UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC
CENTRO DE EDUCAÇÃO SUPERIOR DO OESTE – CEO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO - QUÍMICA, DETECÇÃO DE TRIHALOMETANOS E METAIS EM ÁGUAS CLORADAS DAS INSTITUIÇÕES DE ENSINO DE PINHALZINHO-SC.

VANESSA STEIN

PINHALZINHO, SC 2020

VANESSA STEIN

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO - QUÍMICA, DETECÇÃO DE TRIHALOMETANOS E METAIS EM ÁGUAS CLORADAS DAS INSTITUIÇÕES DE ENSINO DE PINHALZINHO-SC

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), como requisito parcial para obtenção de grau de Mestre em Ciência e Tecnologia em Alimentos.
Orientador: Prof. Dr. Weber da Silva Robazza
Coorientador: Prof. Dr. Alex Molina Manfredi

PINHALZINHO
2020

Stein, Vanessa
CARACTERIZAÇÃO FÍSICO - QUÍMICA, DETECÇÃO DE TRIHALOMETANOS E METAIS EM ÁGUAS CLORADAS DAS INSTITUIÇÕES DE ENSINO DE PINHALZINHO-SC. / Vanessa Stein. -- 2020.
63 p.

Orientador: Weber da Silva Robazza
Coorientador: Alex Molina Manfredi
Dissertação (mestrado) -- Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Educação Superior do Oeste, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Chapecó, 2020.

1. Água tratada. 2. Subprodutos. 3. Cloração. 4. Trihalometanos. 5. Metais. I. Robazza, Weber da Silva . II. Manfredi, Alex Molina . III. Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Educação Superior do Oeste, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. IV. Titulo.

Ficha Catalográfica elaborada pelo programa de geração automática da Biblioteca Setorial CEO/UDESC.

VANESSA STEIN

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO - QUÍMICA, DETECÇÃO DE TRIHALOMETANOS E METAIS EM ÁGUAS CLORADAS DAS INSTITUIÇÕES DE ENSINO DE PINHALZINHO-SC.

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade do Estado de Santa Catarina.

Banca Examinadora

Coorientador:

Alex Molina Manfredi

Prof. Dr. Alex Molina Manfredi

Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC)

Membros

Heveline Enzweiler

Prof. Dra. Heveline Enzweiler

Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC)

Jhony Teleken

Prof. Dr. Jhony Tiago Teleken

Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Pinhalzinho, 13 de janeiro de 2020.

Dedico este trabalho à minha mãe, pelo zelo de sempre.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela vida, pelo amparo e pelas pessoas maravilhosas que fizeram parte deste caminho e que levarei para a vida.

À minha amada mãe Geni, por todo amor, companheirismo, amizade, dedicação, compreensão e apoio. Sinto-me imensamente grata e privilegiada por ter a sorte de ser sua filha.

Agradeço ao Professor Dr. Gilmar Gomes de Almeida *(in memoriam*), meu primeiro orientador, por ter me aberto as portas do mestrado, a ti guardo as boas lembranças e, aonde quer que esteja, o meu sincero agradecimento e respeito.

Ao Professor Dr. Weber da Silva Robazza, pela competência, profissionalismo e dedicação, pelo aceite como meu orientador que, em meio a tantos tropeços, abraçou o desafio de auxiliar-me a desenvolver o trabalho aqui apresentado e de não medir esforços para conclui-lo. Obrigada pelas palavras de apoio e confiança.

Ao meu Coorientador Professor Dr. Alex Molina Manfredi pela disponibilidade, incentivo e por todas as valorosas e práticas contribuições, imensamente grata por toda ajuda recebida.

Ao professor Dr. Alexandre Tadeu Paulino, pelo auxilio prestado enquanto coordenação e, principalmente, para a realização das análises de Cromatografia gasosa, sem seu apoio os objetivos deste trabalho não seriam alcançados.

Agradeço aos meus colegas de mestrado, em especial a Denize, Luniele e Vanessa por todas as experiências, conhecimentos e alegrias compartilhadas, pelas amizades iniciadas que se estendem além da universidade, auxiliaram-me a vivenciar essa etapa com muitos momentos de alegria.

À minha colega de Vigilância Sanitária, Sirlei, pelo incentivo a buscar mais conhecimento e por ter, inúmeras vezes, realizado trabalho dobrado para que eu pudesse estar na universidade, admiro-a.

Ao meu companheiro, Roges, pela paciência e apoio prestado, que não me permitiu desistir e a finalizar os objetivos traçados, lembrando sempre que os maus momentos também passam!

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade do Estado de Santa Catarina, aos professores que tive a honra de conhecer, que realizam com mérito a responsabilidade de repassar conhecimentos. Àqueles que cativam seus alunos pela amizade, conhecimento e empatia. Gratidão e admiração! Estendo a todos os colaboradores do Ceo Udesc pela ajuda direta e indireta recebida.

RESUMO

Toda água destinada ao consumo humano deve ser submetida ao processo de desinfecção a fim de eliminação dos riscos de transmissão de doenças de veiculação hídrica, no entanto o tratamento para tornar a água potável através da cloração leva a formação de Trihalometanos (THMs) subprodutos tóxicos, que são absorvidos através da ingestão, inalação e/ou absorção dérmica. Estudos epidemiológicos relatam relação entre a exposição aos THMs e riscos carcinogênicos e mutagênicos. Para avaliar a qualidade da água tratada e a presença de Trihalometanos e metais na água do sistema público coletivo de abastecimento, fornecida às instituições de ensino do município de Pinhalzinho/SC foram coletadas 17 amostras de água tratada em pontos pré e pós reservação das instituições de ensino de Pinhalzinho/SC e análises para caracterização físico-química, presença de THMs e metais (Cobre, Ferro, Níquel e Zinco) foram realizadas. Resultados satisfatórios foram encontrados para caracterização físico-química, THMs e metais, visto que os valores se encontravam dentro dos padrões estabelecimentos pela legislação brasileira. Os metais, analisados por absorção atômica, não apresentaram valores quantificáveis nos pontos analisados. A cromatografia gasosa associada a espectrometria de massa, permitiu a quantificação de quatro compostos de THMs, clorofórmio, diclorobromometano, dibromoclorometano e bromofórmio, sendo o clorofórmio presente em maior concentração em todos os pontos analisados. Foram encontradas correlações entre a quantidade de THMs e a temperatura (T), pH e concentração de Cloro livre (Cl).
.

Palavras-chave: Água tratada. Subprodutos. Cloração. Trihalometanos. Metais.

ABSTRACT

To avoid risks related to hydric transmission, drinking water must be disinfected before consumption. However, treatment to become water feasible to human consumption through chlorination provokes the formation of trihalomethanes (THMs). These compounds are harmful byproducts which may be absorbed by human beings. Epidemiologic studies show a correlation between exposure to trihalomethane and mutagenic and carcinogenic risks. In the current study, there were collected 17 samples of treated water in sites located before and after the reservoir corresponding to the teaching institutions of Pinhalzinho/SC. There were conducted physicochemical analyses and it was evaluated the formation of trihalomethanes and metals (Copper, Iron, Nickel, and Zinc). The results obtained were adequate according to Brazilian legislation. The concentration of four different trihalomethanes (Chloroform, dibromochloromethane, bromodichloromethane, and bromoform) was quantified using Gas Chromatography-Mass Spectrometry. Results showed that chloroform was the main component in all studied sites. There were established correlations between the concentration of trihalomethanes and the temperature, pH and amount of free chlorine present in the water

Keywords: Treated water. By-products. Chlorination. Trihalomethanes. Metals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Sistema convencional de tratamento da água para abastecimento. 18
Figura 2 - Estruturas químicas dos principais compostos de THMs. 25
Figura 3 - Relatório de cobertura de abastecimento (2019) de Pinhalzinho/SC. 29
Figura 4 - Mapa de distribuição dos pontos de coleta no município de Pinhalzinho-SC. 29
Figura 5 - pHmetro de bolso Akso® AK90. 31
Figura 6 - Termômetro Digital Infravermelho Incoterm. 31
Figura 7 - Colorímetro para Cloro Livre Hach®. 32
Figura 8 - Fluxograma da análise de cloretos. 33
Figura 9 - Fluxograma da análise de dureza. 34
Figura 10 - Fluorímetro Digital Portátil Instrutherm®. 35
Figura 11 - Curvas de calibração – $CHCl_3$, $CHCl_2Br$, $CHClBr_2$ e $CHClBr_2$. 37
Figura 12 - Precipitação observada por percentis para o mês de Novembro de 2019. 45
Figura 13 - Espectro de CG-MS para a espécie detectada no tempo de retenção de 2,35min na coluna cromatográfica, referente ao composto $CHCl_3$. 46
Figura 14 - Espectro de CG-MS para a espécie detectada no tempo de retenção de 3,78 min na coluna cromatográfica, referente ao composto $CHCl_2Br$ 46
Figura 15 - Espectro de CG-MS para a espécie detectada no tempo de retenção de 6,16 min na coluna cromatográfica, referente ao composto $CHClBr_2$. 47
Figura 16 - Espectro de CG-MS para a espécie detectada no tempo de retenção de 9,08 min na coluna cromatográfica, referente ao composto $CHBr_3$ 47
Figura 17 - Gráfico de concentrações - $CHCl_3$, $CHCl_2Br$, $CHBr_2Cl$, $CHBr_3$. 48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Patologias e patógenos de transmissão hídrica. 17
Tabela 2. Valores para as propriedades físico-químicas das amostras na pré reservação. 40
Tabela 3. Valores para as propriedades físico-químicas das amostras após reservação..... 41
Tabela 4. Resultados para as análises microbiológicas dos pontos coletados 43
Tabela 5. Concentrações de Ni, Fe, Zn e Cu em água tratada (mg/L)..... 43
Tabela 6. Resultados para as espécies $CHCl_3$, $CHCl_2Br$, $CHBr_2Cl$, $CHBr_3$ (µg/L) 48
Tabela 7. Concentração de Trihalometanos Totais (TTHMs) 50
Tabela 8. Controle semestral de TTHMs pelo SAA 2015-2019 (mg/L) 52
Tabela 9. Sumário dos resultados obtidos após a regressão linear 53
Tabela 10. Sumário dos resultados obtidos após a regressão linear (pós reservação)..... 54

LISTA DE ABREVIATURAS

CAG	Carvão ativado granular
CASAN	Companhia Catarinense de Águas e Saneamento
Cl	Cloro Livre
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETA	Estação de Tratamento de Água
Funasa	Fundação Nacional de Saúde
GC-MS	Cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa
HAAs	Ácidos Haloacéticos
HPLC	Cromatografia líquida de alta performance
LACEN	Laboratório Central de Saúde Pública
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MON	Matéria Orgânica Natural
pH	Potencial Hidrogeniônico
SAA	Sistema de Abastecimento de Água
SISAGUA	Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano
SMEWW	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater
SPDs	Subprodutos da desinfecção
THMs	Trihalometanos
TTHMs	Trihalometanos Totais
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
UV	Ultravioleta
VMP	Valor máximo permitido

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 16
2.1 DOENÇAS DE TRANSMISSÃO HÍDRICA 16
2.2 SISTEMAS DE TRATAMENTO DA ÁGUA 17
2.3 DESINFECÇÃO POR CLORAÇÃO E FORMAÇÃO DE SPDs 19
2.3.1 Alternativas para controle de SPDs em águas para consumo humano 23
2.4 FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS 25
2.5 METAIS EM ÁGUAS PARA CONSUMO HUMANO 27
3 OBJETIVOS 28
3.1 OBJETIVO GERAL 28
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 28
4 MATERIAIS E MÉTODOS 29
4.1 ÁREA DE ESTUDO/PONTOS DE AMOSTRAGEM 29
4.2 COLETA DE AMOSTRAS 30
4.3 DETERMINAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DA ÁGUA . 30
4.3.1 Análise de pH 30
4.3.2 Temperatura 31
4.3.3 Análise de Cloro Livre 32
4.3.4 Análise de Cloretos 32
4.3.5 Análise de Dureza 33
4.3.6 Análise de DQO 34
4.3.7 Análise de Flúor 35
4.3.8 Análise de Sólidos Totais 35
4.4 ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS 36
4.4.1 Coliformes Totais e Termotolerantes 36
4.5 AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE METAIS E TRIHALOMETANOS 36
4.5.1 Preparo das amostras para análise da concentração de metais 36
4.5.2 Análise de Trihalometanos 37
4.5.3 Determinação de metais nas amostras de água tratada 38
4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA 39
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 40
5.1 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS 40
5.2 AVALIAÇÃO MICROBIOLÓGICA 42
5.3 AVALIAÇÃO DE METAIS 43
5.4 RESULTADOS PARA TRIHALOMETANOS 45
6 CONCLUSÃO 55
REFERÊNCIAS 56

1 INTRODUÇÃO

O fornecimento de água de qualidade é uma preocupação constante de órgãos ambientais e de órgãos responsáveis pela saúde pública. Nos países em desenvolvimento, como o Brasil, esta é uma realidade que se reflete não somente na possibilidade de contaminação microbiológica, mas também pela presença de inúmeras substâncias químicas, potencialmente tóxicas, incluindo compostos inorgânicos, metais de resíduos industriais e subprodutos da desinfecção (AMJAD et al., 2013). Devido à presença de contaminantes nas águas para consumo humano, a mesma deve ser submetida a diversos processos de tratamento, com ênfase à desinfecção para inativação de microrganismos patogênicos, a fim de se evitar o adoecimento da população.

No entanto, o uso de cloro como composto desinfetante, leva à formação de subprodutos da desinfecção (SPDs), dentre eles, os Trihalometanos (THMs), compostos tóxicos, cuja presença em água tratada tem sido descrita, desde a década de 70, em trabalho realizado por Rook (1974) e, desde então, possíveis efeitos na saúde humana começaram a ser investigados. Os THMs apresentam mecanismos citotóxicos, genotóxicos e mutagênicos (DE CASTRO et al., 2019). Os estudos epidemiológicos investigam a relação destes compostos na exposição crônica (ou de longo prazo), mesmo em baixas concentrações. Inalação, ingestão e contato dérmico caracterizam-se como as principais vias de riscos associadas a exposição aos THMs (ABBAS et al., 2015; KUMARI; GUPTA; MISHRA, 2015). De acordo com Huang e Batterman (2010) e Cardador et al., (2016) esses subprodutos tóxicos podem estar presentes na carne, produtos lácteos, vegetais, assados, bebidas e outros alimentos, embora as informações sobre suas concentrações e origem sejam muito limitadas.

