio. Entre estes, o cloro é o mais amplamente utilizado por oferecer vantagens como baixo custo e alta eficiência, além da propriedade de manter uma parcela residual na água, qualidade necessária para sistemas de abastecimento público, impedindo a proliferação de micro-organismos no caso de uma recontaminação.

O cloro e seus compostos são fortes agentes oxidantes que têm sido utilizados comercialmente sob diferentes formas: cloro líquido ou gasoso, hipoclorito de sódio e hipoclorito de cálcio (LEITE, 2009). Em geral, a reatividade do cloro diminui com o aumento do pH, e sua velocidade de reação aumenta com a elevação da temperatura (Meyer, 1994).

Quando o cloro é adicionado a uma água isenta de impurezas ele causa a sua hidrólise, conforme observado na **equação 1** (MEYER, 1994):



Em temperatura ambiente, esta reação se processa em décimos de segundo (Zarpelon e Rodrigues, 2018). Em solução diluída e pH acima de 4,0, o equilíbrio da reação é deslocado para a direita, restando pouco  $\text{Cl}_2$  em solução. Em valores de pH mais baixos, a reação é predominante no sentido da formação do cloro (MEYER, 1994).

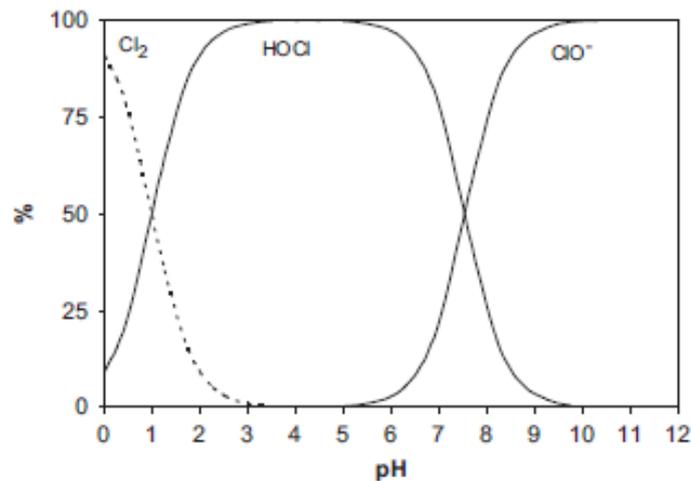
O ácido hipocloroso ( $\text{HOCl}$ ), formado pela adição de cloro à água se dissocia rapidamente segundo a **equação 2** (DEGRÉMONT, 1979 *apud* MEYER, 1994):



A ação desinfetante e oxidante do cloro é controlada pelo ácido hipocloroso, um ácido fraco de  $\text{pK}_a=7,49$ . O cloro existente na água sob as formas de ácido hipocloroso e de íon hipoclorito são definidos como cloro residual livre, e, são também as formas responsáveis pela destruição dos organismos patogênicos presentes na água. Em solução aquosa e valores de pH menores que 2 a forma predominante é o  $\text{Cl}_2$ ; para valores de pH próximos a 5, a predominância é do  $\text{HOCl}$  (**figura 2**), tendo o  $\text{Cl}_2$  praticamente desaparecido (LEITE, 2009; MEYER, 1994). O íon hipoclorito ( $\text{OCl}^-$ ) é formado a partir de pH 7,0 e predomina em região de pH superior a 8,5 (**figura 2**), sendo este cerca de 100 vezes menos eficiente na inativação de

microorganismos do que o ácido hipocloroso ( $\text{HOCl}$ ) (USEPA, 1999; DI BERNARDO, 1993).

**Figura 2** - Distribuição relativa das principais espécies de cloro em função do pH a 25°C.

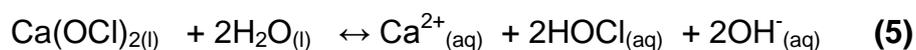


Fonte: DEBORDE; VON GUNTEN, 2008.

A presença do íon brometo durante o processo de desinfecção pode causar uma reação com o ácido hipocloroso formando o ácido hipobromoso (**equação 3**) (WESTERHOFF et al., 2004; DU et al., 2017):



O cloro também pode ser aplicado sob as formas de hipoclorito de sódio e hipoclorito de cálcio, os quais, em contato com a água, hidrolisam a molécula de água originando íons em solução conforme as reações nas **equações 4 e 5**:



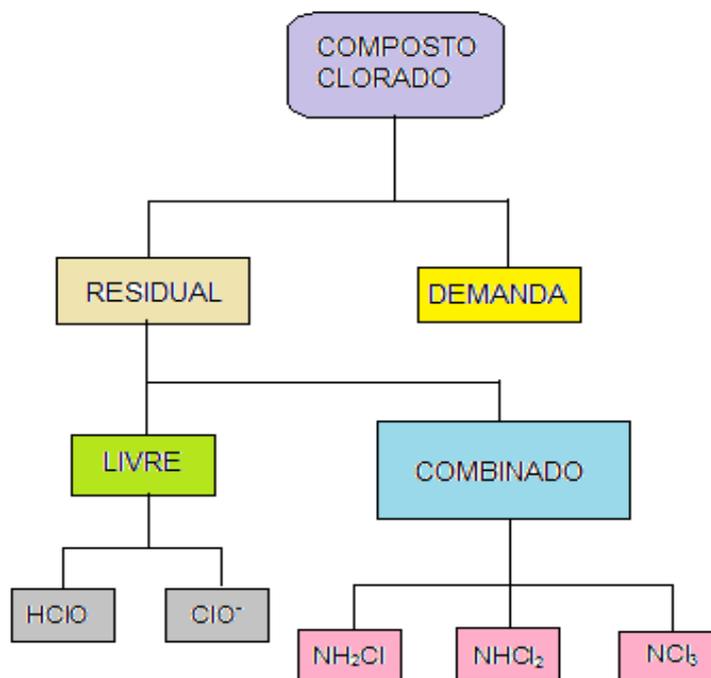
Segundo Meyer (1994), o íon hipoclorito também estabelece um equilíbrio com os íons hidrogênio, ou seja, em função do pH da água. Desse modo, uma parte do cloro disponível reage com a água originando ácido hipocloroso, íons hipoclorito e ácido clorídrico. Este último combina-se com a alcalinidade natural da água ou com a alcalinidade introduzida para fins de tratamento, reduzindo-a e alterando desta forma, o pH, o qual, por sua vez, influência no grau de dissociação do ácido hipocloroso.

Segundo Gough et al. (2014), a cinética da reação entre carbono orgânico dissolvido e cloro varia sazonalmente, em função das diferenças entre as quantidades de reagentes precursores, o que leva a diferentes concentrações de THMs na água distribuída. Segundo Gopal et al. (2007), a água potável contém entre 2 e 10 mg L<sup>-1</sup> de matéria orgânica natural, NOM e a fração dissolvida e coloidal dessa matéria orgânica, a chamada DOM, engloba o principal precursor dos produtos da cloração.

Na água, podem ainda existir, compostos amoniacais, que uma vez em contato com o cloro formam compostos clorados ativos chamados de cloraminas. O cloro presente sob a forma de cloraminas é denominado de cloro residual combinado (OPAS, 1987; ROSSIN, 1987 *apud* MEYER, 1994). Quando um derivado clorado é adicionado à água ocorre, em primeiro lugar, a reação de oxidação da matéria orgânica. Após esta reação, o derivado clorado reage com a amônia, formando as cloraminas inorgânicas, que são denominadas de “cloro residual combinado”. Após a formação das cloraminas inorgânicas, tem-se a presença do chamado “cloro livre”, que é constituído do ácido hipocloroso e do íon hipoclorito como representado na **figura 3**. A soma das concentrações do cloro residual livre (FRC) e do cloro residual combinado (CRC) é denominada de cloro residual total.

Cloraminas orgânicas também podem ser produzidas no processo de desinfecção da água por cloração ou cloraminação, quando estes desinfetantes reagem com a matéria orgânica dissolvida (LEE & WESTERHOFF, 2009). Segundo Qi et al., (2018a), cloraminas orgânicas, as quais são produtos intermediários dos subprodutos da desinfecção (DBPs), podem interferir na medida do cloro combinado efetivo na água clorada. Durante a cloração, a toxicidade pode aumentar, com o aumento da dose de cloro e o tempo de contato (DU et al., 2017).

**Figura 3** – Distribuição dos compostos clorados formados na desinfecção da água com cloro ou derivados clorados.

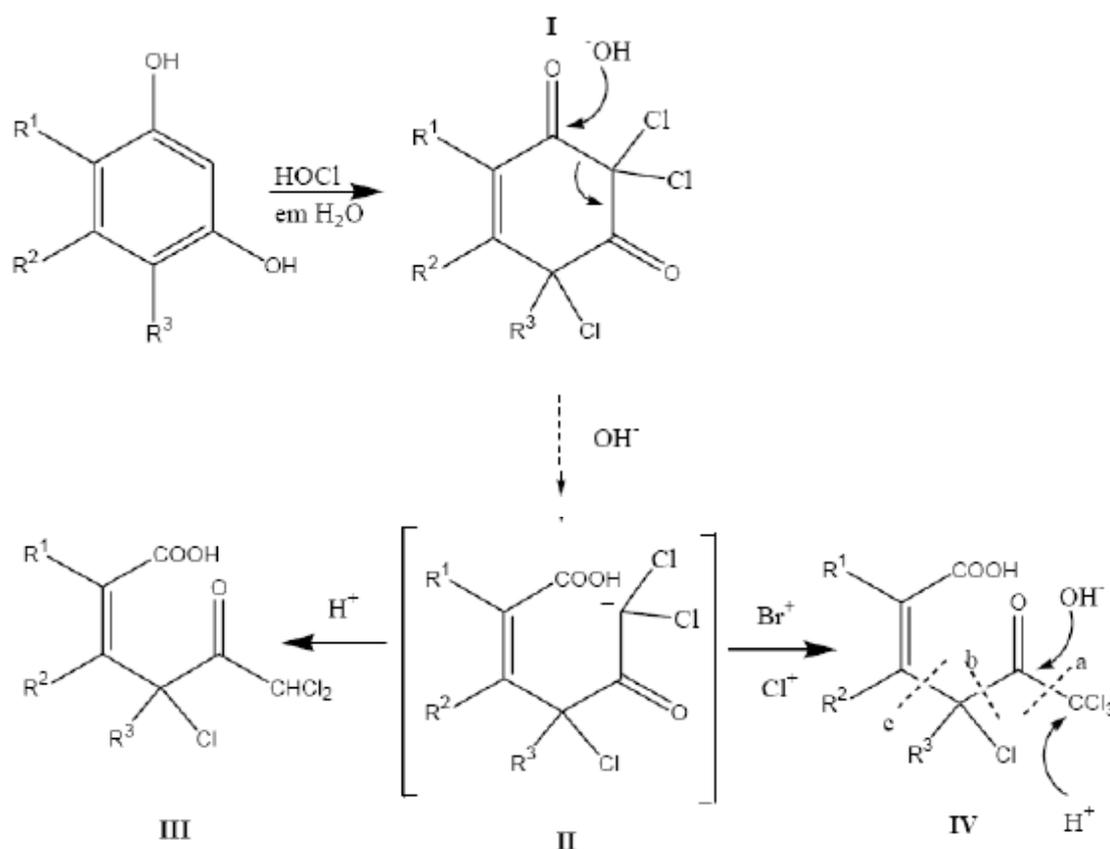


FONTE: MOTA, 2011.

O mecanismo de formação dos THM ainda não está completamente elucidado, porém alguns modelos de mecanismos de reações foram propostos pioneiramente por Rook (1977) e Meyer (1994).

Segundo Rook, (1977) o mecanismo de formação de trihalometanos envolve uma parte da molécula de ácido fúlvico, com terminação fenólica (resorcinol) que sofre o ataque na posição orto-ativada, gerando o halofórmio como apresentado na **figura 4**. Nesse modelo de mecanismo o halofórmio reage inicialmente formando o íon carbânion intermediário II, que pode seguir duas vias de reação: ser rapidamente protonado para formar o composto III, ou halogenado para formar o composto IV.

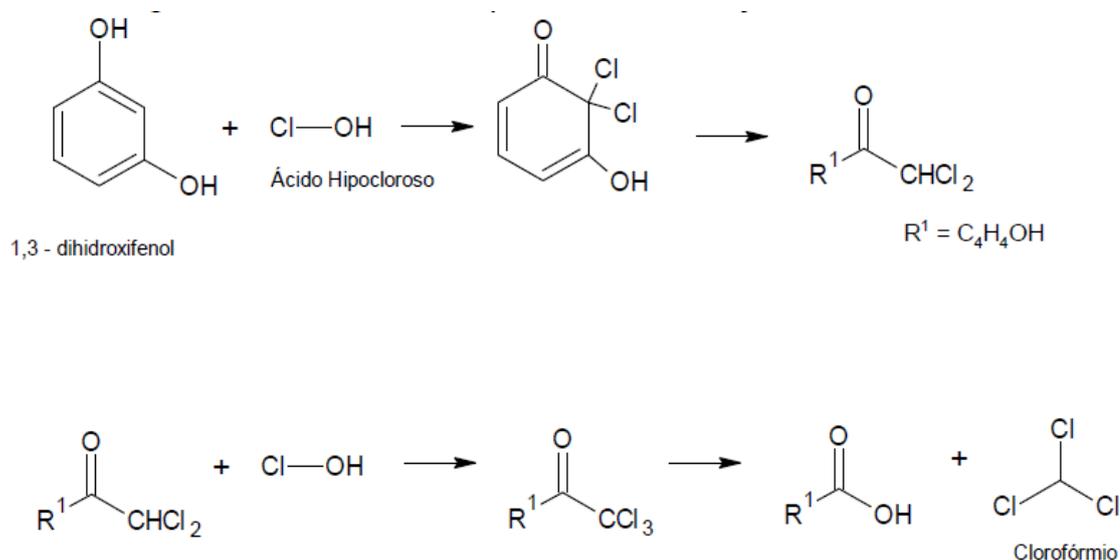
**Figura 4** – Mecanismo de formação de subprodutos de desinfecção (DBPs) com cloro.



Na etapa IV do mecanismo (**figura 4**), que corresponde ao estágio final da reação halofórmica, a clivagem em **a** leva a formação de trihalometanos, como o CHCl<sub>3</sub>, ou na presença de íons brometo (Br<sup>-</sup>) a mistura de bromoclorometanos. A clivagem nas posições **b** e **c** ilustra a formação de outros subprodutos a partir do resorcinol (ácidos haloacéticos e halocetonas respectivamente) formados durante a cloração das águas.

Em razão da caracterização insuficiente dos precursores orgânicos, do complexo mecanismo de reação entre o qual as substâncias orgânicas e presentes na água reagem com o cloro e/ou seus derivados e também às diversas possibilidades de reação, a formação dos trihalometanos não está bem elucidada. A **figura 5** apresenta um mecanismo simplificado de formação do triclorometano (CHCl<sub>3</sub>) a partir do ácido hipocloroso (HOCl) e o 1,3-dihidroxifenol (resorcinol, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>), que representa uma terminação fenólica do ácido húmico.

**Figura 5** – Mecanismo simplificado de formação do triclorometano ( $\text{CHCl}_3$ ).



Fonte: SILVA; MELO, 2015.

A reação de formação destes subprodutos é afetada por diversos parâmetros como pH, tempo de contato, temperatura, dosagem de desinfetante, quantidade de matéria orgânica presente e concentração de íons brometo e cloreto ou cloro presentes, que serão discutidos nos próximos tópicos do texto. (LATIFOGLU, 2003).

### 3.3 A importância do estudo dos trihalometanos

Desde 1970, a relação entre o uso de cloro nas estações de tratamento de água (ETAs), suas reações com os compostos orgânicos presentes e a formação de compostos que poderiam ter efeitos negativos sobre a saúde humana vêm sendo objeto de estudo e preocupação de pesquisadores toxicologistas e epidemiologistas. Ao mesmo tempo em que a cloração da água provê uma proteção contra microorganismos patogênicos, os subprodutos dessa reação, principalmente, os trihalometanos, tem sido apontados como compostos carcinogênicos.

As primeiras indicações de correlação entre água de abastecimento, THM e câncer foram apresentadas em pesquisas realizadas em Nova Orleans em 1974, onde a taxa de mortalidade por câncer era uma das mais altas dos EUA. (BELLAR et al., 1974 *apud* CUNHA, 2010). Desde então, são inúmeros os estudos epidemiológicos que visam investigar a correlação entre a cloração da água e a mortalidade por câncer e amplas discussões sobre a legislação em diversos países.

Por esses motivos, em 1979, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos criou a primeira lei que estabelecia o limite máximo do total de trihalometanos (soma dos quatro principais THM) em águas de consumo humano em  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ . Desde 2006, a USEPA reduziu esse valor para  $80 \mu\text{g L}^{-1}$  TTHM (USEPA, 2006).

Outros países seguiram os EUA adotando os padrões de  $350 \mu\text{g L}^{-1}$  no Canadá,  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  na Alemanha,  $75 \mu\text{g L}^{-1}$  na Holanda e  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  na França (WHO, 2004). No Canadá, em 2005, o limite foi reduzido para  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  (Government of Canada, 2006). No Brasil, a Portaria Nº 518, promulgada em 25 de março de 2004, do Ministério da Saúde, estabeleceu os padrões de potabilidade da água fixando o teor máximo de trihalometanos em água potável em  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ . Este limite não foi alterado na vigente Portaria consolidada (nº 5/ 2017), (BRASIL, 2004 e 2017).

A Agência internacional de pesquisa em câncer (IARC) utiliza um esquema de classificação que lista diversos contaminantes de acordo com o potencial de carcinogenicidade, como segue:

Grupo A: Carcinogênico para humanos;

Grupo B: Provável carcinogênico para humanos;

B1: Evidências limitadas em estudos epidemiológicos;

B2: Suficientes evidências de estudos em animais;

Grupo C: Possível carcinogênico para humanos;

Grupo D: Não classificado como carcinogênico;

Grupo E: Sem evidências de carcinogenicidade para humanos.

De acordo com essa organização os quatro trihalometanos estão classificados de acordo com a **tabela 4**.

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

**Tabela 4** – Classificação da carcinogenicidade dos THM.

<b>Substância</b>	<b>Classificação de Câncer</b>
Clorofórmio	B2
Bromodiclorometano	B2
Dibromoclorometano	C
Bromofórmio	B2

Fonte: USEPA, 1999; IARC, 1999a, b.

Tardif, et al. (1999) *apud* LEITE (2009), estudaram a influência da administração oral no metabolismo de THM em sangue de ratos. Os quatro trihalometanos foram introduzidos separadamente via gavagem (introdução de substância diretamente no estômago) e depois uma mistura quaternária desses compostos foi introduzida nos ratos. Assim, a concentração de trihalometanos no sangue desses animais foi determinada em intervalos de tempo que variaram de 20 a 360 minutos após a administração. Em todos os casos a concentração de trihalometanos no sangue dos animais foi maior quando expostos à mistura dos quatro THM do que quando inseridos separadamente, indicando uma possível interação metabólica entre esses compostos.

Tominaga & Midio (1999) realizaram uma revisão da literatura sobre a exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada em um período compreendido entre 1974 e 1998. Nesse trabalho, os autores descreveram os aspectos da formação, toxicologia, disposição cinética e estudos sobre efeitos carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos desses compostos e concluíram que o clorofórmio ocorre em maior proporção e sua absorção não se dá apenas pela ingestão, mas pelo contato ao lavar roupas, tomar banho, entre outros, devido sua alta volatilidade. Um banho de ducha por oito minutos pode resultar na absorção por inalação de até seis vezes mais do que pela ingestão da mesma água num período de 24 horas. A água da piscina clorada é outra importante fonte de exposição.

Hsu et al., (2001), estimaram o risco de câncer por THMs oriundos do consumo de água clorada em Taiwan e observaram que principalmente o

clorofórmio contribuía para este risco, em um percentual de 87,5 – 92,5%. Por outro lado, Lee et al., (2004) encontraram que o percentual médio de contribuição para o desenvolvimento de câncer é maior para o bromodiclorometano (58%), seguido por triclorometano (24%), e dibromoclorometano (17%) e tribromometano (1%). Outros autores também estudaram esse risco por subprodutos de desinfecção, incluindo THMs (KUMARI; GUPTA, 2018; PANYAKAPO; SOONTORNCHAI; PAOPUREE, 2008; SILVA; MELO, 2015; TOKMAK et al., 2004; UYAK, 2006; VACHON et al., 2018; WANG; DENG; LIN, 2007).

Panyakapo e colaboradores (2008) avaliaram o risco de câncer pela exposição aos trihalometanos através da ingestão de água clorada de torneira e de piscina, e pela exposição dérmica durante o banho de chuveiro e de piscina, em um município da Tailândia. As amostras de água foram coletadas diretamente do sistema de distribuição de águas do município e de uma piscina pública no período de aproximadamente um ano. A concentração dos TTHM em águas de torneira variou de 12,7 – 41,74  $\mu\text{g L}^{-1}$  e na água de piscina de 26,15 – 65,09  $\mu\text{g L}^{-1}$  durante esse período. Segundo os autores, o risco de câncer pela exposição à água de torneira foi considerado aceitável pelo guia da USEPA, enquanto que pela exposição durante o banho de piscina foi considerado inaceitável. E ainda o risco total de câncer por exposição dérmica durante o banho de piscina obteve uma contribuição de 94,18% dentre as formas de contaminação. O autor cita que a avaliação dos riscos deve ser desenvolvida levando em consideração o pior caso, ou seja, em consideração as maiores concentrações de THM. Florentin e colaboradores (2011) também estudaram efeitos sobre a saúde em função da exposição a subprodutos da desinfecção em piscinas com água clorada.

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

deformações fetais. Estudo semelhante foi feito por Krasner e colaboradores (2017).

Outros estudos, associados a efeitos variados sobre a saúde da população exposta a subprodutos da desinfecção (DBPs), principalmente THMs, vão além do risco de câncer. Por exemplo, Costet et al., (2012) associaram a exposição de mulheres grávidas a esses produtos à restrição ao crescimento fetal e Villanueva et al., (2018) constataram evidências da neurotoxicidade de alguns desses compostos.

### **3.4 Fatores que influenciam na formação de trihalometanos**

Neste subitem são discutidos os principais fatores que influenciam na formação dos trihalometanos, a saber: pH, tempo de contato dos compostos com a água, temperatura, dosagem de desinfetante, quantidade e qualidade de matéria orgânica presente e concentração de halogenetos presentes.

#### **3.4.1 – pH, temperatura e tempo de contato**

Estudos têm comprovado que a taxa de formação dos THM é maior com o aumento do valor do pH. Kim et al., (2002) investigaram a formação de subprodutos de desinfecção (DBPs) para águas superficiais de rios coreanos com tempos de contato de 6, 24 e 48 horas e valores de pH na faixa de 5,5 a 8,0 após a cloração das águas do rio Han na Coreia do Norte. Os resultados (**Tabela 5**) evidenciaram que tanto o pH quanto o tempo de contato influenciaram no aumento do potencial de formação de trihalometanos (THMFP). Além do rio Han, os autores ainda estudaram esse efeito em outras três fontes de água natural, observando o mesmo comportamento em relação à mudança de pH e tempo de contato. Foram observados incrementos de duas a até quatro vezes na formação de trihalometanos, através da cloração, com o aumento do tempo de contato de 6 para 48 horas, com valores de pH mais elevados.

Em um estudo pioneiro, Rook (1974, apud Thiriat et al., 2009) já observava o mesmo comportamento em relação aos parâmetros em destaque (**figura 6**). A investigação também evidenciou a influência do pH na reação

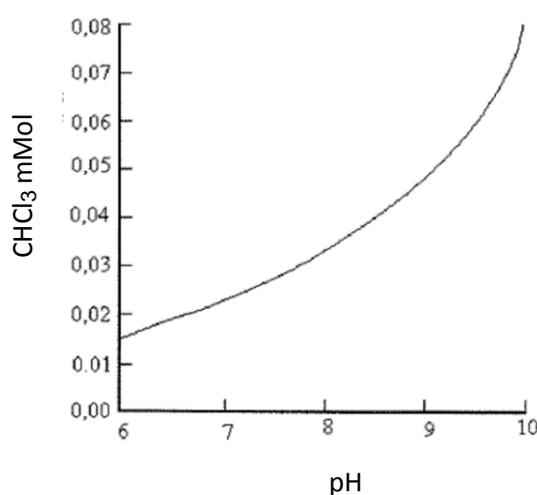
halofórmica de ácidos fúlvicos, quando clorados por 4 horas a 10 °C. Em 1994, Meyer verificou que a formação dos THM aumenta com a elevação do pH, pela ação catalítica que este exerce sobre o halofórmio. Essa relação é ratificada em estudo mais recente realizado por Roccaro e colaboradores (2014), em que foi observado que as concentrações de THM totais (expressas em mol L<sup>-1</sup>) aumentam ligeiramente quando o pH aumenta de 7,0 para 10.

**Tabela 5** - Concentração de THM formados após a cloração da água do rio Han (Coréia do Norte) em diferentes valores de pH.

Tempo de contato (h)	pH 5,5 THMFP (µg L <sup>-1</sup> )	pH 7,0 THMFP (µg L <sup>-1</sup> )	pH 7,9 THMFP (µg L <sup>-1</sup> )
6	9,7	20,7	41,6
24	24,7	40,8	55,5
48	30,3	49,0	62,7

Fonte: Adaptado de Kim et al, 2002.

**Figura 6** - Influência do pH sobre a reação halofórmica.



Fonte: Rook (1974).

O estudo de Borges (2002) investigou a influência do pH no THMFP em amostras de ácido húmico comercial, utilizando soluções de ácido húmico com concentração de 5 mg L<sup>-1</sup>, valores de pH ajustados para 6,0 e 9,0 e diferentes

concentrações de cloro (5,0; 10 e 15 mg L<sup>-1</sup>). As amostras foram mantidas por 7 dias em condições de temperatura de 20 e 25 °C determinando então a concentração total de trihalometanos formados (TTHM) (**Tabela 6**).

**Tabela 6** – Formação de THM em função da variação do pH, da dosagem de cloro e da temperatura.

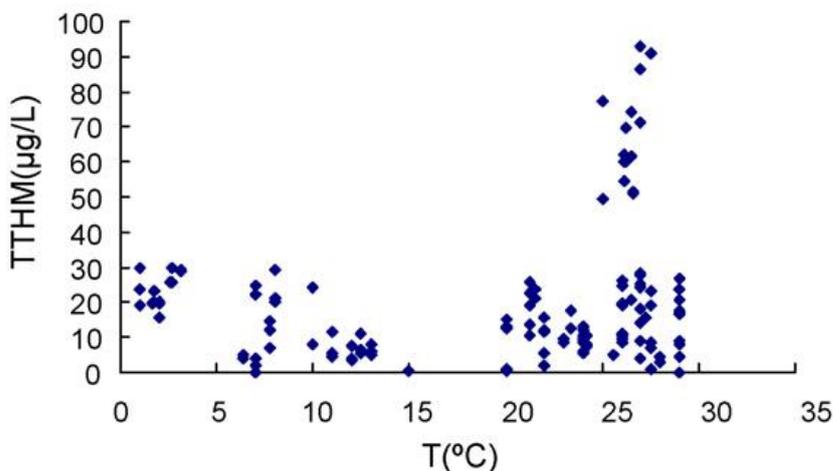
Dosagem de cloro (mg/L)	pH 6,0	pH 9,0	pH 6,0	pH 9,0
	THM (µg/L) 20 °C	THM (µg/L) 20 °C	THM (µg/L) 25 °C	THM (µg/L) 25 °C
	26	45	72	86
	46	63	117	135
	50	64	90	148

Fonte: Borges (2002).

Os resultados indicaram que houve acréscimos na formação de trihalometanos da ordem de 50 % nas amostras cloradas a 25 °C, quando comparados aos valores obtidos nas mesmas condições, a temperatura mais baixa (20 °C). Os resultados desse estudo confirmam o aumento da formação dos trihalometanos com o aumento do pH e evidenciam outros dois fatores que influenciam na formação desses compostos: a temperatura e a dosagem de cloro.

Ramavandi et al., (2015) investigaram o THMFP (TCM) em diferentes temperaturas e observaram que quanto maior a temperatura da água mais rápido era observado o aumento da concentração dos Trihalometanos e que a concentração máxima desses compostos foi atingida na condição de maior temperatura da água. Ye et al. (2009) estudaram a faixa de 6,5 a 8,5 para água potável, encontrando um aumento na concentração de THMs totais com o aumento do pH.

Foi observada fraca correlação entre a temperatura e a formação de THMs com significativa variação na concentração na faixa de temperatura acima dos 20°C (Ye et al., 2009) (**figura 7**). Nos experimentos de Mohamed e Ali (1995), foi observado que um incremento de 20 °C para uma água com temperatura inicial de 10 °C resultou num aumento da concentração de THM da ordem de quatro vezes, considerando um tempo de contato de 2 horas.

**Figura 7** – Efeito da temperatura na formação dos THM.

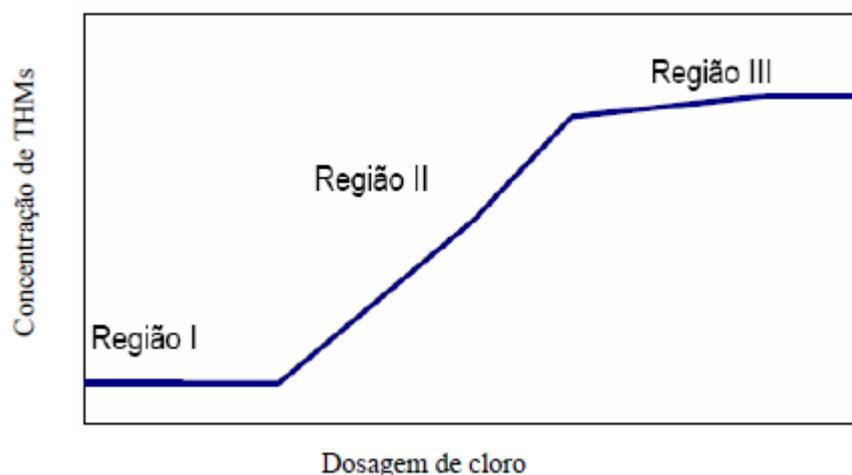
Fonte: Adaptado de Ye et al., 2009.

### 3.4.2 – Efeito da dosagem de cloro

A dosagem de cloro aplicada é um dos fatores que influenciam na formação dos trihalometanos em água. Doses de cloro muito altas resultam em degradação oxidativa em lugar das reações de substituição, que resultam no aumento da formação de THM (LATIFOGLU, 2003).

Segundo Trussell & Umphres (1978), *apud* Cesco (2007), teoricamente a formação de THM pode ocorrer em três regiões (**figura 8**). A primeira região representa uma faixa de concentrações em que 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 THM formados são apenas traços. Na segunda região, depois de satisfeita a demanda imediata, o cloro adicional começa a reagir com a MO numa taxa que tende à linearidade entre a dosagem do agente oxidante ou desinfetante e a concentração de THM formado. Na terceira região, depois de satisfeitas as duas primeiras demandas, se houver um residual de cloro livre, ocorrerá pequena formação adicional de THM.

**Figura 8** - Efeito da dosagem de cloro na formação de trihalometanos totais (TTHM).



Fonte: Adaptado de Trussell e Umphres (1978), *apud* CESCO 2007.

Borges (2002) estudou a cloração de amostras de água de lagos com dosagens variadas de cloro e relacionou com a concentração de trihalometanos totais (TTHM). Os resultados deste ensaio indicaram que com o aumento da concentração de cloro livre na água, o potencial de formação de trihalometanos também se tornou maior em todas as fontes de água. Entretanto, foi observado que esse aumento não segue um padrão, uma vez que, outros fatores também influenciam na formação dos trihalometanos na água e as lagoas estudadas apresentaram características distintas.

Segundo Meyer (1994) quanto maior a dosagem de cloro, maior será a probabilidade de formação de THM e destaca que o cloro livre tem maior poder de formação do que o cloro combinado.

### 3.4.3 – Quantidade e qualidade da matéria orgânica

As águas naturais contêm misturas de substâncias húmicas e não-húmicas. A matéria orgânica de origem natural (NOM) composta principalmente por substâncias húmicas e ácidos fúlvicos. Estudos têm demonstrado que estes compostos são os principais precursores da formação de TTHM (LEITE, 2009; Meyer, 1994).

Segundo Latifoglu (2003) as substâncias húmicas representam cerca de 30% a 50% da matéria orgânica presente na água natural e, dependendo da quantidade presente, as concentrações de THM podem atingir cerca de 300 µg/L, devido à adição de cloro na água.

O tipo e a concentração de NOM geralmente são medidos por métodos indiretos. Os parâmetros indiretos que podem fornecer informações importantes sobre a NOM, embora possuam algumas limitações são Di Bernardo e Dantas (2005 apud Nogueira, 2011):

- Carbono orgânico total e dissolvido (COT e DOC);
- Absorção em radiação ultravioleta (UV) a 254 nm;
- Potencial de formação de trihalometanos (THMFP);
- Simulação da formação de trihalometanos (THMSDS).

O carbono orgânico total (COT) é um indicativo da concentração de substâncias húmicas na água e tem sido amplamente utilizado, porém ele não define a natureza das ligações do carbono no meio.

A absorção em radiação UV a 254 nm é uma maneira de identificar a presença de ligações duplas da molécula de ácido húmico. O fator SUVA (absorbância ultravioleta específica) é um parâmetro operacional que indica a natureza da composição da matéria orgânica de origem natural, definido como a absorbância da amostra submetida a uma fonte de comprimento de onda igual a 254 nm dividida pela concentração de carbono orgânico dissolvido (DOC). Este fator é um indicador que sinaliza sobre a origem da NOM, bem como correlaciona a concentração de carbono aromático na molécula de ácido húmico (Marmo, 2005).

O Potencial de formação de trihalometanos (THMFP) é uma medida da quantidade de material precursor total que está na água de um dado ponto do sistema de tratamento. Portanto, se no teste a água apresenta um alto THMFP, é porque ela apresenta características propícias para a formação dos THM, devido a presença de precursores.

A Simulação da formação de trihalometanos (THMSDS) é um teste que prevê a concentração total de THM em um dado ponto do sistema de distribuição, através da simulação das condições de cloração em laboratório (USEPA, 1999).

Segundo Stevens et al. (1976 *apud* SANTOS, 2005) há uma dependência de primeira ordem entre a concentração inicial de ácidos húmicos e a formação de THM, isto é, para qualquer tempo de contato, a relação das concentrações de THM produzidos é igual à existente entre as concentrações iniciais de ácidos húmicos. Stuart et al. (2001), estudando águas de mananciais subterrâneos do México, Jordânia e Tailândia concluíram que existe uma relação clara entre o carbono orgânico dissolvido (COD) e o potencial de formação de trihalometanos (THMFP), quando se utiliza a cloração como forma de desinfecção. Imai e colaboradores (2003) investigaram a formação de THM em função da NOM presente nas águas eutrofizadas do Lago Kasumigaura, no Japão. O estudo concluiu que a fração hidrofóbica composta principalmente de material húmico não é a principal precursora da formação dos trihalometanos em água, e sim a fração hidrofílica composta principalmente por ácidos fúlvicos em contraposição a literatura (RICHARDSON, TERNES, 2014; USEPA 2010).