As investigações acerca dos THMs justificam-se pelo fato que todo sistema que utiliza o método de desinfecção por cloração tem como resultado a formação desses e outros subprodutos com potencialidade de carcinogenicidade, em maior ou menor quantidade. No Brasil, a desinfecção da água para consumo humano é obrigatória, sendo a cloração o processo mais utilizado devido ao baixo custo e a eficiência na remoção dos microrganismos, com poder residual também posterior ao tratamento. É necessário um limiar mínimo e máximo para o cloro, já estabelecido pela Portaria de Consolidação n° 5, de 28 de setembro de 2017, Anexo XX, a qual obriga a manutenção de, minimamente, 0,2 mg/L de cloro residual livre ou 2 mg/L de cloro residual combinado ou de 0,2 mg/L de dióxido de cloro em toda a extensão do sistema de distribuição, determinando também que o teor máximo de cloro residual livre em qualquer

ponto de abastecimento seja de 2 mg/L (BRASIL, 2017). Quantidades muito baixas de cloro podem não provocar a inativação de diversos microrganismos patogênicos como *Vibrio cholerae* e *Enterobacteriaceae*, enquanto que, quantidades elevadas podem levar a formação subprodutos tóxicos.

A identificação de compostos orgânicos que podem oferecer riscos à saúde humana em águas de abastecimento é um fenômeno recente e que se deve ao desenvolvimento progressivo de diferentes técnicas analíticas como a cromatografia líquida de alta performance (HPLC) e a cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa (GC-MS) (FERREIRA FILHO, 2019).

Além dos THMs, elementos como os metais podem estar presentes em águas, sendo a persistência dos metais no ambiente um dos maiores problemas e estes possuem potencial de bioacumulação e biomagnificação, causando implicações em longo prazo sobre a saúde humana e dos ecossistemas (LI et al., 2013).

O mecanismo de toxicidade dos metais em nível molecular pode ser limitado pelo bloqueio e modificação da atividade enzimática e de polinucleotídeos, pela destruição da integridade de membranas e pela substituição de elementos que desempenham importantes funções no metabolismo da célula e, por meio da qual, perdem sua função (RODGHER et al., 2012).

As atividades industriais refinam minerais metálicos, usam metais como matéria-prima para seus produtos ou descartam subprodutos em seus processos. As indústrias de galvanoplastia descartam metais tóxicos utilizados para revestimento tais como: cromo hexavalente, níquel, zinco, cádmio, cobre, prata (INEA, 2014). Enquanto que, pesticidas e fertilizantes utilizados em áreas agrícolas possuem grandes quantidades de cobre em sua composição (CHIBA et al., 2011).

A contaminação por metais no solo representa um risco para os seres humanos e para os ecossistemas, por meio da ingestão direta ou contato com solo contaminado, pela cadeia alimentar, ingestão de água de lençóis aquáticos contaminados (WUANA & OKIEIMEN, 2011). A acumulação de metais aumenta os riscos diretos e indiretos para os seres humanos, uma vez que produzem efeitos tóxicos neurológicos, hepáticos, distúrbios renais e câncer (GARCIA-GUINEA et al., 2010).

Esses elementos químicos também são lixiviados pelas águas pluviais e acabam sendo direcionados aos mananciais próximos causando impactos pela sua presença e pelas suas interações com a flora e fauna local. Para identificação e mensuração destes contaminantes em

ambientes aquáticos, podem ser usadas amostras de águas, sedimentos, materiais particulados, como também de organismos que vivem nestes sistemas (BETEMPS, SANCHES & KERSTNER, 2014).

A avaliação da qualidade da água tratada e a quantificação de Trihalometanos e metais presentes na água do sistema público coletivo de abastecimento, fornecida às instituições de ensino do município de Pinhalzinho/SC é necessária para a avaliação do risco de contaminação, visto que as instituições de ensino são locais onde há concentração de um grande número de usuários de água tratada, seja diretamente pela ingestão ou indiretamente através dos alimentos e bebidas preparadas, cujos usuários, na maioria das vezes, são crianças e/ou jovens em idade escolar. Especificamente, as instituições abrangidas neste estudo, atendem cerca de 2000 alunos, cujo consumo de água é diário, podendo estes ingerir os subprodutos de desinfecção, em especial os THMs, assim como diversos metais presentes que podem, a longo prazo, oferecer riscos à saúde da população exposta.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta revisão bibliográfica serão abordadas informações pertinentes ao tratamento da água, doenças de veiculação hídrica, presença de metais em água, formação química dos Trihalometanos, legislações vigentes e alternativas existentes para remoção e/ou minimização destes compostos.

2.1 DOENÇAS DE TRANSMISSÃO HÍDRICA

Doenças como a Cólera, Febre Tifoide, Giardíase, Amebíase, Hepatite A Doença Diarreica Aguda, Leptospirose, entre outras, possuem forma de transmissão por veiculação hídrica, sendo associadas, em sua maioria, a problemas críticos de saneamento básico (BRASIL, 2018). A cólera e a esquistossomose continuam sendo amplamente difundidas em muitos países em desenvolvimento, devido ao déficit de acesso a tratamento adequado. Em junho de 2017, a população mundial alcançou 7,6 bilhões de pessoas. Estima-se que até 2050 ela aumentará para 9,8 bilhões, o que implica na necessidade de recurso hídrico potável, e em quantidade suficiente. Serviços inadequados de água potável e saneamento levam atualmente cerca de 780 mil vidas por ano, principalmente associadas a cólera e a diarreia (WWAP, 2019).

Historicamente, em 1991, no Peru, a cólera causou a morte de milhares de habitantes devido à suspensão do processo de desinfecção com o uso de compostos clorados no tratamento da água potável, motivada por um equívoco de interpretação de uma diretriz da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA). As autoridades peruanas não levaram em consideração o desenvolvimento de biofilme bacteriano, ocorrendo a sua formação pela falta de um nível de cloro residual (YAMAGUCHI, 2013).

No Brasil, em 2016, doenças de veiculação hídrica representaram um custo de mais de 100 milhões de reais em despesas hospitalares e de tratamento, somente no âmbito do Sistema Único de Saúde, com a internação de mais de 250.000 pessoas e mais de 1.900 óbitos (DATASUS, 2017).

Na Tabela 1 são apresentadas as principais patologias e patógenos de transmissão hídrica. É possível observar o grande número de patógenos de origem bacteriana, sendo que algumas patologias podem levar o paciente ao óbito, como é o caso da intoxicação por *Escherichia coli*. Além de se tratar de uma questão de saúde pública, a contaminação com patógenos de transmissão hídrica pode levar a prejuízos econômicos nas regiões afetadas, nos

mais diversos segmentos, gastos com tratamento médico, exames clínicos e perda de produtividade de trabalhadores, entre outros.

Tabela 1. Patologias e patógenos de transmissão hídrica.

Doenças	Agentes patogênicos
Origem bacteriana	
Febre tifoide e paratifoide	*Salmonella typhi*
Cólera	*Vibrio cholerae*
Disenteria bacilar	*Salmonella parathyphi A e B*
Gastroenterites agudas e Diarreias	*Shigella sp*
	Escherichia coli enterotóxica
	Campylobacter
	Yersínia enterocolítica
	Salmonella sp
	Shigella sp
Origem viral	
Hepatite A e E	Vírus da hepatite A e E
Poliomielite	Vírus da poliomielite
Gastroenterites agudas e crônicas	Vírus Norwalk
	Rotavírus
	Enterovírus
	Adenovírus
Origem parasitária	
Disenteria amebiana	*Entamoeba histolytica*
Gastroenterites	*Giárdia lâmblia*
	Cryptosporidium

Fonte: BRASIL, 2013.

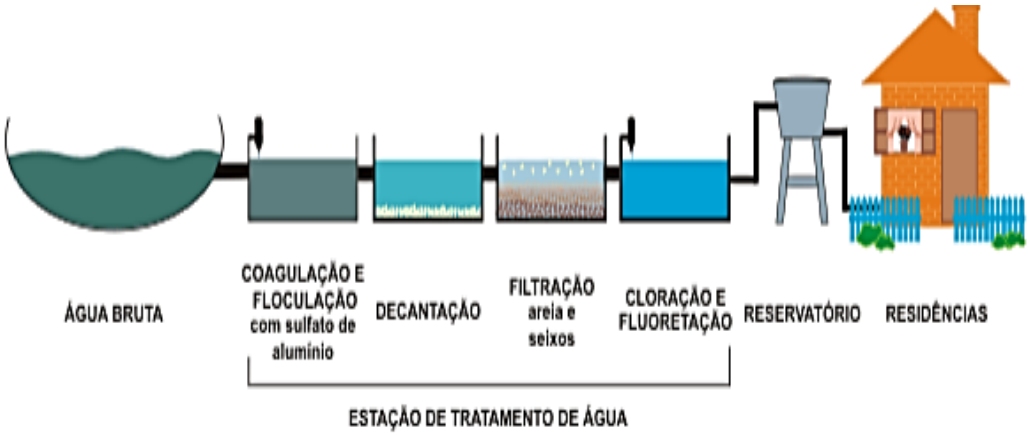
2.2 SISTEMAS DE TRATAMENTO DA ÁGUA

No Brasil, a Portaria de Consolidação n° 5, de 28 de setembro de 2017, Anexo XX, dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para o consumo humano e seu padrão de potabilidade (BRASIL, 2017). Água potável é definida como sendo aquela que não oferece riscos à saúde humana, atendendo para tanto um padrão de potabilidade para o qual são previstos um conjunto de valores permitidos para os parâmetros físico-químicos, microbiológicos e toxicológicos. O tratamento da água (Figura 1) é o processo necessário para atender a estes padrões de potabilidade.

O tratamento da água, de acordo com Libânio (2010), visa à remoção de partículas suspensas e coloidais, matéria orgânica, microrganismos e outras substâncias presentes na água que possam causar efeitos adversos à saúde humana, sendo composto pelos processos de

Coagulação, Floculação, Sedimentação, Filtração, Desinfecção e Fluoretação (FERREIRA FILHO, 2017).

Figura 1 - Sistema convencional de tratamento da água para abastecimento.



Fonte: SANEP (Serviço Autônomo de Saneamento de Pelotas), 2020.

Os sistemas de abastecimento de água podem apresentar várias combinações de unidades a fim de atender a demanda populacional com água encanada, não havendo um modelo fixo de arranjo, somente componentes essenciais tais como: manancial, captação, adução, tratamento, reservação, distribuição, ligações prediais, estações elevatórias ou de recalque (BRASIL, 2006).

De acordo com dados da Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura (UNESCO) em 2015, 181 países no mundo já haviam atingido mais de 75% de cobertura dos serviços de abastecimento de água e saneamento, pelo menos em termos de serviços básicos de água potável e, entre 2000 e 2015, a proporção da população mundial que dispõe de pelo menos um serviço básico de água potável aumentou de 81% para 89%. Entretanto, apesar do aumento destes índices, em 2015, cerca de três entre dez pessoas (2,1 bilhões de pessoas, 29% da população mundial) ainda não dispunham de um serviço de água potável gerenciado de forma segura e 844 milhões de pessoas ainda não dispunham nem mesmo de um serviço básico de água potável (WWAP, 2019).

No município de Pinhalzinho/SC, o serviço de abastecimento de água tratada para consumo humano é de responsabilidade da Companhia Catarinense de Águas e Saneamento (CASAN), o abastecimento se dá através da captação de águas em mananciais de superfície, Lageado Ramos e Limeira. Estes encontram-se remanescentes de mata ciliar, contrastando com atividades agrícolas em pequenas propriedades rurais, ocasionando assoreamento e erosão do

Lajeado Ramos. As principais fontes de poluição são as atividades agrícolas e o esgoto urbano (CASAN, 2018).

O processo de tratamento aplicado para garantir a potabilidade da água distribuída na região urbana do Município de Pinhalzinho/SC, consiste de duas ETAs (Estações de Tratamento de Água) tipo Cepis Sanepar e Compacta metálica aberta, que contém etapas de clarificação e tratamento final. O sistema de abastecimento de água possui as seguintes etapas: 1) Captação da água e condução através de bombeamento e adutora até a ETA; 2) Adição de produtos químicos (policloreto de alumínio e alcalinizante) visando à eliminação de particulados, matéria orgânica e demais sujidades da água. Nesta etapa, ocorre a aglomeração das impurezas (flocos) que decantam em tanques específicos para este fim. Posteriormente, a água é filtrada em leitos de areia e carvão antracito para remoção final dos flocos remanescentes das etapas anteriores (Clarificação pelos processos de coagulação, floculação, decantação e filtração); 3) Ocorre o tratamento final, após a desinfecção química através da adição de cloro para controle bacteriológico e adição de flúor para prevenção contra a cárie dentária, a água está apta para consumo; 4) Após o tratamento, a água potável é armazenada em dois reservatórios com capacidade total de 750 m^3 e por meio da rede de distribuição a água é fornecida aos pontos de consumo.

A responsabilidade pelo monitoramento das águas fornecidas ao consumo humano é atribuída às Vigilâncias Sanitárias municipais (em cumprimento ao Programa VIGIAGUA-Vigilância da Qualidade da água para consumo Humano) as quais realizam a coleta de amostras, análise de parâmetros básicos *in loco* (pH, temperatura, cloro livre e flúor), cadastro dos sistemas de abastecimento existentes e fiscalização para cumprimento das diretrizes do Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5/2017. Todas as informações são alimentadas no SISAGUA (Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano) para posterior divulgação, assim como monitoramento do cumprimento das diretrizes nacionais.

2.3 DESINFECÇÃO POR CLORAÇÃO E FORMAÇÃO DE SPDs

De acordo com Ferreira Filho (2017), os processos de coagulação, floculação, sedimentação e filtração são de suma importância para a remoção de partículas coloidais presentes na fase líquida. Observa-se que, entre estas partículas, incorporam-se microrganismos patogênicos, que também são partículas de origem orgânica. Para se garantir a segurança

microbiológica da água tratada, a remoção física não é suficiente. É necessário que haja um processo adicional que possibilite a inativação de microrganismos patogênicos presentes na fase líquida, sendo utilizada a desinfecção como o processo responsável por garantir a segurança microbiológica. Neste sentido, segundo o Anexo XX da Portaria de Consolidação n° 5, de 28 de setembro de 2017, as águas devem ser obrigatoriamente submetidas a um processo de desinfecção para a inativação de microrganismos patogênicos (BRASIL, 2017).

Desinfetantes químicos são tradicionalmente utilizados no tratamento da água para controle de patógenos, entre bactérias, protozoários, vírus e fungos, visando a redução de Doenças de Transmissão Hídrica (BRASIL, 2018). Cada reagente utilizado no tratamento da água deve possuir várias características, tais como: Não apresentar toxicidade para o homem ou animais, apresentar toxicidade a baixas concentrações para os microrganismos, solubilidade em água, eficiência no intervalo de temperaturas de utilização da água, estabilidade e possibilitar um controle fácil das suas concentrações, não apresentar agressividade para os metais, disponibilidade em quantidade suficiente e com custo reduzido e ser facilmente manipulável (RODRIGUES, 2014).