Brooks et al., (2015) estudaram o THMFP em função do tipo de OM existente na água e encontraram correlações entre concentrações de DOC com o THMFP, concluindo ser fundamental a redução desse tipo de matéria orgânica para controlar as concentrações finais de THM na água. Awad et al., (2016) em estudo que usou a absorvância de UV a 254 nm para caracterizar os constituintes orgânicos dissolvidos em águas superficiais e subsuperficiais, concluiu que a formação de THM era mais provável a partir de compostos orgânicos hidrofóbicos que absorvem UV do que em função do DOC total, que inclui compostos não aromáticos, hidrofílicos. Esses autores também observaram que águas com alta porcentagem de compostos semelhantes a proteínas têm menor potencial de formação de THM, mas tem abundância relativa de espécies de THM bromadas, em comparação com águas com alta porcentagem de compostos húmicos. No entanto, em relação à qualidade específica da NOM influenciando a formação dos THMs há controvérsias na literatura mais antiga. Por exemplo, nos estudos de Westerhoff et al. (2004), foi evidenciado que a formação de THM em reações de cloração com ácidos húmicos foi maior em comparação ao uso dos ácidos fúlvicos, na presença e na ausência do íon brometo. Para estes autores, quanto maior a concentração de ácidos húmicos maior seria a formação de THMs (SYMONS et al., 1981 *apud* CESCO, 2007). Wong et al. (2007), no entanto, afirmam que os ácidos

fúlvicos favorecem a formação de THMs bromados, concordando com os resultados de Awad et al. (2016) acima referido.

#### 3.4.4 – Concentração de outras espécies de halogênios

A relação entre o íon brometo ( $\text{Br}^-$ ) e cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) afeta a formação de trihalometanos, com a substituição do cloro pelo bromo (BACH et al., 2015; MCMURRY, 2016; SALVO, 2002). Na reação de substituição com compostos orgânicos, o bromo tem prioridade 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, pois a segunda etapa da reação é uma substituição nucleofílica do grupo acila ( $^-CX_3$ ) pelo grupo hidroxila ( $^-OH$ ) e, um carbânion é um grupo de saída. Os grupos de saída mais eficientes são aqueles que melhor estabilizam a carga negativa. A ordem para os halogênios é  $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ , o que explica a prioridade do bromo sobre o cloro. (CESCO, 2007; MCMURRY, 2016).

Estudos de Borges (2002) confirmaram que na medida em que se aumenta a concentração do íon brometo, mantendo-se a dosagem de cloro, há maior formação dos THM bromados e uma redução na quantidade de clorofórmio. Para valores elevados do íon brometo, na faixa de  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ , a concentração de clorofórmio foi praticamente nula. O estudo foi realizado para quatro diferentes concentrações de ácidos húmicos e para  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$  de cloro. Os resultados obtidos são mostrados na **tabela 7**. Bach et al. (2015), chegaram a semelhante conclusão, observando que na presença de KBr a formação de clorofórmio é negligenciável, sendo bromofórmio produzido em altas concentrações.

Os dados de Borges (2002) evidenciam o aumento da concentração de THM em função do aumento da concentração de ácidos húmicos. Para todas as concentrações de ácidos húmicos observou-se o mesmo comportamento em relação às espécies bromadas de THM.

BOND et al., (2014) discutiram a competição entre  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Br}^-$  na reação com a NOM, durante o tratamento de água, quando acompanharam a formação dos considerados mais importante DBPs: quatro trihalometanos

(THMs) e nove ácidos haloacéticos (HAAs): os ácidos di e os trihaloacéticos (DHAAs e THAAs). Os resultados mostraram que, em geral, o rendimento dos THMs aumentava com as concentrações de carbono orgânico dissolvido (DOC), brometo e cloro, embora os rendimentos tenham flutuado em função da dose de cloro. Por outro lado, a produção de DHAA e THAA era independente das alterações na dosagem de brometo e de cloro a baixas concentrações de DOC ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ), embora aumentassem com a dose de cloro, se a concentração de DOC fosse mais altas ( $4 \text{ mg L}^{-1}$ ). A substituição de  $\text{Br}^-$  foi máxima para todos os THMs e HAAs estudados, quando a razão bromo / cloro era mais alta. Estes resultados indicam que as águas com alto teor de brometo podem ser mais problemáticas para as concessionárias de água.

**Tabela 7** - Influência da concentração do íon brometo na formação de THM.

Ácidos Húmicos ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Brometos ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$\text{CHCl}_3$ e $\text{CHBrCl}_2$ ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	$\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	$\text{CHBr}_3$ ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	TTHM ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )
0,5	0,000	16	<0,5	<0,5	16
	1,125	<0,5	11	31	42
	0,250	<0,5	10	127	137
	0,500	<0,5	<0,5	108	109
	1,000	<0,5	1	116	117
1,0	0,000	23	<0,5	<0,5	23
	0,125	5	26	55	86
	0,250	1	2	139	142
	0,500	<0,5	4	151	156
	1,000	<0,5	3	163	166
2,5	0,000	48	<0,5	<0,5	46
	0,125	6	44	114	164
	0,250	2	28	351	379
	0,500	1	9	300	310
	1,000	<0,5	7	333	340
5,0	0,000	77	<0,5	<0,5	77
	0,250	2	37	505	545
	0,500	2	18	538	558
	1,000	<0,5	23	525	548

Fonte: Borges, 2002.

Jones et al., (2012) estudaram a formação e especiação de trihalometanos iodados (I-THMs) em águas cloraminadas, contendo  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$  na razão de 10:1, variando condições de pH, carbono orgânico dissolvido, NOM, etc. e mostraram a importância dessas medidas, em face a resultados obtidos,

que sinalizavam a diversidade da especiação a depender das condições ambientais.

Segundo Xia et al. (2017), as fontes primárias para a formação de subprodutos iodados da desinfecção (I-DBPs) são a presença de  $I^-$  nas águas e o uso de contrastes para exames de raios X, fontes estas que podem levar à formação de I-THMs, considerados altamente citotóxicos. Xu et al., (2017) documentaram a distribuição e relevância desse tipo de contraste e de I-DBPs em um ambiente aquático, mostrando a forte correlação entre essa fonte e os I-THMs em água superficial e em plantas de tratamento.

Pantelaki & Voutsas (2018) estudaram o potencial de formação daqueles compostos (I-THMs) na presença de várias fontes de iodo, durante a cloração de diferentes precursores orgânicos, os quais incluíam ácidos húmicos, oriundos da NOM da água do rio e matéria orgânica de efluentes de esgotos. No primeiro caso, a formação dos I-THMs aumentava rapidamente e ocorria durante um tempo bem maior e em qualquer caso predominava a espécie  $CHBrClI$ , seguida por  $CHCl_2I$  e  $CHBr_2I$ .

### **3.4.5 Metais na formação dos Trihalometanos**

Zhao & Yu et al., (2016) estudaram o efeito de metais como Ca, Cu e Fe, por exemplo, na formação de THMs e outros subprodutos da desinfecção (DBPs), em amostras de água natural e mostraram que o efeito é fortemente dependente da estrutura e massa molecular do precursor do DBP e da espécie metálica.

### **3.5. Outros subprodutos da desinfecção**

Além dos ácidos haloacéticos (HAAs), di e trihaloacéticos, respectivamente DHAAs e THAAs, compostos também potencialmente perigosos, já citados anteriormente, diversos autores estudaram a formação de outros DBPs, normalmente em comparação com os THMs. Exemplo disso é o trabalho de Wenhai et al., (2016), que estudaram a formação de THMs e outros subprodutos de desinfecção, como haloespécies do tipo halocetonitrilas e halonitrometanos, durante a cloração e cloraminação que precede o processo

de pré-oxidação com persulfato, com e sem ativação por ultravioleta (UV), usado para degradar produtos químicos antrópicos na água, como antibióticos clorafenólicos, no caso deste estudo. Os autores encontraram uma grande dependência do método de desinfecção que tem o processo de pre-oxidação, em relação à sua eficácia em degradar DBPs.

Outra preocupação com DBPs em água tratada é em relação àqueles associados a microcistinas, que são toxinas naturais produzidas por cianobactérias, por sua vez muito comuns hoje em dia, em águas captadas para serem tratadas e distribuídas como potáveis. Zong et al., (2015) avaliaram o risco potencial de microcistinas (MC) e de Subprodutos da desinfecção associados a toxinas microcistinas (MC-DBPs) em água potável clorada e observaram que a concentração dos DBPs diminuía bastante com o tempo de cloração, mas a degradação ocorria mais rapidamente para aquelas MC associadas aos subprodutos de desinfecção, quando ela era de baixa toxicidade.

### **3.6 Determinação dos Trihalometanos**

A determinação dos subprodutos de desinfecção (DBPs) tem se mostrado extremamente importante para as concessionárias de tratamento e distribuição de água potável, principalmente, pelos resultados de estudos recentes envolvendo os processos de formação e remoção, bem como novas descobertas relacionadas ao grande potencial carcinogênico desses indesejáveis compostos em águas de abastecimento público. Por se tratarem de substâncias encontradas em níveis de concentração muito baixos, a metodologia requer uma etapa de pré-concentração. Dentre as diversas técnicas de pré-concentração dos analitos temos: extração líquido-líquido (LLE), microextração em fase sólida (SPME), *headspace estático* (HS) e dinâmico ou *purge & trap* (P&T).

Após a extração dos compostos na amostra, a metodologia adotada tem o objetivo de separar, identificar e quantificar os analitos. A cromatografia gasosa (GC) é a técnica mais utilizada para a separação dos THM em amostras aquosas, podendo empregar detector de captura de elétrons (ECD), de espectrometria de massas (MS), ou detector específico de halogênios (XSD), sendo amplamente reconhecida e recomendada pelos principais organismos

de padronização de ensaios para tratamento de água, tais como o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (AWWA, APHA e WEF, 1998) e a Environmental Protection Agency (USEPA 1995a,b). Técnicas alternativas, tais como a espectrofotometria molecular, são mais práticas e baratas, porém não especificam os trihalometanos (Marmo, 2005). Um resumo dos principais métodos cromatográficos utilizados para a determinação de THM em soluções aquosas é apresentado na **tabela 8**.

**Tabela 8** - Resumo dos principais métodos cromatográficos a gás utilizados para a detecção de trihalometanos especiados e suas principais características.

Fonte	Método	Extração	Deteção
USEPA (1995a, 1995b)	524.2	PT	MS
	551.1	LLE	ECD
	552.2	LLE	ECD
STANDARD METHODS	6210	PT	MS
	6230	PT	MS
AWWA, APHA, WEF (1998)	6232	LLE	ECD
	6232	PT	MS
ANDERSSON et al. (2018)	-	SPE	XSD

Fonte: Adaptado de Andersson et al.(2018); AWWA, APHA, WEF (1998); USEPA (1995a, 1995b).

### 3.7 Técnicas de Extração

Os métodos de extração de compostos orgânicos costumam utilizar práticas visando a avaliação do método analítico. São estas: a adição de surrogate e/ou a adição de padrão interno.

#### Adição de Surrogate

Surrogate é um composto com elevado grau de pureza, que normalmente é difícil de ser encontrado na amostra e que se comporta de forma semelhante aos analitos de interesse, podendo ser extraído e detectado da mesma forma que eles. É adicionado à amostra antes da extração e passa pelos mesmos procedimentos usados para mensurar os demais componentes

da amostra. A finalidade do surrogate é monitorar a performance do método de extração em cada amostra.

### **Adição de Padrão interno**

Padrão interno é um composto com elevado grau de pureza, de concentração conhecida e similar aos analitos que estão sendo analisados. Não deve estar presente na amostra e deve apresentar picos bem resolvidos, quando adicionado à amostra e soluções padrão. É utilizado para mensurar a resposta relativa de outros compostos do método e surrogates presentes em solução. É adicionado aos extratos obtidos antes da análise cromatográfica, em concentração equivalente à dos analitos.

### **3.7.1 Extração Líquido-Líquido (LLE)**

É uma das técnicas mais comumente utilizadas na preparação de amostras para análise de compostos orgânicos em água. A técnica clássica de LLE utiliza grandes quantidades de solvente na extração dos analitos. No entanto, para a determinação de THM envolvem um pequeno volume de solvente (0,5 a 2,0 mL), adição de sal (efeito salting out) em alguns casos, e para variados volumes de amostra (5,0 a 100 mL) (PÉREZ PAVÓN et al., 2008a).

Vários autores têm empregado a técnica de extração em fase líquida, principalmente a extração líquido-líquido para a determinação de THM em águas cloradas. A **tabela 9** apresenta um resumo dos trabalhos encontrados na literatura com aplicação da extração líquido-líquido para a determinação de THM, incluindo micro extração.

### **3.7.2 Headspace estático (HS)**

É uma técnica de extração gás-líquido ou gás-sólido particularmente útil na pré-concentração de compostos orgânicos voláteis (VOCs). Ela apresenta como principais vantagens: eliminar interferências de compostos não voláteis contidos na matriz durante as análises; requerer o mínimo de manipulação das amostras sem haver a necessidade do uso de solventes orgânicos; permitir um

alto grau de automação, tornando o procedimento simples e rápido (PÉREZ PAVÓN; et al., 2008b). Vários trabalhos têm utilizado as técnicas de extração por headspace estático para a determinação de THM em águas cloradas. A **tabela 10** apresenta um resumo dos trabalhos encontrados na literatura.

**Tabela 9** - Aplicação da extração em fase líquida (LLE, LLME, LPME) para a determinação de THM em águas cloradas.

Configuração instrumental	Volume de solvente	Adição de sal (Salting out)	Tempo de extração/ Tempo de corrida (min)	LOD (ng L <sup>-1</sup> )	Referência
LLE-GC-ECD	2 mL de n-hexano destilado	-	NE/6	800-1000	Golfinopoulos et al., 2001.
LLE-GC-MS	4 mL de n-pentano	-	10/21	3-6	Buszewski et al., 2001.
LLE-GC-MS	2 mL de MTBE	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3/35.3	10-30	Nikolaou et al., 2002a.
LLE-GC-ECD	2 mL de MTBE	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4/12	1—5	Leivadara et al., 2008; Nikolaou, et al., 2005.
LLE-GC-MS	0,5 mL de MTBE	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3/4,67	20-200	Culea; Cozar; Ristoiu, 2006.
LLE-GC-ECD	1 mL de hexano	-	0,5/31	60-70	González-Gago et al., 2007.
LLME-GC-MS	200 µL acetato de etila	-	3/28	30	Montesinos & Gallego, 2012.
LPME*-GC-µECD LPME*-GC-MS *com membrana em fibra ôca	40-100 µL 1-octanol + diluição do extrato em n-hexano (20:80)	-	19,2/40,5	3-44 1-3	Domínguez-Tello et al., 2015.
LLME-GC-ECD	75 µL 1-dodecanol	NaCl	8/10	4-72	Faraji; Helalizadeh; Kordi, 2018.
NE: não especificado. MTBE: metil-terc-butil éter					

Fonte: Adaptado de PÉREZ PAVÓN et al., 2008a.

**Tabela 10** - Aplicação da extração gás-líquido headspace estático para a determinação de THM em águas cloradas.

Configuração instrumental	Modo de injeção	Tempo de extração + Tempo de corrida GC (min)	LOD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Referência
HS-GC-MS	Split (1:25)	45+23	0,1	Golfinopoulos et al., 2001.
HS-GC-MS	Split (1:25)	40+35,30	0,05-0,2	Nikolaou et al., 2002a.
HS-GC-MS	NE	45+4,67	0,1	Culea et al., 2006.
HS-GC-ECD	NE	15+NE	0,06-0,5	Gallard; Gunten, 2002.
HS-GC-ECD	Splitless	34+20	0,03-0,06	Kuivinen; Johnsson, 1999.
HS-PTV-FGC-MS	Ventilação de solvente	30+7,30	0,0004-0,0026	Pérez Pavón; Martín; et al., 2008b.
HS-GC-MS	NE	10+16	0,5-0,7	Caro; Gallego, 2008

NE: não especificado.

Fonte: Adaptado de Pérez Pavón et al., 2008a.

### 3.7.3 Headspace dinâmico - Purge and Trap (P&T)

No headspace dinâmico, conhecido popularmente como *purge and trap*, a amostra é purgada por um fluxo constante de um gás inerte, o qual carrega os compostos voláteis contidos na mesma até um tubo metálico ou vidro contendo um material adsorvente (“*trap*”). Após a etapa de purga, o “*trap*” é conectado à linha de gás de arraste do cromatógrafo a gás e é rapidamente aquecido. Dessa forma, o analito é transportado do “*trap*” pelo fluxo de gás de arraste, até a coluna cromatográfica. Nesta técnica todos os analitos voláteis são removidos da amostra, o que promove uma maior sensibilidade em relação à extração via “*headspace*”. Ela é recomendada pela USEPA (método 8260A) para a determinação de THM (USEPA, 1994). Reduz o uso de solventes orgânicos, entretanto, o sistema de extração tende a ser mais complexo e caro em relação ao método anterior de extração gás-líquido. Vários trabalhos têm utilizado as técnicas de extração gás-líquido *purge and trap* para a determinação de THM em águas cloradas. A **tabela 11** apresenta um resumo dos trabalhos encontrados na literatura.

**Tabela 11** - Aplicação da extração gás-líquido P&T para a determinação de THM em águas cloradas.

Configuração instrumental	Trap	Tempo de purga + tempo de dessorção + Tempo de corrida GC (min)	LOD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Referência
P&T-GC-MS	Trap de Tenax, sílica gel e carvão (30,5 cm) Vocarb 3000 trap	11+4+23	0,05-0,25	Golfinopoulos et al., 2001.
P&T-GC-ECD	Trap de Tenax, sílica gel e carvão (30,5 cm) Vocarb 3000 trap	11+4+51	0,025 – 0,05	Golfinopoulos et al., 2001.
P&T -GC-MS	Vocarb 3000 trap (30 cm)	11+3+35,3	0,01-0,05	Nikolaou et al., 2002a.
P&T-GC-MS	Trap de carvão	20+3+4,67	1,0	Culea et al., 2006.
P&T-GC-MS	Vocarb 3000 trap (10 cm Carbotrap, 6 cm Carboxen 1000 e 1 cm Carboxen 1001)	11+1+14,9	0,04-0,2	Lara-Gonzalo et al., 2008.
P&T-GC-ECD	Tubo (30,5 cm x 0,312 cm) recheado de Tenax-GC, sílica gel e carvão ativado	11+4+23,25	0,02-0,07	Allonier et al., 2000.
P&T-GC-ECD	Macrotrap: tubo de vidro (80mm x 4 mm i.d.); Microtrap: tubo de vidro (50mm x 2mm i.d.) ambos recheados com Tenax-GC e Carbosieve III S.	30+6+22	0,001	Zygmunt, 1996.
P&T-GC-ECD	Trap frio: tubo de aço inoxidável (20 cm x 1 mm i.d.) preenchido com Porapak N.	4+NE+21	0,00007 – 0,007	Ekdahl; Abrahamsson, 1997.
NE: não especificado. LOD: Limite de Detecção				

Fonte: Adaptado de Pérez Pavón *et al.*, 2008a.

Comparando as duas técnicas de pré-concentração gás líquido, *headspace* estático (HS) e dinâmico (P&T), é possível observar que a utilização de um sistema de extração simples (HS) permite a detecção em baixos níveis (LOD) com a vantagem de ser um sistema de fácil operação, que não requer a

utilização de um aparato complexo e dispensa os gases de purga, que podem causar efeitos adversos nas análises.

#### 3.7.4 Microextração em fase sólida (SPME)

A SPME, desenvolvida por Belardi e Pawliszyn (1989) *apud* Santos et al. (2011), é uma técnica simples, sensível e livre de solventes orgânicos que tem sido muito empregada na análise de compostos orgânicos em amostras ambientais. O princípio da SPME é a distribuição dos analitos entre a matriz da amostra e uma fibra de sílica fundida com revestimento polimérico, bem como a sua subsequente dessorção na porta de injeção de um cromatógrafo a gás (SAN JUAN, CARRILLO E TENA, 2007).

Existem diversos tipos de fibras adsorventes para SPME, algumas delas são: carboxen/polidimetilsiloxano (CAR-PDMS), divinilbenzeno/ carboxen/ polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS), polidimetilsiloxano (PDMS), poliacrilato (PA) e polidimetilsiloxano/divinilbenzeno (PDMS/DVB) (Duarte *et al.*, 2010). Diversos estudos relatam a utilização da fibra de 100 µm de polidimetilsiloxano (PDMS) para a determinação de THM em água.

Uma inovação que tem dado certo e tem sido objeto de investigação em uma variedade de trabalhos é o acoplamento da SPME com a técnica de headspace, a HS-SPME que se constitui numa técnica simples, de baixo custo, confiável e muito sensível que dispensa a utilização de solventes e que tem sido amplamente empregada na determinação de trihalometanos em água. A **tabela 12** apresenta as diferentes maneiras de aplicação desta técnica na determinação dos THM.

**Tabela 12** - Aplicação da microextração em fase sólida (SPME) e suas variações para a determinação de THM em águas cloradas.

Configuração instrumental	Fibra	Tempo extração + tempo de dessorção + Tempo de corrida GC (min)	LOD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Referência
HS-SPME-GC-ECD	85 $\mu\text{m}$ CAR/PDMS	30+4+30	0,005-0,01	Cho et al., 2003.
HS-SPME-GC-ECD	85 $\mu\text{m}$ CAR/PDMS	30+10+42	0,0003 – 0,0014	Antoniou et al., 2006.
HS-SPME-GC-MS	70 $\mu\text{m}$ CAR/PDMS, 65 $\mu\text{m}$ PDMS/DVB, 85 $\mu\text{m}$ 50/30 $\mu\text{m}$ DVB/CAR/PDMS	20+5+14	0,00043-0,006	San Juan; Carrillo; Tena, 2007.
HS-SPME-MS	75 $\mu\text{m}$ CAR/PDMS	15+ne+22	0,013-0,17	Guimarães et al., 2008.
HS-SPME-MS	100 $\mu\text{m}$ PDMS	30+1+32,5	0,01-0,02	Nakamura; Daishima, 2005.
DI-SPME-GC-MS	100 $\mu\text{m}$ PDMS, 85 $\mu\text{m}$ CAR/PDMS, 85 $\mu\text{m}$ PA, 50/30 $\mu\text{m}$ DVB/CAR/PDMS,	15+2+15	0,02-0,7	Lara-Gonzalo et al., 2008.
HS-SPME-GC-ECD	100, 30 e 7 $\mu\text{m}$ PDMS	20+4+29	0,0014 - 0,0061	Bahri; Driss, 2010.
HS-SPME-GC-ECD	100 $\mu\text{m}$ PDMS	30+5+15	0,0007	Pinheiro; Da Silva, 2005.
HS-SPME-ECD	100 $\mu\text{m}$ PDMS	38+2+25	0,0015-0,020	Luks-Betlej et al., 2002.
HS-SPME-GC-MS	100 $\mu\text{m}$ PDMS	20+2+17	1-2,8	Stack et al., 2000.
NE: não especificado. ID: imersão direta da fibra na amostra.				

Fonte: Adaptado de Pérez Pavón et al., 2008a.

### 3.8 Aplicações da cromatografia a gás na determinação de trihalometanos

Nikolaou e colaboradores (2002a) compararam quatro diferentes métodos de determinação de THM em água utilizando uma modificação do método USEPA 551.1 (USEPA, 1995b), que inclui extração líquido-líquido com 2 mL de metil-terc-butil éter (MTBE), após a adição de 6 g de sulfato de sódio anidro e injeção de 1  $\mu\text{L}$  da fase orgânica no GC. O sal é adicionado para aumentar a força iônica da solução e aumentar a extração dos compostos pelo efeito salting out. Os autores compararam quatro metodologias: LLE-GC-ECD, LLE-GC-MS, P&T-GC-MS (*purge and trap*), e HS-GC-MS (*headspace*). Para o P&T foi empregado um equipamento HP7695, tempo de purga de 11 minutos a 30 °C e dessorção com Vocarb 3000 a 250 °C por 3 minutos. O *headspace* foi feito em banho-maria a 45 °C por 40 minutos com 8 mL de solução padrão, depois 500  $\mu\text{L}$  da alíquota da fase gasosa foi injetada no GC com seringa gás-tight. A **tabela 13** apresenta os percentuais de recuperação e os limites de detecção para as quatro técnicas estudadas.

**Tabela 13** – Limites de detecção e percentuais de recuperação para os métodos de determinação de VOCs LLE-GC-ECD, LLE-GC-MS, P&T-GC-MS e HS-GC-MS.

LOD THM ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LLE-GC-ECD	LLE-GC-MS	P&T-GC-MS	HS-GC-MS
<b>CHCl<sub>3</sub></b>	0,010	0,01	0,01	0,20
<b>CHCl<sub>2</sub>Br</b>	0,005	0,02	0,05	0,05
<b>CHClBr<sub>2</sub></b>	0,007	0,02	0,01	0,05
<b>CHBr<sub>3</sub></b>	0,010	0,03	0,01	0,10
<b>Recuperação (%)</b>	87,6 – 112,8	78 – 138,4	86-124	88,4-99,1

Fonte: NIKOLAOU et al., 2002a.

Os autores concluíram que a metodologia mais sensível para a determinação de THM foi LLE-GC-ECD, por apresentar os limites de detecção mais baixos e os maiores percentuais de recuperação. Seguido da LLE-GC-

MS. O destaque deste trabalho é que a técnica de extração líquido-líquido apresentou maior sensibilidade para a extração dos THM mesmo quando comparada às técnicas mais empregadas atualmente (P&T e HS). Convém destacar ainda o papel do detector de captura de elétrons que apresentou performance superior à espectrometria de massas. Evidenciando a sensibilidade deste na determinação de compostos halogenados em níveis de concentração muito baixos.

Lara-Gonzalo et al. (2008), compararam a eficiência da SPME e do P&T acoplado ao GC-MS (Cromatografia Gasosa acoplada a espectrometria de massas) para quantificar oito categorias diferentes de subprodutos da desinfecção inclusive os THM. Foi realizado um estudo para comparar 4 diferentes tipos de fibras de adsorção, bem como o tempo e a temperatura do injetor na etapa de dessorção, e o tempo de extração. As condições otimizadas das duas técnicas de pré-concentração são apresentadas na **tabela 14**. Apesar do LOD para SPME apresentar um valor mais baixo do que para P&T, os autores consideraram que esta última é a técnica mais eficiente para a determinação de THM e outros compostos orgânicos voláteis (VOCs) em água. Outro item que chama a atenção é a não especificação da faixa linear de trabalho para o P&T-GC-MS, mesmo assim os autores indicam o purge and trap mais sensível para a determinação de THM.

**Tabela 14 – Condições otimizadas de SPME e P&T.**

	SPME		P&T	
	Extração	Dessorção	Purga	Dessorção
<b>Tempo (min)</b>	15	2	Volume (mL) / Fluxo (mL/min)	5 /40 -
<b>Temperatura (°C)</b>	T. A.	260	Tempo (min) Temperatura (°C)	11 T. A. 250
<b>Linearidade</b>	2,5 - 100		Linearidade	NE
<b>LOD THM (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	0,02 - 0,7		LOD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,04 - 0,2

ne: não especificado.

T. A.: temperatura ambiente

Fonte: Lara-Gonzalo et al. 2008.

Culea et al. (2006) compararam três diferentes métodos de determinação de THM em água utilizando uma modificação do método EPA 551.1 (USEPA, 1995b), que inclui extração líquido-líquido com 0,5 g de sulfato de sódio anidro e 0,5 mL de MTBE com 7 mL de amostra em um vial de 10 mL. Após agitação por 1 minuto, o vial foi centrifugado e 1  $\mu$ L da fase orgânica foi injetada no GC. As metodologias estudadas foram: LLE-GC-MS, P&T-GC-MS e HS-GC-MS. As condições do purge and trap foram: 100 mL de amostra purgada a 30 °C por 20 minutos sob um fluxo de He de 12 mL/min e dessorção a 120 °C por 3 minutos. O headspace foi feito com 10 mL de amostra em banho-maria a 60 °C por 45 minutos e injeção de 500  $\mu$ L da fase gasosa no GC com seringa gás-tight. A **tabela 15** apresenta os percentuais de recuperação e os limites de detecção para as quatro técnicas estudadas. De acordo com a **tabela 15**, observa-se que a técnica que apresentou menores limites de detecção e ampla faixa linear de trabalho foi a LLE-GC-MS. Porém os autores consideraram o método via *headspace* melhor, por este apresentar sensibilidade, simplicidade e também por permitir automação com o uso de autoamostradores. Consideraram a LLE simples e rápida, mas apontaram o solvente (MTBE) e a inability de concentrar o extrato por conta da perda de compostos voláteis como principais desvantagens. Porém, é notória a sensibilidade da LLE pelos baixos valores de LOD apresentados, que só podem ser atribuídos à técnica de extração, uma vez que nas três metodologias a detecção foi feita por espectrometria de massas.

Ficou evidenciado nestes trabalhos, a sensibilidade da LLE para os trihalometanos em relação as demais técnicas de extração. Porém, por se tratar de uma técnica laboriosa, que envolve a utilização de solventes sem a possibilidade de automação, os autores tendem a criticar esta técnica de maneira a induzir que ela apresente desvantagens. O detector de captura de elétrons (ECD) também apresentou menores LODs para os trihalometanos em relação à espectrometria de massas. Porém diversas pesquisas relutam em empregar este tipo de detector, que apresenta menor complexidade no uso e custo mais baixo do equipamento, embora a espectrometria de massas esteja no auge da sua utilização em trabalhos de Química Analítica.

**Tabela 15** – Limites de detecção e percentuais de recuperação para os métodos de determinação de VOCs LLE-GC-ECD, LLE-GC-MS, P&T-GC-MS e HS-GC-MS.

LOD THM ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LLE-GC-MS	P&T-GC-MS	HS-GC-MS
<b>CHCl<sub>3</sub></b>	0,02	1,0	< 0,1
<b>CHCl<sub>2</sub>Br</b>	0,05	(para os 4 THM)	
<b>CHClBr<sub>2</sub></b>	0,2		
<b>CHBr<sub>3</sub></b>	0,1		
<b>Faixa linear (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	0 – 400	0-80	0-300

Fonte: Culea et al., 2006.

### 3.9 Aplicações da espectrofotometria de absorção molecular na determinação de trihalometanos

A detecção de THM por espectrofotometria de absorção molecular é feita através do método THM Plus™ da Hach (HACH, 1999). Este método não permite a especiação dos compostos, uma vez que os trihalometanos presentes na amostra irão reagir com o composto N,N-dietilnicotinamida sob condições alcalinas e de aquecimento, para formar um dialdeído intermediário. A amostra é então resfriada e acidificada a pH 2,5. O dialdeído intermediário formado reage com 7-naftilamida-1,3 ácido disulfônico para formar uma base colorida de Schiff, que absorve a 515 nm. A cor resultante é diretamente proporcional à quantidade de THM presente na amostra. Os resultados são reportados em  $\mu\text{g L}^{-1}$  de clorofórmio na faixa de 0 a 200  $\mu\text{g L}^{-1}$ . A **tabela 16** apresenta os principais interferentes que podem causar erros de leitura no método (HACH, 1999).

**Tabela 16** - Principais interferentes e níveis máximos permitidos para detecção de THM por espectrofotometria de absorção molecular pelo método THM PLUS da HACH.

Interferente	Níveis Máximos
Cloro	<10 ppm
Cobre	<1000 ppm
Dureza, Ca	<1000 ppm CaCO <sub>3</sub>
Dureza, Mg	<4000 ppm CaCO <sub>3</sub>
Ferro	<10 ppm
Chumbo	<2 ppm
Mercúrio	<10 ppm
Monocloramina	<20 ppm
Níquel	<10 ppm
Bissulfito de sódio	<100 ppm
EDTA	Interfere negativamente em todos os níveis

Fonte: MOTA, 2011.

A análise de trihalometanos pelo método espectrofotométrico é baseada nas reações de Fujiwara. As reações são utilizadas para mensurar hidrocarbonetos halogenados, e é caracterizada pela coloração avermelhada desenvolvida quando compostos de tal natureza são aquecidos reagindo com hidróxido de sódio (NaOH) e piridina (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N). Essa reação tem sido estudada para a determinação das concentrações de compostos orgânicos polihalogenados no ar, extratos de tecidos e fluidos corporais (ESPIGARES; LARDELLI; ORTEGA, 2003; HUANG & SMITH, 1984 *apud* MARMO, 2005).

### 3.10 Outros métodos para a determinação de trihalometanos

Não existem na literatura muitos outros métodos além dos cromatográficos e espectrofotométricos para a determinação de THM. Apenas dois outros foram encontrados: um método eletroquímico usando análise de redissolução em uma célula eletroquímica e um método colorimétrico usando uma membrana de fibra de nanopartículas de polipropileno sindiotático (SPP) com capacidade de detecção colorimétrica visível de trihalometanos (THMs) a nível de ppb, envolvendo uma técnica de preconcentração dupla (Peeverly e Peters, 2012; Wujcik *et al.*, 2016).

### 3.11 Remoção de precursores dos trihalometanos

Para que os sistemas de tratamento de água possam fornecê-la dentro dos padrões e abaixo do nível máximo contaminante (NMC) ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$  para o total de trihalometanos), deve existir uma compensação entre os métodos de desinfecção e a produção dos DBPs. As principais formas de controle de THM nos sistemas de abastecimento de água são através da remoção dos precursores, a coagulação otimizada, a filtração por membranas, a utilização de desinfetantes alternativos, e a adsorção.

Brooks *et al.* (2015) concluíram que a remoção de DOC por métodos de coagulação-floculação não é seletiva para moléculas precursoras de THM. Várias outras técnicas também são descritas como eficientes para esse objetivo, desde a sorção por resinas sintéticas, até a separação por membranas, que isolam ou fracionam a DOM (GOPAL *et al.*, 2007).

A remoção da matéria orgânica pela adição de coagulantes, em processos de tratamento convencionais, tem sido comprovada por pesquisas em laboratórios, em estações piloto e em estações reais de tratamento de água. Inúmeros pesquisadores têm mostrado que o COT, usado como indicador de MO exibe uma larga variedade de respostas ao tratamento por coagulação (CHOWDHURY *et al.*, 1994; SMITH *et al.*, 1994; VRIJENHOEK *et al.*, 1998 *apud* SALVO, 2002).

A adsorção tem sido muito utilizada na remoção de diversas categorias de substâncias por ser um método que permite a remoção completa destas em soluções diluídas e concentradas, além de oferecer vantagens como simplicidade de operação, baixo custo quando comparado a outros métodos, biodegradabilidade dos adsorventes e possibilitar a recuperação do adsorvato e a reutilização do adsorvente no processo. Podem ser utilizados tanto na remoção de precursores, na etapa de tratamento da água, como na remoção dos DBPs e THM (MALIK, 2003; ARAMI *et al.*, 2005 ; CHAKRABORTY, 2005 *apud* CUNHA, 2010). A adsorção é muito utilizada na remoção de subprodutos de desinfecção, tendo sido empregada em diversos trabalhos na literatura (MEYER, 1994).

TOMASZEWSKA *et al.* (2004) estudaram a eficiência da combinação de processos de adsorção em carvão ativado em pó (CAP), seguido de

coagulação, floculação e sedimentação no tratamento de águas sintéticas na presença de ácidos húmicos e fenol. Os autores concluíram que a coagulação otimizada com a adsorção em CAP tem melhores resultados quando o coagulante é precedido da aplicação de carvão ativado, se comparado com a aplicação simultânea dos dois elementos. O carvão ativado em pó, adicionado como adsorvente de orgânicos contribuiu também para otimizar a sedimentabilidade dos flocos formados. No entanto, Gopal *et al.* (2007), verificaram em sua pesquisa que a remoção de DBPs e seus precursores é muito baixa quando se usa coagulação por polímeros orgânicos, processos físicos como sedimentação, filtração em leito profundo ou membrana porosa acionada sob pressão e que a adsorção é o processo mais adequado para a referida remoção, principalmente usando-se carvão ativado.

Kim & Kang (2008) monitoraram por três anos a eficiência de filtros convencionais construídos com carvão ativado na remoção dos subprodutos de desinfecção. Os resultados evidenciaram que os filtros com carvão ativado são mais eficientes e apresentam uma maior preferência pela adsorção dos ácidos haloacéticos, em detrimento aos THM, tendo sua capacidade adsortiva reduzida substancialmente nos primeiros três meses de operação, sendo necessária a reconstrução do leito filtrante.

Lu *et al.* (2005) estudaram a eficiência de nanotubos de carbono e de carvão ativado em pó na remoção dos trihalometanos em água. O primeiro apresentou uma preferência pelo clorofórmio, enquanto o segundo foi mais eficiente na remoção do bromofórmio. Estes resultados corroboram com o ensaio prévio de Morawski *et al.* (2000), que verificaram a capacidade adsortiva de esferas de carvão ativado para os THM e encontraram a mesma ordem de seletividade para o carvão ativado em pó.

Han *et al.* (2015) utilizaram membranas de ultrafiltração (UF) e resinas não iônicas para fracionar precursores de THMs em várias frações de substâncias hidrofóbicas / hidrofílicas de diferentes faixas de massa molar. Processos de coagulação e adsorção se mostraram adequados na remoção de ácidos hidrofóbicos e substâncias hidrofílicas, respectivamente. No entanto, foram ineficazes para a remoção de frações com MM < 5 kDa.

Processos de Biofiltração, onde ocorre a degradação mediada microbiologicamente de compostos orgânicos (biodegradação) e a remoção de

partículas finas (filtração) exploram comunidades microbianas que crescem na forma de biofilmes ligados a um meio suporte, como por exemplo carvão ativado granular. É um processo de múltiplas funções, considerado efetivo na remoção de uma variedade de compostos orgânicos, hidrofílicos ou hidrofóbicos, especialmente aminas, aldeídos alifáticos, fenóis, fármacos, pesticidas, toxinas de algas, e, vem sendo aplicado em ETAs para remover partículas finas e matéria orgânica dissolvida, precursora de DBPs. No entanto, segundo esses autores, a biofiltração remove DBPs halogenados, à exceção dos THMs (CHANG *et al.*, 2017; FU *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2017).

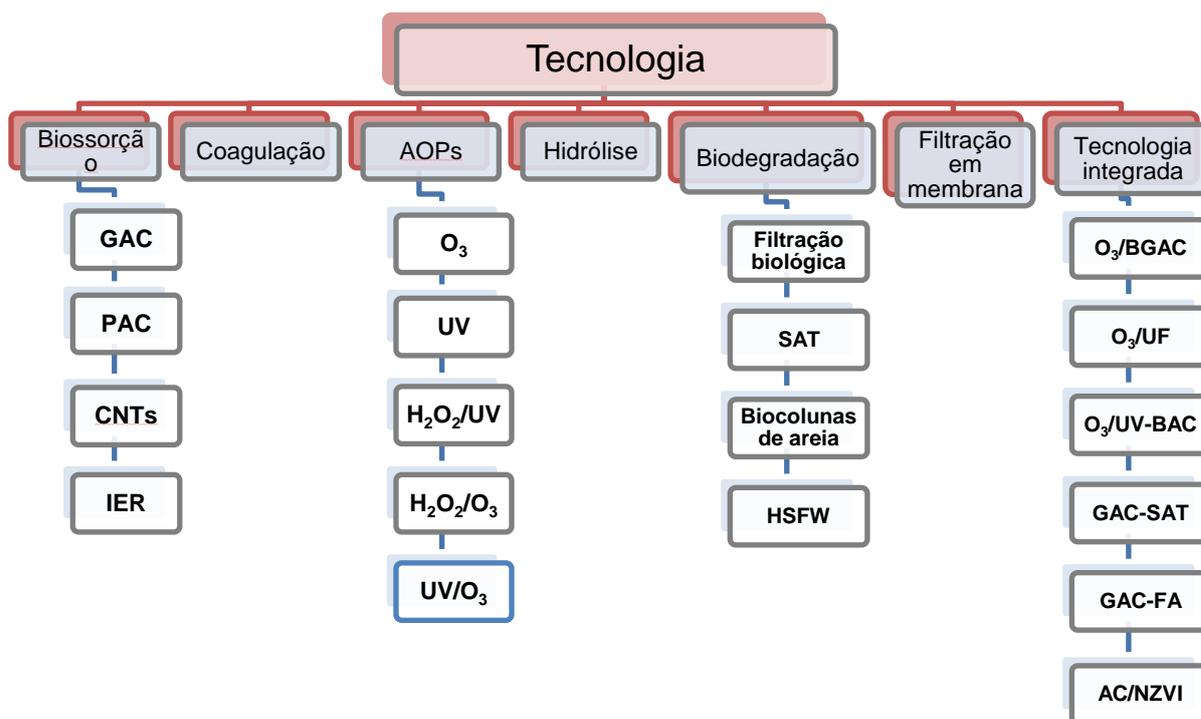
Uma grande preocupação atual é com os subprodutos da desinfecção associados a toxinas microcistinas (MC-DBPs), produzidas por cianobactérias e muito comuns hoje nos mananciais, tornando este, um problema de saúde pública. A toxina MC-LR, é quimicamente estável, mas a desinfecção por cloro é conhecida por reduzir a sua concentração. Zhang, *et al.*, (2016) estudaram o comportamento da MC-LR em relação ao cloro e investigaram os subprodutos formados durante a cloração da MC-LR e a provável via de degradação, encontrando 16 intermediários diferentes, sendo determinado o potencial de formação de subprodutos da desinfecção carbonácea (C-DBPs) e da desinfecção nitrogenada (N-DBPs).

Processos de troca iônica vêm sendo indicados como uma tecnologia eficiente para a remoção da NOM na água, evitando a formação dos DBPs, como os THMs, já que, seus principais constituintes são substâncias húmicas, representadas principalmente por macroespécies aniônicas (componentes aromáticos e alifáticos com grupos funcionais carboxílicos e fenólicos, permanecem carregados negativamente) originadas por várias moléculas com diferentes massas molares. Essa tecnologia é recomendada para o início do processo de tratamento, diminuindo significativamente a concentração de NOM e evitando a formação de subprodutos da desinfecção, como os trihalometanos (BEITA-SANDÍ & KARANFIL, 2017; LEVCHUK *et al.*, 2018).

Processos avançados de oxidação (POAs) têm sido bastante usados, especialmente durante a última década, e estão sendo reportados para a remoção de NOM em água potável e na redução da formação de DBPs. Entre os POAs mais usados estão processos Fenton e vários processos de catálises heterogêneas e fotocátalises oxidativas (SILLANPÄÄ; *et al.*, 2018).

Zainudin *et al.* (2018), apresentaram em seu recente trabalho de revisão as tecnologias atuais usadas para a remoção de THMs e seus precursores da água, resumidas na **figura 9** e consideraram vantajosa a tecnologia que elimina aqueles compostos biodegradando-os, visto que também é tecnologia verde e de baixo custo de operação e manutenção, quando comparada com técnicas físico-químicas. Outros estudos para separar THMs da água, a nível de simulações, tem sido feitos, usando permeação através de nanotubos de carbono sob pressão induzida e membranas de nanofolhas de nitreto de boro imersas na água (AZAMAT *et al.*, 2015a; AZAMAT *et al.*, 2015b, 2016).

**Figura 9** - Tecnologias para remoção de THMs e seus precursores.



Fonte: Adaptado de ZAINUDIN *et al.*, 2018.

GAC: Carvão ativado granulado; PAC: Carvão ativado em pó; CNTs: Nanotubos de carbono; IER: Resinas de troca iônica; SAT: Tratamento do aquífero do solo; HSFW: Zonas húmidas de fluxo horizontal subsuperficial; O<sub>3</sub>/BGAC: Ozonização e carvão ativado granulador biológico; O<sub>3</sub>/UF: Ozonização e Ultrafiltração; O<sub>3</sub>/UV-BAC: Ozonização e ultravioleta-BAC; GAC-FA: Adsorção de filtro de carvão ativado granular; AC/NZVI: Carvão ativado e nanopartículas de ferro valência-zero.

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Reagentes e soluções para a determinação dos Trihalometanos

Todos os reagentes usados foram de alta pureza. Soluções padrões individuais de  $200 \mu\text{g mL}^{-1}$  de cada composto estudado, em metanol: clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ), bromodiclorometano ( $\text{CHBrCl}_2$ ), dibromoclorometano ( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ) e bromofórmio ( $\text{CHBr}_3$ ) foram obtidos da Sigma Aldrich®; solução mix de trihalometanos  $2,0 \text{ mg mL}^{-1}$  em metanol contendo TCM, BDCM, DBCM e TBM da AccuStandard® obtida de TradeLab; Metanol grau HPLC da Merck®; Tiosulfato de Sódio P.A. (Synth); 1-bromo-4-flúor-benzeno da Sigma-Aldrich 99%, usado como surrogate; Brometo de sódio (Synth®); Carbonato de sódio P.A. e Bicarbonato de sódio P.A. (Synth®); Solução padrão de Cloreto  $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$  (Merck®).

Foram preparadas soluções estoque e soluções intermediárias de cada um dos trihalometanos regulados em metanol nas concentrações de  $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ ,  $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ ,  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ . Soluções estoque e soluções intermediárias contendo uma mistura dos quatro trihalometanos foram preparadas em metanol nas concentrações de  $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ ,  $10 \mu\text{g mL}^{-1}$  e  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ . Água ultrapura foi obtida de um sistema *Milli-Q*® de purificação de água e após ser fervida por cinco minutos e resfriada a temperatura ambiente e então utilizada para a preparação de brancos e soluções de trabalho que necessitavam de água isenta de componentes orgânicos. Foram utilizadas soluções tampão de calibração de pH 4,0; 7,0 e 10,0 (Haloquímica®); Soluções Padrão de KCl de condutividade  $146,9 \mu\text{S/cm}$  e  $1000 \mu\text{S/cm}$  (Specsol®) para calibração de pHmetro e condutímetro.

### 4.2 Amostragem

A amostragem é o processo de selecionar uma amostra representativa de um lote ou população a ser investigada refletindo de forma adequada as propriedades de interesse. É a etapa mais importante dentro do contexto da obtenção do resultado final, pois se for feita de maneira inadequada pode incorrer em erros que podem impactar na análise quantitativa ou qualitativa (HARRIS, 2010; SKOOG et al., 2006).

#### 4.2.1 Estratégia de amostragem e localização dos pontos amostrais

O universo da pesquisa foi definido por prédios em Salvador, em bairros de estratos sociais diversos, escolhidos por envolverem um coletivo (condomínio) com tanques compartilhados. A escolha da amostra foi orientada pela facilidade de acesso dos pesquisadores aos prédios em relação a sua localização, desde que, atendessem a diferentes estratos sociais. Com a definição dos prédios, as entrevistas iniciaram-se a partir do síndico, seguidas com moradores aplicando-se um roteiro de entrevistas previamente elaborado (**APÊNDICE C**) com o objetivo de obter informações socioeconômicas e investigar os hábitos dos moradores com relação ao consumo da água e limpeza dos tanques. Com base nas entrevistas realizadas com os moradores dos condomínios selecionados foram obtidas amostras de água em 23 pontos amostrais representando os blocos e/ou torres residenciais distribuídos em condomínios de três bairros da cidade de Salvador descritos na **tabela 17** e na **figura 10**.

**Tabela 17** – Localização e Classificação dos pontos amostrais em função de Classes Sociais por Faixas de Salário-Mínimo.

<b>Classe</b>	<b>Número de Salários-Mínimos</b>	<b>Bairro</b>	<b>Localização dos Condomínios (Pontos amostrais)</b>
E (Baixa)	Até 2 SM	Costa Azul 1 (CA-1)	Latitude: 12°59'35,77" Longitude: 38°26'36,53"
D (Média baixa)	De 2 a 4 SM	Boca do Rio (BR)	Latitude: 12°58'18,61" Longitude: 38°25'56,55"
C (Média)	De 4 a 10 SM	Costa Azul 2 (CA-2)	Latitude: 12°59'35,66" Longitude: 38°26'33,24"
B (Média alta)	De 10 a 20 SM	-	-
A (Alta)	Acima de 20 SM	Horto Florestal (HF)	Latitude: 13°0'2,36" Longitude: 38°29'14,92"

Fonte: Adaptado de IBGE, 2016.

**Figura 10 – Locais de amostragem em Salvador - BA.**



Fonte: Google Earth.

Foram realizadas amostragens em três períodos distintos, a saber: outubro de 2012, agosto de 2013 e março de 2015, de acordo com a disponibilidade dos moradores dos condomínios nos pontos selecionados.

#### 4.2.2 Coleta das amostras

As amostras de água foram coletadas adotando procedimentos recomendados no *Standard Methods of Examination of Water and Wastewater* (AWWA, APHA e WEF, 1998). O recolhimento das amostras ocorreu por diferentes vias: torneiras de áreas externas dos prédios com água enviada diretamente da concessionária de abastecimento sem passar pelo tanque de armazenamento, torneiras dentro dos apartamentos alimentadas pelos tanques de armazenamento e diretamente em tanques de armazenamento de água (superior e/ou inferior) de prédios dos locais de amostragem. Em alguns casos, só foi possível coletar amostras de água das torneiras dentro dos apartamentos alimentadas pelos tanques de armazenamento devido às dificuldades de acesso aos tanques de armazenamento e/ou à ausência de torneiras com água enviada diretamente da concessionária de abastecimento. Antes da coleta das amostras de água a torneira foi mantida aberta por cerca de um minuto para que a água que estava na tubulação fosse removida e a água do tanque de

armazenamento fosse coletada garantindo a representatividade das amostras. As amostras foram coletadas em frascos âmbar de 1000 mL com tampas de roscas e septos de teflon previamente lavados com detergente, secos em estufa a 180°C e numerados. Durante as coletas os frascos foram semipreenchidos, tampados e agitados de modo a ambientar o recipiente com a amostra, sendo esse volume de lavagem do frasco então descartado. Esse procedimento foi repetido de duas a três vezes e só então era realizada a efetiva coleta da amostra com preenchimento total dos frascos, evitando a presença de bolhas. Os frascos eram fechados, selados com plástico de vedação (parafilm) e acondicionados em uma caixa térmica com gelo de modo a garantir a preservação das amostras até a análise.

#### **4.3 Medidas de pH, Condutividade e Temperatura**

Com o objetivo de avaliar a influência de parâmetros físicos como pH, condutividade e temperatura nas concentrações observadas dos THM foram realizadas medidas destes parâmetros nas amostras coletadas.

As medidas de pH, condutividade e temperatura foram realizadas *in situ*, no momento da coleta utilizando um medidor multiparâmetros digital da HACH modelo HQ30D e as respectivas sondas de pH (pHC 101) e de condutividade (CDC 401). Ambas as sondas eram previamente calibradas com padrões de calibração e registravam a temperatura da amostra no momento da realização da medida. Para a calibração das sondas foram utilizadas soluções tampão de calibração de pH e soluções padrão de KCl referidas no item 4.1. Durante a realização das medidas eram feitas verificações de padrão com o intuito de assegurar a precisão da leitura. A verificação de padrão empregou soluções padrão de pH e condutividade como amostra e comparou-se os valores reais aos valores teóricos. Quando as sondas eram colocadas nas soluções padrão o medidor realizava a medida e indicava se a verificação padrão era aprovada ou reprovada com base num desvio de 10%.

#### 4.4 Medidas de Cloro livre, Cloro total e Carbono Orgânico Total

Com o objetivo de avaliar a influência e a relação destes fatores foram realizadas medidas da concentração de cloro, nas formas de cloro livre e cloro total, e da concentração de matéria orgânica através do teor de carbono orgânico total nas amostras coletadas neste estudo.

Cloro livre, cloro total e carbono orgânico total (COT) foram determinados nas amostras de água coletadas e transportadas ao laboratório utilizando métodos adaptados do *Standard Methods of Examination of Water and Wastewater* (AWWA; APHA; WEF, 1998) e patenteados pela HACH, kits de reagentes e um Espectrofotômetro UV-Vis da HACH

A determinação de cloro livre foi realizada empregando o método 8021 da HACH, Método DPD (na faixa de trabalho de 0,02 a 2,00 mg L<sup>-1</sup>) em que o cloro livre reage imediatamente com o indicador DPD (N,N-dietil-p-fenilenediamina) formando um composto de coloração rosa. Os resultados do teste são medidos a 530 nm em espectrofotômetro UV-Vis modelo DR3900 da HACH utilizando células de vidro e os resultados são expressos em mg L<sup>-1</sup> de cloro. A intensidade do sinal é proporcional à concentração de cloro livre presente na amostra. Cloro total foi analisado utilizando o método 8167 da HACH, Método DPD (na faixa de trabalho de 0,02 a 2,00 mg L<sup>-1</sup>) que é similar ao método do cloro livre e utiliza o mesmo Espectrofotômetro UV-Vis para realizar as medidas. Nesse método, ambas as formas de cloro (livre e combinado) são determinadas juntas como cloro total e os resultados são expressos em mg L<sup>-1</sup> de cloro. Subtraindo os dados de concentração encontrados para o cloro livre dos valores encontrados para o teste de cloro total é obtida a concentração do cloro combinado também expressa em mg L<sup>-1</sup> (**equação 6**). Para ambos os testes de cloro livre e cloro total foram preparados brancos reagentes utilizando água livre de demanda de cloro (água mineral) que eram submetidos ao mesmo tratamento e analisados juntamente com as amostras.

$$C_{Clcomb.} = C_{Cltotal} - C_{Clivre} \quad (6)$$

Onde,

$C_{Clcomb.}$  = Concentração de cloro combinado;  $C_{Cltotal}$  = concentração de cloro total;  $C_{Clivre}$  = concentração de cloro livre

Neste trabalho, a medida da matéria orgânica nas amostras foi realizada por método indireto, através da determinação do Carbono orgânico total utilizando Método 10129 da HACH (na faixa de trabalho de 0,3 a 20,0 mg L<sup>-1</sup> C). O Carbono Orgânico Total (COT) foi determinado através de um teste que envolve uma etapa de digestão utilizando um reator DRB 200 HACH. O COT é determinado pela oxidação da amostra sob condições ligeiramente ácidas para remover o carbono inorgânico. No tubo externo, o carbono orgânico na amostra é digerido pelo persulfato e ácido para formar o dióxido de carbono. Durante a digestão, o dióxido de carbono se difunde em um reagente indicador de pH no interior da ampola. A absorção de dióxido de carbono em indicadores forma o ácido carbônico. O ácido carbônico altera o pH da solução indicadora, que, por sua vez, muda a cor. A intensidade da alteração de cor está relacionada à quantidade original de carbono presente na amostra. Em cada série de amostras, foi inserido um branco de reagente preparado com água sem compostos orgânicos seguindo o mesmo procedimento adotado com as amostras. Os resultados do teste decorrem de medidas a 598 e 430 nm em Espectrofotômetro UV-Vis modelo DR 3900 da HACH, expressando-se o resultado como a média deles.

## **4.5 Medida dos Trihalometanos**

### **4.5.1 Preparo de soluções**

Soluções padrão estoque dos quatro THM regulados foram preparadas a partir de uma solução padrão mix de trihalometanos em metanol (M-501-10X *AccuStandard*<sup>®</sup>) contendo uma mistura dos quatro trihalometanos regulados (clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano e bromofórmio) na concentração de 2,0 mg mL<sup>-1</sup>, o que equivale a 2000 mg L<sup>-1</sup> (2000 ppm). Inicialmente foi preparada uma solução padrão estoque em balão de 10 mL empregando metanol como solvente com diluição do padrão para 200 µg mL<sup>-1</sup> (200 ppm). Posteriormente, foram preparadas soluções intermediárias através

de diluições sucessivas a partir da solução estoque em metanol em balões de 10 mL até obtenção de uma solução padrão de trabalho com concentração de  $10 \mu\text{g mL}^{-1}$  (10 ppm). As demais soluções de trabalho foram preparadas pela diluição da solução anterior em balão volumétrico com água ultrapura Milli-Q previamente fervida.

Foram preparadas soluções padrão estoque individuais em metanol por diluições sucessivas de cada um dos trihalometanos regulados nas concentrações de  $200 \mu\text{g mL}^{-1}$ ,  $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ ,  $50 \mu\text{g mL}^{-1}$  e  $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ .

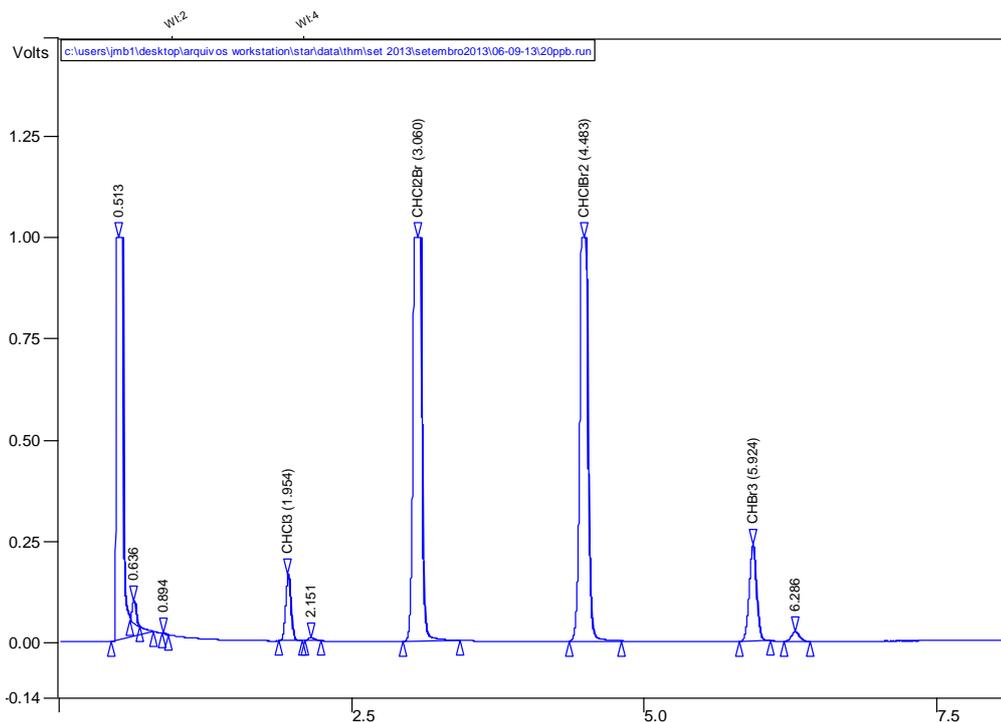
Solução padrão de trabalho de 1-Bromo-4-Flúor-benzeno (solução surrogate) foi preparada em balão de 10 mL na concentração de  $200 \mu\text{g mL}^{-1}$  em metanol.

#### 4.5.2 Otimização da separação cromatográfica

Inicialmente foram utilizadas as soluções padrão estoque individuais em metanol de cada um dos trihalometanos regulados nas concentrações de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  para injeção individual no cromatógrafo a fim de verificar os tempos de retenção. Posteriormente foram testados padrões mistos com os 4 THMs regulados em distintas concentrações para verificar a resposta cromatográfica, incluindo a adição de surrogate, com o objetivo de monitorar possíveis perdas durante as etapas do método. Foram realizados testes para verificação das melhores condições para separação cromatográfica empregando Coluna Agilent DB 624 (30m x 0,450mm x 2,55um) em Cromatógrafo a gás Varian Star 3440CX, com Detector de Captura de Elétrons ( $^{63}\text{Ni}$ ), (GC-ECD).

As condições cromatográficas selecionadas para a separação foram: temperatura inicial de  $40^{\circ}\text{C}$  elevando a temperatura até  $80^{\circ}\text{C}$  a uma taxa de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , seguido de aquecimento a  $160^{\circ}\text{C}$  a uma taxa de  $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e finalmente aumentando para  $200^{\circ}\text{C}$  a uma taxa de  $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . A temperatura da coluna foi mantida a  $200^{\circ}\text{C}$  por 3 minutos. A corrida cromatográfica se deu por completa em 14 minutos apresentando picos dos analitos com boa resolução conforme apresentado na **figura 11**.

**Figura 11** - Cromatograma típico da separação de THMs por GC-ECD.

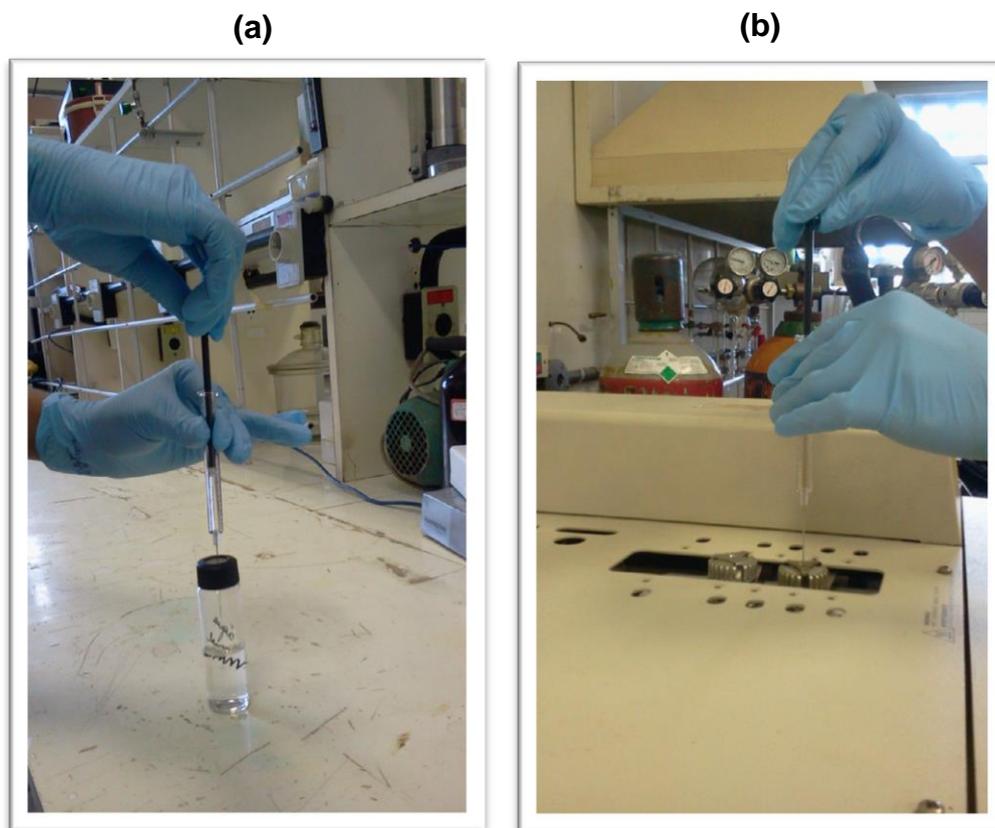


Fonte: Acervo próprio.

#### 4.5.3 Extração via *Headspace* estático

Por se tratarem de substâncias encontradas em níveis de concentração muito baixos, a metodologia de determinação dos trihalometanos em água potável requer uma etapa de pré-concentração. Neste trabalho optou-se por adotar o *headspace estático* (HS) por ser um procedimento simples, rápido e por requerer o mínimo de manipulação das amostras, sem a necessidade do uso de solventes orgânicos. A metodologia foi baseada na técnica do *Headspace* manual otimizado, utilizando 20 mL de amostra de água em vials de 40 mL aquecidos a 60°C por 30 minutos em estufa e remoção de 500 µL da fase gasosa com seringa *gastight* de 1 mL para análise por cromatografia a gás (**figura 12**). O mesmo procedimento aplicado às amostras foi adotado com as soluções padrão de trabalho preparadas por diluições sucessivas dos padrões concentrados.

**Figura 12 – (a) Headspace manual e (b) injeção da fase gasosa no cromatógrafo a gás.**



Fonte: Acervo próprio.

#### 4.5.4 Determinação dos trihalometanos

A determinação dos 4 trihalometanos especiados regulados nas amostras foi realizada empregando um GC-ECD, mostrado na **figura 13**, citado anteriormente. A injeção de padrão e amostras foi manual, de 500  $\mu\text{L}$  da fase vapor, recolhida após o headspace com seringa *gastight*, no injetor aquecido a 230°C. A separação era feita em coluna capilar em forno aquecido com gradiente de temperatura de 40°C a 200°C conforme programa de aquecimento otimizado da coluna de separação apresentado na **tabela 18**.

**Figura 13** – Cromatógrafo a Gás com Detector de Captura de Elétrons (GC-ECD) Varian Star 3440 CX.



Fonte: Acervo próprio.

**Tabela 18** – Programa de aquecimento otimizado da coluna de separação.

Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Aquecimento	Tempo de Permanência (minutos)
40	80	10°C/min	0
80	160	15°C/min	0
160	200	50°C/min	4

Nitrogênio ultrapuro (99,99%, *White Martins*®) foi utilizado como gás de arraste com fluxo médio de 15 mL min<sup>-1</sup>, o detector foi mantido a temperatura de 250°C e o tempo total de corrida foi de quatorze minutos.

#### 4.5.5 Curva Analítica

A construção da curva analítica composta de 8 pontos na faixa de concentração de 5,0 a 150  $\mu\text{g L}^{-1}$  foi preparada em balões de 25 mL utilizando água ultrapura como solvente isenta de compostos orgânicos, conforme apresentado na **tabela 19**. As curvas analíticas de calibração estão apresentadas mais adiante, na etapa de validação da metodologia.

**Tabela 19** - Preparo dos padrões para a curva analítica de calibração  
Trihalometanos em balões volumétricos de 25 mL.

Soluções padrão ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Volume ( $\mu\text{L}$ )	
	Solução Padrão de Trabalho  $10 \mu\text{g mL}^{-1}$	Solução surrogate  $200 \mu\text{g mL}^{-1}$  (equivalentes a $80 \mu\text{g L}^{-1}$ no padrão)
Branco	-	10,0
P 5,0	12,5	10,0
P 7,5	18,8	10,0
P 10,0	25,0	10,0
P 20,0	50,0	10,0
P 50,0	125,0	10,0
P 100,0	250,0	10,0
P 150,0	375,0	10,0

P = Padrão

Após o preparo das soluções padrão em balão volumétrico de 25 mL, transferiu-se individualmente 20 mL de cada solução padrão a vials de 40 mL. Procedimento similar foi adotado para brancos e amostras coletadas, empregando para os brancos água MilliQ fervida.

A todas às soluções padrão, brancos e amostras acondicionadas individualmente em vials de 40 mL foi adicionado, com microseringa de vidro, 10  $\mu\text{L}$  da solução surrogate de 1-bromo-4-flúor-benzeno na concentração de

200 µg mL<sup>-1</sup> com o objetivo de monitorar a performance do procedimento de extração em cada amostra.

A calibração foi realizada pela obtenção do sinal de resposta (área do pico no cromatograma) e os dados ajustados pelo método dos mínimos quadrados, que fornece os coeficientes de regressão, que no caso de um ajuste linear (**equação 7**) são os coeficientes linear e angular, para o número total de amostras (N) utilizadas como padrões de calibração (RIBEIRO et al., 2008).

$$Y = a + bx \quad (7)$$

Onde, Y = resposta obtida; x = concentração; a = interseção com eixo Y, quando x=0 (coeficiente angular); b = inclinação da curva (coeficiente linear).

#### 4.6 Análise Multivariada dos Dados

As técnicas de análise de componentes principais (PCA) e a análise hierárquica de agrupamentos (HCA) foram aplicadas aos dados das concentrações de trihalometanos especiados e total incluindo outros parâmetros investigados na água canalizada distribuída e em tanques de armazenamento - pH, condutividade, temperatura, Carbono Orgânico Total (COT), Concentração de cloro livre, total e combinado.

Para identificação das amostras foi criado um código com 5 ou 6 dígitos, de acordo com a origem da amostra. Os dois (ou três) primeiros dígitos identificam o local de coleta: CA1 Condomínio de Classe Baixa, localizado no bairro Costa Azul; BR Condomínio de Classe Média Baixa, localizado no bairro Boca do Rio; CA2 Condomínio de Classe Média, localizado no bairro Costa Azul; HF Condomínio de Classe Alta, localizado no bairro Horto Florestal. Os dígitos intermediários identificam se a água é proveniente da rede de distribuição (D) ou de tanques de armazenamento (T). Os dígitos finais são sempre dois algarismos: O primeiro algarismo representa o ano/período de coleta (2 para o ano de 2012, 3 para o ano de 2013; 5 para o ano de 2015). O segundo algarismo é simbólico para enumerar e quantificar o total de amostras

de mesma origem. Por exemplo: Para um grupo de 3 amostras de água provenientes de tanques de armazenamento do Condomínio de Classe Baixa, localizado no Costa Azul (CA1), no período de 2015, temos o código: CA1T51, CA1T52, CA1T53. Para facilitar a visualização nos gráficos, as amostras de água distribuída (D) são identificadas na cor vermelha enquanto as amostras de água armazenada em tanques (T) são identificadas na cor preta.