Os compostos a base de cloro e clorados são frequentemente utilizados para desinfecção visto a facilidade de utilização, baixo custo, tecnologia prontamente disponível, alta atividade antimicrobiana, completa dissolução em água e possuir resíduos estáveis para proteger contra contaminação secundária (poder residual) (EWAID; RABEE; AL-NASERI, 2018; SELMA et al., 2008). A água a ser distribuída para a população deve conter certo teor de cloro residual, de modo a prevenir que haja nova contaminação durante o processo de distribuição (YAMAGUCHI, 2013).

A oxidação química tem sido tradicionalmente empregada no tratamento de águas de abastecimento para a remoção de compostos inorgânicos (Fe e Mn), minimização de problemas de gosto e odor e remoção de cor, entre várias outras aplicabilidades. Sendo o cloro largamente utilizado como agente oxidante e desinfetante. No entanto, devido a formação de compostos orgânicos clorados, a aplicação do cloro com agente oxidante tem sido substituída por oxidantes alternativos (FERREIRA FILHO, 2017).

O cloro passou a ser utilizado na pré-cloração, antes da adição do coagulante, de modo a facilitar a remoção de impurezas suspensas e dissolvidas e diminuir a carga de cloro aplicado no tratamento. A dosagem de cloro, mesmo em menor quantidade na etapa de pré-cloração, reage com a matéria orgânica natural (MON), ocasionando a formação de Subprodutos da desinfecção (SPDs) (CORDEIRO; SILVA, 2018).

A adição de desinfetantes a base de cloro (cloro gasoso, hipoclorito de sódio e cálcio) à água resultam na formação de ácido hipocloroso (HOCl) que é o agente desinfetante, este dependendo do pH da água, dissocia-se formando o íon hipoclorito (OCl^-). Ambos os compostos (HOCl e OCl^-) têm a capacidade tanto de realizar a desinfecção, quanto de reagir com a MON presente, levando a formação de subprodutos da desinfecção (SPDs). Desinfetantes a base de bromo produzem predominantemente ácido hipobromoso (HBrO) e as reações deste geram o íon hipobromito (BrO^-), também com a capacidade de inativar microrganismos e reagir com a matéria orgânica, levando à formação de SPDs. O ácido hipocloroso é mais potente do que o íon hipoclorito, enquanto o ácido hipobromo (HOBr) é a espécie oxidante mais forte (CHOW et al., 2014; BRASIL, 2014a). As reações químicas água/cloro mencionadas estão representadas nas Equações (1), (2) e (3):

Cloro gasoso:

$$Cl_2 + H_2O \leftrightharpoons HOCl + H^+ + Cl^- \quad (1)$$

$$HOCl \leftrightharpoons H^+ + OCl^-$$

Hipoclorito de sódio:

$$NaOCl + H_2O \leftrightharpoons HOCl + Na^+ + OH^- \quad (2)$$

$$HOCl \leftrightharpoons OCl^- + H^+$$

Hipoclorito de cálcio:

$$Ca(ClO)_2 + 2H_2O \leftrightharpoons 2\ HOCl + Ca_2^+ + 2\ OH^- \quad (3)$$

$$HOCl \leftrightharpoons OCl^- + H^+$$

Em pH ácido há maior formação de ácido hipocloroso e em pH alcalino acima de 7,5 há maior formação de íon hipoclorito. O cloro presente na água na forma de ácido hipocloroso e de íon hipoclorito é denominado de cloro residual livre (BRASIL, 2014a). Desta maneira, os compostos clorados possuem maior efetividade em valores de pH baixos (ácido hipocloroso é dominante), em valores maiores de pH, acima de nove, a concentração de HClO em solução é mínima, de forma a não haver sanitização eficiente.

A MON é considerada um possível precursor dos SPDs, sendo um complexo de vários materiais orgânicos, cujas identidades químicas exatas são desconhecidas (AN et al., 2017). Consiste tanto de substâncias hidrofílicas quanto hidrofóbicas e, estas últimas, podem ser

descritas como substâncias húmicas, constituídas principalmente de ácidos húmicos (solúveis em meios alcalinos e insolúveis em meios ácidos (pH<2), ácidos fúlvicos (solúveis em todos os valores de pH) e humina (insolúvel em ambos os meios). A MON interfere negativamente na qualidade da água, alterando cor, odor e sabor, resultando na necessidade de maiores dosagens de coagulante e desinfetante. Em consequência, há uma maior geração de lodo e um potencial de formação de subprodutos de desinfecção prejudiciais à saúde humana. Além disso, a MON serve como substrato para o crescimento biológico no sistema de distribuição e aumento dos níveis de metais pesados complexados e de poluentes orgânicos adsorvidos (CORDEIRO; SILVA, 2018).

Nos estudos sobre os mecanismos de cloração, as principais espécies oxidantes relatadas são HOCl, NH_2Cl e $NHCl_2$, porém o cloro livre e as cloraminas, também interagem com a água e outras substâncias presentes, formando diversos tipos de espécies oxidantes. Há uma tendência que, com o aumento da população e as mudanças climáticas, as características da matéria orgânica presente nas fontes de água diversifiquem-se. Isto implica também na mudança dos precursores dos SPDs, podendo surgir um conjunto inteiramente diferente de SPDs com mecanismos de formação desconhecidos. A formação de SPDs é amplamente determinada pelas espécies reativas de halogênio que são adicionadas, produzidas e transformadas em processos naturais e projetados (KIMURA; ORTEGA-HERNANDEZ, 2019).

Até o momento, mais de mil SPDs clorados foram relatados (PAN et al., 2014). De acordo com Kimura e Ortega-Hernandez (2019), a maioria dos estudos sobre mecanismos de formação de SPDs concentra-se naqueles com maior toxicidade e elevados riscos para a saúde humana, bem como suas reações com os compostos orgânicos. Isso inclui aminas orgânicas e N-halaminas, haloacetamidas, haloacetonitrilas, NDMA (nitrosodimetilamina) e espécies reativas de cloro.

Tais substâncias e agentes podem adentrar no organismo humano por meio da ingestão, inalação ou pelo contato da água contaminada com a pele ou mucosas, além da ingestão de alimentos irrigados ou lavados com água contaminada, causando danos à integridade física/mental e adoecimento do indivíduo. As intoxicações por substâncias químicas podem ser agudas ou crônicas e poderão se manifestar de forma leve, moderada ou grave, dependendo da quantidade da substância química absorvida, do tempo de absorção, da toxicidade do produto, da suscetibilidade do organismo e do tempo decorrido entre a exposição e o atendimento médico (BRASIL, 2018).

2.3.1 Alternativas para controle de SPDs em águas para consumo humano

Diversas alternativas têm sido apontadas como métodos viáveis para controle dos SPDs, tais como:

- Remoção de compostos orgânicos precursores antes de fazer a oxidação/desinfecção da água;
- Controle de substâncias húmicas que são precursoras;
- Remoção de subprodutos gerados na água;
- Uso de desinfetantes alternativos ao cloro para reduzir ou prevenir a formação de subprodutos.

Destes, a remoção de compostos precursores é o método que se apresenta de melhor praticidade (HELLER, 2010; ALIMOHAMMADI et al., 2017; CORDEIRO; SILVA, 2018).

A MON pode ser removida por meio de vários processos, tais como: coagulação reforçada, adsorção em carvão ativado, nanofiltração, troca aniônica e processos oxidativos avançados. Os processos de coagulação reforçada e adsorção em carvão ativado granular (CAG) são considerados as melhores tecnologias disponíveis para o controle de SPDs.

A remoção após a sua formação pode ser realizada através da pré-oxidação e/ou oxidação intermediária, etapas de tratamento para controle do ferro e manganês, melhorando o processo de coagulação ou a eficiência da filtração. Os SPD formados podem ser removidos por processos de tratamento por meio da adsorção em filtros de carvão ativado com adoção de filtro no ponto de entrada dos sistemas de distribuição. No entanto, a necessidade de substituição frequente dos CAG torna o processo pouco prático nas ETAs (WANG et al., 2015).

A remoção da MON é eficaz para controlar a formação de SPDs, no entanto a eficiência de processos físico-químicos para remoção de MON é altamente variável, o mesmo processo de tratamento pode levar a diferentes eficiências de tratamento quando aplicado a diferentes tipos de água (Bond et al. 2011). A coagulação pode remover efetivamente as substâncias húmicas de caráter hidrofóbico, mas ser muito menos eficaz para as frações hidrofílicas. O CAG pode ser útil para a remoção dessas frações restantes (BOND et al., 2011; YANG et al., 2010; CHILI et al., 2012; FU et al., 2017).

Em estudo para remoção de THMs por aeração, descrito pela Funasa (Fundação Nacional de Saúde) bons resultados foram obtidos em escala de bancada. Com redução da

concentração de TTHM em valores da ordem de 100µg/L a menos de 30µg/L em 30min. No entanto, como a formação de THMs envolve mecanismos complexos, estudos são necessários para definir o local adequado para a instalação do sistema de aeração (início ou fim do tratamento da água, nos reservatórios, dependendo das especificidades do local, tais como: carga hidráulica disponível, local da pré-cloração e o montante da perda de cloro residual livre após a desinfecção). De acordo com os autores o sistema possui aparentemente baixo custo, facilidade de operação, implantação e manutenção, sendo necessário aplica-lo em ETAs de escala real (BRASIL, 2007).

Em relação ao uso de desinfetante alternativos, as cloraminas ganharam popularidade devido à sua significativa redução da formação de SPDs, especialmente THMs e HAAs (Ácidos haloacéticos) e sua capacidade de fornecer resíduos no sistema de distribuição de água (HONG et al., 2013). Em estudo realizado com uso de diferentes técnicas de cloração em águas brutas, as quantidades de SPDs formadas quando as amostras de água foram cloraminadas eram muito menores do que quando a cloração foi empregada (HAO et al., 2017).

Diversos oxidantes podem ser utilizados, tais como monocloramina, dióxido de cloro e radiação ultravioleta. Comumente todos os processos apresentam vantagens e desvantagens. As desvantagens incluem a não produção do residual necessário na rede de abastecimento, sendo necessária a adição de doses extras de cloro, como por exemplo no uso Radiação Ultravioleta, o que também pode acarretar na formação de SPDs. O tratamento de água como na combinação de Radiação Ultravioleta (UV)/cloro é uma preocupação séria, pois as abordagens combinadas produzem níveis mais altos de SPDs do que os tratamentos individuais, o que poderia resultar em maior toxicidade geral da água. Em estudos mais recentes, o uso da radiação UV aumentou o potencial de formação de SPDs, não tendo sido observado decaimento posterior, este efeito foi sensivelmente agravado pelo uso simultâneo de cloro e irradiação, provavelmente em função de efeitos fotocatalíticos, diante disso são necessários maiores estudos para entender os efeitos potenciais das novas tecnologias de tratamento de água, a fim de determinar simultaneamente a formação de subprodutos e medir a toxicidade geral resultante na água (LIU et al., 2012; CHEEMA et al., 2017).

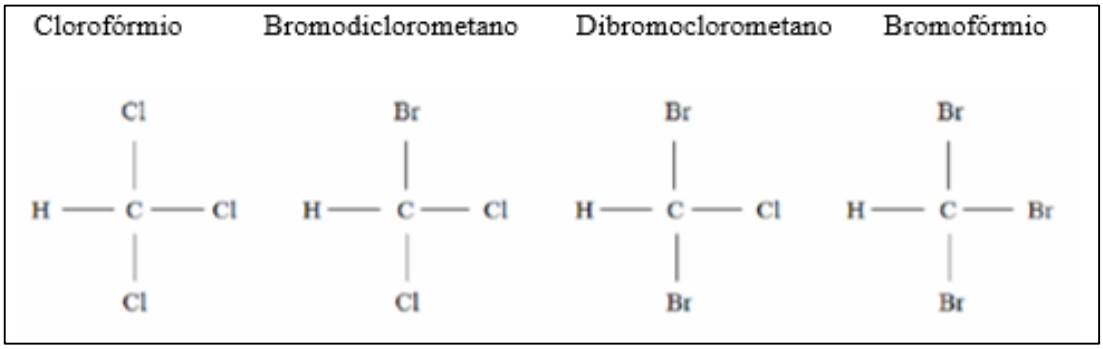
Embora a ocorrência de SPDs, especialmente os halogenados, seja uma preocupação sanitária relevante na garantia da segurança da água para consumo humano, a desinfecção jamais deve ser preterida em razão da formação de subprodutos (GARBELINI, 2017).

2.4 FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS

Os THMs são comumente detectados em águas cloradas, sendo o THM total formado pela soma de quatro espécies: Clorofórmio ($CHCl_3$), Bromodiclorometano ($CHCl_2Br$), Dibromoclorometano ($CHBr_2Cl$) e o Bromofórmio ($CHBr_3$). Os THMs são considerados um dos grupos mais importantes de SPDs. Isto porque os quatro THMs regulamentados são as classes mais prevalentes de SPDs formadas em água potável clorada, representando aproximadamente 20% dos SPDs halogenados (RICHARDSON, 2011). São compostos de carbono único substituídos com halogênio com a fórmula geral CHX_3, em que X representa um halogênio, que pode ser flúor, cloro, bromo ou iodo, ou combinações dos mesmos (BANDARA; WEERASEKARA; WERAGODA, 2020).

Dos compostos de THMs estudados, representados na Figura 2, as espécies bromadas $CHCl_2Br$, $CHBr_2Cl$ e $CHBr_3$ representam cerca de 60-80% dos THMs formados. Contudo, em águas com íon brometo em quantidade desprezível, o $CHCl_3$ é a espécie de THM predominante com porcentagem semelhante à formada quando o íon brometo se encontra presente (PEREIRA, 2007; SERRANO; GALLEGO, 2007). A formação de THMs com flúor não se observa porque o seu potencial de redução é maior que o do cloro (GARBELINI, 2017).

Figura 2 - Estruturas químicas dos principais compostos de THMs.



Fonte: Rodrigues, 2014.

Os THMs são formados pelas reações químicas entre o cloro e a MON presente na água, incluindo substâncias húmicas e fúlvicas. A formação desses SPDs halogenados é dependente da natureza e concentração da MON, concentração de íons brometo (Br^-), dosagem de cloro (principalmente o residual), pH e temperatura (NOGUEIRA, 2011).

Estudos mais aprofundados envolvendo a absorção dos THMs foram realizados pela Organização Mundial da Saúde no ano de 2000 (WHO, 2000). Estes estudos demonstraram que os THMs geralmente são absorvidos, metabolizados e rapidamente eliminados pelos mamíferos após exposição oral ou por inalação. Após a absorção, as maiores concentrações atingem tecidos gordurosos, fígado e rins. As meia-vidas geralmente variam de 0,5 a 3 h e a principal via de eliminação é através do metabolismo do dióxido de carbono. THMs induziram citotoxicidade no fígado e rins de roedores expostos a doses de cerca de 0,5 mmol/kg de peso corporal (WHO, 2000).