A matriz de dados gerada com sessenta casos e doze variáveis (60x12) (Apêndice A) foi submetida a dois tipos de análise: a Análise de componentes principais (PCA) e a Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA), utilizando o programa Statistic 7.0 (Statsoft, 2004). O pré-processamento usado foi auto-escalonamento, onde os dados são centrados na média, subtraindo-a de cada valor e dividindo pelo desvio-padrão, de forma que todos os valores das variáveis medidas passam a ter o mesmo peso. Este método de pré-processamento foi aplicado ao longo das colunas da matriz de dados (*Standardized columns*) para padronizar os dados em função das distintas ordens de grandeza, e, é um procedimento comum adotado em tratamento estatístico dos dados (Guedes et al., 2012; Meira et al., 2011).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

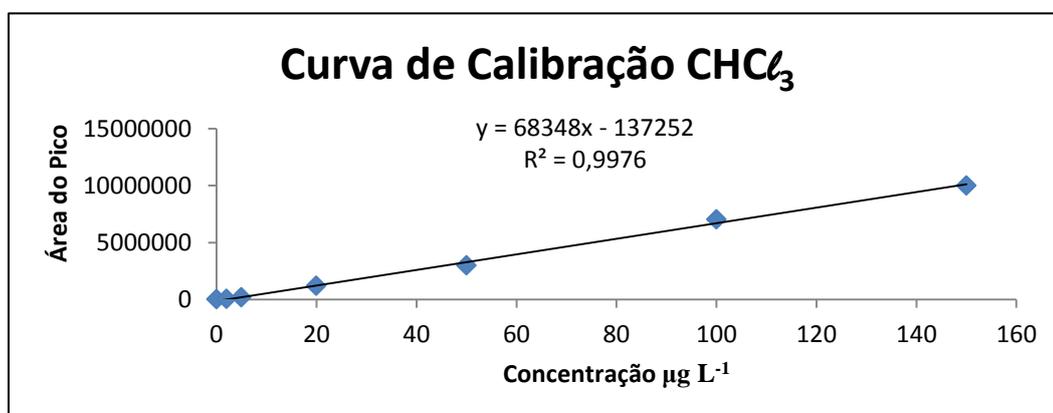
### 5.1 Validação da metodologia analítica para determinação dos Trihalometanos em água empregando GC- ECD

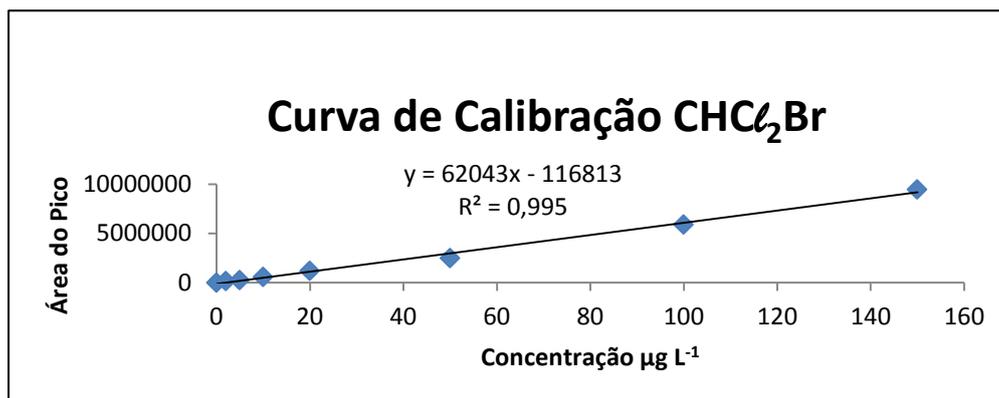
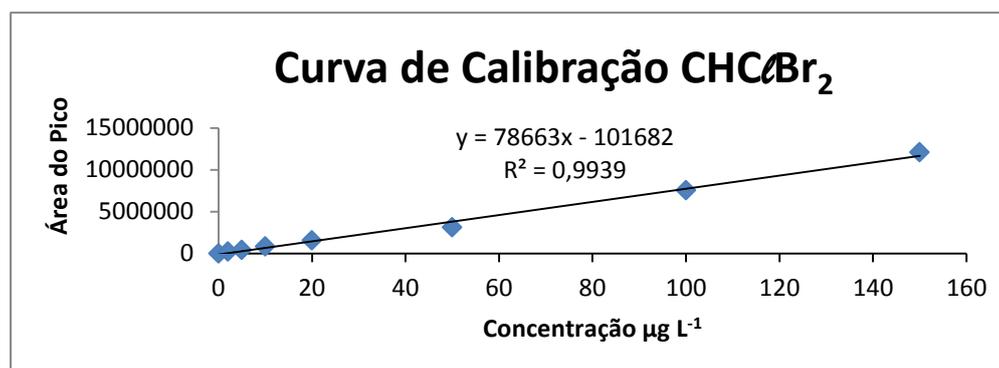
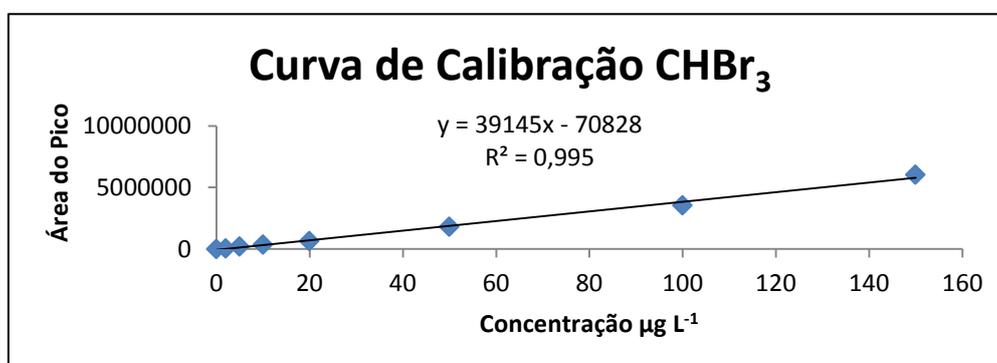
Uma etapa importante antes da análise dos dados dos analitos investigados nas amostras é a verificação de alguns parâmetros para validação do método analítico. A seguir são apresentados os resultados referentes aos principais parâmetros de validação.

#### 5.1.1 Curvas analíticas

Nesse estudo, realizou-se a calibração através da obtenção do sinal de resposta (área do pico) em função da concentração conhecida dos analitos avaliados. As curvas analíticas foram compostas por oito pontos, com a faixa de concentração variando entre 5,0 a 150  $\mu\text{g L}^{-1}$ , definida através das faixas de concentração de trihalometanos em água em análises preliminares neste trabalho. As **figuras 14 a 17** apresentam curvas típicas de calibração para a determinação dos THMs por GC-ECD.

**Figura 14** – Curva analítica para TCM ( $\text{CHCl}_3$ ) por GC-ECD.



**Figura 15** – Curva analítica para BDCM ( $\text{CHCl}_2\text{Br}$ ) por GC-ECD.**Figura 16** – Curva analítica para DBCM ( $\text{CHClBr}_2$ ) por GC-ECD.**Figura 17** – Curva analítica para TBM ( $\text{CHBr}_3$ ) por GC-ECD.

A ANVISA (2003) estabelece que o valor mínimo aceitável do coeficiente de correlação ( $r$ ) para estas curvas deve ser = 0,99. Este parâmetro permite uma estimativa da qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo de 1,0, menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados.

As **tabelas 20 a 23** apresentam as equações e os respectivos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e de correlação ( $r$ ) para cada analito, analisado com o método cromatográfico desenvolvido no trabalho, onde se observa o atendimento do critério estabelecido pela ANVISA. A referida análise foi efetuada com outras curvas analíticas de calibração em diversos momentos do desenvolvimento do estudo e verificou-se uma boa correlação linear entre a concentração dos analitos e o sinal de resposta do método analítico empregado.

**Tabela 20** – Equações das curvas analíticas, coeficiente de determinação e correlação para TCM ( $\text{CHCl}_3$ ).

<b>CURVAS DE CALIBRAÇÃO</b>			
<b>Analito /Método analítico</b>	<b>Equação da reta</b>	<b>R-quadrado (<math>R^2</math>)</b>	<b>Coeficiente de correlação (<math>r</math>)</b>
Triclorometano ( $\text{CHCl}_3$ )  Cromatografia gasosa	$y = 17871x - 111459$	0,9881	0,9940
	$y = 51770x + 36742$	0,9900	0,9950
	$y = 34052x - 138647$	0,9947	0,9973
	$y = 64370x + 99628$	0,9962	0,9981
	$y = 57364x + 320208$	0,9799	0,9900
	$y = 68348x - 137252$	0,9976	0,9988
	$y = 20924x - 74068$	0,9978	0,9989

**Tabela 21** – Equações das curvas analíticas, coeficiente de determinação e correlação para BDCM ( $\text{CHCl}_2\text{Br}$ ).

<b>CURVAS DE CALIBRAÇÃO</b>			
<b>Analito /Método analítico</b>	<b>Equação da reta</b>	<b>R-quadrado (<math>R^2</math>)</b>	<b>Coeficiente de correlação (r)</b>
Bromo- diclorometano ( $\text{CHCl}_2\text{Br}$ )  Cromatografia gasosa	$y = 47234x - 97169$	0,9908	0,9954
	$y = 95324x + 415875$	0,9872	0,9936
	$y = 119070x - 142562$	0,9925	0,9962
	$y = 113823x + 797374$	0,9855	0,9927
	$y = 98840x + 474975$	0,9902	0,9951
	$y = 62043x - 116813$	0,9995	0,9997
	$y = 43064x + 20389$	0,9991	0,9995

**Tabela 22** – Equações das curvas analíticas, coeficiente de determinação e correlação para DBCM ( $\text{CHClBr}_2$ ).

<b>CURVAS DE CALIBRAÇÃO</b>			
<b>Analito /Método analítico</b>	<b>Equação da reta</b>	<b>R-quadrado (<math>R^2</math>)</b>	<b>Coeficiente de correlação (r)</b>
Dibromo- clorometano ( $\text{CHClBr}_2$ )  Cromatografia gasosa	$y = 47550x - 138556$	0,9942	0,9971
	$y = 58774x + 285054$	0,9942	0,9971
	$y = 77271x + 337847$	0,9904	0,9952
	$y = 100670x + 302597$	0,9931	0,9962
	$y = 99228x + 965262$	0,9821	0,9910
	$y = 41227x - 147208$	0,9987	0,9993
	$y = 78663x - 101682$	0,9939	0,9969

**Tabela 23** – Equações das curvas analíticas, coeficiente de determinação e correlação para TBM (CHBr<sub>3</sub>).

CURVAS DE CALIBRAÇÃO			
Analito /Método analítico	Equação da reta	R-quadrado (R <sup>2</sup> )	Coeficiente de correlação (r)
Tribromometano (CHBr <sub>3</sub> ) Cromatografia gasosa	$y = 20704x - 99218$	0,9902	0,9951
	$y = 41421x - 133613$	0,9930	0,9965
	$y = 196290x + 207322$	0,9944	0,9972
	$y = 80259x - 204476$	0,9836	0,9918
	$y = 13354x - 44837$	0,9989	0,9994
	$y = 61561x + 29253$	0,9960	0,9980
	$y = 39145x - 70828$	0,9950	0,9997

### 5.1.2 Linearidade

Linearidade é a capacidade de uma metodologia analítica de demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um intervalo especificado. Os órgãos reguladores do país, ANVISA e INMETRO recomendam que a linearidade seja determinada pela análise de, no mínimo, 5 concentrações diferentes (ANVISA, 2003; INMETRO, 2010).

A linearidade é obtida por padronização interna ou externa e formulada como expressão matemática usada para o cálculo da concentração do analito a ser determinado na amostra real. A equação (**equação 8**) da reta que relaciona as duas variáveis é:

$$y = a + bx \quad (8)$$

sendo:

y = resposta medida (absorbância, altura ou área do pico, etc.);

x = concentração;

- a = interseção com o eixo y, quando x = 0;  
 b = inclinação da curva analítica = sensibilidade.

Segundo o INMETRO (2010), o método é mais sensível quando pequenas variações de concentração resultam em maior variação na resposta, ou seja, maior inclinação (b). A linearidade de um método pode ser observada pelo gráfico dos resultados dos ensaios em função da concentração do analito e verificada a partir da equação da regressão linear, determinada pelo método dos mínimos quadrados. A avaliação deste parâmetro pode ser realizada através do coeficiente de correlação r ou o coeficiente de determinação  $r^2$ , já discutidos no item anterior. A partir dos dados apresentados nas tabelas **22 a 25** para os trihalometanos observam-se coeficientes de correlação com valores superiores a 0,99, o que atende a recomendação dos órgãos reguladores. Os resultados indicam ainda que o método proposto apresenta boa linearidade para a determinação dos quatro trihalometanos regulados em água tratada na faixa de trabalho entre 5,0 e 150  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

### 5.1.3 Limite de Detecção do método

O Limite de detecção (LOD) é a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, porém não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas. Pode ser estabelecido por meio da análise de soluções de concentrações conhecidas e decrescentes do analito, até o menor nível detectável (ANVISA, 2003). Existem diversas formas de se calcular o limite de detecção. Neste estudo adotou-se a metodologia recomendada pelo INMETRO (**equação 9**):

$$LOD = X + t(n-1, 1-\alpha).s \quad (9)$$

Onde:

X: média dos valores dos brancos da amostra;

t: é a distribuição de Student, dependente do tamanho da amostra e do grau de confiança e,

s: desvio-padrão amostral dos brancos da amostra.

É recomendado um mínimo de 7 replicatas para a determinação do LOD. Por exemplo, no caso de se analisar 7 alíquotas, temos  $7-1 = 6$  graus de liberdade de uma matriz de branco da amostra com adição da menor concentração aceitável do analito. Para esses graus de liberdade, o valor de  $t$  unilateral, para 99% de confiança é 3,143 (SKOOG et al., 2006). Desse modo, o LOD será igual a 3,143 vezes o desvio padrão amostral (**equação 10**):

$$LOD = 3,143 \times s \quad (10)$$

Onde:

s: desvio-padrão amostral dos brancos da amostra.

Os resultados dos Limites de Detecção obtidos para cada THM determinados pela metodologia deste trabalho são apresentados na **Tabela 24**.

**Tabela 24** – Limites de detecção para determinação cromatográfica de trihalometanos por CG-ECD.

Limite de Detecção do Método ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	
Analito	LOD
$\text{CHCl}_3$	1,43
$\text{CHCl}_2\text{Br}$	1,52
$\text{CHClBr}_2$	1,58
$\text{CHBr}_3$	1,59

\*LOD calculado a partir do desvio padrão de 10 brancos.

Os limites de detecção obtidos são mais baixos que os valores observados no estudo de Font-Ribera e colaboradores (2017) indicando que o método proposto possui boa detecção em níveis de concentração da ordem 1,5

partes por bilhão (ppb), que representam baixos níveis de concentração, para esses compostos em água. No entanto estes valores são um pouco superiores aos valores relatados em outros trabalhos com trihalometanos empregando outras técnicas de extração e detecção (DELVAUX JÚNIOR et al., 2017; FARAJI et al., 2018; LARA-GONZALO et al., 2008; RIZZO et al., 2005; SAN JUAN et al., 2007; LEIVADARA et al., 2008; SAN JUAN et al., 2007; ANTONIOU et al., 2006).

#### 5.1.4 Limite de Quantificação do Método

O Limite de Quantificação (LOQ) é a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas. Pode ser estabelecido por meio da análise de soluções contendo concentrações decrescentes do analito até o menor nível determinável com precisão e exatidão aceitáveis (ANVISA, 2003).

Algumas vezes é também denominado “Limite de Determinação”. Na prática, corresponde normalmente ao padrão de calibração de menor concentração (excluindo o branco). Este limite, após ter sido determinado, deve ser testado com amostras independentes, para averiguar se a tendência e a precisão conseguidas são satisfatórias. O limite de quantificação pode ser calculado segundo INMETRO (2010) pelas **equações 11, 12 e 13**:

$$LOQ = X + 5s \quad (11)$$

Ou

$$LOQ = X + 6s \quad (12)$$

Ou

$$LOQ = X + 10s \quad (13)$$

Onde:

X: média dos valores dos brancos

S: desvio-padrão amostral dos brancos

Neste trabalho utilizou-se a expressão dada na **equação 13** para o cálculo do LOQ. Os resultados são apresentados na **tabela 25**.

**Tabela 25**– Limites de quantificação para determinação cromatográfica de trihalometanos por GC-ECD.

<b>Limite de Quantificação do Método</b>	
<b>(<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	
<b>Analito</b>	<b>LOQ</b>
CHCl <sub>3</sub>	4,56
CHCl <sub>2</sub> Br	4,85
CHClBr <sub>2</sub>	5,02
CHBr <sub>3</sub>	5,06

\*LOQ calculado a partir do desvio padrão de 10 brancos.

Como se pode observar, o limite de quantificação para os quatro trihalometanos estudados, ficou em torno de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$ , ou cinco partes por bilhão (ppb). Este valor se apresenta acima dos observados em alguns trabalhos que empregam Headspace para a determinação de trihalometanos em água (FARAJI et al., 2018; DELVAX JUNIOR et al., 2017), porém ainda se encontra muito abaixo dos valores legislados nacional e internacionalmente (BRASIL, 2017; WHO, 2008; WHO, 2004, GOVERNMENT OF CANADA, 2006). Testes iniciais com amostras de água tratada canalizada e armazenada sinalizaram concentrações de trihalometanos em concentrações bem acima do LOD e do LOQ determinados neste trabalho. Esse mesmo padrão de comportamento foi observado nas amostras de água coletadas nos locais de estudo, cujos resultados são apresentados a seguir.

Optou-se por definir a faixa de trabalho, com curva de calibração contendo uma mistura dos quatro trihalometanos regulados, contemplando como limite inferior o padrão de concentração de  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  e como limite superior o padrão de concentração de  $150,0 \mu\text{g L}^{-1}$ .

### 5.1.5 Ensaios de recuperação

A recuperação mede a eficiência do procedimento de extração de um método analítico e pode ser estimada pela análise das amostras fortificadas com quantidades conhecidas do mesmo. Este teste deve ser realizado comparando-se os resultados analíticos de amostras extraídas a partir de três níveis de concentrações (baixa, média e alta), contemplando a faixa de linearidade do método. Porcentagens de recuperação do analito próximos a 100% são desejáveis, porém, admite-se valores menores, desde que a recuperação seja precisa e exata (INMETRO, 2010; ANVISA, 2003). A recuperação é calculada segundo a **equação 14**:

$$\text{Recuperação (\%)} = \left( \frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) \times 100 \quad (14)$$

Onde:

$C_1$  = concentração do analito na amostra fortificada,

$C_2$  = concentração do analito na amostra não fortificada,

$C_3$  = concentração do analito adicionada à amostra fortificada.

O cálculo da recuperação para amostras fortificadas pode ser realizado: (a) computando-se as recuperações individuais para cada nível de fortificação do analito, (b) avaliando-se a recuperação por meio de sua média, ou (c) analisando a regressão linear da concentração obtida e a concentração de fortificação. Neste estudo, para avaliar a abrangência da exatidão, foram estudados três níveis de fortificação e, para cada nível, foram efetuadas cinco determinações ( $n=5$ ) sendo consideradas as concentrações:  $7,5 \mu\text{g L}^{-1}$  (baixa),  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  (média) e  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  (alta). Para confirmar a exatidão do método foi utilizado o teste de hipótese (*teste t student*). Os resultados dos ensaios dos testes de recuperação e os valores de t calculados obtidos para os trihalometanos são apresentados na **Tabela 26**.

**Tabela 26** - Resultados dos ensaios, recuperações percentuais médias e coeficientes de variação (CV) para n=5, para os trihalometanos determinados por GC-ECD.

Composto	Nível de Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		Recuperação (%)	CV (%)	$t_{\text{calculado}}$
	Adicionado	Medido			
<b>Triclorometano</b> (TCM)	7,5	6,5	87	30,7692	-13,3
	50	45,2	90	5,5310	-7,7
	100	109,6	110	2,2163	7,9
<b>Bromodiclorometano</b> (BDCM)	7,5	6,7	89	31,3433	-10,2
	50	43,6	87	6,1927	-9,5
	100	110,0	110	2,3636	7,7
<b>Dibromoclorometano</b> (DBCM)	7,5	6,7	89	34,3284	-9,3
	50	45,3	91	5,2980	-7,8
	100	100,6	101	0,4474	2,6
<b>Tribromometano</b> (TBM)	7,5	6,2	83	45,1613	-12,4
	50	52,0	104	2,6923	5,7
	100	106,0	106	1,8868	6,0

Usou-se o teste de hipótese para confirmar a exatidão do método, sendo estabelecida como hipótese nula ( $H_0$ ): Rec. = 100% e como hipótese alternativa ( $H_1$ ): Rec.  $\neq$  100% (teste bilateral). O teste t aplicado, com 95% de confiança e n-1 graus de liberdade, apresentou valor calculado entre os intervalos estabelecidos pelo valor tabelado (2,7764) somente para o DBCM na concentração de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ . Para este composto, no nível de fortificação citado, pode-se afirmar que não existe diferença significativa entre a recuperação obtida e o valor esperado (100%), com 95% de confiança e 4 graus de liberdade. Os demais compostos, em todos os níveis de fortificação citados, apresentaram diferenças significativas entre os valores obtidos e o esperado.

Para o teste t com 99,9% de confiança tem-se o valor tabelado de t igual a 8,6103 para 4 graus de liberdade. Os compostos TCM (50 e  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ), BDCM ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ), DBCM (50 e  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e TBM (50 e  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ) não apresentaram diferenças significativas entre os valores obtidos e o esperado (100%), enquanto compostos TCM ( $7,5 \mu\text{g L}^{-1}$ ), BDCM ( $7,5$  e  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ), DBCM ( $7,5 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e TBM ( $7,5 \mu\text{g L}^{-1}$ ) apresentaram diferenças significativas entre os valores obtidos e o esperado (100%).

O método foi considerado suficientemente exato, pois as recuperações estão compreendidas na faixa entre 80 e 120%, superior ao observado em estudo anterior (Culea et al., 2006). Apesar dos valores de recuperação encontrados serem significativamente diferentes de 100%, estes são aceitáveis por se repetirem em todas as amostras, evidenciando a consistência do método. Fato comprovado pelo estudo da precisão, em que os coeficientes de variação (obtidos a partir dos valores referentes ao ensaio de recuperação) foram considerados adequados (iguais ou inferiores a 20%), exceto para o nível de concentração baixa ( $7,5 \mu\text{g L}^{-1}$ ) para os quatro compostos, faixa de concentração distinta das observadas nas amostras deste estudo, indicando confiabilidade dos dados.

## **5.2 Distribuição percentual dos compostos THMs na água armazenada e distribuída nos condomínios participantes deste estudo.**

A **figura 18** apresenta a distribuição percentual dos diferentes THMs na água armazenada em tanques e distribuída nos condomínios participantes deste estudo. A distribuição quantitativa dos compostos, independente do bairro/classe social; tanto na água armazenada nos tanques como na água canalizada é a mesma, na seguinte ordem: Triclorometano ou Clorofórmio, TCM ou  $\text{CHCl}_3$  > Bromodiclorometano, BDCM ou  $\text{CHCl}_2\text{Br}$  > Dibromoclorometano, DBCM ou  $\text{CHClBr}_2$  > Tribromometano ou Bromoformio, TBM ou  $\text{CHBr}_3$ , concordando com a literatura (ABDULLAH; YEW; RAMLI, 2003; KRASNER et al., 2017; SALAMEH et al., 2002; VILLANUEVA et al., 2007; CARO et al, 2007; WHO, 2008; WHO, 2004; TOMINAGA & MIDIO, 1999; KUIVINEN & JOHNSON, 1999) .

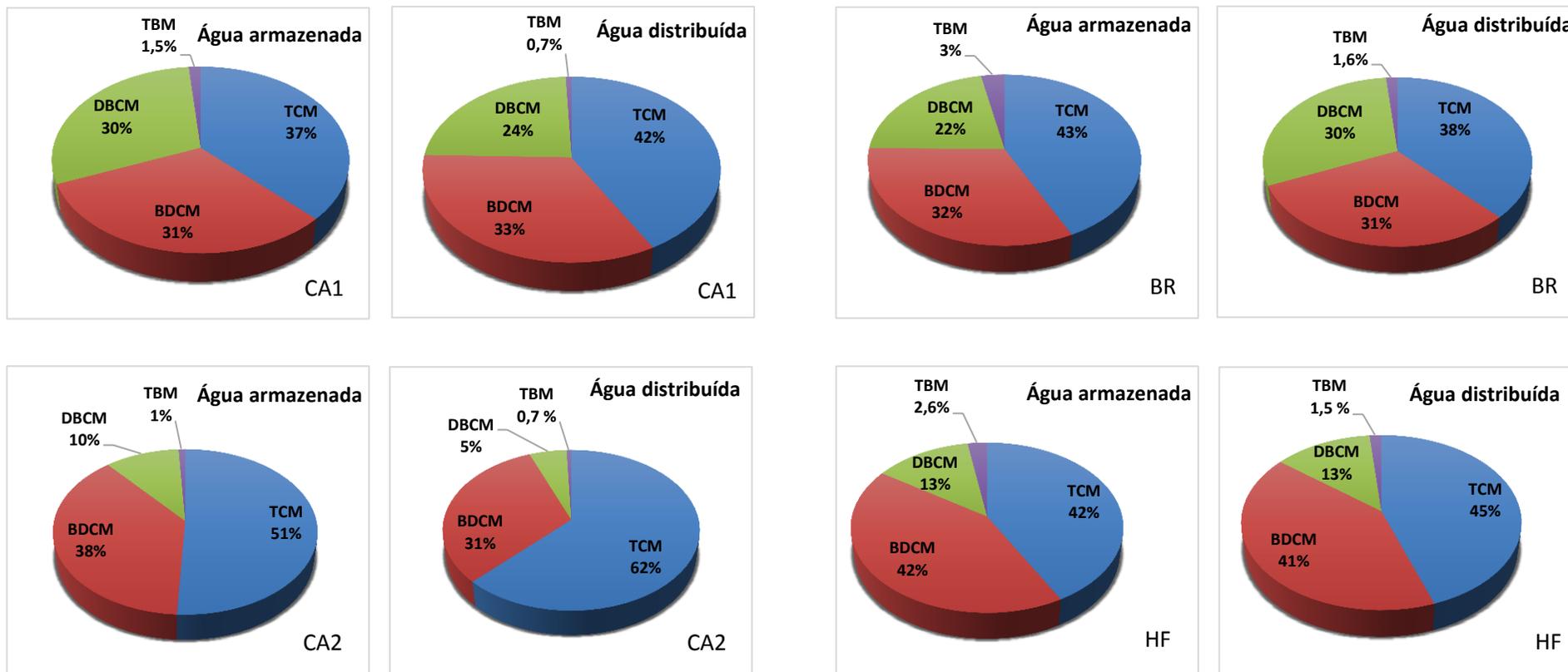
Observa-se pela **figura 18** que a distribuição percentual do Triclorometano (TCM) e do Bromodiclorometano (BDCM) é semelhante em todos os condomínios, diferindo nos dois tipos de água entre 7 e 18% e 2 e 16%, respectivamente. Entretanto, no ponto amostral CA2, observou-se um comportamento um pouco distinto em que o triclorometano alcançou percentual de distribuição de 62% na água canalizada e 51% na água armazenada, valores muito superiores aos observados nos outros três pontos amostrais.

Clorofórmio estava frequentemente em maior percentual na água canalizada, exceto no ponto HF. O dibromoclorometano (DBCM ou  $\text{CHClBr}_2$ ), não apresentou nenhuma diferença na distribuição entre as águas armazenadas em tanques e a água canalizada que chega no condomínio de classe alta, no Horto Florestal; ou seja, aparentemente todo o DBCM na água desse local é enviado pela concessionária de tratamento da água. Esse composto se apresenta nos outros bairros/ classe social mais frequentemente em maior percentual na água dos tanques (exceto no condomínio de classe média baixa, na Boca do Rio), novamente indicando também para esse composto uma fonte adicional no caminho para a distribuição da água nesse condomínio.

A concentração do bromofórmio (TBM ou  $\text{CHBr}_3$ ), embora muito mais baixa do que os outros THM, encontra-se sempre mais alta nas águas armazenadas em tanques (de 30 a 53% a mais), independente do bairro/classe social.

As pequenas diferenças percentuais entre os compostos nas águas armazenadas nos tanques e na água canalizada que chega aos condomínios mostram claramente que a água já chega neles contendo esses compostos. E como em média, 80% das medidas feitas neste trabalho apresentam TTHMs ultrapassando o valor legislado no Brasil e no Canadá de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  (BRASIL, 2017; GOVERNMENT OF CANADA, 2006). Isso se torna um risco para a saúde da população de Salvador que recebe água “potável” de qualidade questionável. Observando os limites legislados em outros países, cujos níveis limitados chegam a 10 vezes menores do que o do Brasil ( $10 \mu\text{g L}^{-1}$  na França) para TTHMs, o percentual de 80% passaria para 100%. Ou seja, em todas as medidas feitas neste trabalho o TTHM estaria ultrapassando limites recomendados internacionalmente, sendo estes compostos classificados com suficientes evidências de potencial de carcinogenicidade, com estudos em animais, ou possível carcinogênico para humanos, como é o caso do dibromoclorometano (IARC, 1999a,b).

**Figura 18** - Distribuição percentual dos diferentes THMs na água armazenada e distribuída nos condomínios participantes deste estudo.



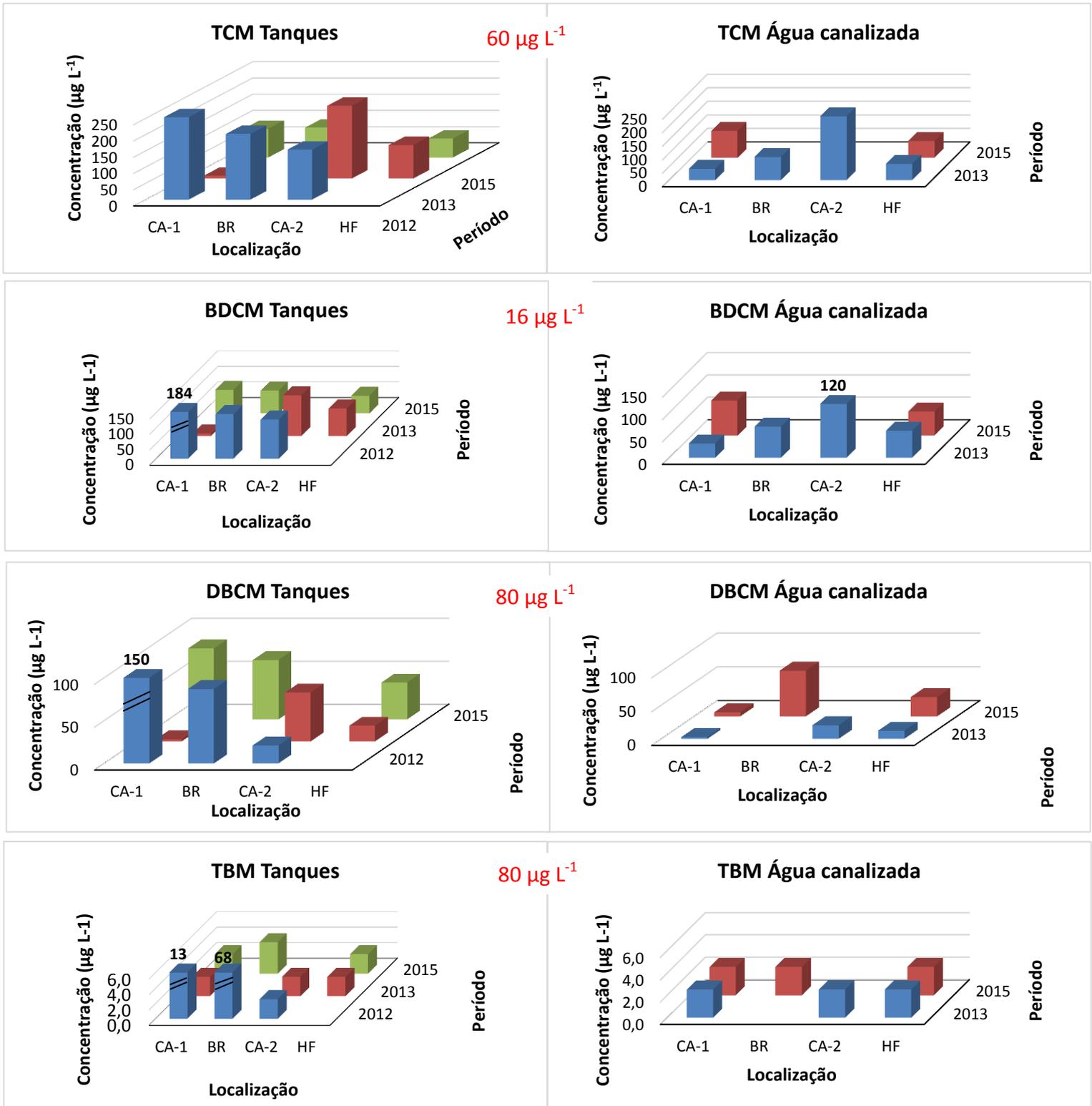
### 5.3 Níveis de concentração de THMs nas amostras de água tratada

A análise de amostras de água coletadas durante o desenvolvimento desse trabalho gerou uma série de dados sobre a concentração dos compostos investigados nas águas dos tanques dos condomínios escolhidos para o estudo. Os Trihalometanos especiados e totais analisados em águas canalizadas e de tanques de abastecimento em diferentes localidades da cidade de Salvador representam comunidades nas diferentes classes sociais. Os dados de concentrações de THM estão apresentados nas **tabelas 27a a 30b**, apresentadas por local de amostragem, juntamente com dados dos outros parâmetros analisados, cuja influência foi investigada na formação dos THMs: pH, temperatura, Condutividade, Carbono orgânico total (COT), cloro livre, total e na forma combinada.

A **figura 19** apresenta os gráficos que mostram os níveis de concentração dos THMs especiados, medidos nas águas armazenadas em tanques e nas águas canalizadas, distribuídas para as residências pela concessionária responsável pelo tratamento. Cada gráfico engloba concentrações, o local de amostragem (tipo de água e Bairro/ Classe social) e os períodos de amostragem. Observando os gráficos (**figura 19**) é possível ter uma visão geral da qualidade da água armazenada nos tanques dos condomínios e da água distribuída que chega canalizada a eles, em relação a presença e nível de concentração de THMs. Observando essa figura, verifica-se claramente que, em todos os condomínios, a água que chega para o abastecimento das residências já contém THMs, os quais podem ser incorporados àqueles já existentes na água armazenada nos tanques e aí vão se acumulando e provavelmente se somando aos mesmos compostos produzidos na própria água armazenada, até que seja executada uma limpeza do tanque. Dessa forma, como mostram os gráficos da **figura 19** as concentrações dos THMs especiados nas águas dos tanques são ainda mais altas do que na água canalizada. Importante notar que muitos valores estão ultrapassando os limites recomendados, principalmente referentes ao TCM (triclorometano ou clorofórmio) e BDCM (bromodiclorometano). Estes, que são os mais tóxicos, classificados como B2, provável carcinogênico para humanos

com suficientes evidências de estudos em animais e C, possível carcinogênico para humanos, respectivamente (USEPA 1999; IARC, 1999a,b). Somente o TBM (tribromometano ou bromofórmio), não apresentou valores ultrapassados.

**Figura 19 - Níveis de concentração dos THMs especiados na água armazenada e distribuída pela concessionária responsável pelo tratamento.**



Bairros: CA-1 = Costa Azul / Classe Baixa; BR = Boca do Rio / Classe Média Baixa; CA-2 = Costa Azul / Classe Média; HF = Horto Florestal / Classe Alta

\*Limites máximos recomendados (Tabela 3).

### 5.3.1 Trihalometanos na água de condomínios de classe baixa bairro Costa Azul (CA1)

Observando os dados da **tabela 27**, referentes às amostras de água coletadas no condomínio de classe baixa localizado no bairro Costa Azul (**tabela 27a**), verificou-se uma notória variação na concentração dos THM especiados e total entre os períodos investigados.

Inicialmente, em 2012, as concentrações observadas de TTHM nas amostras de água de tanque estavam elevadas ( $601 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Nesse período, foram observados muitos resíduos na água dos tanques de armazenamento e os moradores relataram que não tinham o hábito de realizar limpeza, com estimativa de que há cerca de 5 anos (tempo em que a maioria dos moradores residia no local) os tanques não eram limpos. Esse condomínio engloba uma comunidade de baixa renda, com baixa instrução em que a grande maioria das pessoas não demonstravam conhecer a importância e necessidade de limpeza dos tanques. Moradores foram orientados a realizar a limpeza dos tanques de armazenamento de água, visando retorno ao local para a coleta de novas amostras. Nesta primeira visita (2012), não foi possível realizar a coleta de amostras de água canalizada distribuída, uma vez que o fornecimento havia sido interrompido. Cada prédio possuía um tanque inferior, do qual a água era então bombeada para tanques superiores para consumo dos residentes.

Em 2013, após a limpeza dos tanques pelos condôminos, realizou-se uma nova coleta e os resultados se apresentaram muito mais baixos ( $19,8 \mu\text{g L}^{-1}$  TTHM) (**tabela 27a**). As concentrações dos THM especiados e total reduziram drasticamente, enquanto as concentrações de cloro apresentaram os maiores valores, o que evidencia a importância da limpeza dos tanques de armazenamento com regularidade, de modo a minimizar a formação/acúmulo dos trihalometanos na água armazenada. Nesse segundo período (2013) foi possível coletar água canalizada distribuída antes de ser armazenada nos tanques. No entanto, a concentração dos THM especiados e total apresentou-se maior nas amostras de água distribuída do que nas amostras de água armazenadas nos tanques. Ou seja, a água já estava entrando nos tanques com trihalometanos e aparentemente em quantidade superior à que poderia estar sendo formada naqueles reservatórios. Razões para isso podem ser:

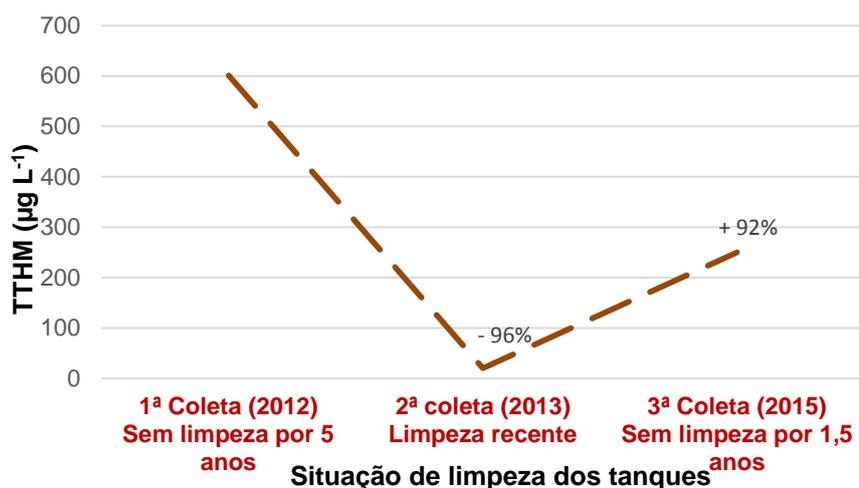
formação desses compostos durante etapas do tratamento, aliado a condições precárias dos encanamentos que a distribuem. Um estudo recente investigou vários DBPs regulados e não-regulados na cidade de St. Jérôme (Québec, Canadá), entre estes os Trihalometanos, monitorados em vários estágios do tratamento de água e em diferentes locais da rede de distribuição de água. Os resultados mostraram que há pouca variabilidade nas concentrações médias de THMs na água em doze pontos de coleta (oito locais na estação de tratamento e quatro locais na rede de distribuição), indicando naquele caso que os DBPs encontrados na água são formados principalmente durante o tratamento da água e não na distribuição (Marcoux et al., 2017).

Em 2015, foi efetuada nova coleta de água canalizada e armazenada nos tanques desse local (CA1). Para este período, verificou-se uma elevação nas concentrações dos THM especiados e total em água distribuída ( $263 \mu\text{g L}^{-1}$  TTHM) e de tanque ( $250 \mu\text{g L}^{-1}$  TTHM) e consequente redução da disponibilidade de cloro, comparados aos resultados observados em 2013, evidenciando uma relação direta entre a disponibilidade de cloro e a formação dos trihalometanos. Foi também observado para este período semelhanças entre os níveis de concentração dos trihalometanos e do COT na água distribuída e armazenada (**tabela 27b**).

Pode-se quantificar a importância da limpeza periódica dos tanques de armazenamento de água tratada com os resultados referentes à água armazenada em tanques nesse Condomínio de Classe baixa, localizado no bairro de Costa Azul, onde as informações sobre a limpeza dos tanques foram obtidas com exatidão e onde foi possível fazer coletas em três períodos diferentes (**tabela 27**). Entre a primeira coleta (em 2012), quando os tanques nunca tinham sido limpos (por cerca de cinco anos) e a segunda coleta (em 2013), com limpeza recente dos tanques, houve uma redução da concentração dos TTHMs de 96%, ficando bem abaixo do limite permitido pela legislação vigente brasileira, sendo que anteriormente ultrapassava em 6 vezes este limite (**Figura 20**). Neste período, a água distribuída, enviada para as residências, apresentou a única medida de TTHM abaixo do limite legislado. Como a água distribuída é a que abastece os tanques das residências e adicionando a isso o fator de diluição dentro dos tanques, a concentração dos trihalometanos na água armazenada também se apresentou baixa. Por outro lado, na 3ª coleta

(em 2015), quando os tanques já tinham um ano e meio sem limpeza, houve um aumento de 92% na concentração dos TTHM. Esse fato ilustra a importância da limpeza dos tanques na minimização da contaminação da água armazenada com THMs.

**Figura 20** – Situação da limpeza dos tanques *versus* concentração de TTHM em Condomínio Classe Baixa, Costa Azul (CA1).



Comparando as duas vias de coleta (água distribuída e armazenada em tanques), praticamente não foi observada distinção nas concentrações de THMs, o que também pode ser justificado pelas mesmas razões já descritas anteriormente para os resultados de 2013. Desta forma, o presente estudo corrobora também com o fato de que pelo menos parte dos THM já vem de algum estágio anterior ao armazenamento residencial e à distribuição da água pela rede, ou seja, formando-se durante as etapas do processo de tratamento de água na ETA concordando com o que foi verificado por Marcoux e colaboradores (2017).

Amostras das águas armazenadas nos tanques para abastecimento contínuo da comunidade apresentaram concentrações de Trihalometanos totais acima do limite legislado ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ) pela Portaria MS 05/2017 (BRASIL, 2017) para água consumida em 2012 e 2015, períodos em que não havia sido realizada limpeza recente do tanque de armazenamento. A concentração de TTHM também ultrapassou o limite legislado na água corrente canalizada em 2015.

**Tabela 27a** - Concentrações médias dos THM especiados e total nas amostras de água armazenada e distribuída em condomínio no bairro Costa Azul (CA1) \*<sup>1</sup>.

	CHCl <sub>3</sub>			CHCl <sub>2</sub> Br			CHClBr <sub>2</sub>			CHBr <sub>3</sub>			TTHM		
	(µg L <sup>-1</sup> )														
Período	2012 (1)	2013 (2)	2015 (3)	2012 (1)	2013 (2)	2015 (3)	2012 (1)	2013 (2)	2015 (3)	2012 (1)	2013 (2)	2015 (3)	2012 (1)	2013 (2)	2015 (3)
Armazenada em Tanque (T)	254	8,85	88,5	184	7,59	76,1	150	<5,02	82,9	13,3	<5,06	<5,06	601	19,8	250
Distribuída (D)	<b>FA</b>	41,6	98,7	<b>FA</b>	31,9	78,1	<b>FA</b>	5,73	83,8	<b>FA</b>	<5,06	<5,06	<b>FA</b>	80,2	263

**Tabela 27b** - Parâmetros investigados nas amostras de água armazenada e distribuída em condomínio no bairro Costa Azul (CA1) \*<sup>1</sup>.

	pH			Condutividade			COT			Cl <sub>2</sub> livre			Cl <sub>2</sub> total			Cl <sub>2</sub> combinado		
	2012 (1)	2013 (2)	2015 (3)	2012 (1)	2013 (2)	2015 (3)	2012 (1)	2013 (2)	2015 (3)	2012 (1)	2013 (2)	2015 (3)	2012 (1)	2013 (2)	2015 (3)	2012 (1)	2013 (2)	2015 (3)
Armazenada em Tanque (T)	6,74	6,86	7,45	194	239	313	<b>ND</b>	2,2	7,9	0,02	0,02	0,1	0,1	0,09	0,33	0,08	0,07	0,23
Distribuída (D)	<b>FA</b>	6,87	7,20	<b>FA</b>	223	331	<b>FA</b>	1,6	7,9	<b>FA</b>	2,38	0,9	<b>FA</b>	2,54	1,3	<b>FA</b>	0,16	0,4

\*<sup>1</sup> Dados envolvendo cerca de 300 pessoas, distribuídas em 64 apartamentos / 4 prédios.

Histórico das amostras (Informação confirmada por morador responsável pelo contato/recepção da equipe):

(1) Tanque muito sujo, sem limpeza há muito tempo; (2) Tanque lavado recentemente; (3) Tanque sem limpeza há mais de um ano.

**T:** Amostras de água armazenada em Tanques; **D:** Amostras de água distribuída e não armazenada em tanques; **ND:** Não Determinado; **FA.:** Falta de água. Não entrava água canalizada no momento da coleta.

### 5.3.2 Trihalometanos na água de condomínios de classe média baixa, no bairro Boca do Rio (BR)

No bairro Boca do Rio foram feitas coletas em 2012 e em 2015 em um condomínio de classe média baixa. Os dados referentes às análises das variáveis investigadas são apresentados nas **tabelas 28a e 28b**.

Comparando os resultados da **tabela 28a** referentes a concentração dos trihalometanos nas amostras de água de tanques de armazenamento, foi observada uma redução na concentração dos compostos especiados e total entre os dois períodos amostrados. É importante destacar que, também neste caso, no primeiro período (2012), quando foram observadas as maiores concentrações dos trihalometanos, o tanque estava sujo, com muitos resíduos e tempo de limpeza de cerca de 8 meses. Neste condomínio não foi possível amostrar água canalizada em 2012 por não estar havendo distribuição no local, no momento da coleta. No entanto em 2015, pode-se observar a presença de todos THM medidos (exceto o  $\text{CHBr}_3$ , < LOQ) inclusive em valores próximos aos encontrados na água armazenada nos tanques.

Ainda no segundo período de coleta, em 2015, com os tanques recentemente lavados, as concentrações de trihalometanos reduziram significativamente em relação ao primeiro período, como ocorreu no condomínio CA1, cujos dados foram discutidos anteriormente. Em ambos os períodos, o nível de concentração dos trihalometanos totais (TTHM) excedeu o limite vigente legislado pela Portaria MS nº5 (BRASIL, 2017). No entanto, a concentração de TTHM em 2012 era equivalente ao dobro do valor determinado em 2015.

As amostras de água de tanques de armazenamento apresentaram níveis mais altos de concentração tanto dos THMs especiados e total (**Tabela 28a**). Por outro lado, amostras de água distribuída apresentaram valores de pH e condutividade mais baixos em relação aos encontrados nas amostras de água armazenada em tanques (**Tabela 28b**).

**Tabela 28a** - Concentrações médias dos THM especiados e total nas amostras de água armazenada e distribuída em condomínio no bairro Boca do Rio (BR) \*<sup>2</sup>

	CHCl <sub>3</sub>		CHCl <sub>2</sub> Br		CHClBr <sub>2</sub>		CHBr <sub>3</sub>		TTHM	
	(µg L <sup>-1</sup> )									
Período	2012 (4)	2015 (5)	2012 (4)	2015 (5)	2012 (4)	2015 (5)	2012 (4)	2015 (5)	2012 (4)	2015 (5)
Armazenada em Tanque (T)	202	92,3	143	72,9	87	69,3	67,6	<5,06	500	239
Distribuída (D)	<b>FA</b>	85,4	<b>FA</b>	69,1	<b>FA</b>	67,5	<b>FA</b>	<5,06	<b>FA</b>	225

**Tabela 28b** - Parâmetros investigados nas amostras de água de água armazenada e distribuída em condomínio no bairro Boca do Rio (BR)\*<sup>2</sup>

	pH		Condutividade (µS cm <sup>-1</sup> )		COT (mg L <sup>-1</sup> )		Cl <sub>2</sub> livre (mg L <sup>-1</sup> )		Cl <sub>2</sub> total (mg L <sup>-1</sup> )		Cl <sub>2</sub> combinado	
	2012 (4)	2015 (5)	2012 (4)	2015 (5)	2012 (4)	2015 (5)	2012 (4)	2015 (5)	2012 (4)	2015 (5)	2012 (4)	2015 (5)
Armazenada em Tanque (T)	7,2	7,6	205	348	7,0	7,3	0,2	0,2	0,5	0,6	0,3	0,4
Distribuída (D)	<b>FA</b>	7,3	<b>FA</b>	310	<b>FA</b>	7,5	<b>FA</b>	0,7	<b>FA</b>	1,2	<b>FA</b>	0,5

\*<sup>2</sup>Dados envolvendo cerca de 400 pessoas distribuídas em cerca de 96 apartamentos / 12 prédios.

Histórico das amostras (Informação de morador, sem confirmação):

(4) Tanque sujo com muitos resíduos, tempo de limpeza médio de 8 meses.

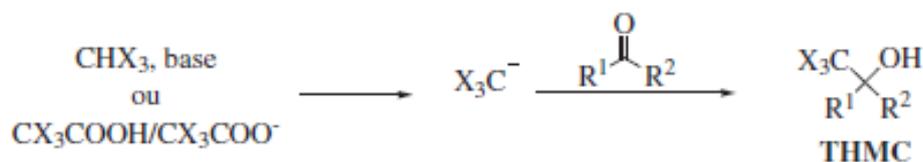
(5) Tanque limpo há cerca de 4 meses.

T: Amostras de água armazenada em Tanques; D: Amostras de água distribuída e não armazenada em tanques; ND: Não Determinado; FA.: Falta de água. Não entrava água canalizada no momento da coleta.

### 5.3.3 Trihalometanos na água de condomínios de classe média (C) bairro Costa Azul (CA2)

No bairro do Costa Azul estavam localizados dois dos condomínios cuja água foi avaliada. O primeiro com resultados já discutidos (**item 5.3.1**), referente à comunidade de classe baixa e o segundo (item atual) referente à classe média, onde foram feitas coletas em dois períodos: 2012 e 2013 (**tabelas 29a e 29b**). Trata-se de um condomínio pequeno com três prédios, cada um com um tanque de armazenamento de água superior, abastecidos por um mesmo tanque inferior, os quais haviam passado por limpeza há mais de um ano (informação do zelador). O acesso aos tanques era difícil, com pouca iluminação, pequena abertura para a coleta de amostras e não foi possível observar aspectos do seu interior. No dia da coleta em 2012 o fornecimento de água havia sido interrompido, impossibilitando a coleta de água distribuída.

Em 2013, foi realizada nova coleta tendo os tanques sido lavados pouco depois da primeira coleta em 2012, há cerca de 10 meses. Neste segundo período de coleta neste local (CA2) foi possível obter amostras das duas vias: tanques de armazenamento e água distribuída. Observou-se que as concentrações dos THM especiados nas amostras de água distribuída apresentaram valores próximos às amostras de água armazenada em tanques, exceto para o DBCM. Os níveis de concentração foram superiores aos verificados em 2012 na água armazenada, exceto para o bromofórmio ( $\text{CHBr}_3$ ), que não foi quantificado (<LOQ). Como os tanques haviam sido recentemente limpos com informação de ter sido utilizados produtos de limpeza, como detergentes e sabão para a higienização dos mesmos, pode-se supor que resíduos destes agentes de limpeza tenham permanecido nos tanques de armazenamento e em contato com a água oriunda da rede de distribuição possam ter originado reações secundárias com os THMs. Estudo de Menezes e colaboradores (2010) destaca a reação de síntese de Tri-halometil carbinois (THMCs) a partir de reações do ânion tri-halometila com espécies carboniladas possivelmente presentes de detergentes e sabões (VIEIRA et al., 2012) conforme **figura 21**.

**Figura 21** – Reação de síntese de Tri-halometil carbinois (THMCs)

Fonte: MENEZES; GALLARDO; ZUCCO, 2010.

Os dados dos parâmetros físico-químicos (pH e condutividade) também apresentaram neste local maiores valores em 2013, com os tanques mais limpos do que em 2012, da mesma forma que os THMs se comportaram. Por outro lado, o valor do COT diminuiu consideravelmente, obviamente em função da diminuição matéria da orgânica pela limpeza dos tanques (**Tabelas 29a e 29b**).

As maiores concentrações de trihalometanos foram observadas nas amostras de água de tanque em relação às amostras de água distribuída, assim como ocorreu para as águas armazenadas no condomínio de classe média baixa, localizado no bairro Boca do Rio, reportado no item anterior (**5.3.2**).

**Tabela 29a** - Concentrações médias dos THM especiados e total nas amostras de água armazenada e distribuída em condomínio no bairro Costa Azul (CA2)\*<sup>3</sup>.

	CHCl <sub>3</sub>		CHCl <sub>2</sub> Br		CHClBr <sub>2</sub>		CHBr <sub>3</sub>		TTHM	
	(µg L <sup>-1</sup> )									
Período	2012 (6)	2013 (7)	2012 (6)	2013 (7)	2012 (6)	2013 (7)	2012 (6)	2013 (7)	2012 (6)	2013 (7)
Armazenada em Tanque (T)	154	224	125	131	21,0	57,0	<5,06	<5,06	149	414
Distribuída (D)	<b>FA</b>	236	<b>FA</b>	120	<b>FA</b>	20,2	<b>FA</b>	<5,06	<b>FA</b>	376

**Tabela 29b** - Parâmetros investigados nas amostras de água armazenada e distribuída em condomínio no bairro Costa Azul (CA2)\*<sup>3</sup>.

	pH		Condutividade (uS cm <sup>-1</sup> )		COT (mg L <sup>-1</sup> )		Cl <sub>2</sub> livre (mg L <sup>-1</sup> )		Cl <sub>2</sub> total (mg L <sup>-1</sup> )		Cl <sub>2</sub> combinado (mg L <sup>-1</sup> )	
	2012 (6)	2013 (7)	2012 (6)	2013 (7)	2012 (6)	2013 (7)	2012 (6)	2013 (7)	2012 (6)	2013 (7)	2012 (6)	2013 (7)
Armazenada em Tanque (T)	6,9	7,1	203	242	24	5,0	0,62	<0,02	0,94	0,20	0,32	0,20
Distribuída (D)	<b>FA</b>	6,91	<b>FA</b>	220	<b>FA</b>	1,4	<b>FA</b>	2,26	<b>FA</b>	2,54	<b>FA</b>	0,28

\*<sup>3</sup> Dados envolvendo cerca de 100 pessoas distribuídas em 48 apartamentos/ 3 prédios  
Histórico das amostras (Informação de morador, sem confirmação):

(6) Tanque sem limpeza há mais de 1 ano; (7) Tanque sem limpeza há cerca de 10 meses.

**T:** Amostras de água armazenada em Tanques; **D:** Amostras de água distribuída e não armazenada em tanques; **ND:** Não Determinado; **FA.:** Falta de água. Não entrava água canalizada no momento da coleta.

### 5.3.4 Trihalometanos na água de condomínios de classe alta, bairro Horto Florestal (HF)

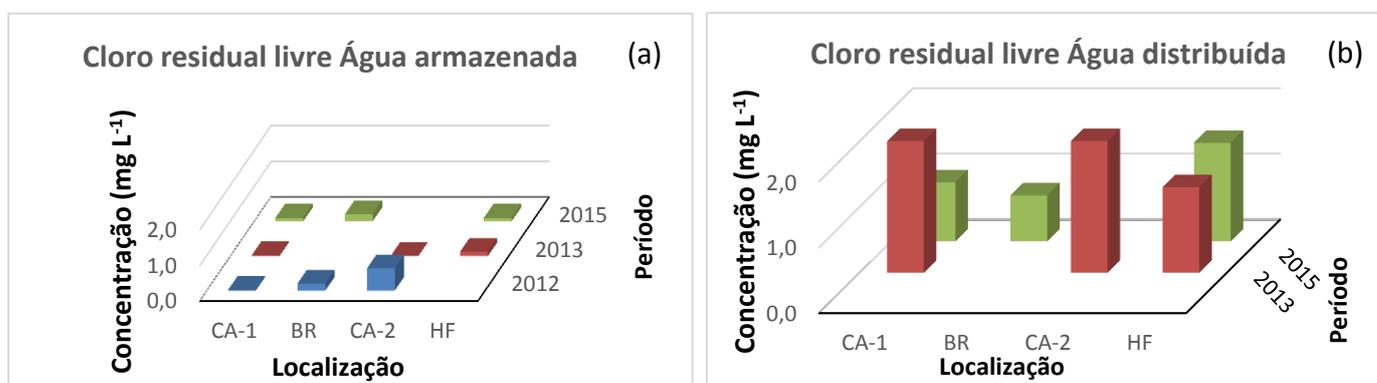
Os dados referentes às amostras coletadas em dois períodos (2013 e 2015) no condomínio de classe alta, localizado no bairro do Horto Florestal (HF) são apresentados nas **tabelas 30a e 30b**. O espaço é administrado por uma empresa particular que gerencia as diversas atividades da rotina do condomínio, entre estas a limpeza, inclusive a dos tanques de armazenamento de água, a qual é feita regularmente (em média uma vez por ano) por empresa prestadora de serviços contratada especificamente para esse fim (informação do supervisor de manutenção).

Comparando os dois períodos, observou-se uma redução dos níveis de concentração dos THM totais e especiados nas duas vias de coleta (tanques de armazenamento e água canalizada distribuída).

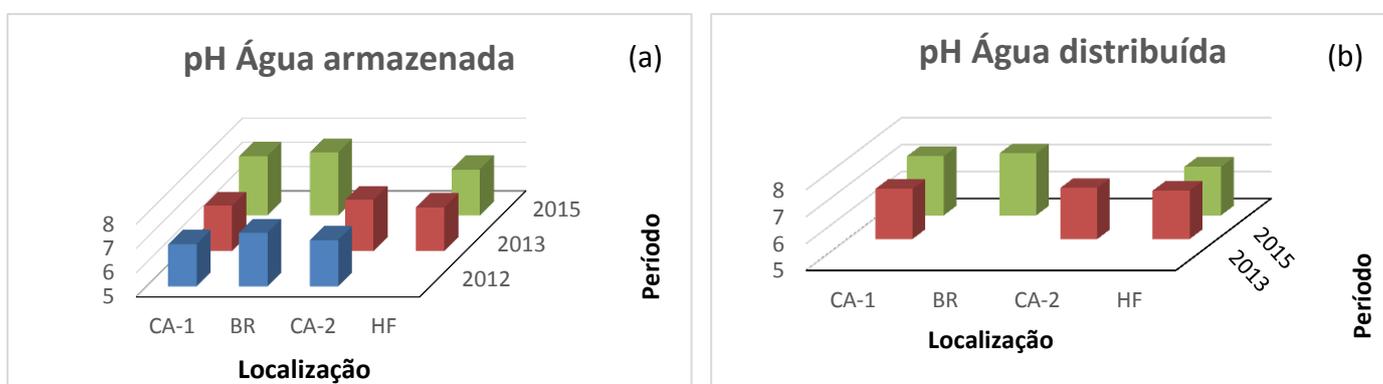
As amostras de água canalizada do período de 2015 apresentaram valores de concentração de TTHM abaixo do limite legislado ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Por outro lado, observamos para esse mesmo grupo de amostras, nos dois períodos, níveis mais adequados de concentração de cloro na forma livre, exigido pela portaria do Ministério da Saúde (BRASIL, 2017) ( $0,2 - 2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ). Isso ocorreu para todos os locais na água distribuída (D). Já para a água armazenada nos tanques (T), este parâmetro, cloro residual livre, foi determinado em valores abaixo do mínimo exigido, como pode ser visto na **figura 22**, a qual compara resultados de todos os locais, o que indica que a água está sendo distribuída clorada adequadamente. No entanto, esse cloro está sendo consumido durante a distribuição e/ou nos tanques de armazenamento. Se o pH das amostras de água investigadas está dentro da faixa recomendada (**figura 23**), deveria ser mantido o nível de cloro livre da água distribuída, a menos que esteja ocorrendo reação entre cloro livre representado pelo ácido hipocloroso ( $\text{HClO}$ ) e íon hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ) e a matéria orgânica presente na água para formar THMs, entre outros DBPs, segundo os mecanismos propostos por Rook (1977) e Meyer (1994), conforme descrito no item 3.2 deste trabalho. Os valores de COT, representando a matéria orgânica nas amostras de águas de todos os locais estudados, estão apresentados na **figura 24**.

As concentrações de COT determinadas neste trabalho, representando a matéria orgânica (OM), variaram de  $1,4 \text{ mg L}^{-1}$  (em água distribuída do condomínio de classe média, no Costa Azul, CA2) a  $7,9 \text{ mg L}^{-1}$  (em tanque e água distribuída do condomínio de classe baixa, no Costa Azul, CA1), o que corrobora com Gopal, et al. (2007), que alega ser de  $2-10 \text{ mg L}^{-1}$  o teor de matéria orgânica natural na água potável. Neste trabalho, no entanto, não foi investigada a OM de forma qualitativa.

**Figura 22** – Cloro residual livre em: a) Água armazenada; b) Água distribuída.



**Figura 23** – pH em: a) ) Água armazenada; b) Água distribuída.



**Tabela 30a** - Concentrações médias dos THM especiados e total nas amostras de água armazenada e distribuída em condomínio no bairro Horto Florestal (HF) \*<sup>4</sup>.

	CHCl <sub>3</sub>		CHCl <sub>2</sub> Br		CHClBr <sub>2</sub>		CHBr <sub>3</sub>		TTHM	
	(µg L <sup>-1</sup> )									
Período	2013 (8)	2015 (9)	2013 (8)	2015 (9)	2013 (8)	2015 (9)	2013 (8)	2015 (9)	2013 (8)	2015 (9)
Armazenada em Tanque (T)	103	58,4	88,0	56,6	18,3	43,1	< 5,06	< 5,06	210	107
Distribuída (D)	59,8	61,8	59,8	53,3	12,0	28,7	< 5,06	< 5,06	133	73,2

**Tabela 30b** - Resultados dos parâmetros investigados nas amostras de água armazenada e distribuída em condomínio no bairro Horto Florestal.

	pH		Condutividade (µS cm <sup>-1</sup> )		COT (mg L <sup>-1</sup> )		Cl <sub>2</sub> livre (mg L <sup>-1</sup> )		Cl <sub>2</sub> total (mg L <sup>-1</sup> )		Cl <sub>2</sub> combinado (mg L <sup>-1</sup> )	
	2013 (8)	2015 (9)	2013 (8)	2015 (9)	2013 (8)	2015 (9)	2013 (8)	2015 (9)	2013 (8)	2015 (9)	2013 (8)	2015 (9)
Armazenada em Tanque (T)	6,8	6,9	251	283	5,1	<b>ND</b>	0,12	0,1	0,32	0,3	0,20	0,2
Distribuída (D)	6,8	6,8	241	374	4,2	<b>ND</b>	1,3	1,5	1,9	2,0	0,6	0,5

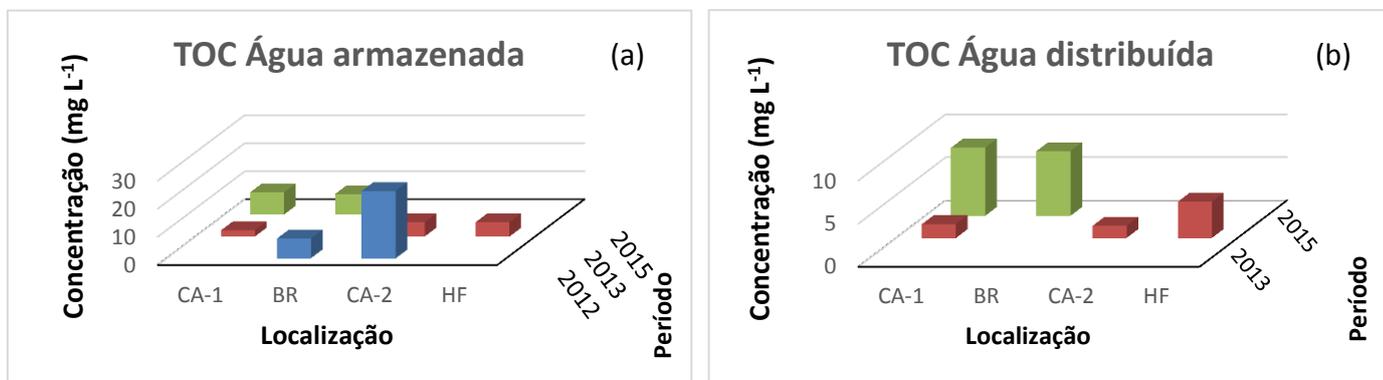
\*<sup>4</sup> Dados referentes à amostras obtidas em Condomínio de Classe Alta (A) localizado no bairro Horto Florestal, envolvendo cerca de 640 pessoas distribuídas em cerca de 320 apartamentos/ 4 prédios.

Histórico das amostras (Informação de zelador do condomínio, sem confirmação):

(8) Tanques sem limpeza há cerca de 6 meses. (9) Tanques sem limpeza há cerca de 11 meses

T: Amostras de água armazenada em Tanques; D: Amostras de água distribuída e não armazenada em tanques; **ND**: Não Determinado; **FA**: Falta de água. Não entrava água canalizada no momento da coleta.

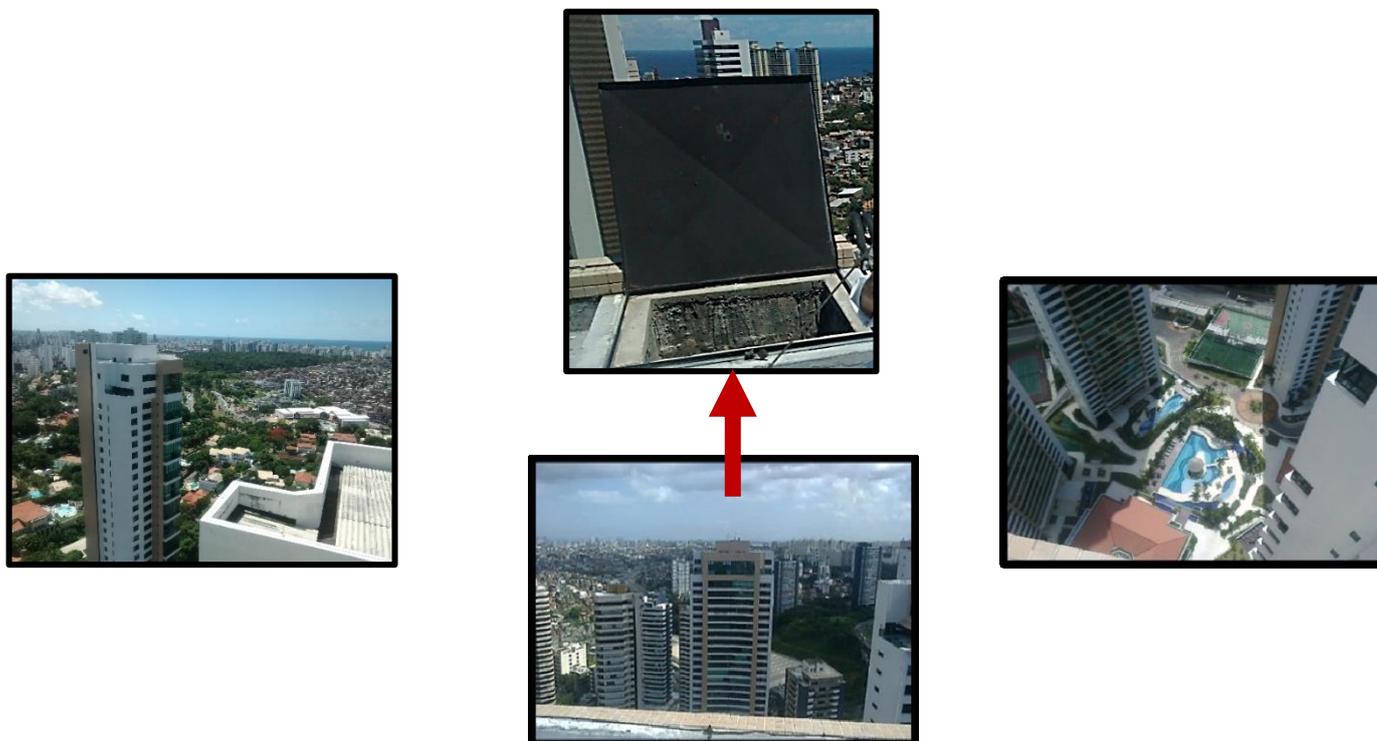
**Figura 24** - COT em: a) Água armazenada b) Água distribuída.