Estudos epidemiológicos comprovam a existência de vários efeitos na saúde devido à exposição aos SPDs. Os THMs estão relacionados com o aumento do risco de câncer de bexiga e do cólon (VILLANUEVA et al., 2006) e com problemas reprodutivos, tais como o atraso de crescimento intrauterino e a maior ocorrência de partos prematuros e de más formações congênitas (FLORENTIN et al., 2011; SHARMA et al., 2017; WRIGHT et al., 2017).

As moléculas de $CHCl_3$ e $CHCl_2Br$ são consideradas fracamente hidrofílicas, enquanto que o $CHBr_3$ é hidrofóbico, alimentos como vegetais e carnes possuem propriedades hidrofóbicas e hidrofílicas, permitindo a absorção de diferentes compostos de THMs. Os THMs demonstram uma variedade de comportamentos de sorção em alimentos, uma vez que podem sorver sobre alimentos e entrar na via de exposição dietética (HUANG; BATTERMAN, 2010). Testes com dezoito vegetais, duas carnes, dois alimentos amiláceos e uma sopa, realizados por Huang e Batterman (2010) demonstraram que todos os alimentos estudados adsorvem THMs que podem estar presentes no enxágue e na água do cozimento.

As avaliações tradicionais de exposição geralmente usam THMs em água acabada, no sistema de distribuição ou água da torneira para avaliar os níveis de exposição da população (CHEN et al., 2019; TONG et al., 2015; YIN et al., 2017; ZHANG; OH; LIU, 2017). THMs urinários e sanguíneos têm sido avaliados nos estudos tradicionais de exposição em atividades de beber, tomar banho e nadar, sendo os valores em ambos de magnitude semelhante (CHEN et al., 2019).

O valor máximo permitido de THMs em águas cloradas no Brasil, de acordo com o Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5/2017, é de 0,1 mg/L (BRASIL, 2017). Com frequência de análise trimestral obrigatória pelas companhias de abastecimento. A USEPA define um nível máximo de 0,08 mg/L, enquanto que a União Europeia regulamentou que a soma dos quatro THMs não deve exceder 0,10 mg/L. Os valores estabelecidos em outros países são: 0,35 mg/L no Canadá; 0,20 mg/L no México; 0,08 mg/L nos Estados Unidos; 0,025 mg/L

na Alemanha; 0,075 mg/L na Holanda e 0,01 mg/L na França. Por sua vez, na China os valores de referência para $CHCl_3$, $CHCl_2Br$, $CHClBr_2$ e $CHBr_3$ são iguais a 0,06 mg/L, 0,06 mg/L, 0,10 mg/L e 0,10 mg/L, respectivamente (CORDEIRO; SILVA, 2018). Os valores foram convertidos de µg/L a mg/L, visto que no Brasil a unidade de medida se dá em mg/L, contrária as demais legislações que estabelecem os valores em µg/L.

2.5 METAIS EM ÁGUAS PARA CONSUMO HUMANO

Os metais são encontrados naturalmente no meio ambiente em concentrações que normalmente não causam danos à saúde. Eles não podem ser degradados ou destruídos, nem dissolvidos por agentes físicos e químicos ou lixiviados. Alguns formam complexos solúveis e são transportados e distribuídos nos ecossistemas e incorporados na cadeia alimentar (solo, água, plantas, sementes e forragens), principalmente aqueles de áreas contaminadas (GARCÍA-LESTÓN et al., 2010). Esses elementos alteram as estruturas celulares, as enzimas e substituem metais cofatores de atividades enzimáticas (VIRGA; GERALDO; SANTOS, 2007). Os alimentos e a água são as duas principais fontes de metais essenciais e que dependendo da concentração podem ser tóxicos (AMIN et al., 2013).

Embora os efeitos adversos dos metais na saúde humana sejam conhecidos há muito tempo, a exposição a eles continua aumentando em algumas áreas, tais como tingimento, bateria, impressão, mineração, engenharia metalúrgica, galvanoplastia, pigmento, estabilizadores de PVC, operações de energia nuclear, fabricação de aparelhos elétricos, semicondutores e cosméticos. Muitas indústrias geram vários tipos de poluentes, inclusive metálicos, em efluentes de águas residuais (GUPTA et al., 2009). De acordo com Chalghmi et al. (2016) a contaminação ambiental por metais em ambientes marinhos é uma preocupação séria e que deve ser enfatizada, devido a sua abundância, persistência e bioacumulação. Eles podem ser acumulados e se fixarem nos sedimentos, podendo ser liberados por perturbação natural ou antropogênica, contaminando desta forma as águas.

Diante da presença de diversos contaminantes capazes de comprometer a potabilidade da água, somada a possibilidade de riscos à saúde dos usuários, conhecer a qualidade da água é necessária para a programação de medidas a serem adotadas para minimização ou eliminação de riscos potenciais, a fim de garantir qualidade e segurança no uso deste recurso indispensável à vida, presente nas diversas etapas da cadeia produtiva.

3 OBJETIVOS

A seguir estão descritos os objetivos do presente estudo.

3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a qualidade da água tratada e a presença de Trihalometanos e metais na água do sistema público coletivo de abastecimento, fornecida às instituições de ensino do município de Pinhalzinho/SC.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Caracterizar a água no sistema de distribuição e pós reservação interna das instituições.
- ✓ Analisar a presença de Trihalometanos em água tratada com uso de cloro no sistema de distribuição e pós reservação interna das instituições.
- ✓ Analisar a presença dos metais: Níquel, Ferro, Zinco e Cobre na água tratada.
- ✓ Verificar a influência dos valores para cloro livre, pH e temperatura na formação de THMs.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir serão apresentados os materiais e métodos empregados nesta pesquisa.

4.1 ÁREA DE ESTUDO/PONTOS DE AMOSTRAGEM

O estudo foi realizado na área urbana do município de Pinhalzinho/SC. As amostras foram coletadas no mês de novembro de 2019, nas instituições de ensino do município, abrangendo 8 diferentes regiões do sistema de abastecimento além da estação de tratamento de água (ETA) conforme os pontos representados na Figura 4. O SAA (Sistema de Abastecimento de Água) fornece água tratada para cerca de 17.669 mil habitantes (86,99% da população total) como mostra a figura 3.

Figura 3 - Relatório de cobertura de abastecimento (2019) de Pinhalzinho/SC.

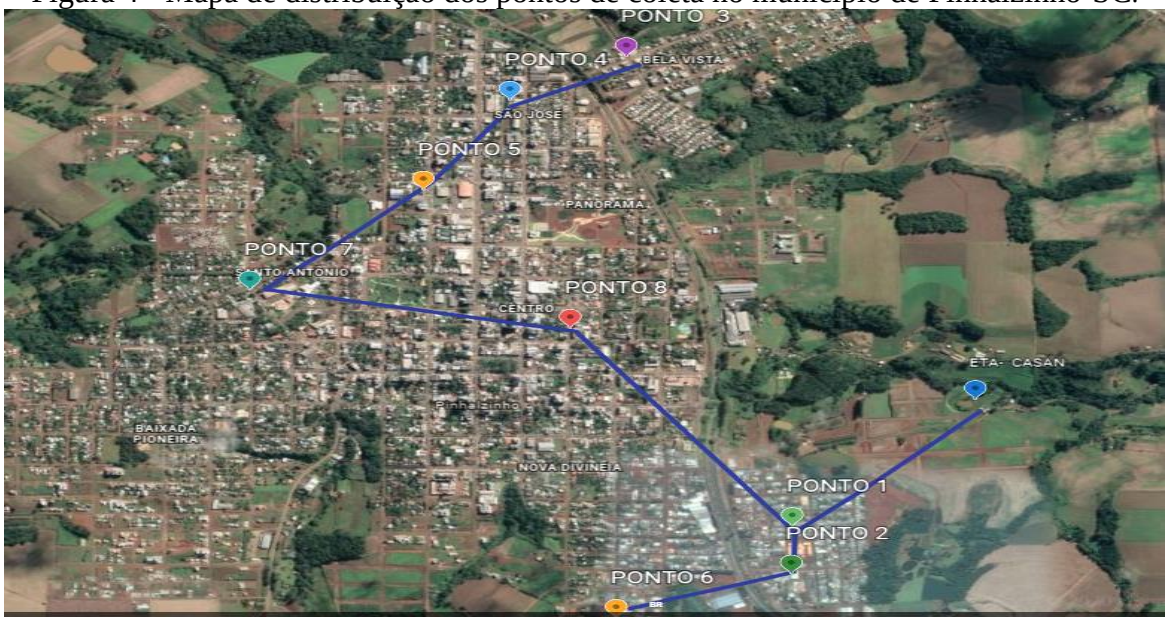
Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo
Relatório de Cobertura de Abastecimento - Consolidado

Abrangência: SC - PINHALZINHO **Data:** 10/01/2020
Ano de Referência: 2020 **Hora:** 20:02:22

Nome do Município	Código (IBGE)	População (IBGE)	População Abastecida por SAA	População Abastecida apenas por SAC	População Abastecida apenas por SAI
PINHALZINHO	421290	20.313	17.669 (86,99%)	1.436 (7,07%)	360 (1,77%)
Total		20.313	17.669 (86,99%)	1.436 (7,07%)	360 (1,77%)

Fonte: SISAGUA, 2019.

Figura 4 - Mapa de distribuição dos pontos de coleta no município de Pinhalzinho-SC.



Fonte: Google Earth, 2019.

Os pontos foram selecionados conforme distribuição viária após a saída da ETA. O Ponto 1 é o ponto mais próximo e o Ponto 7 o mais distante.

4.2 COLETA DE AMOSTRAS

Todas as amostras foram coletadas em um mesmo dia, em pontos pré e pós reservatórios de água abrangendo 9 locais e 17 pontos de coleta. Em cada ponto de coleta, foi realizada a vazão da torneira pelo tempo de 3 min. em fluxo baixo, para que a água presente na tubulação fosse expelida evitando interferência nos resultados. Para a coleta, foram utilizados frascos âmbar de tampa rosqueável, sendo um frasco para cada tipo de caracterização (metais, THMs, físico-química e microbiológica), totalizando 4 frascos por ponto de amostragem, os quais foram mantidos sob refrigeração em caixa térmica com gelo reciclado até transferência ao laboratório para análise, onde foram armazenados em geladeira exclusiva. Testes em campo foram realizadas para a medição de pH, temperatura e cloro livre.

Para a coleta de THMs, foram seguidos cuidados especiais com o intuito de evitar a presença de ar nas amostras. Para tal fim, os recipientes foram fechados sob água corrente, evitando assim a formação de bolhas de ar no interior dos frascos. Aos frascos foi previamente adicionado 0,1 ml de Tiossulfato de sódio 10% para preservação da amostra e, em seguida os mesmos foram esterilizados.

4.3 DETERMINAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DA ÁGUA

As análises físico-químicas para cada amostra foram realizadas em triplicata no Laboratório de Química Geral e Experimental da Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, campus de Pinhalzinho/SC, conforme metodologias descritas a seguir.

4.3.1 Análise de pH

Metodologia realizada de acordo com o método 4500-H+ (APHA, 2017). Teste realizado a campo, para leitura das amostras utilizou se o pHmetro de bolso marca Akso®, modelo AK90 (Figura 5), o qual possui eletrodos de leitura, equipado com compensador automático que ajusta eletronicamente a temperatura. O mesmo foi calibrado em 3 pontos (pH 4, 7 e 10) utilizando soluções padrão comercias Akso®, conforme instruções do fabricante.

Figura 5 - pHmetro de bolso Akso® AK90.

Fonte: A própria autora, 2019.

4.3.2 Temperatura

A análise foi realizada a campo com o auxílio de Termômetro Digital Infravermelho marca Incoterm, modelo Scan Temp ST-600 (Figura 6) no momento da coleta.

Figura 6 - Termômetro Digital Infravermelho Incoterm.

Fonte: A própria autora, 2019.

4.3.3 Análise de Cloro Livre

Análise realizada pelo método DPD (N,N-dietil-p-fenilendiamina) colorimétrico conforme método 4500-Cl G (APHA, 2017), empregando reagente em pó marca Hach®. O DPD é usado como indicador. A cor rosada característica desenvolve-se em águas que não contêm iodeto e indica a presença de cloro residual livre. O DPD é oxidado por cloro livre, resultando numa solução com uma intensidade de cor proporcional à concentração de cloro livre. A medida da concentração foi realizada com uso de clorímetro digital marca Hach® (Figura 7) o resultado é expresso no display do aparelho em mg/L. Leitura realizada em triplicata.

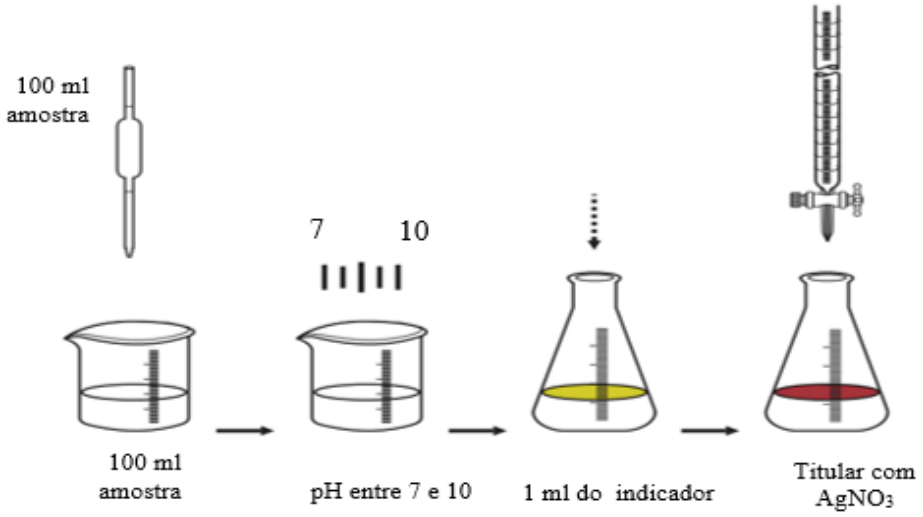
Figura 7 - Colorímetro para Cloro Livre Hach®.

Fonte: A própria autora, 2019.

4.3.4 Análise de Cloretos

Análise realizada em triplicata, por método argentométrico, conforme método 4500 Cl^- B (APHA, 2017) para quantificação dos íons cloreto. Titulação da amostra contendo íons cloreto com solução padrão de nitrato de prata 0,0141N, adiciona-se uma pequena quantidade de solução de cromato de potássio que age como indicador. No final, quando a precipitação do cloreto for completa, primeiro excesso de íons prata combina-se com os íons cromato (indicador) formando um precipitado de cromato de prata, vermelho, fracamente solúvel. A Figura 8 apresenta um fluxograma esquemático da técnica de análise de cloretos.

Figura 8 - Fluxograma da análise de cloretos.