Para esse local, condomínio

de classe alta (HF), os maiores níveis de concentração de THM especiados e total foram observados nas amostras provenientes dos tanques de armazenamento em 2013. Cabe destacar que a limpeza dos tanques superiores nesse período de investigação havia sido realizada há cerca de seis meses, enquanto que no período de 2015 a limpeza desses tanques tinha sido feita há cerca de onze meses. Esses resultados indicam que no período de 2013 houve mais condições favoráveis para a formação de uma quantidade de trihalometanos nestes tanques, mesmo com o tempo de limpeza menor. Destaca-se que neste condomínio, em específico, os tanques ficam localizados numa espécie de cobertura de cada prédio do condomínio. São feitos de concreto e possuem uma tampa metálica (**figura 25**). Entretanto os prédios possuem em média quarenta andares, de modo que estes tanques ficam localizados a uma altura relativamente grande em relação ao solo e ficam expostos diretamente à incidência solar, pois não há nenhum tipo de proteção do tanque de armazenamento contra o sol. Desse modo, dependendo das condições climáticas e estação do ano este tanque pode ficar submetido a elevadas temperaturas, o que concorda com o mês da coleta em 2015 ter sido março e em 2013 agosto, período chuvoso dessa região. O fato da temperatura favorecer a reação de formação dos trihalometanos é conhecido e conseqüentemente a água armazenada também pode sofrer esta influência (EL-ATTAFIA E SORAYA, 2017; RAMAVANDI, 2015; MARMO, 2005; ZARPELON; RODRIGUES, 2018).

**Figura 25** – Condomínio classe alta (A) localizado no bairro Horto Florestal (HF). Em detalhe, o tanque amostrado.



### **5.3.5 Avaliação da contribuição de THMs da água distribuída para a água armazenada em condomínio no bairro Horto Florestal (HF)**

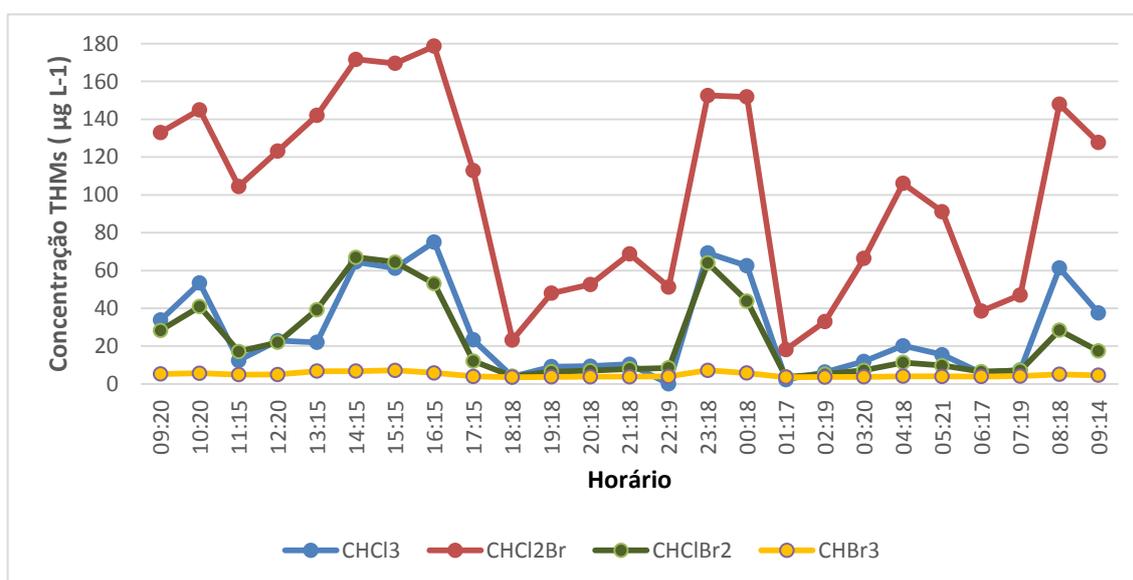
Entre os dias vinte e vinte um de novembro de 2013 foi realizada uma amostragem de água de 24 horas consecutivas, com intervalos de uma hora. As amostras foram coletadas em um ponto de entrada da água distribuída em uma das torres do condomínio de classe alta, localizado no bairro Horto Florestal (HF).

Nesse ponto a água estava sendo enviada diretamente pela concessionária de abastecimento, antes de ser armazenada nos tanques. Esse estudo minucioso foi realizado também em função dos resultados individuais observados em amostras de água coletadas em uma torre específica deste condomínio, que indicavam um predomínio do BDCM entre os quatro THM regulados, diferentemente dos comportamentos observados em outros grupos de amostras desse e de outros estudos, em que o trihalometano

majoritário costuma ser o triclorometano ou clorofórmio (ABDULLAH; YEW; RAMLI, 2003; KRASNER et al., 2017; SALAMEH et al., 2002; VILLANUEVA et al., 2007; CARO et al, 2007; WHO, 2008; WHO, 2004; TOMINAGA & MIDIO, 1999; KUIVINEN & JOHNSON, 1999) .

Os dados referentes a esse levantamento são apresentados no **apêndice B** e na **figura 26**.

**Figura 26** – Distribuição diária de Trihalometanos em água distribuída em condomínio de classe alta, localizado no bairro Horto Florestal.

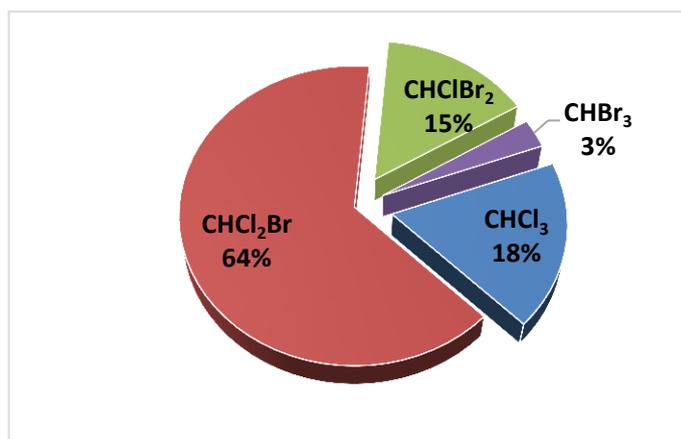


Observando a **figura 26** verifica-se que ao longo do período de vinte e quatro horas os níveis de concentração do BDCM superam os demais trihalometanos regulados. Em alguns casos a concentração deste THM especiado responde por cerca de 60% da concentração dos trihalometanos totais (TTHM) (**figura 27**).

Ressalta-se ainda que, neste estudo da distribuição desses compostos ao longo de 24 horas foi possível calcular que a concentração do BDCM, sem contabilizar os demais trihalometanos, ultrapassa o limite legislado pela portaria 5/2017 (BRASIL, 2017) em 56% das amostras da água canalizada distribuída. Como já discutido anteriormente, este composto é o único classificado como carcinogênico para humanos, sendo o seu limite recomendado

internacionalmente (GOVERNMENT OF CANADA, 2006) de  $16 \mu\text{g L}^{-1}$ , o que significa que em 100% das medidas ao longo de 24 horas, neste local, este limite foi ultrapassado, chegando a concentrações 11 vezes mais altas.

**Figura 27** - Contribuição percentual média das concentrações dos THM na água distribuída durante 24 horas no Condomínio classe alta bairro Horto Florestal (HF).

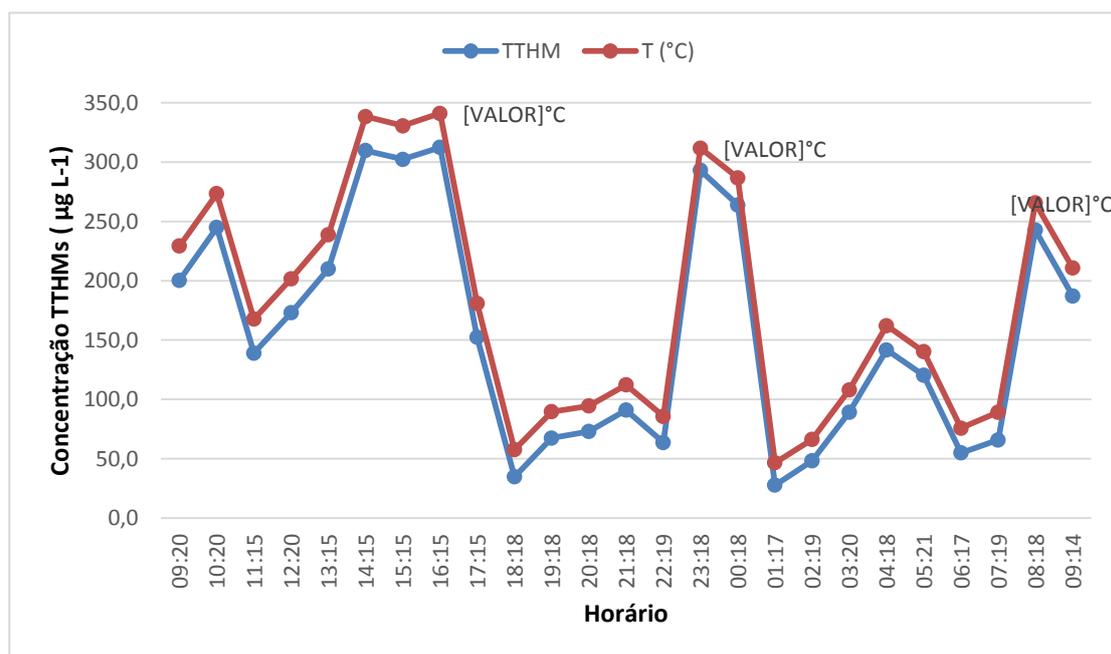


El-Attafia & Soraya (2017) encontraram dominância de espécies bromadas em espécies de água potável e justificaram-na em função de suas águas naturais serem ricas em brometos. Outras razões para essa distribuição anômala de THMs que pudessem justificar essa ocorrência na água distribuída no condomínio de classe alta no Horto Florestal não foram encontradas na literatura, ficando este achado ainda sem explicação, uma vez que, nos outros locais deste estudo (condomínio de classe baixa, média baixa e média) e na grande maioria da literatura mundial citada neste trabalho, sobre este tema, o clorofórmio é o THM que predomina entre os quatro regulados.

Estudos observaram que a presença dos demais THM depende da concentração de bromo inorgânico na água, o que para aqueles autores, costuma ocorrer de forma abundante em locais que sofrem intrusão salina, fenômeno comum em regiões costeiras em que aquíferos de água doce sofrem influência da água salgada através de fluxos subterrâneos que se infiltram a partir do mar. Nesses casos, as maiores contribuições de THMs, que possuem bromo na composição tem sido a do bromodiclorometano (16%) seguida do dibromoclorometano (3%) (FUNASA, 2007).

No período da tarde, durante este estudo específico no condomínio de classe alta (HF), verificou-se a concentração máxima de Trihalometanos totais na água distribuída ultrapassando valor de  $300 \mu\text{g L}^{-1}$ , 3 vezes superior ao limite legislado (BRASIL, 2017). Em contrapartida, houve períodos de baixa concentração, com observação do valor mínimo de  $27,78 \mu\text{g L}^{-1}$ , durante a noite e na madrugada. A **Figura 28** apresenta a evolução da concentração de TTHMs ao longo das 24 horas, durante este experimento, em função da temperatura da água que estava sendo enviada para aquele condomínio. Observa-se que os picos de concentração coincidem com os picos de temperatura durante o período da tarde, corroborando com outros estudos (ZHANG et al. 2013; YE et al., 2009; BORGES, 2002).

**Figura 28** - Distribuição diária de Trihalometanos totais (TTHM) em água distribuída no Condomínio classe alta bairro Horto Florestal (HF).



No entanto, também foram observados, picos de concentração durante a noite e a madrugada, períodos com menores registros de temperatura o que permite relacionar a influência do processo de distribuição de água e inferir sobre a possibilidade de algum tipo de procedimento operacional nas estações de tratamento de água que expliquem os comportamentos observados durante os referidos períodos. Processos de alteração da vazão de entrada e/ou saída

de água na ETA podem interferir diretamente na concentração dos THM nos reservatórios do sistema de abastecimento, e esse comportamento então se replicaria em toda a rede de distribuição de água.

Outros parâmetros também foram avaliados nessas amostras coletadas durante o período de vinte e quatro horas neste local (**Apêndice B**). Devido às condições requeridas para análise, não foi possível mensurar as concentrações de cloro e COT nas amostras coletadas durante a noite e na madrugada, uma vez que os métodos indicam que as análises desses parâmetros devem ser imediatas e/ou no máximo até cerca de quatro horas após as coletas de amostras. As medidas de pH e condutividade foram realizadas *in situ*, no momento da coleta pelo técnico de manutenção predial que solidariamente colaborou muito positivamente na realização das coletas durante a noite e a madrugada, após um breve treinamento para utilização da sonda de pH e condutividade.

Destaca-se que os valores máximos de pH e condutividade foram observados em um horário (6:17 h da manhã) em que as concentrações dos trihalometanos totais apresentaram valores próximos ao mínimo. Isso indica que estes parâmetros mesmo atingindo valores máximos (para o período observado) não estavam contribuindo significativamente para a formação dos THM regulados em água, sinalizando a necessidade de investigação de outros parâmetros na formação dos THMs nesta água enviada/distribuída pela concessionária para este local.

#### **5.4 Análise Multivariada dos Dados**

Na Análise de Componentes Principais (PCA) foram obtidos os gráficos de loadings (variáveis) e gráficos de scores (casos) dos dados a partir das análises baseadas nas correlações envolvendo as variáveis selecionadas.

Na Análise Hierárquica de Componentes (HCA) foram obtidos os diagramas (dendogramas), empregando a análise de Cluster, método de agrupamento (clustering) baseado no método de Ward em função das distâncias Euclidianas. Os dendogramas são formados com base nas similaridades entre os pares, indicada pela escala vertical. Os grupos são organizados em função da similaridade decrescente e têm altura

correspondente ao nível em que os indivíduos são considerados semelhantes. Os itens **5.4.1** e **5.4.2** detalham as análises de PCA e HCA no conjunto de dados deste trabalho.

#### **5.4.1 Análise de Componentes Principais (PCA)**

A Análise de Componentes Principais (PCA) dos dados das águas dos quatro condomínios investigados em três bairros de Salvador foi realizada considerando a totalidade dos dados referente a todos os períodos (2012, 2013, 2015) e tipos de amostras D e T (água distribuída e armazenada em tanques, respectivamente) utilizado o software Statistica versão 7 (Statsoft, 2004), módulo análise das componentes principais, o qual permite determinar a classificação das variáveis entre ativas e suplementares. Inicialmente, a análise foi feita com todas as variáveis julgando-as como ativas. Após a interpretação das cargas das variáveis (**tabela 31**), estabeleceu-se determinar como suplementares as variáveis com cargas inferiores a 0,7, mediante verificação do componente principal 1 e componente principal 2 (PC1 e PC2). Apesar de, a variável cloro livre ter valor de carga maior que 0,7 (fator 2), esta foi considerada como suplementar em razão da sua relação com as variáveis cloro total e cloro combinado que tiveram valor de carga inferior a 0,7. As variáveis ativas correspondem a presença dos DBPs: Trihalometanos na água nas formas especiadas e total (TCM, BDCM, DBCM, TCM, TTHM), enquanto as variáveis suplementares correspondem aos parâmetros que geralmente influenciam a formação dos THMs na água potável (pH, condutividade, COT, Cloro livre, Cloro combinado e Cloro total). Estudos diversos investigaram e correlacionaram estes e outros parâmetros com a formação e os níveis de concentração dos trihalometanos na água potável de consumo humano, conforme apresentado no item **3.4**.

Desse modo, as variáveis pH, condutividade, COT, Cloro livre, Cloro combinado e Cloro total foram consideradas complementares (independentes) e apenas TCM, BDCM, DBCM, TBM, TTHM foram consideradas como variáveis ativas (dependentes), baseadas nas quais os autovalores e autovetores foram calculados.

**Tabela 31** - Cargas das variáveis baseadas nas correlações análise de PCA com todas as variáveis.

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7	PC8	PC9	PC10
TCM	0,869561	0,366121	0,135077	0,131376	0,029721	0,160061	0,103954	0,094042	-0,093636	0,139256
BDCM	0,907186	0,291863	0,157633	0,105783	-0,021875	0,081346	0,015087	0,071217	-0,129046	-0,163534
DBCM	0,770389	0,075729	0,488031	-0,140158	0,198695	-0,020738	0,019715	-0,153429	0,280856	-0,015115
TBM	0,716714	-0,032188	0,103138	-0,318800	-0,383542	-0,259575	-0,387906	-0,069818	-0,048244	0,029285
TTHM	0,915704	0,289591	0,241416	0,055929	0,052845	0,094959	0,055285	0,027889	-0,014007	0,019316
pH	0,204346	-0,723174	0,305694	-0,027435	-0,439977	0,120298	0,331811	-0,148430	-0,029622	-0,000950
Cond	-0,395272	-0,362808	0,586655	-0,088296	0,184500	0,488463	-0,269060	-0,086534	-0,087367	0,004394
Temp	-0,224064	-0,428925	0,769280	-0,002137	-0,019277	-0,203162	0,000719	0,361437	0,041675	0,001107
COT	0,151665	-0,221511	-0,041555	0,927102	-0,154221	0,028224	-0,184822	-0,024015	0,085786	0,003111
CI Livre	-0,558585	0,707366	0,189279	-0,045937	-0,321232	0,194360	-0,003505	0,045843	0,080919	-0,007240
CI Total	-0,595808	0,689352	0,327495	0,022791	-0,236067	0,068738	0,014934	-0,014944	0,033487	-0,003732
CI Comb	-0,442525	0,307071	0,638325	0,242738	0,159885	-0,384830	0,069825	-0,211914	-0,141288	0,009781

Com base nas variáveis definidas como ativas (TCM, BDCM, DBCM, TBM, TTHM) foi feita nova análise utilizando o módulo de análise de componentes principais no programa Statistica 7.

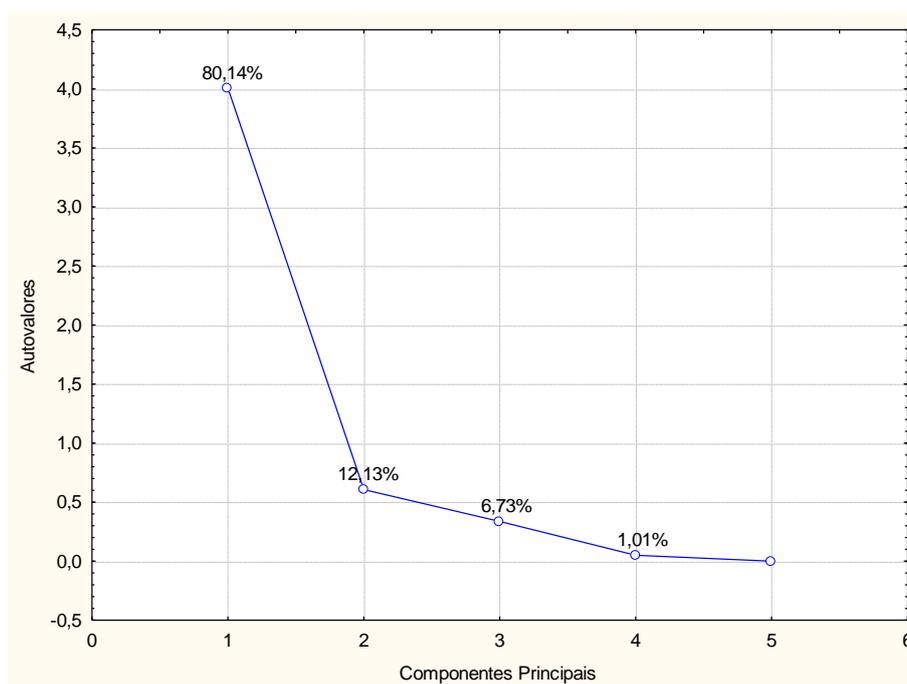
A **tabela 32** mostra que dois fatores (componentes) explicaram 92,26% da variância dos dados sendo 80,14% para o PC1 e 12,13% para o PC2. Isso significa que aproximadamente 92% da variabilidade dos dados é explicado por dois fatores (componentes) principais, que representam o conjunto original de dados de variáveis com perda de explicação de 8%. Os componentes principais (PC1 e PC2) foram definidos para análise utilizando-se o método

gráfico sugerido por Cattell (1966) apud VICINI; SOUZA (2005) uma vez que esses fatores explicam a maior variância dos dados neste estudo (**figura 29**).

**Tabela 32** – Autovalores da matriz de correlação e percentual de variância explicada somente com variáveis ativas.

Componentes Principais	Autovalores	Variância Explicada (%)	Autovalores Acumulados	Variância explicada acumulada (%)
1	4,006867	80,13733	4,006867	80,1373
2	0,606351	12,12702	4,613218	92,2644
3	0,336447	6,72894	4,949665	98,9933
4	0,050335	1,00671	5,000000	100,0000

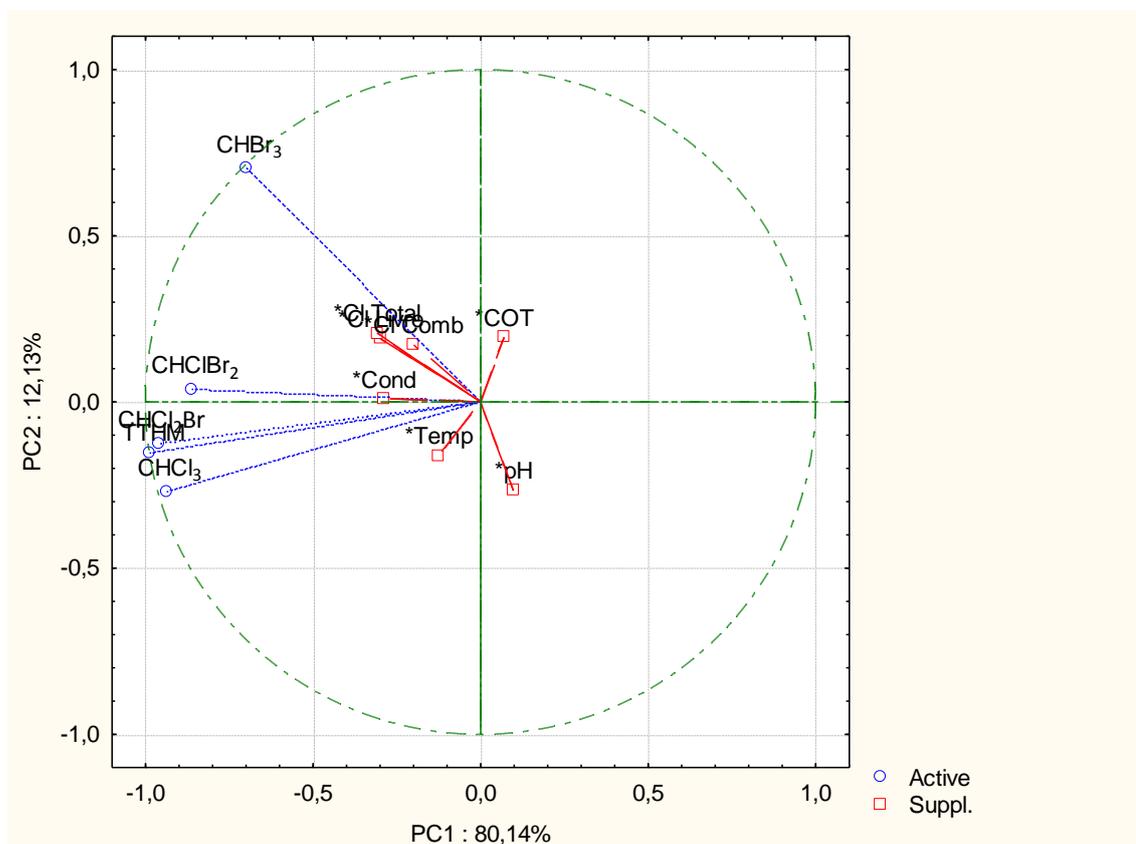
**Figura 29** – Número de componentes principais e seus respectivos valores da matriz de correlação somente com variáveis ativas.



A **figura 30** apresenta a projeção espacial das variáveis no círculo unitários (gráfico de *loadings*). Foi observado que as variáveis TBM, TCM, BDCM e TTHM estão mais próximas do círculo unitário, o que indica que estas variáveis são as mais representativas, ou seja, estas variáveis possuem maior contribuição para explicar o perfil químico da água em relação aos fatores (componentes) definidos. Com esta análise, foi possível verificar também, a

influência das variáveis complementares (independentes), pH, condutividade, COT, Cloro livre, Cloro combinado e Cloro total, sobre as variáveis ativas (dependentes). Concluiu-se que, os compostos trihalometanos nas formas especiadas e total (TCM, BDCM, DBCM, TBM, TTHM) sofrem influência de forma mais significativa dos parâmetros Temperatura, condutividade, cloro livre, cloro total e cloro combinado, e, estão sendo menos influenciados pelo pH e COT, que estão localizados no quadrante oposto a esses.

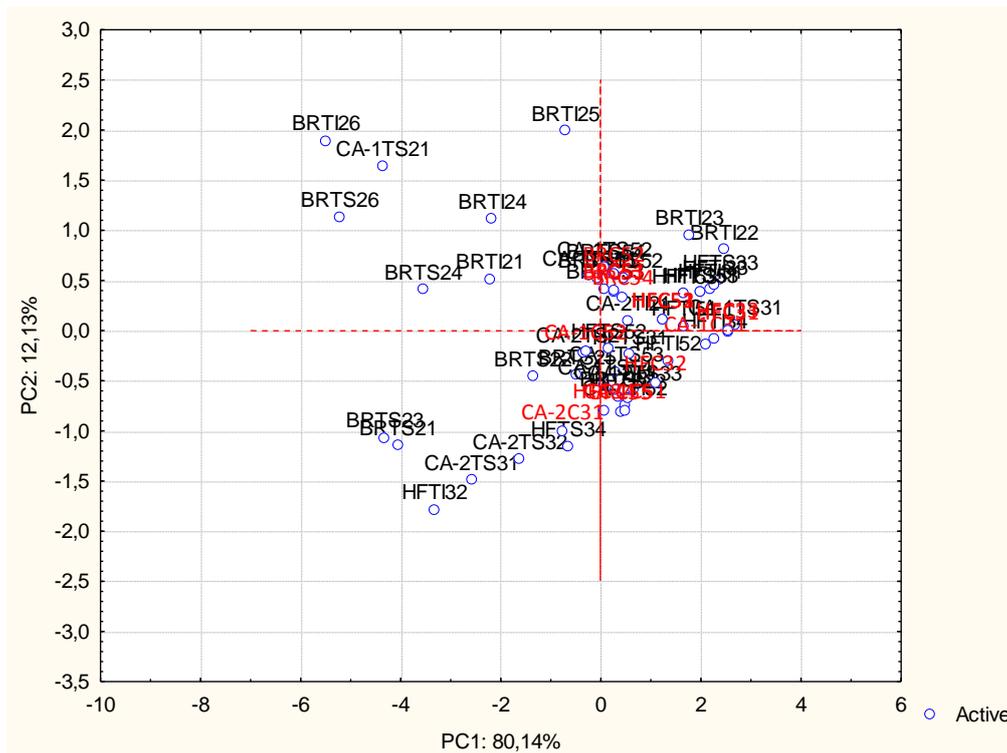
**Figura 30** - Projeção espacial das variáveis ativas e suplementares no plano fatorial.



Através do gráfico da projeção de casos no plano fatorial, gráfico de escores, (**figura 31**) foi possível observar que a nuvem de pontos (casos), distribuídos entre os quatro quadrantes, apresentou diferentes resultados em cada plano principal representando influência das diferentes variáveis. Foi verificada uma grande sobreposição de casos de águas distribuídas e águas de tanques de armazenamento na parte central do gráfico, o que indica que estas

amostras estão sendo explicadas pelas mesmas variáveis no plano fatorial, ou seja, os parâmetros investigados neste estudo influenciam a água distribuída e armazenada de modo similar. Deste modo, é possível inferir que há grande uniformidade nas amostras de água distribuída que chegam aos domicílios dos distintos pontos amostrais.

**Figura 31** – Projeção espacial dos casos (amostras) no plano fatorial.



As variáveis que melhor explicaram os casos (amostras) sobrepostos no plano fatorial foram pH, COT e temperatura, o que significa que estas variáveis explicam de forma mais significativa a variância destas amostras e portanto, influenciam no perfil químico da água, ou seja na formação dos compostos trihalometanos na água esteja armazenada em tanques ou na rede de distribuição. Vários estudos relacionam a influência destes fatores na formação e na concentração dos Trihalometanos na água potável (**item 3.4**). E, conforme já destacado na discussão do item 5.3.1, estudo de Marcoux et al. (2017) mostraram que há formação dos THM ocorrendo durante o tratamento e não na distribuição, ou seja, antes do armazenamento em tanques. Isso permite concluir que é de alta relevância e importância o controle destes parâmetros

em todo o sistema de tratamento e distribuição de água potável para as residências com o objetivo de minimizar a formação desses compostos.

Ainda na figura 31, foi possível observar um pequeno grupo de amostras que se distanciaram um pouco da parte central do gráfico, provenientes principalmente do ponto amostral do bairro Boca do Rio. Estes casos assim agrupados foram explicados principalmente pelas variáveis relacionadas ao cloro (Cloro livre, cloro combinado e cloro total), o que permite inferir a grande influência destas variáveis no comportamento químico deste conjunto de amostras que apresentam um comportamento um pouco distinto em relação às demais, agrupadas na parte central do gráfico e diretamente influenciadas por outras variáveis.

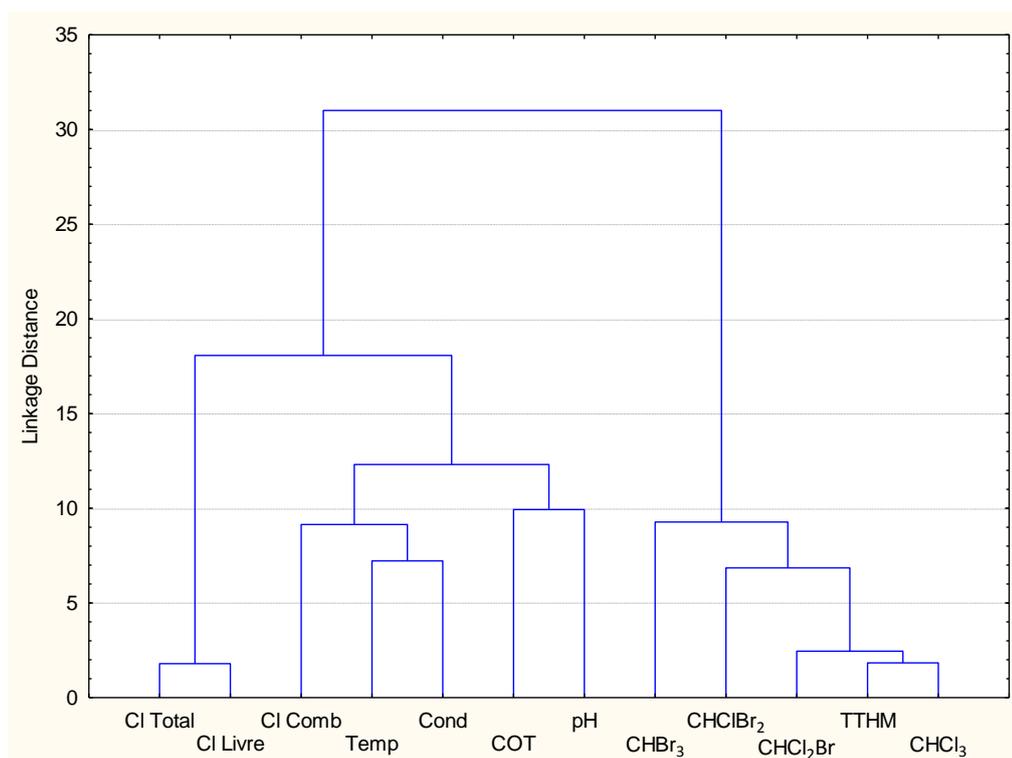
#### **5.4.2 Análise Hierárquica de Componentes (HCA)**

A Análise Hierárquica de Componentes (HCA) dos dados das águas dos condomínios investigados em três bairros de Salvador foi realizada considerando a totalidade dos dados referente a todos os períodos (2012, 2013, 2015) e tipos de amostras D e T (água distribuída e armazenada em tanque, respectivamente). Essa análise (HCA) tem como objetivo complementar a análise de PCA. Os dendogramas, gráficos resultantes da análise, (**figuras 32, 33, 34**) foram gerados a partir da investigação por classificação em clusters utilizando o método de agrupamento de Ward com base nas distâncias Euclidianas selecionando diferentes quantidades e tipos de variáveis ativas: TCM, BDCM, DBCM, TCM, TTHM; e suplementares pH, condutividade, COT, Cloro livre, Cloro combinado e Cloro total), conforme discutido no item **5.4.1**.

A **figura 32** apresenta o diagrama de agrupamento resultante da classificação com as doze variáveis: TCM, BDCM, DBCM, TCM, TTHM, pH, condutividade, COT, Cloro livre, Cloro combinado e Cloro total. Nesta figura é possível observar a separação das variáveis em dois grupos: um grupo menor (cinco componentes) envolvendo as variáveis relativas aos trihalometanos: TCM, BDCM, DBCM, TCM, TTHM, e um grupo maior (sete componentes) relacionando as demais variáveis: pH, condutividade, COT, Cloro livre, Cloro combinado e Cloro total. Essa classificação evidenciou dois grupos distintos

que possuem similaridades entre variáveis agrupadas indicadas pela pequena diferença na distância Euclidiana. Foi verificado que as variáveis possuem homogeneidade dentro de cada grupo, mas que há heterogeneidade entre os grupos de variáveis que estão agrupados por uma característica em comum: explicar o perfil físico-químico característico da água de consumo. A classificação observada no dendograma pela Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA) corrobora com o que já foi observado para as variáveis investigadas na Análise de Componentes Principais (PCA) em que se observou a distinção entre variáveis ativas e suplementares (item **5.4.1**).