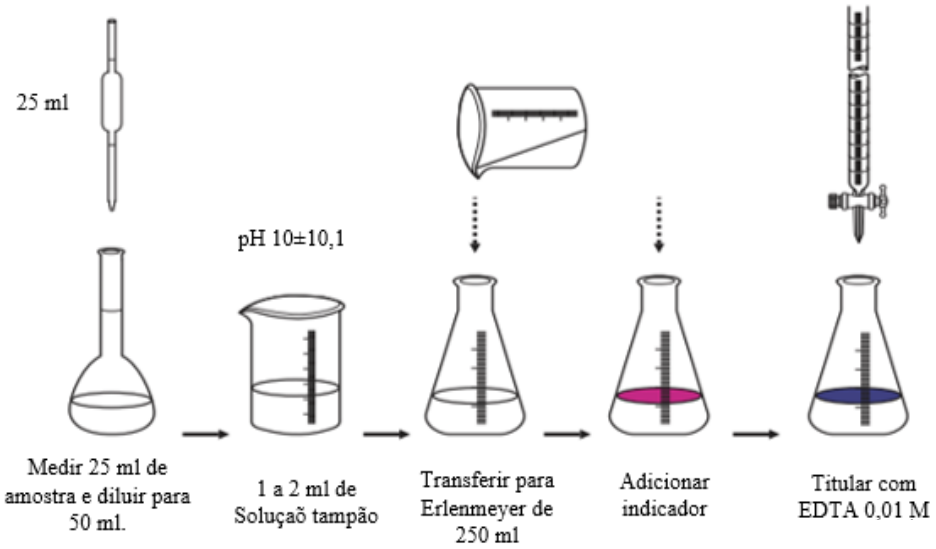


Fonte: BRASIL, 2013.

4.3.5 Análise de Dureza

Análise realizada em triplicata, mediante determinação por titulação com EDTA conforme método 2340 C (APHA, 2017) sendo a dureza total calculada como a soma das concentrações de íons cálcio e magnésio na água, expressos como carbonato de cálcio em mg/L. O Ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) e seus sais de sódio formam um complexo solúvel quelatado quando adicionado a uma solução com cátions metálicos. Com a adição do indicador Eriochrome Black T na amostra contendo íons cálcio e magnésio a um pH de 10,0 ± 0,1, a solução torna-se vermelho vinho. Na adição de EDTA como titulante, o cálcio e o magnésio são complexados e quando todo o magnésio e cálcio tiverem sido complexados, a solução passa de rosa para azul, marcando o ponto final da titulação. Um limite de 5 min foi definido para a duração da titulação para minimizar a tendência à precipitação de $CaCO_3$. A Figura 9 apresenta um fluxograma esquematizando o procedimento.

Figura 9 - Fluxograma da análise de dureza.



Fonte: BRASIL, 2013.

4.3.6 Análise de DQO

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) é caracterizada como a quantidade de oxigênio consumido na oxidação química da matéria orgânica existente na água, sendo frequentemente usado como uma medida de poluentes nas águas residuais e águas naturais (medição indireta da quantidade de matéria orgânica presente) (APHA, 2017; ANA 2013).

Metodologia realizada conforme Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2017) 23ª ed, método 5220 D - Refluxo fechado, método Colorimétrico. O método baseia-se na digestão da amostra onde o íon dicromato oxida o material DQO na amostra. Isso resulta na mudança de cromo a partir do estado hexavalente (VI) ao estado trivalente (III). Ambas as espécies de cromo são coloridas e absorvidas na região visível do espectro (leitura de 420 a 600 nm).

Para determinação da curva de calibração foram preparadas 4 soluções padrão a partir do padrão de Biftalato de Potássio 1000 mg/L e realizada diluição em água destilada, submetidas as mesmas condições operacionais (digestão de por 2h) que as amostras, realizada as leituras em 600 nm. Inicialmente zerou-se o equipamento, espectrofotômetro Kasuaki IL-226, com o branco e fez-se a leitura das absorbâncias das soluções-padrão, construiu se a curva padrão, com inserção de reta linear, e gerada equação linear (R^2 0,9603). Após leitura das absorbâncias das amostras, realizado cálculo a partir da equação de reta e determinada da concentração de DQO em mg/L.

4.3.7 Análise de Flúor

Análise realizada com auxílio de Fluorímetro digital portátil Instrutherm modelo FD-570 (Figura 10), utilizando método colorimétrico com solução reagente SPADNS Instrutherm®. Previamente ao início das análises, prepara-se o branco com uso de água destilada (10 ml de água destilada e 2 ml do reagente SPANDS) e solução padrão 1 ppm marca Instrutherm® (10 ml da solução padrão adicionado a 2 ml do reagente SPANDS). Realiza-se a calibração do equipamento, zera-se com o branco e realiza-se a leitura das amostras (triplicata), com uso do branco entre as leituras.

Figura 10 - Fluorímetro Digital Portátil Instrutherm®.

Fonte: A própria autora, 2019.

4.3.8 Análise de Sólidos Totais

Metodologia realizada conforme método 2540 B. Sólidos totais secos a 103-105 °C (APHA, 2017). O método consiste na evaporação da amostra, em um cadinho pré-pesado (volume V e peso P_1), em chapa aquecedora até a evaporação da água e posterior secagem em estufa a 103-105 °C até massa constante, retirada em dessecador até resfriamento e realizada a pesagem (peso P_2). O aumento da massa em relação ao peso vazio pré-pesado da placa representa sólidos totais (ST). Foi realizado o cálculo abaixo e expresso em mg/L.

$$ST = \frac{(P_2 - P_1)}{V} \times 1000 \quad (4)$$

4.4 ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS

Para concluir as análises microbiológicas, as amostras foram encaminhadas juntamente com as amostras mensais de controle e vigilância realizadas pela Vigilância Sanitária Municipal de Pinhalzinho/SC ao Laboratório Central de Saúde Pública (LACEN/SC), unidade de Chapecó/ SC.

4.4.1 Coliformes Totais e Termotolerantes

Coliformes totais e *Escherichia coli* foram analisados conforme método 9223 B (Substrato Cromogênico/Enzimático) do SMEWW (APHA, 2017). Determinação pela técnica de Presença/Ausência. Em relação ao método, o mesmo é baseado nas atividades enzimáticas específicas dos coliformes (ß galactosidade) e E. coli (ß glucoronidase). Os meios de cultura contêm nutrientes indicadores (substrato Cromogênico) que, hidrolisados pelas enzimas específicas dos coliformes e/ou E. coli, provocam uma mudança de cor no meio. Após o período de incubação, se a cor amarela é observada, coliformes totais estão presentes. Se a fluorescência azul é observada sob luz ultravioleta (UV) 365 nm, E. coli está presente. A determinação simultânea de coliformes totais e E. coli é efetuada após incubação das amostras a 35° C por 24 horas (BRASIL, 2013).

4.5 AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE METAIS E TRIHALOMETANOS

4.5.1 Preparo das amostras para análise da concentração de metais

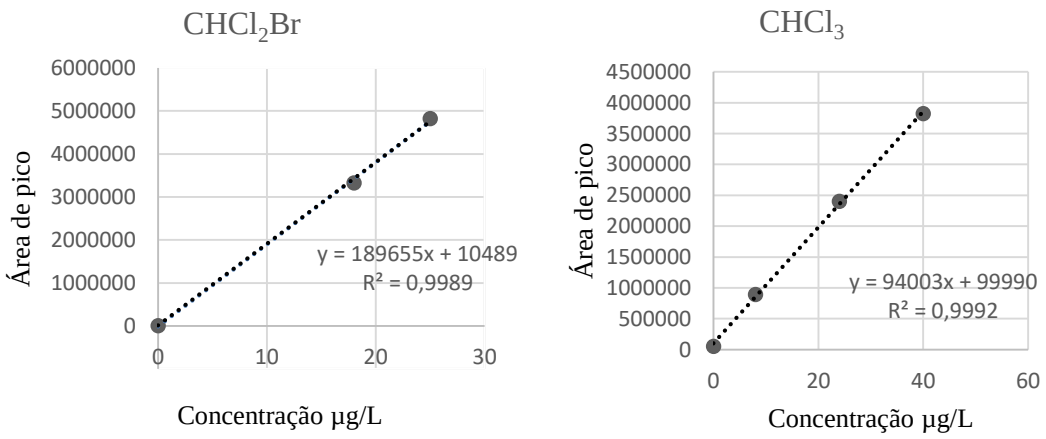
As amostras foram preparadas de acordo com o Método 210/IV (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008). Para a digestão/pré-concentração da amostra, foram transferidos 250 mL da amostra homogeneizada em um béquer com adição de 5 mL de ácido nítrico. Em seguida, a amostra foi submetida à ebulição lenta e evaporada sobre chapa aquecedora até o volume aproximado de 10 mL ou antes que a precipitação ocorresse, neste momento foi realizada a adição de 2 mL de ácido nítrico e o béquer foi coberto com vidro de relógio para que a amostra reflua sobre as paredes do mesmo. A amostra foi mantida em aquecimento até que a solução tornasse clara e límpida. O volume foi reduzido ao mínimo, sem deixar secar a amostra durante o tratamento. A amostra foi transferida para um balão volumétrico de 25 mL

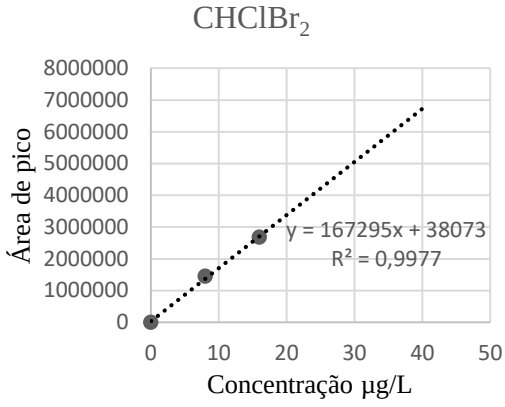
com água destilada e deionizada (água ultrapura). As amostras foram preparadas em duplicata e o branco dos reagentes foi submetido às mesmas condições de análise. Finalmente, foi realizada a determinação de metais, conforme descrito a seguir.

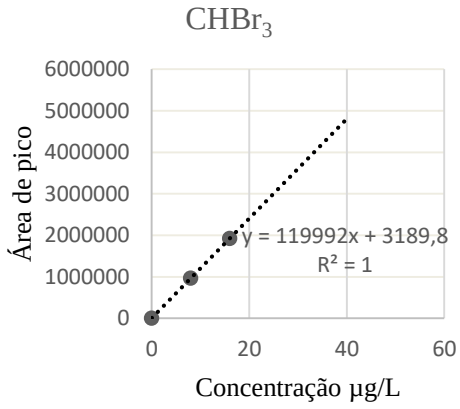
4.5.2 Análise de Trihalometanos

Análises de Cromatografia Gasosa realizadas no Campus UDESC – Joinville. Os compostos Clorofórmio (CHCl3), Bromodiclorometano (CHCl2Br), Dibromoclorometano (CHBr2Cl) e Bromofórmio (CHBr3) foram medidos usando o sistema de cromatografia em fase gasosa, Cromatógrafo a gás SHIMADZU - GCMS-QP2010, injetor AOC-2oi e coluna Rtx-5MS. Para tanto as seguintes condições cromatográficas foram adotadas: 30°C(3 min), 5°C/min até 65°C (0 min), 40 °C/min até 200°C (1 min), vazão de He de 1,40 ml/min, temperatura do injetor em 240ºC com Splitless por 1 min, depois split 1: 5, interface utilizada de 220ºC, fonte de íons de 200ºC e varredura de massas de 35-265 m/z. Para a extração utilizou - se fibra CAR/DVB/PDMS 50/30 um, com 10 ml de amostra (frasco de 16 ml), temperatura de extração em 30ºC, sob agitação magnética e dessorção (na porta do injetor) por no mínimo 3 min. Para construção da curva padrão (Figura 11) utilizou-se o Mix de calibração para Trihalometanos (Sigma-Aldrich), com material de referência certificado (Supelco), concentração de 2000 µg/ml em metanol. Resultados expressos em µg/L e calculado o THM total (TTHM) através da soma das quatro espécies de THMs e posteriormente convertidos em mg/L.

Figura 11. Curvas de calibração – $CHCl_3$, $CHCl_2Br$, $CHClBr_2$ e $CHClBr_2$.







Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

4.5.3 Determinação de metais nas amostras de água tratada

Para a determinação da concentração de metais na água, as análises de absorção atômica foram realizadas no Laboratório de Nutrição Animal do Departamento de Zootecnia da UDESC campus de Chapecó/SC. O Equipamento utilizado foi o Espectrômetro de Absorção Atômica, HR-CS AAS (High Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometer), equipado com corretor de background, modelo contrAA 700, Analytikjena. Técnica de chama. Software Aspect CS. Tipo de chama: Acetileno (gás combustível), Ar Sintético (gás oxidante) fluxo de 40-120 L/h. Foram utilizados os seguintes reagentes: Ácido Nítrico para análise de traços de metais. Soluções-padrão estoque de 1000 mg/L dos seguintes elementos: Níquel (Ni), Ferro (Fe), Zinco (Zn) e Cobre (Cu) para uso em absorção atômica, com certificado de análise e incerteza associada.

Para o preparo da curva-padrão, foram utilizadas as soluções-padrão da curva a partir da solução-padrão estoque, levando em consideração a sensibilidade do equipamento e a faixa linear de trabalho para cada elemento. As soluções-padrão de trabalho foram preparadas em Ácido Nítrico a 0,2% e conservadas em frascos de polietileno. Foram construídas curvas-padrão para cada elemento a ser determinado usando regressão linear. Realizadas as leituras das amostras em duplicata.

4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados das análises foram submetidos ao teste de normalidade de distribuição e, em seguida, a análise de variância. Em casos de diferenças significativas, as médias foram submetidas ao teste de Tukey a 5% de significância. Todas as análises estatísticas foram realizadas com o software R 3.6.1.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Os resultados obtidos para as análises físico-químicas antes da reservação das águas nos 8 pontos (P1 a P8) e na ETA encontram-se descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Valores para as propriedades físico-químicas das amostras na pré reservação.

	T (°C)	pH	Cl (mg/L)	F (mg/L)	Cl^- (mg/L)	Dureza (mg/L)	ST (mg/L)	DQO (mg/L)
P1	28,20±0,00^{c}	7,60±0,00^{a}	1,50±0,00^{g}	1,03±0,06^{ab}	13,49±0,00^{a}	56,04±0,00^{b}	466±230^{a}	413±187^{ab}
P2	28,90±0,00^{a}	7,50±0,00^{ab}	1,08±0,01^{a}	1,00±0,00^{a}	13,49±0,00^{a}	53,38±2,31^{ab}	466±230^{a}	624±6^{a}
P3	31,27±0,06^{b}	7,60±0,00^{a}	1,30±0,01^{b}	1,10±0,00^{b}	13,85±0,00^{a}	50,71±4,62^{abc}	333±115^{a}	599±77^{a}
P4	28,13±0,12^{c}	7,60±0,00^{a}	1,46±0,01^{c}	1,10±0,00^{b}	13,61±0,20^{a}	45,37±4,62^{acd}	466±230^{a}	457±149^{ab}
P5	29,37±0,12^{d}	7,43±0,12^{b}	1,40±0,01^{d}	1,00±0,00^{a}	13,49±0,36^{a}	54,71±2,31^{b}	400±0^{a}	605±55^{a}
P6	28,93±0,06^{a}	7,40±0,00^{b}	1,12±0,00^{e}	1,00±0,00^{a}	13,49±0,00^{a}	42,70±2,31^{cd}	533±115^{a}	565±50^{ab}
P7	29,40±0,00^{d}	7,60±0,00^{a}	1,30±0,00^{b}	1,06±0,06^{ab}	13,49±0,00^{a}	54,71±2,31^{b}	400±0^{a}	480±77^{ab}
P8	29,00±0,00^{a}	7,23±0,12^{c}	1,10±0,00^{f}	1,10±0,00^{b}	13,61±0,20^{a}	53,38±2,31^{ab}	400±0^{a}	531±87^{ab}
ETA	24,97±0,06^{e}	7,50±0,00^{ab}	1,50±0,00^{g}	1,00±0,00^{a}	13,96±0,20^{a}	41,37±2,31^{d}	466±230^{a}	312±55^{b}

*Os valores estão expressos como Média±Desvio-Padrão. Valores seguidos pela mesma letra nas colunas não diferem estatisticamente pelo Teste de Tukey, a nível de 5% de probabilidade.

Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

Observa-se a partir dos resultados obtidos na Tabela 2 que não houve diferença significativa entre as quantidades de cloreto (Cl^-) e sólidos totais para todos os pontos estudados. Por outro lado, houve diferença significativa entre as temperaturas e as quantidades de cloro livre para a maioria dos pontos.

A temperatura para a ETA foi significativamente mais baixa em relação a todos os demais pontos, o que pode ser explicado pela elevação gradual das temperaturas nas tubulações do sistema durante a distribuição. De forma análoga, a dureza da água da ETA foi mais baixa em relação a maior parte dos outros pontos. Resultados para dureza das amostras analisadas, variaram de água mole (até 50 mg/L) a pouco dura (entre 50 a 100mg/L) (BRASIL, 2014b).

O Cloro livre permaneceu com valores mínimos de acordo com a legislação de no mínimo 0,2 mg/L no sistema de distribuição, sendo que na saída da ETA a maior dosagem

encontrada foi 1,5 mg/L, assim como na amostra 1A, no restante das amostras coletadas houve decaimento das concentrações. De acordo com Filho e Sakaguti (2006), em sistemas de abastecimento compostos por redes de distribuição com tempos de detenção hidráulicos muito elevados, em função do consumo de cloro livre, há o decaimento da sua concentração ao longo do tempo, muitas vezes, a ETA efetua a aplicação de uma dosagem de cloro relativamente alta a fim de que seja mantida ao longo de toda a rede de distribuição uma concentração de cloro residual livre superior a 0,2 mg/L. Isso ocorre porque o cloro é consumido pela matéria orgânica presente, mesmo após o tratamento da água (TEIXEIRA et al., 2012). Nas amostras coletadas após reservação (Tabela 3) houve decaimento do cloro livre em todos os pontos, quando comparados com as amostras coletadas para os mesmos pontos na pré- reservação.

No presente estudo as temperaturas permaneceram elevadas (tabelas 2 e 3) característica do período do ano em que as amostras foram coletadas (primavera/verão), sendo a temperatura considerada parâmetro significativo na correlação com as demais características.

Tabela 3. Valores para as propriedades físico-químicas das amostras após reservação

	T (°C)	pH	Cl (mg/L)	F (mg/L)	Cl^- (mg/L)	Dureza (mg/L)	ST (mg/L)	DQO (mg/L)
P1	28,23±0,06^{f}	7,60±0,00^{ab}	1,40±0,00^{d}	0,93±0,06^{ab}	13,49±0,36^{a}	56,04±0,00^{b}	333±115^{a}	340±1^{a}
P2	28,50±0,00^{a}	7,77±0,06^{a}	0,80±0,00^{ab}	0,90±0,00^{a}	13,49±0,00^{a}	54,71±2,31^{ab}	466±115^{a}	269±35^{a}
P3	29,33±0,06^{b}	7,60±0,00^{ab}	0,77±0,02^{a}	1,00±0,00^{ab}	13,85±0,36^{a}	52,04±0,00^{a}	333±115^{a}	252±6^{a}
P4	28,53±0,06^{a}	7,67±0,06^{ab}	1,13±0,06^{c}	1,00±0,00^{ab}	13,49±0,00^{a}	48,03±0,00^{c}	400±0^{a}	285±16^{a}
P5	28,70±0,00^{c}	7,40±0,17^{cd}	1,17±0,01^{c}	0,97±0,06^{ab}	13,49±0,36^{a}	41,36±2,31^{d}	400±0^{a}	257±40^{a}
P6	27,07±0,06^{d}	7,50±0,00^{bc}	0,80±0,00^{ab}	0,93±0,06^{ab}	13,37±0,20^{a}	40,03±0,00^{d}	400±346^{a}	267±6^{a}
P7	27,80±0,00^{e}	7,63±0,06^{ab}	0,87±0,06^{b}	1,00±0,00^{ab}	13,37±0,20^{a}	52,04±0,00^{a}	333±115^{a}	309±84^{a}
P8	28,30±0,00^{f}	7,30±0,00^{d}	0,79±0,01^{ab}	1,03±0,06^{b}	13,61±0,20^{a}	52,04±0,00^{a}	333±115^{a}	349±134^{a}

*Os valores estão expressos como Média±Desvio-Padrão. Valores seguidos pela mesma letra nas colunas não diferem estatisticamente pelo Teste de Tukey, a nível de 5% de probabilidade.

Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

Resultados obtidos para as análises de Cloretos e Dureza permaneceram inferiores aos valores máximos permitidos (VMP) pela legislação brasileira (Anexo 10 do Anexo XX da

Portaria de Consolidação 5/2017) cujo VMP é de 250 e 500 mg/L respectivamente na pré e pós reservação. Entre os pontos analisados, os cloretos permaneceram com valores semelhantes, tanto no sistema de distribuição quanto nas reservações internas, com valores mínimos de 13,34 mg/L em amostras pós reservação e máximo em 13,95 mg/L na ETA. Concentrações baixas para cloretos são necessárias para a garantia da saúde da população, visto que valores elevados de cloretos podem restringir o uso da água em razão do sabor que eles conferem e pelo efeito laxativo que eles podem provocar. A concentração de cloreto é maior nas águas residuais do que na água bruta, porque o cloreto de sódio (NaCl) integra a dieta humana e animal e passa inalterado pelo sistema digestivo, em águas superficiais a principal fonte de cloreto são as descargas de esgotos sanitários, mas também pode ser aumentado por processos industriais, o que pode sugerir contaminação externa advinda destas atividades, salientando que métodos convencionais de tratamento de água não removem cloretos (BRASIL, 2007; ANA, 2013).

Os valores para o Flúor e Sólidos Totais encontravam-se dentro do VMP estabelecido em lei (1,5 mg/L e 1000 mg/L respectivamente). Na comparação entre as amostras da pré e pós reservação houve diminuição da concentração de cloretos após reservação para todos os pontos, enquanto que para os Sólidos Totais houve diminuição da concentração na maioria das amostras analisadas, permanecendo inalterados nos Pontos 1, 2 e 5.

Em relação aos valores para a DQO, não há valores estabelecidos em legislação para esse parâmetro, no entanto, quanto menor for a DQO de uma fonte de água, menor será a carga orgânica diluída na mesma (QUEIROZ E OLIVEIRA, 2018). Os valores para DQO, no presente estudo, foram menores nas amostras pós reservação, o que pode ser explicado pela presença de filtros de retenção instalados nos locais previamente a reservação, que servem como meios de retenção da matéria orgânica e sólidos.

5.2 AVALIAÇÃO MICROBIOLÓGICA

Os resultados para a caracterização microbiológica estão descritos na Tabela 4, em relação a presença de Coliformes Totais e E. coli, os 17 pontos analisados demonstraram ausência de contaminação, estando de acordo com a legislação brasileira em vigor (ANEXO 1 DO ANEXO XX da Portaria de Consolidação nº 5/2017).

Tabela 4. Resultados para as análises microbiológicas dos pontos coletados

Amostra	Coliformes Totais	*E. coli*	Amostra	Coliformes Totais	*E. coli*
	Ausência (A) Presença (P) em 100 ml				
1ª	A	A	1P	A	A
2ª	A	A	2P	A	A
3ª	A	A	3P	A	A
4ª	A	A	4P	A	A
5ª	A	A	5P	A	A
6ª	A	A	6P	A	A
7ª	A	A	7P	A	A
8ª	A	A	8P	A	A
ETA	A	A			

Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

5.3 AVALIAÇÃO DE METAIS

Os resultados para as análises de metais encontram-se descritos na Tabela 5.

Tabela 5. Concentrações de Ni, Fe, Zn e Cu em água tratada (mg/L)

Amostras	**Ni**	**Fe**	**Zn**	**Cu**
Ponto 1	ND	D	ND	ND
Ponto 2	ND	D	ND	ND
Ponto 3	ND	ND	ND	ND
Ponto 4	ND	ND	ND	ND
Ponto 5	ND	ND	ND	ND
Ponto 6	ND	D	ND	ND
Ponto 7	ND	ND	ND	ND
Ponto 8	ND	ND	ND	ND
ETA	ND	ND	ND	ND
LD*	0,0758	0,0898	0,2604	0,0130
LQ*	0,2274	0,2694	0,7812	0,0390

*Concentrações entre o LD e LQ são "detectadas", mas não necessariamente quantificadas (D)
*Concentrações abaixo do LD são consideradas como "não detectado" (ND)

Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

Conforme mostra a Tabela 5, dos metais analisados somente o Ferro foi detectado. Porém, os valores obtidos foram inferiores ao limite de quantificação. O Ferro sofre remoção no processo de oxidação química, a fim de controle de características organolépticas (gosto, cor e odor). Quando o Ferro é encontrado em águas naturais de baixo pH e na ausência de oxigênio, está sob a forma quimicamente reduzida (Fe^{+2}), solúvel e imperceptível. No entanto, quando o

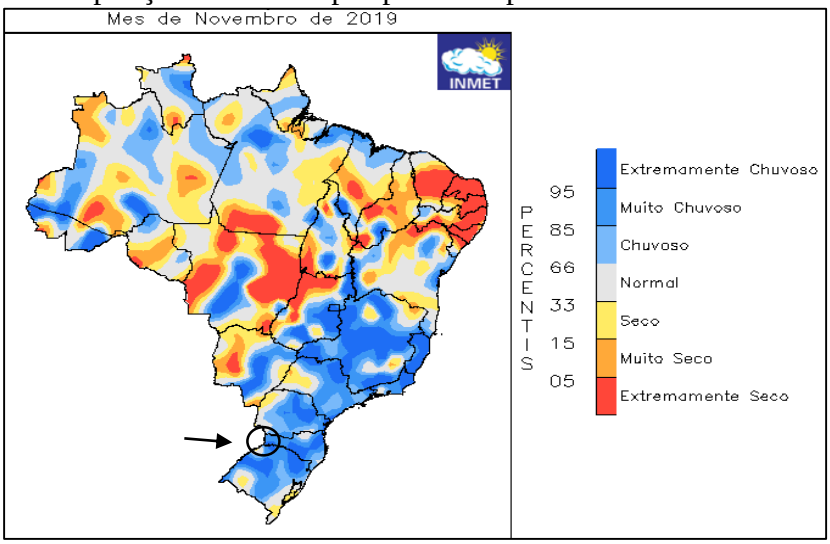
material é oxidado pela aeração ou pela aplicação de cloro, os minerais são precipitados conferindo a água uma cor entre vermelho e preto no caso de presença de ferro (MORUZZI; REALI, 2012), tornando necessária sua remoção.

A ausência de valores para os metais analisados, possivelmente ocorre devido à baixa carga metálica da matéria orgânica presente nos cursos de água bruta, visto que a MON promove o aumento dos níveis de metais pesados complexados e de poluentes orgânicos adsorvidos, além de servir como substrato para o crescimento de microrganismos no sistema de distribuição (CORDEIRO E SILVA, 2018).

No caso do Fe, baixos níveis também sugerem que o processo de oxidação química tem sido eficaz e que o sistema se encontra em boas condições estruturais, visto que de acordo com Ferreira Filho (2017), as condições físicas das redes de distribuição de água, sua concepção e seu traçado contribuem para que as águas dos sistemas de distribuição apresentem concentrações elevadas de Fe e Mn, que podem causar gosto metálico na água distribuída.

Salienta-se que a sazonalidade influencia na concentração de metais, principalmente em época com maiores índices pluviométricos, como descrito por Liu e Zhang (2010), onde amostras de águas superficiais foram coletadas em 42 locais de amostragem no alto rio Han, sendo as concentrações de metais determinadas por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplada (ICP-AES).Os resultados demonstraram que as concentrações de 11 metais pesados apresentaram sazonalidade significativa e a maioria das variáveis apresentou níveis mais altos na estação chuvosa. No presente estudo, não foram realizadas coletas em estações diversas para monitoramento de possíveis alterações nas concentrações de metais com diferentes valores de precipitação, no entanto para fins de comparação com dados da literatura, a precipitação mensal no período de coleta é definida como chuvosa (Figura 12), entretanto não houve valores para quantificação dos metais analisados sugestivo de que em épocas com índice pluviométrico baixo, igualmente não haverá valores significativos.

Figura 12 - Precipitação observada por percentis para o mês de Novembro de 2019.



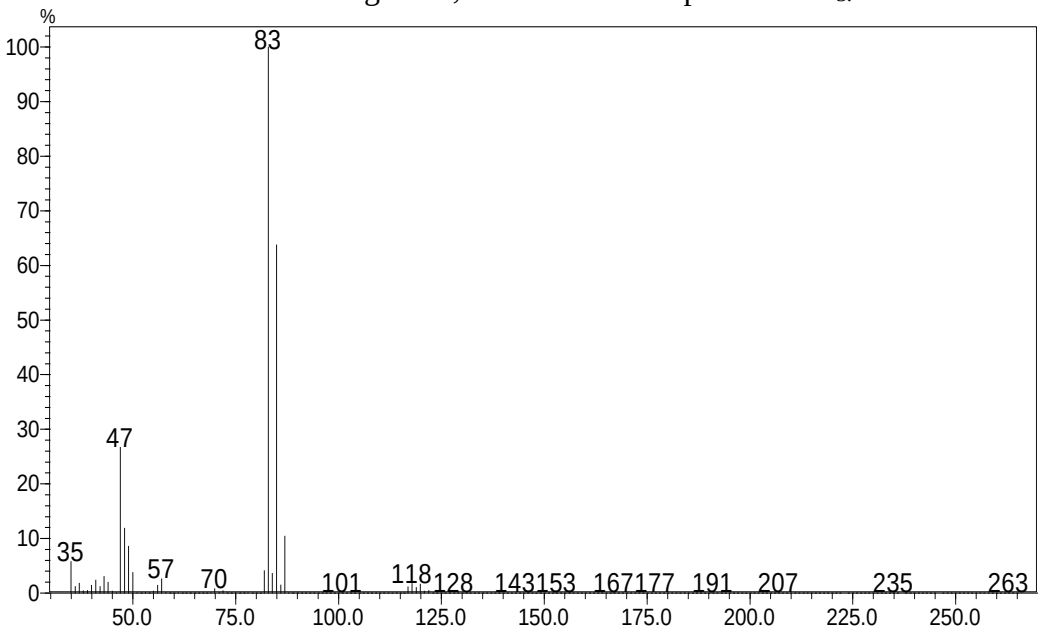
Fonte: Inmet, 2019.