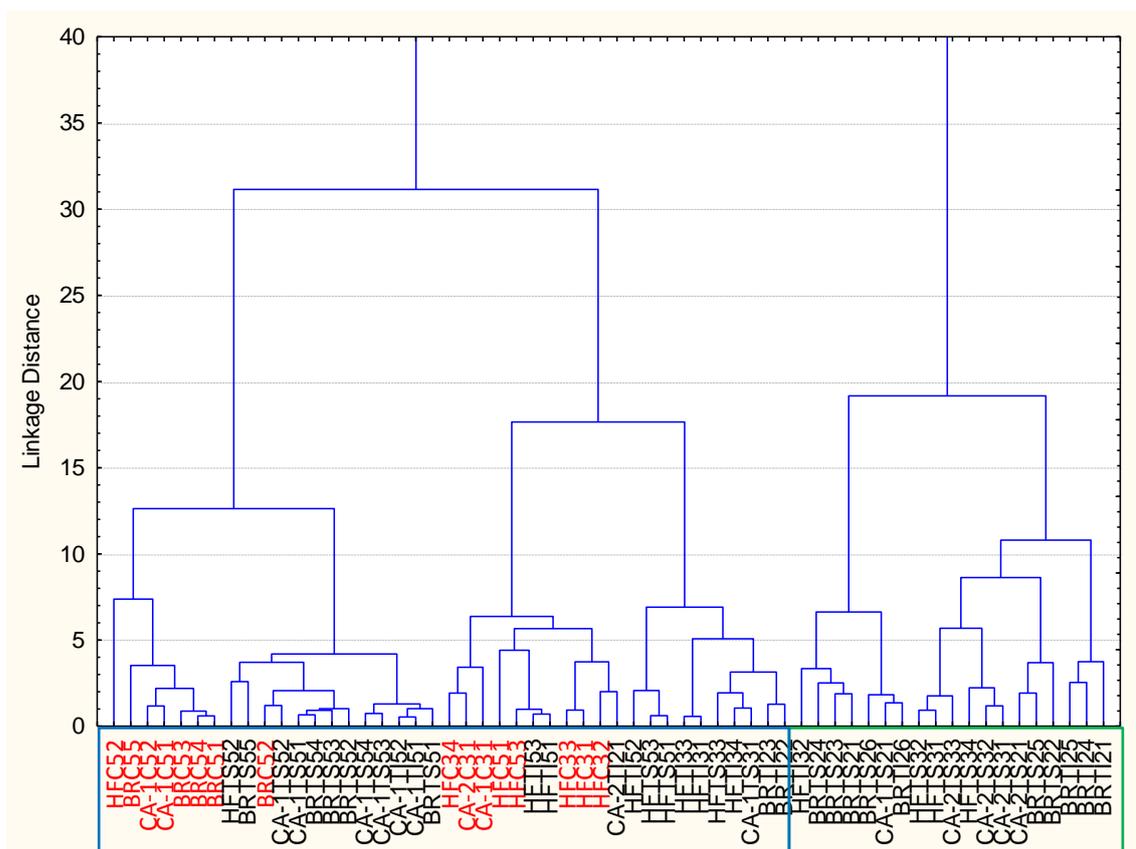
**Figura 32** – Diagrama de agrupamento para as 12 variáveis pelo método de Ward com base nas distâncias Euclidianas.



A **figura 33** apresenta o diagrama de agrupamento das 60 amostras (casos) deste estudo em função de todas as doze variáveis investigadas (ativas e suplementares), em que é possível observar a separação em dois grandes grupos que classificam as amostras por nível de similaridade de acordo com a escala vertical. O grupo representado pelo retângulo verde (grupo menor), reuniu amostras referentes a água armazenada em tanques (T) dos três bairros

investigados de todos os períodos, exceto de 2015. Isso indica que há uma dissimilaridade entre as amostras com base nos períodos. Neste grupo foi observado um predomínio das amostras do bairro Boca do Rio que se destacaram em subgrupos dentro do grupo de casos (amostras). O grupo representado pelo retângulo azul (grupo maior) agrupou amostras de água distribuída (D) e de água armazenada em tanques (T) dos três bairros investigados de todos os períodos. Neste agrupamento, foi verificado a formação de subgrupos de amostras de diferentes períodos com grande similaridade entre si, indicando novamente que há distinções entre o perfil característico das amostras de água entre os períodos investigados.

**Figura 33** - Diagrama de agrupamento para os 60 casos para as 12 variáveis pelo método de Ward com base nas distâncias Euclidianas.



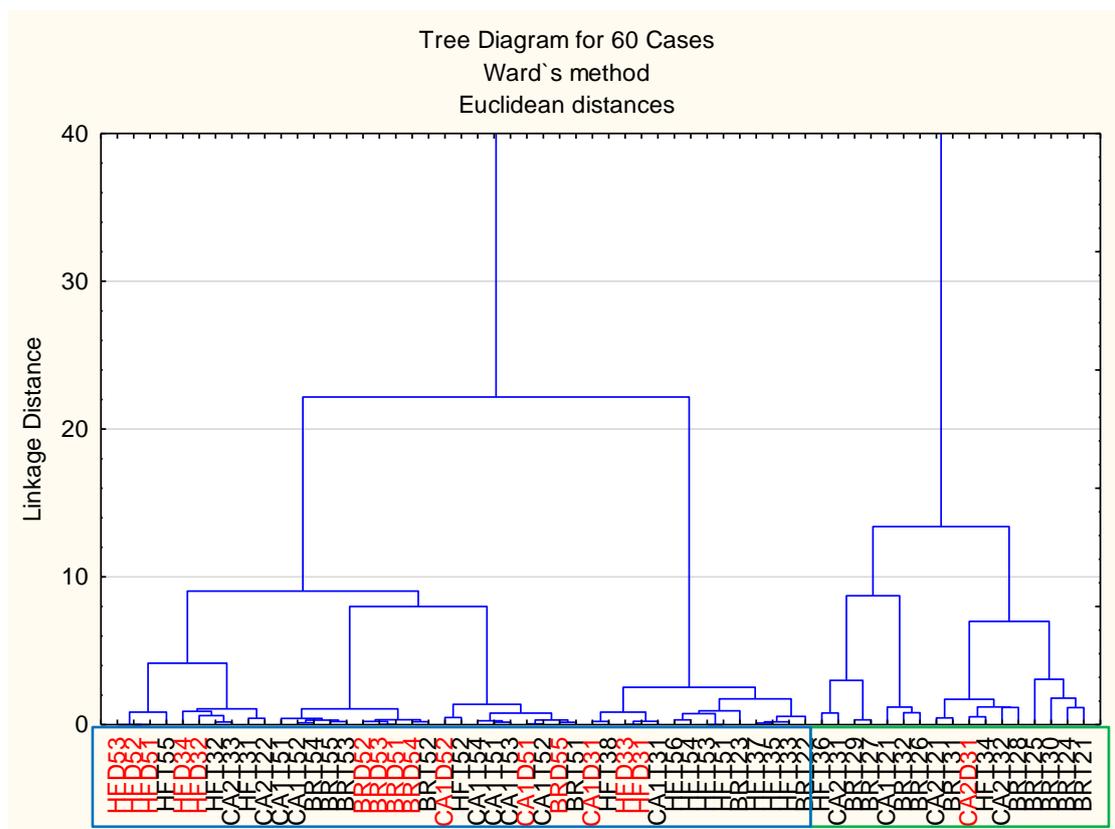
Poucas dissimilaridades foram observadas entre a água distribuída e a armazenada em tanques nos subgrupos, de forma que não é observada distinção na classificação com base na proveniência das amostras (D ou T), o que nos permite concluir que há pouca diferença (grande similaridade) entre a

água distribuída e água armazenada em tanques para os locais amostrados. Tal comportamento corrobora com estudos em que se observou a presença de THM em diferentes etapas do tratamento e da distribuição da água (item 5.3.1).

Ainda na **figura 33**, foi possível observar com base nas distâncias euclidianas (escala vertical), grande similaridade entre as águas dos condomínios dos bairros Boca do Rio (BR) e Costa Azul (CA1 e CA2). De modo geral, as amostras de BR, CA1 e CA2 foram agrupadas nos mesmos grupos e subgrupos, em distinção às amostras do bairro Horto Florestal (HF). Esse comportamento provavelmente é resultante do modelo do sistema de abastecimento que alimenta os bairros. A água dos três bairros é proveniente de duas estações de tratamento de água (ETA): estação Vieira de Mello e estação Teodoro Sampaio, que juntas compõem o complexo do Parque da Bolandeira, que atende à demanda de água da cidade de Salvador através da EMBASA (Empresa Baiana de Águas e Saneamento). Entretanto, a água das duas estações de tratamento é aduzida a diferentes reservatórios que abastecem os bairros da cidade de acordo com a localização (SANTOS, 2011). Os bairros Boca do Rio e Costa Azul são abastecidos pelo reservatório R1, localizado na Boca do Rio, que recebe água da estação Teodoro Sampaio. Em contrapartida, o bairro Horto Florestal é abastecido pelo reservatório R19, que recebe água do reservatório R7, cuja água é aduzida das duas estações: Vieira de Mello e Teodoro Sampaio.

A **figura 34** apresenta o diagrama de agrupamento das 60 amostras de água deste estudo em função das cinco variáveis ativas (TCM, BDCM, DBCM, TBM, TTHM), em que foi possível observar agrupamentos similares aos observados na **figura 33**. Foram verificados dois grupos (verde e azul) que apresentaram casos com baixa dissimilaridade entre a água distribuída e armazenada e maiores dissimilaridades com relação ao período e ao local de coleta (Boca do Rio e Costa Azul x Horto Florestal). Este resultado confirma o que foi observado no estudo de HCA e no estudo de PCA com as doze variáveis ativas e suplementares.

**Figura 34** - Diagrama de agrupamento para os 60 casos para as 5 variáveis ativas pelo método de Ward com base nas distâncias Euclidianas.



Com base nas análises multivariadas realizadas de HCA e PCA pode-se inferir que, de forma geral, não há distinção significativa entre as águas distribuídas e armazenadas em tanques nos condomínios dos três bairros envolvidos neste estudo, sendo observadas maiores dissimilaridades nas águas comparando-se os períodos investigados. Isso indica que, possivelmente, as condições dos parâmetros físicos e químicos estudados sofreram alterações, que resultaram em diferentes características do perfil físico-químico para a água distribuída para consumo humano entre os períodos investigados. Adicionalmente, foram aqui também observadas, maiores similaridades entre as águas dos bairros Costa Azul e Boca do Rio em relação às águas do bairro Horto Florestal, como consequência do sistema de reservatórios de distribuição adotado pela concessionária de abastecimento na cidade de Salvador, não demonstrando a princípio, relação com a classe social dos condomínios estudados nos referidos bairros.

## 6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

### 6.1 CONCLUSÕES

A pesquisa desenvolvida possibilitou a investigação dos aspectos físico-químicos da formação dos compostos trihalometanos em águas de abastecimento distribuídas e armazenadas em tanques residenciais. De acordo com os resultados obtidos e as análises realizadas, o estudo permitiu a inferência sobre as seguintes conclusões:

- Os resultados deste trabalho enfatizam a importância de estudos sobre os THMs em águas de abastecimento, pois embora estes compostos não sejam todos ainda comprovadamente carcinogênicos para humanos, a sua presença em águas tratadas mostra-se como um risco potencial a saúde;
- O método otimizado validado neste trabalho para a determinação dos quatro THMs regulados, em água tratada, usando GC-ECD e extração por Headspace mostrou-se adequado, com boa correlação linear entre a concentração dos analitos e o sinal de resposta (valores de  $r$  entre 0,9900 e 0,9997);
- O método apresentou boa linearidade para a determinação dos compostos na faixa de trabalho entre 5,0 e 150  $\mu\text{g L}^{-1}$ , com percentuais de recuperação variando entre 87 e 110% nas faixas de concentração de 50 e 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ ;
- Os Limites de detecção e quantificação do método foram observados em nível de partes por bilhão (ppb): LOD entre 1,43 e 1,59  $\mu\text{g L}^{-1}$  e LOQ entre 4,56 e 5,06  $\mu\text{g L}^{-1}$ , para os quatro compostos, abaixo dos valores legislados nacional e internacionalmente;
- Em todos os condomínios considerados no estudo, independente da classe social, a água que chega para o abastecimento das residências já contém THMs;
- Cerca de 80% das medidas feitas neste trabalho apresentam TTHMs ultrapassando o valor legislado no Brasil e no Canadá (100  $\mu\text{g L}^{-1}$ );

- 100% das medidas de TTHM deste estudo ultrapassaram o limite legislado na França ( $10 \mu\text{g L}^{-1}$ );
- A distribuição quantitativa dos compostos observada independente do bairro/classe social, tanto na água armazenada nos tanques como na água distribuída é a mesma: TCM > BDCM > DBCM > TBM, concordando com a literatura;
- O TCM, frequentemente, foi o composto trihalometano majoritário, representando até 60% da distribuição percentual dos TTHM na água distribuída;
- A distribuição percentual de TCM e de BDCM foi semelhante em todos os condomínios;
- Para o DBCM não foram observadas distinções na distribuição entre as águas armazenadas em tanques e a água canalizada distribuída que chega no condomínio de classe alta, no Horto Florestal indicando que todo o DBCM na água desse local é enviado pela concessionária de tratamento da água;
- A concentração do TBM encontra-se sempre mais alta nas águas armazenadas em tanques (de 30 a 53% a mais), independente do bairro/classe social;
- Dos quatro trihalometanos estudados, somente o TBM não ultrapassou os limites máximos individuais recomendados para água potável;
- Foi possível estimar, no ponto amostral CA1, em 96% a redução de TTHM na água armazenada após limpeza dos tanques e um aumento de 92% após um ano e meio sem limpeza;
- Numa investigação durante vinte e quatro horas em um dos prédios no ponto amostral HF, os níveis de concentração do BDCM superaram os demais trihalometanos regulados, respondendo por cerca de 60% da concentração dos TTHMs;
- Na Análise multivariada dos dados verificou-se que o PCA concordou com muita semelhança com o HCA para a classificação das variáveis e das amostras no conjunto de dados;

- Com o PCA foi possível inferir que há grande uniformidade nas amostras de água distribuída que chegam aos domicílios dos distintos pontos amostrais;
- Não foi observada distinção significativa entre as águas distribuídas e armazenadas em tanques nos condomínios dos três bairros envolvidos neste estudo, indicando que a principal formação dos THMs na água consumida pela população não está ocorrendo nos tanques residenciais de armazenamento;
- Evidenciou-se diferenças mais significativas entre a água distribuída e armazenada em tanques comparando-se os períodos investigados;
- Em razão do sistema de reservatórios de distribuição adotado pela concessionária de abastecimento na cidade de Salvador observaram-se maiores similaridades entre as águas dos pontos CA1, CA2 e BR.
- Não foram evidenciadas diferenças na qualidade das águas em relação a THMs e aos outros parâmetros investigados com relação a classe social nos quatro pontos amostrais estudados.

## **6.2 RECOMENDAÇÕES**

Recomenda-se aos prestadores de serviço de abastecimento de água potável que monitorem a presença de THMs especiados e TTHM nos mananciais de captação da água a ser tratada, visto que esses compostos também podem ser oriundos de fontes industriais, as quais podem vir a contaminar a água captada antes do processo de tratamento, além da própria formação no manancial, se ele receber também emissões de precursores. O monitoramento deve ser feito principalmente nas diferentes etapas do tratamento, otimizando condições do sistema, visando minimizar o nível desses compostos tóxicos na água distribuída.

Sugestões de continuação de estudos sobre o tema:

✓ Nova avaliação da distribuição dos THMs na água canalizada para consumo, semelhante a que foi feita neste estudo no condomínio localizado no bairro Horto Florestal, realizando-a também em outros pontos, visando explicar as causas da grave contaminação da água distribuída com espécies químicas prováveis carcinogênicas, como o bromodiclorometano e tomar decisões para minimização dessa contaminação.

✓ Investigar a influência da qualidade da matéria orgânica na formação dos THMs, visando explorar esta, entre outras variáveis que possam estar influenciando na formação desses compostos na água bruta, tratada e durante as etapas de tratamento.

## REFERÊNCIAS

ABDULLAH, M. P.; YEW, C. H.; RAMLI, M. S. BIN. Formation, modeling and validation of trihalomethanes (THM) in Malaysian drinking water: A case study in the districts of Tampin, Negeri Sembilan and Sabak Bernam, Selangor, Malaysia. **Water Research**, v. 37, n. 19, p. 4637–4644, 2003.

ABUSALLOUT, I.; RAHMAN, S.; HUA, G. Effect of temperature and pH on dehalogenation of total organic chlorine, bromine and iodine in drinking water. **Chemosphere**, v. 187, p. 11–18, 2017.

ALLONIER, A. S.; KHALANSKI, M.; BERMOND, A.; CAMEL, V. Determination of trihalomethanes in chlorinated sea water samples using a purge-and-trap system coupled to gas chromatography. **Talanta**, v. 51, n. 3, p. 467–477, 2000.

ALVES, W. S.; SILVA, T. I. DA; MARROM, D. A. DA S.; SANTOS, T. M. DOS; SANTOS, H. R. DOS. Avaliação da qualidade da água do abastecimento público do município de Juazeiro do Norte, CE. **Desafios - Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins**, v. 4, n. 2, p. 112–119, 2017.

ANDERSSON, A.; ASHIQ, M. J.; SHOEB, M.; KARLSSON, S.; BASTVIKEN, D.; KYLIN, H. Evaluating gas chromatography with a halogen-specific detector for the determination of disinfection by-products in drinking water. **Environmental Science and Pollution Research** Advancements in Chemical Methods for Environmental Research, p. 1–10, 2018.

ANTONIOU, C. V.; KOUKOURAKI, E. E.; DIAMADOPOULOS, E. Determination of chlorinated volatile organic compounds in water and municipal wastewater using headspace–solid phase microextraction–gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v.1132, p. 310–314, 2006.

ARAMI, M.; LIMAU, N. Y.; MAHMOODI, N. M.; TABRIZI, N. S. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies. **Journal of Colloid Interface Science**, v.288, p. 371-376, 2005.

AWAD, J.; LEEUWEN, J. VAN; CHOW, C.; DRIKAS, M.; SMERNIK, R. J.; CHITTLEBOROUGH, D. J.; BESTLAND, E. Characterization of dissolved organic matter for prediction of trihalomethane formation potential in surface and sub-surface waters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 308, p. 430–439, 2016.

APHA; AWWA; WEF - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20.ed., Washington: American Public Health Association, 1998.

AZAMAT, J.; KHATAEE, A.; JOO, S. W. Molecular dynamics simulation of trihalomethanes separation from water by functionalized nanoporous graphene under induced pressure. **Chemical Engineering Science**, v. 127, p. 285–292, 2015.

\_\_\_\_. Molecular dynamics simulations of trihalomethanes removal from water using boron nitride nanosheets. **Journal of Molecular Modeling**, v. 22, n. 4, p. 1-8, 2016.

AZAMAT, J.; KHATAEE, A.; JOO, S. W.; YIN, B. Removal of trihalomethanes from aqueous solution through armchair carbon nanotubes: A molecular dynamics study. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 57, p. 70–75, 2015.

BACH, L.; GARBELINI, E. R.; STETS, S.; PERALTA-ZAMORA, P.; EMMEL, A. Experimental design as a tool for studying trihalomethanes formation parameters during water chlorination. **Microchemical Journal**, v. 123, p. 252–258, 2015.

BAHRI, M.; DRISS, M. R. Development of solid-phase microextraction for the determination of trihalomethanes in drinking water from Bizerte, Tunisia. **Desalination**, v. 250, n. 1, p. 414–417, 2010.

BEITA-SANDÍ, W.; KARANFIL, T. Removal of both N -nitrosodimethylamine and trihalomethanes precursors in a single treatment using ion exchange

resins. **Water Research**, v. 124, p. 20–28, 2017.

BOND, T.; HUANG, J.; GRAHAM, N. J. D.; TEMPLETON, M. R. Examining the interrelationship between DOC, bromide and chlorine dose on DBP formation in drinking water - A case study. **Science of the Total Environment**, v. 470–471, p. 469–479, 2014.

BOM, João Darci. **A influência da qualidade da água em reservatórios domiciliares na qualidade de vida da população de Umuarama-PR**. 2002. 94 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 2002.

BORGES, J. T. **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**. 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Unicamp, Campinas, São Paulo, 2002.

BRASIL, 2004. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 518 de 24 de março de 2004. Normas e padrão de potabilidade das águas destinadas ao consumo humano. Brasília.

BRASIL, MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, p. 43 – 49, 2011.

BRASIL, 2017. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria de Consolidação nº 5 de 28 de setembro de 2017. Dispõe sobre as ações e serviços de saúde do Sistema Único de Saúde (SUS).

BROOKS, E.; FREEMAN, C.; GOUGH, R.; HOLLIMAN, P. J. Tracing dissolved organic carbon and trihalomethane formation potential between source water and finished drinking water at a lowland and an upland UK catchment. **Science of the Total Environment**, v. 537, p. 203–212, 2015.

BUSZEWSKI, B.; LIGOR, T.; Application of different extraction methods in tap water quality control. **Water Air Soil pollution**, v. 129, p. 155- 165, 2001.

CAMPILLO, N.; AGUINAGA, N.; VIÑAS, P.; LÓPEZ-GARCÍA, I.; HERNÁNDEZ-CÓRDOBA, M. Purge-and-trap preconcentration system coupled to capillary gas chromatography with atomic emission detection for 2,4,6-trichloroanisole determination in cork stoppers and wines. **Journal of Chromatography A**, v. 1061, n. 1, p. 85–91, 2004.

CARO, J.; GALLEGO, M. Development of a sensitive thermal desorption method for the determination of trihalomethanes in humid ambient and alveolar air. **Talanta**, v. 76, n. 4, p. 847–853, 2008.

CARO, J.; SERRANO, A.; GALLEGO, M. Direct screening and confirmation of priority volatile organic pollutants in drinking water. **Journal of Chromatography A**, v.1138, p. 244-259, 2007.

CARTER, R. A. A.; JOLL, C. A. Occurrence and formation of disinfection by-products in the swimming pool environment: A critical review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 58, p. 19–50, 2017.

CESCO, D. D. **Avaliação em escala real da formação de THMs em águas de abastecimento**. 2007. 82 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, São Paulo, 2007.

CHANG, H.; LIANG, H.; QU, F.; LIU, B.; YU, H.; DU, X.; LI, G.; SNYDER, S. A. Hydraulic backwashing for low-pressure membranes in drinking water treatment: A review. **Journal of Membrane Science**, v. 540, p. 362–380, 2017.

CHO, D. H.; KONG, S. H.; OH, S. G. Analysis of Trihalometanos in drinking water using headspace-SPME technique with gas chromatography. **Water Research**, v. 37, p. 402 – 408, 2003.

CHOWDHURY, Z.K.; MORAN, M. & CHAFFIN, J.: **Optimization of NOM Precursors and Arsenic Removal by Enhanced Coagulation**, AWWA Conference Proceedings, 1994.

CHU, W.; LI, D.; GAO, N.; YIN, D.; ZHANG, Y.; ZHU, Y. Comparison of free amino acids and short oligopeptides for the formation of trihalomethanes and haloacetonitriles during chlorination: Effect of peptide bond and pre-oxidation. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 623–631, 2015.

CHU, W.; YAO, D.; DENG, Y.; SUI, M.; GAO, N. Production of trihalomethanes, haloacetaldehydes and haloacetonitriles during chlorination of microcystin-LR and impacts of pre-oxidation on their formation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 327, p. 153–160, 2017.

COSTET, N.; GARLANTÉZEC, R.; MONFORT, C.; ROUGET, F.; GAGNIÈRE, B.; CHEVRIER, C.; CORDIER, S. Environmental and urinary markers of prenatal exposure to drinking water disinfection by-products, fetal growth, and duration of gestation in the PELAGIE birth cohort (Brittany, France, 2002-2006). **American Journal of Epidemiology**, v. 175, n. 4, p. 263–275, 2012.

CULEA, M.; COZAR, O.; RISTOIU, D. Methods validation for the determination of trihalomethanes in drinking water. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 41, n. 12, p. 1594–1597, dez. 2006.

CUNHA, Grazielle da Costa. **Avaliação da potencialidade da humina na adsorção/ dessorção dos trihalometanos**. 2010. 120 p. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, Sergipe, 2010.

DEBORDE, M.; GUNTEN, U. VON. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-Kinetics and mechanisms: A critical review. **Water Research**, v. 42, n. 1–2, p. 13–51, 2008.

DEEUDOMWONGSA, P.; PHATTARAPATTAMAWONG, S.; ANDREW LIN, K. Y. Control of disinfection byproducts (DBPs) by ozonation and peroxone process: Role of chloride on removal of DBP precursors. **Chemosphere**, v. 184, p. 1215–1222, 2017.

DELVAUX JÚNIOR, N. A.; QUEIROZ, M. E. L. R. DE; NEVES, A. A.; OLIVEIRA, A. F.; SILVA, M. R. F. DA; FARONI, L. R. A.; HELENO, F. F.

Headspace solid phase microextraction-gas chromatography for the determination of trihalomethanes in fish. **Microchemical Journal**, v. 133, p. 539–544, 2017.

DING, S.; CHU, W.; BOND, T.; WANG, Q.; GAO, N.; XU, B.; DU, E. Formation and estimated toxicity of trihalomethanes, haloacetonitriles, and haloacetamides from the chlor(am)ination of acetaminophen. **Journal of Hazardous Materials**, v. 341, p. 112–119, 2018.

DOMÍNGUEZ-TELLO, A.; ARIAS-BORREGO, A.; GARCÍA-BARRERA, T.; GÓMEZ-ARIZA, J. L. Application of hollow fiber liquid phase microextraction for simultaneous determination of regulated and emerging iodinated trihalomethanes in drinking water. **Journal of Chromatography A**, v. 1402, p. 8–16, 2015.

DU, Y.; LV, X. T.; WU, Q. Y.; ZHANG, D. Y.; ZHOU, Y. T.; PENG, L.; HU, H. Y. Formation and control of disinfection byproducts and toxicity during reclaimed water chlorination: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 58, p. 51–63, 2017.

EKDAHL, A.; ABRAHAMSSON, K. A simple and sensitive method for the determination of volatile halogenated organic compounds in sea water in the amol l-1 to pmol l-1 range. **Analytica Chimica Acta**, v. 357, n. 3, p. 197–209, 1997.

EL-ATTAFIA, B.; SORAYA, M. Presence and seasonal variation of trihalomethanes (THMs) levels in drinking tap water in Mostaganem Province in northwest Algeria. **Electronic physician**, v. 9, n. 5, p. 4364–4369, 2017.

ESPIGARES, M.; LARDELLI, P.; ORTEGA, P. Evaluating trihalomethane content in drinking water on the basis of common monitoring parameters: regression models. **J Environ Health**, v. 66, n. 3, p. 9–13, 2003.

FARAJI, H.; HELALIZADEH, M.; KORDI, M. R. Overcoming the challenges of conventional dispersive liquid-liquid microextraction: analysis of THMs in chlorinated swimming pools. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 410,

n. 2, p. 605–614, 2018.

FAWELL, J. Risk Assessment Case Study – Chloroform and Related Substances. **Food and Chemical Toxicology**, v. 38, p. S91-S95, 2000

FLORENTIN, A.; HAUTEMANIÈRE, A.; HARTEMANN, P. Health effects of disinfection by-products in chlorinated swimming pools. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 214, n. 6, p. 461–469, 2011.

FONT-RIBERA, L. et al. Long-term exposure to trihalomethanes in drinking water and breast cancer in the Spanish multicase-control study on cancer (MCC-SPAIN). **Environment International**, v. 112, n. December 2017, p. 227–234, 2018.

FONT-RIBERA, L.; COTTA, J. C.; GÓMEZ-GUTIÉRREZ, A.; VILLANUEVA, C. M. Trihalomethane concentrations in tap water as determinant of bottled water use in the city of Barcelona. **Journal of Environmental Sciences**, v. 58, p. 77–82, 2017.

FU, J.; LEE, W. N.; COLEMAN, C.; NOWACK, K.; CARTER, J.; HUANG, C. H. Removal of disinfection byproduct (DBP) precursors in water by two-stage biofiltration treatment. **Water Research**, v. 123, p. 224–235, 2017.

FUNASA. **Potenciais fatores de risco à saúde decorrentes da presença de subprodutos de cloração na água utilizada para consumo humano**, Ministério da Saúde, Brasília, 2007.

GALLARD, H.; GUNTEN, U.V. Chlorination of natural organic matter: kinetics of chlorination and of THM formation. **Water Research**, v. 36, n. 1, p. 65-74, 2002.

GARCIA-VILLANOVA, R. J.; GARCIA, C.; GOMEZ, J. A.; GARCIA, M. P.; ARDANUY, R. Formation, evolution and modeling of trihalomethanes in the drinking water of a town: II. In the distribution system. **Water Research**, v. 31, n. 6, p. 1405–1413, jun. 1997.

GOLFINOULOPOLOS, S. K.; LEKKAS, T. D.; NIKOLAOU, A. D. Comparison of methods for determination of volatile organic compounds in drinking water. **Chemosphere**, v. 45, p. 275-284, 2001.

GONZÁLEZ-GAGO, A.; MARCHANTE-GAYÓN, J. M.; GARCÍA ALONSO, J. I. Determination of trihalomethanes in drinking water by GC-ICP-MS using compound independent calibration with internal standard. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 22, n. 9, p. 1138–1144, 2007.

GOPAL, K.; TRIPATHY, S. S.; BERSILLON, J. L.; DUBEY, S. P. Chlorination byproducts, their toxicodynamics and removal from drinking water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, n. 1–2, p. 1–6, 2007.

GOUGH, R.; HOLLIMAN, P. J.; WILLIS, N.; FREEMAN, C. Dissolved organic carbon and trihalomethane precursor removal at a UK upland water treatment works. **Science of the Total Environment**, v. 468–469, p. 228–239, 2014.

GOVERNMENT OF CANADA, H. C. H. E. AND C. S. B. S. E. P. W. Q. AND H. B. **Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical Document: Trihalomethanes - Health Canada**, 2006.

GUEDES, H. A. S.; SILVA, D. D. DA; ELESBON, A. A. A.; RIBEIRO, C. B. M.; MATOS, A. T. DE; SOARES, J. H. P. Aplicação da análise estatística multivariada no estudo da qualidade da água do Rio Pomba, MG. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 5, p. 558–563, 2012.

GUIMARÃES, A. D.; CARVALHO, J. J.; ALPENDURADA, M. F. Simultaneous analysis of 23 priority volatile compounds, in water by solid phase microextraction – gas chromatography – mass spectrometry and estimation of the method's uncertainty. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 88, n. 3, p. 151-164, 2008.

GUO, Z. B.; LIN, Y. L.; XU, B.; HU, C. Y.; HUANG, H.; ZHANG, T. Y.; CHU, W. H.; GAO, N. Y. Factors affecting THM, HAN and HNM formation during UV-chlor(am)ination of drinking water. **Chemical Engineering Journal**, v. 306, p.

1180–1188, 2016.

HACH. **Analytical procedures for DR/2010 instruments: THM Plus™ – trihalomethanes**. Loveland, Colorado: Hach Company World Headquarters, 1999. 14 p.

HAN, Q.; YAN, H.; ZHANG, F.; XUE, N.; WANG, Y.; CHU, Y.; GAO, B. Trihalomethanes (THMs) precursor fractions removal by coagulation and adsorption for bio-treated municipal wastewater: Molecular weight, hydrophobicity/hydrophilicity and fluorescence. **Journal of Hazardous Materials**, v. 297, p. 119–126, 2015.

HOLMES, B. E.; SMEESTER, L.; FRY, R. C.; WEINBERG, H. S. Identification of endocrine active disinfection by-products (DBPs) that bind to the androgen receptor. **Chemosphere**, v. 187, p. 114–122, nov. 2017.

HOW, Z. T.; KRISTIANA, I.; BUSETTI, F.; LINGE, K. L.; JOLL, C. A. Organic chloramines in chlorine-based disinfected water systems: A critical review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 58, p. 2–18, 2017.

HSU, C. H.; JENG, W. L.; CHANG, R. M.; CHIEN, L. C.; HAN, B. C. Estimation of potential lifetime cancer risks for trihalomethanes from consuming chlorinated drinking water in Taiwan. **Environmental Research**, v. 85, n. 2, p. 77–82, 2001.

HUA, G.; RECKHOW, D. A.; ABUSALLOUT, I. Correlation between SUVA and DBP formation during chlorination and chloramination of NOM fractions from different sources. **Chemosphere**, v. 130, p. 82–89, 2015.

IARC. **Re-evaluation of some organic chemicals, hydrazine and hydrogen peroxide**. Lyon, International Agency for Research on Cancer (IARC Monographs for the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Volume 71, 1999a.

IARC. **Some chemicals that cause tumours of the kidney or urinary bladder in rodents and some other substances**. Lyon, International Agency

for Research on Cancer (IARC Monographs for the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Volume 73,1999b.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2016. Disponível em <<https://ibge.gov.br>> acesso em outubro de 2018.

IMAI, A.; MATSUSHIGE, K.; NAGAI, T. Trihalomethane formation potential of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake. **Water Research**, v. 37, n. 17, p. 4284-4294, 2003.

JONES, D. B.; SAGLAM, A.; SONG, H.; KARANFIL, T. The impact of bromide/iodide concentration and ratio on iodinated trihalomethane formation and speciation. **Water Research**, v. 46, n. 1, p. 11–20, 2012.

JONES, D. B.; SONG, H.; KARANFIL, T. The effects of selected preoxidation strategies on I-THM formation and speciation. **Water Research**, v. 46, n. 17, p. 5491–5498, 2012.

KIM, J.; KANG, B. DBPs removal in GAC filter-adsorber. **Water Resource**, v. 42, p. 145-152, 2008.

KIM, J., CHUNG, Y., SHIN, D., KIM, M., LEE, Y., LIM, Y., LEE, D. Chlorination by-product in surface water treatment process. **Desalination**, v. 15, p. 1-9, 2002.

KRASNER, S. W.; CANTOR, K. P.; WEYER, P. J.; HILDESHEIM, M.; AMY, G. Case study approach to modeling historical disinfection by-product exposure in Iowa drinking waters. **Journal of Environmental Sciences**, v. 58, p. 183–190, 2017.

KUIVINEN, J.; JOHNSON, H. Determination of trihalomethanes and some chlorinated solvents in drinking water by headspace technique with capillary column gas-chromatography. **Water Research**, v. 33, n. 5, p. 1201–1208, 1999.

KUMARI, M.; GUPTA, S. K. Age dependent adjustment factor (ADAF) for the estimation of cancer risk through trihalomethanes (THMs) for different age

groups- A innovative approach. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 148, n. November 2017, p. 960–968, 2018.

LARA-GONZALO, A.; SÁNCHEZ-URÍA, J. E.; SEGOVIA-GARCÍA, E.; SANZ-MEDEL, A. Critical comparison of automated purge and trap and solid-phase microextraction for routine determination of volatile organic compounds in drinking waters by GC-MS. **Talanta**, v. 74, n. 5, p. 1455–1462, 2008.

LATIFOGLU, A. Formation of Trihalomethanes by the Disinfection of Drinking Water. **Indoor and Built Environment**, v. 12, n. 6, p. 413–417, 2003.

LEE, S. C.; GUO, H.; LAM, S. M. J.; LAU, S. L. A. Multipathway risk assessment on disinfection by-products of drinking water in Hong Kong. **Environmental Research**, v. 94, n. 1, p. 47–56, 2004.

LEE, W. N.; HUANG, C. H.; ZHU, G. Analysis of 40 conventional and emerging disinfection by-products in fresh-cut produce wash water by modified EPA methods. **Food Chemistry**, v. 256, n. September 2017, p. 319–326, 2018.

LEGAY, C., RODRIGUEZ, M. J., SÉRODES, J. B., LEVALLOIS, P. Estimation of chlorination by-products presence in drinking water in epidemiological studies on adverse reproductive outcomes: A review. **Science of Total Environ.**, v. 408, p. 456-472, 2010.

LEITE, Rafael Wihby. **Validação de um método de extração gás-líquido “headspace” acoplado a um CG-EM para determinação de THM em água potável da região de Maringá.** 2009. 96 p. Dissertação (Mestrado em Química) Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.

LEIVADARA, S. V.; NIKOLAOU, A. D.; LEKKAS, T. D. GOLFINOPOULOS, S. K.; KOSTOPOULOU, M. N. Determination of organic compounds in bottled waters. **Food Chemistry**, v. 108, p. 277, 2008.

LEVCHUK, I.; RUEDA MÁRQUEZ, J. J.; SILLANPÄÄ, M. Removal of natural organic matter (NOM) from water by ion exchange – A review. **Chemosphere**,

v. 192, p. 90–104, 2018.

LIU, C.; OLIVARES, C. I.; PINTO, A. J.; LAUDERDALE, C. V.; BROWN, J.; SELBES, M.; KARANFIL, T. The control of disinfection byproducts and their precursors in biologically active filtration processes. **Water Research**, v. 124, p. 630–653, 2017.

LU, C. S., CHUNG, Y. L., CHANG, K. F. Adsorption of trihalomethanes from water carbon nanotubes. **Water Research**, v. 39, p. 1183-1189, 2005.

LUKS-BETLEJ, K.; BODZEK, D. Occurrence of trihalomethanes, particularly those containing bromine, in polish drinking waters. **Polish Journal of Environmental Studies**, v.11, n. 3, p. 255- 260, 2002.

MACÊDO, J.A.B.; BARRA, M.M. **Derivados clorados de origem orgânica uma solução para o processo de desinfecção de água potável e para desinfecção de indústrias**. In: Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 5, 2002, Vitória – ES. Anais. Rio de Janeiro: ABES, 2002.

MALIK, P. K. Use of activated carbons prepared from sawdust and ricehusk of adsorption of acid dyes: a case study of acid yellow 36. **Dyes Pigments**, v. 56, p. 239-249, 2003.

MARCOUX, A.; PELLETIER, G.; LEGAY, C.; BOUCHARD, C.; RODRIGUEZ, M. J. Behavior of non-regulated disinfection by-products in water following multiple chlorination points during treatment. **Science of the Total Environment**, v. 586, p. 870–878, 2017.

MARMO, R. M. **Formação e remoção de trihalometanos em águas de abastecimento tratadas, na pré-oxidação, com cloro livre**. 2005. 226 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

MCMURRY, J. **Organic Chemistry**. 9. ed., Cengage Learning, 2016.

MEIRA, M.; QUINTELLA, C. M.; FERRER, T. M.; GONÇALVES DA SILVA, H.

R.; GUIMARÃES, A. K.; SANTOS, M. A.; COSTA NETO, P. R. DA; PEPE, I. M. Identificação de adulteração de biocombustível por adição de óleo residual ao diesel por espectrofluorimetria total 3d e análise das componentes principais. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 621–624, 2011.

MENEZES, F. G.; GALLARDO, H.; ZUCCO, C. Recentes aplicações sintéticas de compostos orgânicos tricloro(bromo)metila substituídos. Revisão. **Química Nova**, v. 33, n. 10, p. 2233–2244, 2010.

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.

MOHD ZAINUDIN, F.; ABU HASAN, H.; SHEIKH ABDULLAH, S. R. An overview of the technology used to remove trihalomethane (THM), trihalomethane precursors, and trihalomethane formation potential (THMFP) from water and wastewater. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 57, p. 1–14, 2018.

MONTESINOS, I.; GALLEGO, M. Solvent-minimized extraction for determining halonitromethanes and trihalomethanes in water. **Journal of Chromatography A**, v. 1248, p. 1–8, 2012.

MORAWSKI, A. W., KALENCZUK, R., INAGAKI, M. Adsorption of trihalomethanes [THMs] onto carbon spheres. **Desalination**, v.130, p. 107-112, 2000.

MOTA, E. R. **Formação de trihalometanos em águas deabastecimento tratadas com cloro e os riscos potenciais à saúde pública**. 2011. 75 p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso Bacharelado em Química). Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

NAKAMURA, S.; DAISHIMA, S. Simultaneous determination of 22 volatile

organic compounds, methyl-tert-butyl ether, 1,4-dioxane, 2-methylisoborneol and geosmin in water by headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 548, n. 1–2, p. 79–85, 2005.

NIKOLAOU, A. D.; GOLFINOPOULOS, S. K.; LEKKAS, T. D. Formation of organic by-products during chlorination of natural waters. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 4, n. 6, p. 910–916, 2002b.

NIKOLAOU, A. D.; LEKKAS, T. D.; GOLFINOPOULOS, S. K.; KOSTOPOULOU, M. N. Application of different analytical methods for determination of volatile chlorination by-products in drinking water. **Talanta**, v. 56, n. 4, p. 717–726, 2002a.

NIKOLAOU, A.; GOLFINOPOULOS, S.; RIZZO, L.; LOFRANO, G.; LEKKAS, T.; BELGIORNO, V. Optimization of analytical methods for the determination of DBPs: Application to drinking waters from Greece and Italy. **Desalination**, v. 176, n. 1–3, p. 25–36, jun. 2005.

NOGUEIRA, A. DE S. **Avaliação da formação de trihalometanos em um sistema de abastecimento de água para consumo humano**. 2011. 95 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

OLIVEIRA, R. R. de. **Estudo do potencial de formação de trihalometanos na água da lagoa de Extremoz-RN**. 2017. 73 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais). Instituto Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

OPAS - Organización Panamericana de la Salud. **Guias para la Calidad del Agua Potable. Volumes I, II e III**. Genebra: Opas, 1987.

PANTELAKI, I.; VOUTSA, D. Formation of iodinated THMs during chlorination of water and wastewater in the presence of different iodine sources. **Science of the Total Environment**, v. 613–614, p. 389–397, 2018.

PANYAKAPO, M.; SOONTORNCHAI, S.; PAOPUREE, P. Cancer risk

assessment from exposure to trihalomethanes in tap water and swimming pool water. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, n. 3, p. 372–378, 2008.

PÉREZ PAVÓN, J. L.; HERRERO MARTÍN, S.; GARCÍA PINTO, C.; MORENO CORDERO, B. Determination of trihalomethanes in water samples: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 629, n. 1–2, p. 6–23, 2008a.

PÉREZ PAVÓN, J. L.; MARTÍN, S. H.; GARCÍA PINTO, C.; MORENO CORDERO, B. Headspace-programmed temperature vaporizer-fast gas chromatography-mass spectrometry coupling for the determination of trihalomethanes in water. **Journal of Chromatography A**, v. 1194, n. 1, p. 103–110, 2008b.

PEVERLY, A. A.; PETERS, D. G. Electrochemical determination of trihalomethanes in water by means of stripping analysis. **Analytical Chemistry**, v. 84, n. 14, p. 6110–6115, 2012.

PINHEIRO, P. B. M.; SILVA, J. C. G. E. DA. Detection of 2,4,6-trichloroanisole in chlorinated water at nanogram per litre levels by SPME-GC-ECD. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 382, n. 2, p. 341–346, 2005.

QI, W.; ZHANG, H.; HU, C.; LIU, H.; QU, J. Effect of ozonation on the characteristics of effluent organic matter fractions and subsequent associations with disinfection by-products formation. **Science of the Total Environment**, v. 610–611, p. 1057–1064, 2018a.

\_\_\_\_. Effect of ozonation on the characteristics of effluent organic matter fractions and subsequent associations with disinfection by-products formation. **Science of the Total Environment**, v. 610–611, p. 1057–1064, 2018b.

RAMAVANDI, B.; FARJADFARD, S.; ARDJMAND, M.; DOBARADARAN, S. Effect of water quality and operational parameters on trihalomethanes formation potential in Dez River water, Iran. **Water Resources and Industry**, v. 11, p. 1–12, 2015.

RIBEIRO, Fabiana Alves de lima Ferreira, M. M. C., Morano, S. C., da Silva, L. R., & Schneider, R. P. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 164-171, 2008.

RICHARDSON, S.D., TERNES, T.A., 2014. Water analysis: emerging contaminants and current issues. **Analytical Chemistry**, v. 86, n. 6, p. 2813–2848, 2014.

RICHARDSON, S. D.; PLEWA, M. J.; WAGNER, E. D.; SCHOENY, R.; DEMARINI, D. M. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research. **Mutation Research - Reviews in Mutation Research**, v. 636, n. 1–3, p. 178–242, 2007.

RIZZO, L.; SELCUK, H.; NIKOLAOU, A.; BELGIORNO, V.; BEKBOLET, M.; MERIC, S. Formation of chlorinated organics in drinking water of Istanbul (Turkey) and Salerno (Italy). **Global Nest Journal**, v. 7, n. 1, p. 95–105, 2005.

ROCCARO, P.; KORSHIN, G. V.; COOK, D.; CHOW, C. W. K.; DRIKAS, M. Effects of pH on the speciation coefficients in models of bromide influence on the formation of trihalomethanes and haloacetic acids. **Water Research**, v. 62, p. 117–126, 2014.

RODRIGUES, F. M. **Análise do risco da presença de trihalometanos em água para consumo humano, no distrito de Braga**. 2014. 135 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade do Minho, Braga, 2002.

ROOK, J. J. Chlorination reactions of fulvic acids in natural waters. **Environmental Science Technology**. v. 11, p. 478-482, 1977.

ROOK, J. J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters. **Water Treatment and Examination**, v. 23, p. 234-243, 1974.

SALAMEH, E.; ALAWI, M.; BATARSEH, M.; JIRIES, A. Determination of trihalomethanes and the ionic composition of groundwater at Amman City,

Jordan. **Hydrogeology Journal**, v. 10, n. 2, p. 332–339, 2002.

SALAS, L. A.; CANTOR, K. P.; TARDON, A.; SERRA, C.; CARRATO, A.; GARCIA-CLOSAS, R.; ROTHMAN, N.; MALATS, N.; SILVERMAN, D.; KOGEVINAS, M.; VILLANUEVA, C. M. Biological and statistical approaches for modeling exposure to specific trihalomethanes and bladder cancer risk. **American Journal of Epidemiology**, v. 178, n. 4, p. 652–660, 2013.

SALVO, Mara Teresa de. **Redução de precursores de trihalometanos por coagulação otimizada**. Campinas: 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Unicamp, Campinas, São Paulo, 2002.

SAN JUAN, P. M.; CARRILLO, J. D.; TENA, M. T. Fibre selection based on an overall analytical feature comparison for the solid-phase microextraction of trihalomethanes from drinking water. **Journal of Chromatography A**, v. 1139, n. 1, p. 27–35, 2007.

SANTOS, S. S. A. **Caracterização e utilização de resíduo sólido: lodo de eta, como matéria prima para confecção de elementos da construção civil**. 2011. 87 p. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

SANTOS, B. V. DE A. P. DOS. **Formação e remoção de trihalometanos em águas de abastecimento utilizando permanganato de potássio e carvão ativado em pó**. 2005. 193 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Estadual De Campinas, São Paulo, 2005.

SILLANPÄÄ, M.; NCIBI, M. C.; MATILAINEN, A. Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review. **Journal of Environmental Management**, v. 208, p. 56–76, 2018.

SILVA, B. H. DE L.; MELO, M. A. B. DE. Trihalomethanes in Fresh Water and Cancer Hazard: Simulation Using Interaction Potential and Bäcklund Transformations. **Química Nova**, v. 38, n. 3, p. 309–315, 2015.

SMITH, L.A.; DIETRICH, A.M.; MANN, P.D.; HARGETTE, P.H.; KNOCKE, W.R.; HOEHN, R.C. & RANDTKE, S.J. **Effects of Enhanced Coagulation on Halogenated Disinfection Byproduct Formation Potentials**, AWWA Conference Proceedings, 1994.

STACK, M. A.; FITZGERALD, G.; O'CONNELL, S.; JAMES, K. J. Measurement of trihalomethanes in potable and recreational waters using solid phase micro extraction with gas chromatography-mass spectrometry. **Chemosphere**, v. 41, n. 11, p. 1821–1826, 2000.

STAT SOFT INC. (2004) Statistica (data analysis software system) version 7. Disponível em <<http://www.statsoft.com>>.

THIRIAT, N.; PAULUS, H.; BOT, B. LE; GLORENNEC, P. Exposure to inhaled THM: Comparison of continuous and event-specific exposure assessment for epidemiologic purposes. **Environment International**, v. 35, n. 7, p. 1086–1089, 2009.

TOKMAK, B.; CAPAR, G.; DILEK, F. B.; YETIS, U. Trihalomethanes and associated potential cancer risks in the water supply in Ankara, Turkey. **Environmental Research**, v. 96, n. 3, p. 345–352, 2004.

TOMASZEWSKA, M.; MOZIA, S.; MORAWSKI, A. W. Removal of organic matter by coagulation enhanced with adsorption on PAC. **Desalination**, v. 161, n. 1, p. 79-87, 2004.

TOMINAGA, M. Y.; MIDIO, A. F. Exposicao humana a trihalometanos presentes em agua tratada. **Revista de Saude Publica**, v. 33, n. 4, p. 413–421, 1999.

TSAGKARI, E.; SLOAN, W. T. Impact of Methylobacterium in the drinking water microbiome on removal of trihalomethanes. **International Biodeterioration & Biodegradation**, 8 ago. 2018.

USEPA. **EPA Drinking Water Guidance on Disinfection By-Products Advice Note No. 4. Version 2. Disinfection By-Products in Drinking Water**. Estados Unidos: Environmental Protection Agency, 2010.

USEPA. **National Primary Drinking Water Regulations: Stage 2 Disinfectants and Disinfection Byproducts Rule; Final Rule.** Estados Unidos: Environmental Protection Agency, Registro Federal, v. 71, nº 2, 2006.

USEPA. **Alternative disinfectants and oxidants guidance manual.** Estados Unidos: Environmental Protection Agency, 1999.

USEPA. **Method 524.2, Measurements of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column Gas Chromatography–Mass Spectrometry,** Estados Unidos: Environmental Protection Agency, 1995a.

USEPA. **Method 551.1 - Determination of Chlorination Disinfection Products and Chlorinated Solvents in Drinking Water by Liquid–Liquid Extraction and Gas Chromatography with Electron-Capture Detection,** Estados Unidos: Environmental Protection Agency, 1995b.

USEPA. **Method 8260A – Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry: Capillary Column Technique.** Estados Unidos: Environmental Protection Agency 1994.

UYAK, V. Multi-pathway risk assessment of trihalomethanes exposure in Istanbul drinking water supplies. **Environment International**, v. 32, n. 1, p. 12–21, 2006.

UYAK, V.; TOROZ, I. Investigation of bromide ion effects on disinfection by-products formation and speciation in an Istanbul water supply. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, n. 2, p. 445–451, 2007.

UYAK, V.; TOROZ, I.; MERIÇ, S. Monitoring and modeling of trihalomethanes (THMs) for a water treatment plant in Istanbul. **Desalination**, v. 176, n. 1–3 SPEC. ISS., p. 91–101, 2005.

VACHON, J.; PAGÉ-LARIVIÈRE, F.; SIRARD, M.-A.; RODRIGUEZ, M. J.; LEVALLOIS, P.; CAMPAGNA, C. Availability, Quality, and Relevance of Toxicogenomics Data for Human Health Risk Assessment: A Scoping Review of the Literature on Trihalomethanes. **Toxicological Sciences**, v. 163, n. 2, p.

364–373, 1 jun. 2018.

VICINI, L. **Análise multivariada da teoria à prática**. 2005. 215 p. Monografia (Especialização em Engenharia de Produção). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005.

VIEIRA, F.S.V.; REBOUÇAS, M. V.; ANDRADE, J. B. de. Determinação de compostos carbonilados e carboxilados em derivados de petróleo. **Química Nova**, v. 35, n. 8, 2012.

VILLANUEVA, C. M. et al. Assessment of lifetime exposure to trihalomethanes through different routes. **Occupational and Environmental Medicine**, v. 63, n. 4, p. 273–277, 2006.

VILLANUEVA, C. M. et al. Drinking water disinfection by-products during pregnancy and child neuropsychological development in the INMA Spanish cohort study. **Environment International**, v. 110, n. October 2017, p. 113–122, 2018.

VILLANUEVA, C. M.; GAGNIERE, B.; MONFORT, C.; NIEUWENHUIJSEN, M. J.; CORDIER, S. Sources of variability in levels and exposure to trihalomethanes. **Environmental Research**, v. 103, n. 2, p. 211–220, 2007.

WAGNER, E. D.; PLEWA, M. J. CHO cell cytotoxicity and genotoxicity analyses of disinfection by-products: An updated review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 58, p. 64–76, 2017.

WANG, G. S.; DENG, Y. C.; LIN, T. F. Cancer risk assessment from trihalomethanes in drinking water. **Science of the Total Environment**, v. 387, n. 1–3, p. 86–95, 2007.

WENG, S. C.; YANG, J. Y.; LI, Y. H.; BLATCHLEY, E. R. UV-induced effects on toxicity of model disinfection byproducts. **Science of the Total Environment**, v. 599–600, p. 94–97, 2017.

WENHAI, C.; TENGFEI, C.; ERDENG, D.; DENG, Y.; YINGQING, G.; NAIYUN, G. Increased formation of halomethanes during chlorination of chloramphenicol

in drinking water by UV irradiation, persulfate oxidation, and combined UV/persulfate pre-treatments. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 124, p. 147–154, 2016.

WESTERHOFF, P.; CHAO, P.; MASH, H. Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromine. **Water Research**, v. 38, n. 6, p. 1502-1513, 2004.

WONG, H.; MOK, K. M.; FAN, X. J. Natural organic matter and formation of trihalomethanes in two water treatment processes. **Desalination**, v. 210, n. 1–3, p. 44–51, 2007.

WUJCIK, E. K.; DUIRK, S. E.; CHASE, G. G.; MONTY, C. N. A visible colorimetric sensor based on nanoporous polypropylene fiber membranes for the determination of trihalomethanes in treated drinking water. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 223, p. 1–8, 2016.

XIA, Y.; LIN, Y. L.; XU, B.; HU, C. Y.; GAO, Z. C.; CHU, W. H.; GAO, N. Y. Iodinated trihalomethane formation during chloramination of iodate-containing waters in the presence of zero valent iron. **Water Research**, v. 124, p. 219–226, 2017.

XU, Z.; LI, X.; HU, X.; YIN, D. Distribution and relevance of iodinated X-ray contrast media and iodinated trihalomethanes in an aquatic environment. **Chemosphere**, v. 184, p. 253–260, 2017.

XUE, C.; WANG, Q.; CHU, W.; TEMPLETON, M. R. The impact of changes in source water quality on trihalomethane and haloacetonitrile formation in chlorinated drinking water. **Chemosphere**, v. 117, n. 1, p. 251–255, 2014.

YE, B.; WANG, W.; YANG, L.; WEI, J. Factors influencing disinfection by-products formation in drinking water of six cities in China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1–3, p. 147–152, 2009.

ZARPELON, A.; RODRIGUES, E. M. Histórico O cloro como agente desinfetante Ação desinfetante do cloro. p. 1–15, 2018.

ZHANG, Y.; SHAO, Y.; GAO, N.; CHU, W.; SUN, Z. Removal of microcystin-LR by free chlorine: Identify of transformation products and disinfection by-products formation. **Chemical Engineering Journal**, v. 287, p. 189–195, 2016.

ZHANG, F. et al. Reduction of organic matter and trihalomethane formation potential in reclaimed water from treated municipal wastewater by coagulation and adsorption, **Chemical Engineering Journal**, v.223, p.696 – 703, 2013.

ZHAO, R. S.; LAO, W. J.; XU, X. B. Headspace liquid-phase microextraction of trihalomethanes in drinking water and their gas chromatographic determination. **Talanta**, v. 62, n. 4, p. 751–756, 2004.

ZHAO, Y.; YANG, H. WEI; LIU, S. TING; TANG, S.; WANG, X. MAO; XIE, Y. F. Effects of metal ions on disinfection byproduct formation during chlorination of natural organic matter and surrogates. **Chemosphere**, v. 144, p. 1074–1082, 2016.

ZONG, W.; SUN, F.; PEI, H.; HU, W.; PEI, R. Microcystin-associated disinfection by-products: The real and non-negligible risk to drinking water subject to chlorination. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 498–506, 2015.

ZYGMUNT, B. Determination of trihalomethanes in aqueous samples by means of a purge-and-trap system with on-sorbent focusing coupled to gas chromatography with electron-capture detection. **Journal of Chromatography A**, v. 725, n. 1, p. 157–163, 1996.

**APÊNDICE A** – Matriz de dados para Análise multivariada 60 x 12 (60 casos, 12 variáveis) englobando os dados de água distribuída e armazenada em tanques dos condomínios dos bairros Boca do Rio, Costa Azul e Horto Florestal.

AMOSTRA	pH	Condutividade	Temperatura	COT	CI Livre	CI Total	CI Comb	TCM	BDCM	DBC	TBM	TTHM
		(us/cm)	(°C)	mg L <sup>-1</sup>			µg L <sup>-1</sup>					
BRT21	8,6	193,3	29,7	13,0	0,02	0,02	0,00	234,8	152,6	56,8	8,4	452,8
BRT22	7,25	194,2	28,1	0,3	0,02	0,02	0,00	6,4	2,2	4,1	3,4	16,1
BRT23	7,55	236,0	27,6	0,3	0,02	0,02	0,00	22,0	31,2	13,1	4,6	70,9
BRT24	7,74	197,2	30,4	0,3	0,02	0,02	0,00	166,5	146,2	95,4	9,3	417,5
BRT25	7,77	280,0	29,0	5,0	0,02	0,02	0,00	79,6	128,1	32,3	10,7	250,8
BRT26	6,92	197,5	27,6	0,3	0,02	0,02	0,00	299,1	205,6	176,8	15,3	696,8
BRT27	6,62	192,8	26,6	11,0	0,26	0,49	0,23	303,0	201,7	158,6	4,3	667,6
BRT28	6,71	191,2	28,7	36,0	0,19	0,49	0,30	236,9	143,6	25,3	4,8	410,6
BRT29	6,68	194,1	27,1	0,3	0,20	0,52	0,32	307,1	204,9	171,4	4,7	688,1
BRT30	6,94	193,3	27,6	0,3	0,22	0,49	0,27	262,9	173,9	126,8	8,9	572,5
BRT31	6,99	193,5	27,3	17,0	0,19	0,43	0,24	191,9	118,0	15,1	3,7	328,7
BRT32	7,06	194,6	28,1	0,3	0,22	0,46	0,24	309,5	205,9	170,5	12,7	698,7
BRT51	7,5	359,0	29,8	6,5	0,05	0,35	0,30	97,6	76,3	75,0	0,7	249,5
BRT52	7,55	310,0	29,4	7,3	0,04	0,35	0,31	75,2	63,4	59,5	4,4	202,5
BRT53	7,48	323,0	30,7	7,9	0,03	0,28	0,25	93,2	74,3	68,3	4,5	240,3
BRT54	7,61	337,0	30,5	6,8	0,07	0,40	0,33	89,0	69,7	69,8	5,1	233,5
BRT55	7,48	447,0	31,2	6,8	0,16	0,50	0,34	100,2	77,0	68,9	5,1	251,1
CA1T21	6,74	193,5	27,9	0,3	0,02	0,10	0,08	253,5	183,7	149,9	13,3	600,5
CA2T21	6,92	203,1	27,3	24,0	0,01	0,01	0,00	154,1	124,5	21,0	4,0	303,6
CA2T22	6,64	197,3	26,7	0,3	0,62	0,94	0,32	97,9	94,1	13,6	3,7	209,3
CA1T31	6,86	239	27,1	2,2	0,02	0,09	0,07	8,9	7,6	2,6	0,8	19,8
CA2T31	7,06	242	27,5	1,4	0,02	0,14	0,12	311,0	154,9	91,6	2,5	560,0
CA2T32	7,11	242	27,4	2,3	0,06	0,27	0,21	263,7	137,8	60,0	2,2	463,8
CA2T33	7,07	242	27,4	11,2	0,02	0,23	0,21	97,3	100,8	19,5	1,3	218,9
CA1T51	7,51	335,0	30,0	7,0	0,02	0,42	0,40	94,7	78,7	83,4	5,1	261,9
CA1T52	7,44	310,0	29,2	7,7	0,05	0,13	0,08	81,9	70,6	74,7	5,1	232,3
CA1T53	7,56	308,0	30,4	7,7	0,03	0,23	0,20	82,2	75,1	85,0	1,3	243,7
CA1T54	7,43	306,0	29,4	7,8	0,03	0,26	0,23	95,6	82,0	89,9	1,2	268,7
CA1T51	7,4	308,0	29,7	8,0	0,08	0,42	0,34	90,1	75,4	84,9	0,8	251,3
CA1T52	7,4	316,0	30,5	8,0	0,10	0,45	0,35	86,7	73,4	80,4	0,2	240,6
HFT31	6,85	249	27,8	4,9	0,31	0,32	0,01	89,5	105,9	15,3	2,5	213,2
HFT32	6,87	253	26,9	8,2	0,17	0,18	0,01	100,6	109,6	19,8	1,2	231,2
HFT33	6,72	252	27,8	4,5	0,04	0,32	0,28	13,4	12,4	3,9	2,5	32,2
HFT34	6,95	251	28,3	2,6	0,02	0,02	0,00	207,4	124,3	34,4	1,5	367,6
HFT35	6,79	246	26,7	3,9	1,01	1,02	0,01	22,3	22,1	5,5	2,5	52,3
HFT36	6,87	253	26,9	3,9	0,94	0,95	0,01	353,0	174,5	108,3	2,5	638,4
HFT37	6,6	252	26,4	3,0	1,06	1,07	0,01	18,8	17,0	4,6	2,5	42,9

HFT38	7,11	251	27,0	5,3	0,17	0,18	0,01	25,9	27,0	6,8	0,9	60,5
HFT51	6,78	248,0	30,9	0,3	0,06	0,36	0,30	18,9	37,4	9,3	2,5	68,2
HFT52	6,84	352,0	31,1	0,3	0,08	0,34	0,26	98,0	75,7	76,9	2,5	253,0
HFT53	6,98	248,0	31,2	0,3	0,05	0,30	0,25	18,9	37,4	9,3	2,5	68,2
HFT54	6,74	280,0	30,4	0,3	1,48	1,83	0,35	44,6	55,1	7,3	2,0	109,1
HFT55	6,99	247,0	30,2	0,3	0,57	0,89	0,32	69,4	42,1	40,3	1,0	152,9
HFT56	6,84	272,0	29,7	0,3	1,30	1,67	0,37	38,6	51,1	5,3	3,0	98,1
BRD51	7,2	310	31,0	8,3	0,86	1,30	0,44	85,6	68,2	66,8	4,2	224,7
BRD52	7,8	308	29,9	6,2	0,02	0,22	0,20	79,4	66,9	67,4	4,7	218,4
BRD53	7,4	314	31,2	7,0	0,72	1,23	0,51	85,2	68,7	66,5	4,2	224,6
BRD54	7,2	311	31,0	8,2	0,89	1,43	0,54	78,4	65,2	62,4	3,8	209,9
BRD55	7,1	306	34,3	7,9	1,04	1,64	0,60	98,6	76,7	74,4	0,2	249,9
CA1D31	6,9	223	27,1	1,6	2,38	2,54	0,16	41,6	31,9	5,7	1,0	80,2
CA2D31	6,9	220	27,5	1,4	2,26	2,54	0,28	236,2	119,9	20,2	2,5	378,7
CA1D51	7,2	342	29,6	7,5	0,82	1,23	0,41	88,7	73,8	78,9	0,0	241,4
CA1D52	7,3	320	30,3	8,2	0,93	1,38	0,45	108,8	88,7	92,8	2,7	293,0
HFD31	6,8	237	26,8	4,4	1,35	1,88	0,53	17,1	15,0	2,5	0,8	35,3
HFD32	6,8	243	27,1	4,2	0,78	1,35	0,57	74,0	89,6	12,4	1,0	177,0
HFD33	6,5	244	26,2	4,0	1,29	1,73	0,44	16,7	14,6	2,5	0,8	34,6
HFD34	7,0	241	27,2	4,1	1,65	1,97	0,32	131,6	120,3	27,6	1,4	280,9
HFD51	6,6	243	30,8	0,3	1,78	2,62	0,84	61,8	53,3	28,7	2,5	146,4
HFD52	7,0	602	30,5	0,3	1,59	1,85	0,26	61,8	53,3	28,7	2,5	146,4
HFD53	6,7	285	29,5	0,3	1,20	1,52	0,32	61,8	53,3	28,7	2,5	146,4
<b>MÍNIMO</b>	<b>6,5</b>	<b>191,2</b>	<b>26,2</b>	<b>0,3</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,00</b>	<b>6,4</b>	<b>2,2</b>	<b>2,5</b>	<b>0,0</b>	<b>16,1</b>
<b>MÁXIMO</b>	<b>8,6</b>	<b>602,0</b>	<b>34,3</b>	<b>36,0</b>	<b>2,4</b>	<b>2,6</b>	<b>0,8</b>	<b>353,0</b>	<b>205,9</b>	<b>176,8</b>	<b>15,3</b>	<b>698,7</b>
<b>MÉDIA</b>	<b>7,1</b>	<b>268,0</b>	<b>28,9</b>	<b>5,3</b>	<b>0,5</b>	<b>0,7</b>	<b>0,2</b>	<b>117,3</b>	<b>88,1</b>	<b>54,3</b>	<b>3,6</b>	<b>263,3</b>
<b>DESVIO</b>	<b>0,4</b>	<b>69,4</b>	<b>1,7</b>	<b>6,1</b>	<b>0,6</b>	<b>0,7</b>	<b>0,2</b>	<b>93,4</b>	<b>54,0</b>	<b>47,3</b>	<b>3,2</b>	<b>184,5</b>

**APÊNDICE B – Dados do estudo de vinte e quatro horas em água canalizada distribuída em condomínio de classe alta, localizado no bairro Horto Florestal.**

Amostra	Horário	pH	Condutividade (us/cm)	Temperatura (°C)	Cl Livre mg L <sup>-1</sup>	COT mg L <sup>-1</sup>	TCM µg L <sup>-1</sup>	BDCM µg L <sup>-1</sup>	DBC µg L <sup>-1</sup>	TBM µg L <sup>-1</sup>	TTHM µg L <sup>-1</sup>
1	09:20	6,62	235,0	29,0	0,39	7,9	33,80	132,9	28,29	5,31	200,3
2	10:20	6,58	247,0	28,6	0,56	2,9	53,35	145,0	40,91	5,65	244,9
3	11:15	6,5	228,0	28,6	0,37	2,4	12,42	104,5	17,17	4,94	139,0
4	12:20	6,72	237,0	28,6	0,21	2,5	22,90	123,2	21,96	5,05	173,1
5	13:15	6,59	231,0	28,7	0,02	3,5	21,95	142,0	39,29	6,78	210,0
6	14:15	6,78	266,0	28,6	0,18	2,8	64,48	171,6	66,95	6,79	309,8
7	15:15	6,37	238,0	28,3	0,94	2,8	61,21	169,5	64,42	7,18	302,3
8	16:15	6,68	244,0	28,6	1,74	2,4	75,06	178,6	53,01	5,87	312,5
9	17:15	6,61	240,0	28,5	2,00	2,4	23,31	112,9	12,07	4,04	152,3
10	18:18	6,74	236,0	22,8	2,00	2,4	3,87	23,27	4,09	3,55	34,78
11	19:18	6,98	250,0	22,2	ND	ND	9,17	47,99	6,48	3,78	67,42
12	20:18	6,74	239,0	21,5	ND	ND	9,39	52,63	7,07	3,82	72,91
13	21:18	6,93	243,0	21,2	ND	ND	10,41	68,76	8,01	3,85	91,03
14	22:19	6,9	238,0	22,0	ND	ND	5,12	51,25	8,47	3,99	68,84
15	23:18	6,66	232,0	18,8	ND	ND	69,26	152,5	64,00	7,23	293,0
16	00:18	6,64	239,0	22,9	ND	ND	62,47	151,8	43,83	5,79	263,9
17	01:17	6,59	224,0	18,8	ND	ND	2,34	18,18	3,71	3,55	27,78
18	02:19	6,28	234,0	18,1	ND	ND	6,26	33,05	5,15	3,68	48,15
19	03:20	6,34	226,0	18,8	ND	ND	11,91	66,40	7,18	3,72	89,21
20	04:18	6,78	242,0	20,4	ND	ND	20,23	106,0	11,36	4,06	141,7
21	05:21	6,69	244,0	19,9	ND	ND	15,51	91,11	9,71	4,04	120,37
22	06:17	7,15	521,0	20,8	ND	ND	5,98	38,51	6,52	3,94	54,94
23	07:19	7,07	240,0	23,4	0,92	3,5	7,42	47,05	7,16	4,16	65,78
24	08:18	6,69	264,0	22,9	1,26	3,5	61,34	147,9	28,38	5,09	242,7
25	09:14	6,77	235,0	23,7	1,34	8,3	37,50	127,6	17,41	4,60	187,1
<b>MÍNIMO</b>		6,28	224,0	18,1	0,02	2,40	2,34	18,18	3,71	3,55	27,8
<b>MÁXIMO</b>		7,15	521,0	29,0	2,00	8,30	75,06	178,6	66,95	7,23	312,5
<b>MÉDIA</b>		6,696	250,9	23,8	0,92	3,64	28,27	100,2	23,30	4,82	156,6
<b>DESVIO PADRÃO</b>		0,209	57,1	3,9	0,70	2,03	24,47	51,41	21,00	1,20	94,7

\*ND: Não determinado.

**APÊNDICE C – Roteiro de entrevistas.**

Condomínio/Bloco/Apartamento:

Valor do condomínio: R\$

Síndico ( ) Morador ( ) 1. Quantos anos você mora neste apartamento? \_\_\_\_\_

2. Quantas pessoas moram neste apto? (Idade e Grau de parentesco)

Pai	Mãe	Filho	Filha	Avó/Avô	Outro(s)

3. Qual a sua atividade profissional? \_\_\_\_\_

4. Qual a sua permanência em casa e a dos demais moradores?

Pai	Mãe	Filho	Filha	Avó/Avô	Outro

5. Qual a procedência da água que você consome?

( ) Torneira ( ) Fervida ( ) Filtrada ( ) Comprada em garrafa ( ) Outra

6. Qual a forma de armazená-la? \_\_\_\_\_

7. Qual a razão da sua escolha? \_\_\_\_\_

8. Como se dá a limpeza dos reservatórios?

Externo(s): \_\_\_\_\_

Interno(s): \_\_\_\_\_

9. Em sua opinião é satisfatória a forma de limpeza? Gostaria de propor alguma mudança? Por quê?

\_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_

Nome: \_\_\_\_\_

10. Gênero:                      Feminino ( )                      Masculino ( )

11. Idade: \_\_\_\_\_

12. Qual o seu papel na casa? \_\_\_\_\_

13. Nível de escolaridade:

( ) Fundamental ( ) Ensino médio ( ) Ensino Superior ( ) Pós-Graduação ( ) Outro

Data:

Entrevistador(a):

**Observações.**

---

---

---

---