5.4 RESULTADOS PARA TRIHALOMETANOS

As condições cromatográficas utilizadas para análise dos 17 pontos de amostragem permitiram a completa separação de todos os analitos. Nas Figuras 13, 14, 15 e 16 são apresentados os espectros de CG-MS para as espécies detectadas. Na Figura 17 é ilustrado o gráfico de distribuição para os compostos quantificados nos pontos do sistema de distribuição e após a reservação interna.

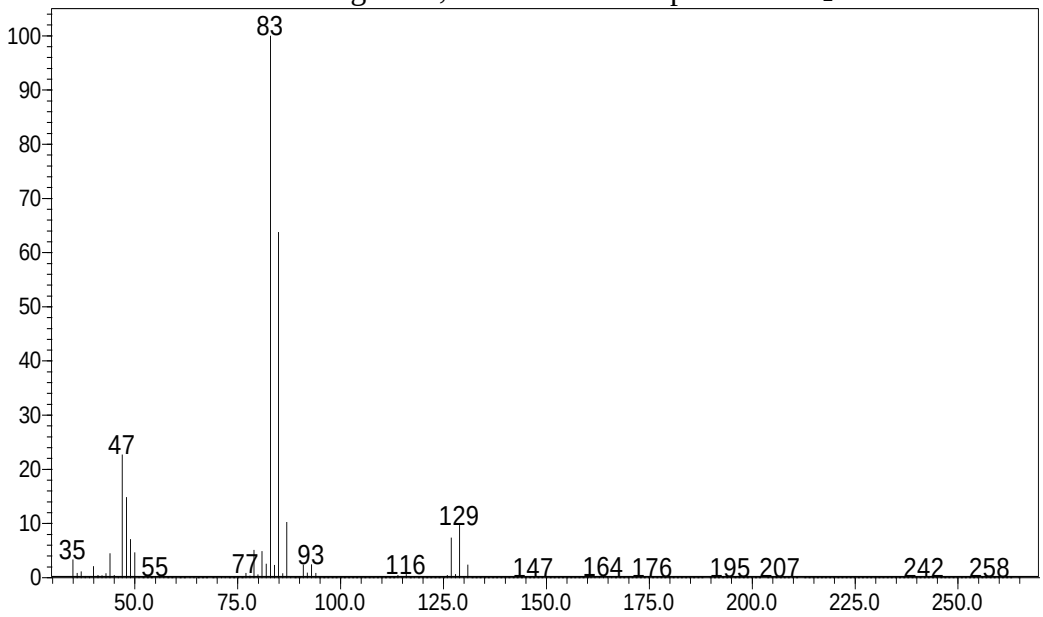
O composto $CHCl_3$ (Figura 13) seguindo as condições cromatográficas descritas, no tempo de retenção na coluna de 2,35 min obteve massa de quebra (fragmentação) em 83 fragmentos, massa equivalente ao encontrado para o $CHCl_2Br$ (Figura 14), este com tempo de retenção de 3,78 min. Para os compostos $CHClBr_2$ e $CHBr_3$ (Figuras 15 e 16) os tempos de retenção foram de 6,16 min e 9,08 min, com fragmentos de 129 e 173 respectivamente.

Figura 13 - Espectro de CG-MS para a espécie detectada no tempo de retenção de 2,35min na coluna cromatográfica, referente ao composto $CHCl_3$.



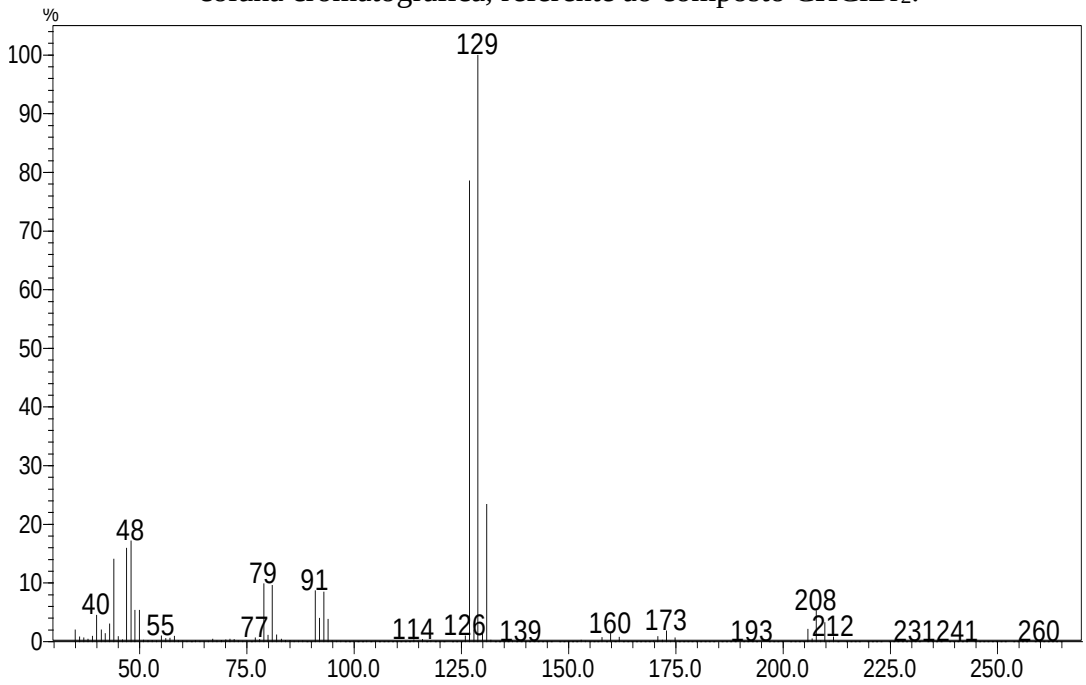
Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Figura 14 - Espectro de CG-MS para a espécie detectada no tempo de retenção de 3,78 min na coluna cromatográfica, referente ao composto $CHCl_2Br$



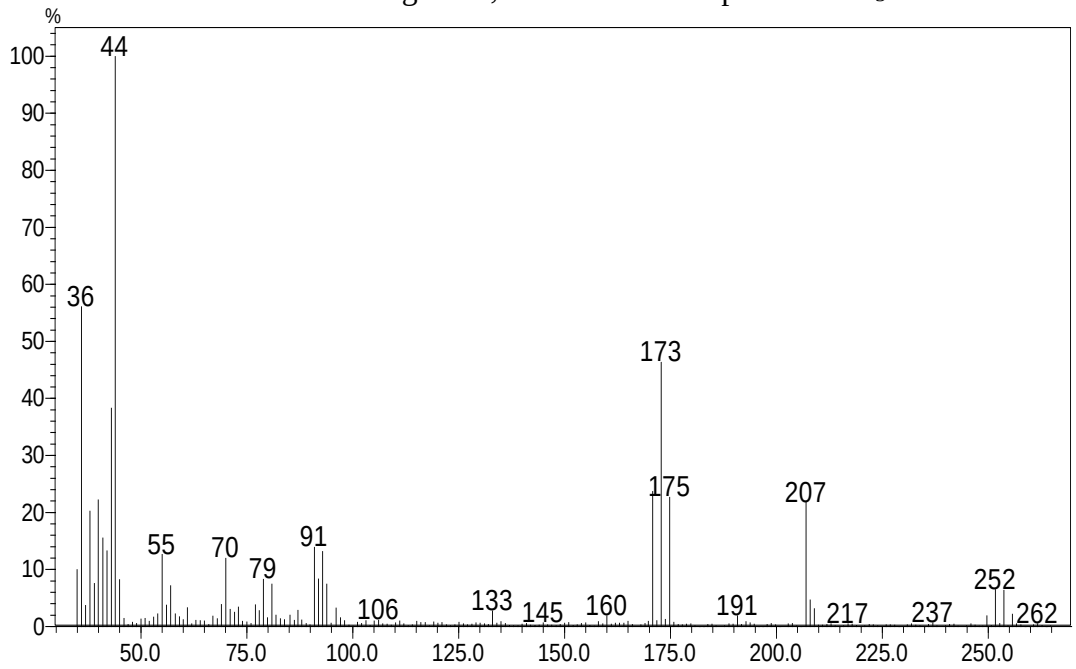
Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Figura 15 - Espectro de CG-MS para a espécie detectada no tempo de retenção de 6,16 min na coluna cromatográfica, referente ao composto $CHClBr_2$.



Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Figura 16 - Espectro de CG-MS para a espécie detectada no tempo de retenção de 9,08 min na coluna cromatográfica, referente ao composto $CHBr_3$



Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Nas Tabelas 6 e 7 a seguir, são apresentados os resultados das concentrações de THMs.

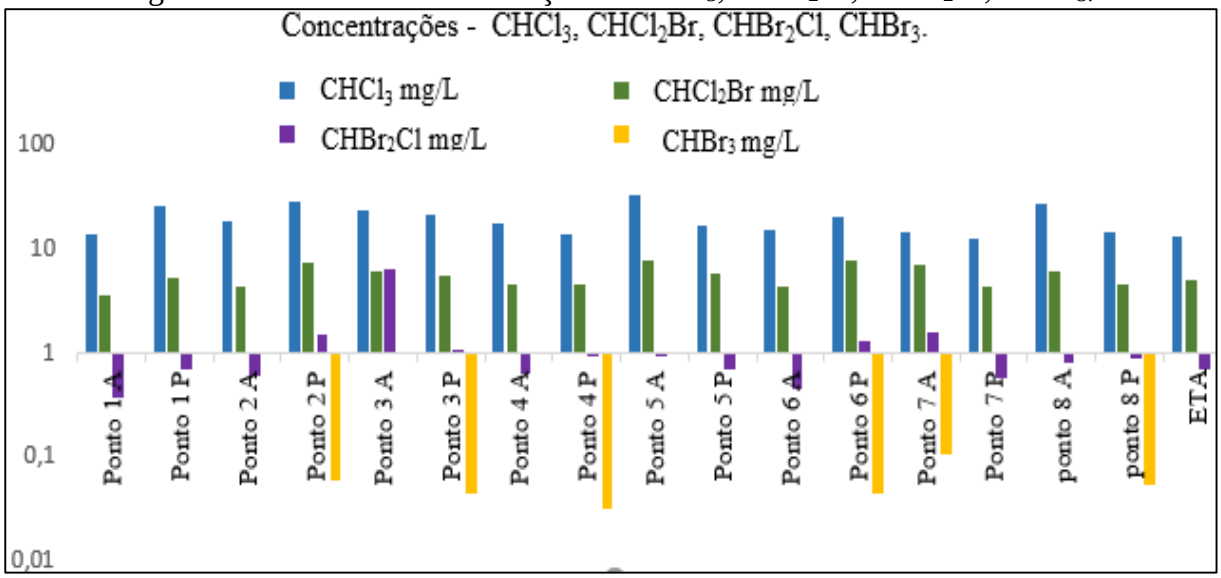
Tabela 6. Resultados para as espécies $CHCl_3$, $CHCl_2Br$, $CHBr_2Cl$, $CHBr_3$ (µg/L)

Amostras	$CHCl_3$		$CHCl_2Br$		$CHBr_2Cl$		$CHBr_3$	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
Ponto 1 A	13,6	1,3	3,5	0,3	0,37	0,07	-0,011	0,01
Ponto 1 P	25,1	4,2	5,3	0,6	0,69	0,02	0,008	0,01
Ponto 2 A	18,1	1,3	4,3	0,1	0,60	0,02	0,012	0,01
Ponto 2 P	27,8	1,9	7,2	0,4	1,51	0,05	0,059	0,01
Ponto 3 A	22,9	0,4	6,0	0,7	6,22	0,42	0,029	0,01
Ponto 3 P	21,0	3,1	5,4	1,1	1,05	0,27	0,043	0,02
Ponto 4 A	17,4	2,4	4,5	0,4	0,63	0,05	0,013	0,01
Ponto 4 P	14,0	4,4	4,6	0,8	0,90	0,08	0,031	0,01
Ponto 5 A	33,0	4,1	7,7	0,2	0,94	0,03	0,018	0,01
Ponto 5 P	16,9	0,4	5,8	0,1	0,70	0,03	0,013	0,01
Ponto 6 A	14,8	1,0	4,2	0,3	0,44	0,03	-0,007	0,01
Ponto 6 P	19,8	2,0	7,5	0,3	1,31	0,02	0,044	0,01
ponto 7 A	14,4	2,1	6,9	0,5	1,55	0,11	0,104	0,01
ponto 7 P	12,7	2,2	4,4	0,5	0,57	0,07	-0,002	0,01
ponto 8 A	27,5	1,0	6,0	0,1	0,80	0,02	-0,003	0,01
ponto 8 P	14,4	1,1	4,5	0,5	0,86	0,11	0,053	0,01
ETA	12,9	2,8	4,9	0,4	0,68	0,04	0,013	0,01
LD	0,02	**	0,02	**	0,02	**	0,01	**
LQ	0,07	**	0,07	**	0,07	**	0,03	**

*Concentrações entre o LD e LQ são "detectadas", mas não necessariamente quantificadas.
*Concentrações abaixo do LD são consideradas como "não detectado"
*Concentrações negativas podem ser consideradas como não detectadas.

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Figura 17 - Gráfico de concentrações - $CHCl_3$, $CHCl_2Br$, $CHBr_2Cl$, $CHBr_3$.



Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

Como demonstrado na Tabela 6 entre os THMs quantificados, o $CHCl_3$ foi o que apresentou maior concentração em todos os pontos analisados, sendo mais elevado no ponto

5A e menor na saída da ETA, estando presente em quantidade superior aos demais compostos, tanto na saída da ETA, quanto na rede de distribuição e nas reservações internas das instituições, sendo seguido pela concentração de $CHCl_2Br$, $CHBr_2Cl$ e $CHBr_3$, respectivamente. Resultado semelhante aos encontrados por Alvarenga (2010), Kumari e Gupta (2015), os quais analisaram amostras de água tratada de ETAs e o clorofórmio foi o THM mais dominante, com predominância na saída do tratamento e nas redes de distribuição, seguido pelo $CHCl_2Br$ e pelo $CHBr_2Cl$.

Os resultados obtidos no presente estudo, corroboraram com os resultados encontrados com estudo descrito pela Funasa, onde o THM com maior potencial de formação na rede de abastecimento de água de Fortaleza (Brasil) foi o Clorofórmio (54%), seguido do Bromodiclorometano (33%) e do Dibromoclorometano (13%). O Bromofórmio não foi detectado em nenhuma das 31 amostras analisadas. Destas 31 amostras apenas uma superou o valor do TTHMs de 0,1 mg/L do padrão de potabilidade vigente no Brasil (BRASIL, 2007).

A formação de THMs é aprimorada pelas elevadas temperaturas, pH alcalino e aumenta com as concentrações de cloro livre residual, embora a formação de THMs tende a nivelar com cloro livre residual de 3 mg/L e acima (se tornam relativamente independente das variações de cloro livre residual), um tempo de reação mais longo geralmente aumenta a formação de THMs (APHA, 2017). Neste estudo, apesar das temperaturas elevadas e da influência do pH na elevação da concentração de THMs na água, a presença de cloro livre em faixa condizente com a legislação pode ser sido fator fundamental para a não formação dos THMs em quantidades significativas, inclusive ao longo do sistema e nas reservações internas, cujo tempo de contato entre o cloro livre e a matéria orgânica presente tendem a ser maiores. Nos reservatórios domiciliares pode haver presença de possíveis THMs pré-existentes, somado aos produzidos durante o armazenamento visto que, de acordo com Becker (2010), a reação de formação dos THMs inicia quando há o contato entre os reagentes (cloro e precursores) e pode continuar ocorrendo por muito tempo, enquanto houver reagente disponível (principalmente o cloro livre), desta maneira valores elevados de cloro livre devem ser evitados.

O tipo de MON presente não foi avaliada, mas sugere-se que a mesma é formada por compostos de complexidade relativamente baixa (MON autóctone, aquela gerada dentro do próprio sistema) e com baixas concentrações de carbono orgânico dissolvido, visto que geralmente esse tipo de matéria orgânica têm um potencial menor de produzir THMs e HAAs quando desinfetadas com cloro. A MON autóctone é composta por compostos alifáticos, de tamanho pequeno, semelhantes a proteínas e menos húmicos, produzidos em ecossistemas

aquáticos a partir de microrganismos, plantas aquáticas e alguns processos do solo. No entanto, de um modo mais geral, é a MON alóctone, aquela produzida fora do ecossistema, de origem terrestre, que está fortemente associado à formação de THMs (GOLEA ET AL., (2017), SHARMA et al., (2017), WILLIAMS et al., (2019) e GAN et al., (2015).

Carlos et al., (2011) avaliaram as amostras de água tratada em 4 pontos da rede de distribuição e no reservatório da ETA que abastece a cidade de Viçosa-MG, as amostras apresentaram contaminação por clorofórmio, Bromodiclorometano e Dibromoclorometano. Para todas as amostras analisadas os valores máximos de concentração encontrados foram 4,4; 3,8 e 0,7 μg/L, respectivamente. A soma da concentração dos THMs foi menor do que 9 μg/L em todas as amostras analisadas, igualmente inferior ao permitido pela legislação brasileira.

Tabela 7. Concentração de Trihalometanos Totais (TTHMs)

Amostra	**TTHMs (mg/L)**	**Amostra**	**TTHMs (mg/L)**
Ponto 1 A	0,017	Ponto 1 P	0,031
Ponto 2 A	0,023	Ponto 2 P	0,036
Ponto 3 A	0,035	Ponto 3 P	0,027
Ponto 4 A	0,022	Ponto 4 P	0,019
Ponto 5 A	0,041	Ponto 5 P	0,023
Ponto 6 A	0,019	Ponto 6 P	0,028
ponto 7 A	0,022	ponto 7 P	0,017
ponto 8 A	0,034	ponto 8 P	0,019
ETA	0,018		

Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

Nos pontos do sistema de distribuição avaliados, assim como nas instalações intraprediais, após a quantificação de TTHMs (Tabela 7), a menor e maior concentração encontrada para TTHMs foi de 0,017mg/L e 0,041 mg/L, respectivamente, sendo que todos os valores permaneceram inferiores ao VMP estabelecido pela legislação brasileira de 0,1 mg/L, de 0,35 mg/L no Canadá; 0,2 mg/L no México; 0,08 mg/L nos Estados Unidos e 0,075 mg/L na Holanda. Os pontos 3A, 5A, 8A, 1P, 2P, 3P, 6P apresentaram valores superiores ao VMP estabelecido na Alemanha de 0,025 mg/L. Todos os pontos apresentaram valores superiores ao estabelecido na França de 0,010 mg/L. A grande variação do valor máximo permitido ou recomendado de THMs em diferentes países, ocorre possivelmente pelo real desconhecimento do potencial tóxico destes compostos, o que implica atualmente não só na necessidade de pesquisas em relação a toxicidade real destes, mas também de métodos de minimização e /ou remoção durante e após o tratamento da água (CORDEIRO; SILVA, 2018).

Dentre os pontos analisados, o Ponto 5 A foi o que apresentou maior valor em relação aos demais, sendo o valor para a amostra coletada após a reservação (5 P), neste mesmo local com concentração inferior, indicando que houve diminuição da concentração destes compostos neste local, o mesmo ocorreu para os pontos 3, 4, 5, 7 e 8. Enquanto para os pontos 1, 2, 6, houve aumento da formação destes compostos após reservação, o que pode ser atribuído a um maior tempo de contato dos compostos oxidantes com a matéria orgânica presente na reservação, influenciado pela a periodicidade de limpeza destes reservatórios. Os valores para TTHMs no sistema de distribuição encontraram-se superiores àqueles da saída da ETA (0,018 mg/L) excetuando-se o ponto 1A (0,017 mg/L), corroborando com Karanfil et al., (2008), para o qual os níveis de THMs nos sistemas de distribuição geralmente aumentam com o aumento tempo de residência. Isso ocorre devido à combinação de reações contínuas entre MON e cloro para formar THMs e reações de hidrólise de SPDs intermediários que se decompõem para formar THMs. Além disso, os níveis externos de SPDs podem ser influenciados pela diferença potencial nas características da rede de tubulações e no modo de transmissão e distribuição em diferentes regiões (comprimento da rede de tubulações, taxa de vazamento da rede de tubulações, fluxo noturno mínimo médio e demanda diária média), espacial e variabilidade temporal, microbiota existente na rede de tubulação e idade e condições do sistema de distribuição, sendo que raramente é considerado que o cloro residual reaja com a matéria orgânica para gerar mais SPDs no processo de transmissão e distribuição de água (CHEN et al., 2019; TONG et al., 2015; YIN et al., 2017; ZHANG; OH; LIU, 2017).

Em comparação com o histórico de controle semestral de TTHMs realizado pela companhia responsável pelo abastecimento, descritos na tabela 8, os valores encontravam-se igualmente inferiores ao preconizado na legislação, sendo o maior valor encontrado de 0,04426 g/L no ano de 2017, tanto na saída do tratamento, quanto no sistema de distribuição. No presente estudo os valores para TTHMs quantificados (>LQ) no sistema de distribuição obtiveram variação de 0,017 mg/L a 0,041 mg/L, enquanto que nas variações entre os anos de 2015-2019 foram de 0,00246 mg/L a 0,04426 mg/L. Na saída do tratamento o valor detectado na ETA foi de 0,018 mg/L, sendo no controle semestral obtidas variações semestrais/anuais de 0,00471 mg/L a 0,04426 mg/L estando o valor encontrado dentro das médias de variação ao longo do período representado.

Tabela 8. Controle semestral de TTHMs pelo SAA 2015-2019 (mg/L)

Ano /Trimestre-semestre	ETA	Saída do tratamento	Sistema de Distribuição
2015/1 trimestre do 1º semestre	Pinhal	*	*
2015/2 trimestre do 1º semestre	Pinhal	*	*
2015/1 trimestre do 2º semestre	Pinhal	*	0,00246
2015/2 trimestre do 2º semestre	Pinhal	*	0,00821
2016/1 trimestre do 1º semestre	Pinhal	0,00849	0,01818
2016/2 trimestre do 1º semestre	Pinhal	*	< LQ 0,00738
2016/1 trimestre do 2º semestre	Pinhal	*	< LQ 0,00080
2016/2 trimestre do 2º semestre	Pinhal	< LQ 0,0080	<LQ 0,00064
2017/1 trimestre do 1º semestre	Metálica Aberta	0,02175	0,03054
2017/2 trimestre do 1º semestre	Metálica Aberta	0,01669	*
2017/1 trimestre do 1º semestre	Pinhal	0,03054	0,02239
2017/2 trimestre do 1º semestre	Pinhal	0,02239	
2017/1 trimestre do 2º semestre	Metálica Aberta	*	*
2017/2 trimestre do 2º semestre	Metálica Aberta	0,01254	0,04426
2017/1 trimestre do 2º semestre	Pinhal	*	*
2017/2 trimestre do 2º semestre	Pinhal	0,04426	*
2018/1 trimestre do 1º semestre	Pinhalzinho Unidade1	*	0,0104
2018/2 trimestre do 1º semestre	Pinhalzinho Unidade1	0,00615	0,00711
2018/1 trimestre do 2º semestre	Pinhalzinho Unidade1	0,00655	0,0121
2018/2 trimestre do2º semestre	Pinhalzinho Unidade1	0,00471	0,00874
2019/1 trimestre do 1º semestre	Pinhalzinho Unidade1	0,0149	0,0107
2019/2 trimestre do 1º semestre	Pinhalzinho Unidade1	0,00656	

* Valores zerados ou não informados

Fonte: Adaptado SISAGUA, 2020.

Em estudo realizado no Sri Lanka por Bandara, Weerasekara e Weragoda (2020) em 15 ETAs incluindo áreas desviadas (alteração do curso do rio Mahaweli) e não desviadas, quatro espécies de THMs foram identificadas: Triclorometano, Bromodiclorometano, Dibromoclorometano e Tribromometano e medidas usando o sistema de Cromatografia Gasosa e o THM Total (TTHM) foi calculado. As concentrações mais altas de THMs foram de 84,67 ± 35,17 µg / L e 83,85 µg/L (0,084 mg/L e 0,083 mg/L respectivamente) excedendo o nível máximo de contaminante de 80 µg/L (0,08 mg/L) da USEPA e a menor concentração encontrada foi de 8,16 µg /L (0,008 mg/L).

A Equação 5 expressa a relação entre a quantidade de THMs e a temperatura (T), pH e concentração de Cloro livre (Cl) nos pontos da pré reservação, enquanto que a Tabela 9 apresenta um sumário dos resultados obtidos após a regressão linear, sendo os valores de p <0,05 considerados estatisticamente significantes. Pode ser observado que todos os coeficientes são significativos e, além disso, após aplicação do teste de Shapiro Wilk para os resíduos foi

verificado que os mesmos estão normalmente distribuídos. O coeficiente de determinação obtido após o ajuste foi igual a 0,6081.

$$\mathrm{THM} = 0{,}190 + 0{,}004\mathrm{T} - 0{,}044\mathrm{pH} + 0{,}028\mathrm{Cl} \quad (5)$$

Tabela 9. Sumário dos resultados obtidos após a regressão linear

Parâmetro	Valor	Erro-padrão	Valor de p (<0,05)
Intercepto	0,1896	0,0712	0,0139
T	0,0044	0,0008	0,0000
pH	-0,0437	0,0109	0,0006
Cl	0,0283	0,0094	0,0063

Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

De acordo com a Equação 5, observa-se que o acréscimo de um grau na temperatura corresponde ao aumento de 0,004 mg/L de THMs, enquanto que o acréscimo de uma unidade no pH implica em uma diminuição de 0,044 mg/L de THMs e, finalmente, o aumento de 1 mg/L de cloro livre gera um aumento de 0,028 mg/L de THMs. Portanto, a partir dos resultados obtidos no presente estudo, é possível concluir que o pH é o parâmetro que mais afeta a concentração de THMs na água pré reservação (sistema de distribuição). Em relação à influência do pH, já em 1974, Rook comprovou que a taxa de THMs é maior para valores de pH mais altos, resultado semelhante encontrado por Roccaro et al., 2014 e Montoya-Pachongo et al., (2018).

Em estudo realizado por Montoya-Pachongo et al., (2018) para caracterização físico química e presença de THMs em Cali (Colômbia) foram encontradas correlações negativas significativas entre cloro residual total e temperatura, cloro residual livre e idade da água e cloro residual livre e THMs. Identificaram-se correlações negativas entre temperatura e cloro residual livre e entre pH e THMs. Foi observada correlação positiva entre temperatura e THMs. Geralmente, o aumento da temperatura também resulta em maior taxa de formação de THMs devido ao aumento da taxa de reação dos precursores orgânicos com o cloro e a necessidade de reaplicação de cloro ao longo do sistema (BECKER, 2010; RODRIGUEZ. SERODES, 2011).

Na comparação com os parâmetros físico-químicos após a reservação das águas (Tabela 3) foi observado um comportamento similar ao previsto pela Tabela 2. A Equação 6 e a Tabela 10 indicam a dependência da concentração de THMs com os parâmetros físico-químicos

expostos na Tabela 3. Desta vez, o único termo significativo na regressão linear foi o pH e os resultados mostraram que um acréscimo de uma unidade no pH provoca um aumento de 0,003 na concentração de THMs (coeficiente de determinação igual a 0,9441 e resíduos normalmente distribuídos de acordo com o teste de Shapiro-Wilk). A formação dos THMs aumenta com a elevação do pH, pela sua ação catalítica sobre o halofórmio. A reação do halofórmio envolve uma série de reações básicas catalíticas de substituição de um grupo α-carbonil, seguida, eventualmente, pela hidrólise para produzir o trihalometano. Para os compostos simples que contêm acetil, o patamar de determinação de baixa velocidade é a desagregação do próton, que é independente da concentração de halogênios, mas altamente dependente do pH (BONEBERG, 2013).

$$\mathrm{THM} = 0{,}003\mathrm{pH} \tag{6}$$

Tabela 10. Sumário dos resultados obtidos após a regressão linear (pós reservação)

Parâmetro	Valor	Erro-padrão	Valor de p (<0,05)
pH	0,0033	0,0002	0,0000

Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

Resultados corroboram com os encontrados por Borges (2002), no qual investigou-se, em meio reacional, o efeito da variação do pH em soluções de ácidos húmicos comerciais, com dosagens de cloro variando entre 5,0 e 15,0 mg/L, pH entre 6,0 e 9,0 e tempo de contato de 7 dias, com temperatura da água variando entre 20 e 25ºC, foi demonstrada a elevação dos valores de THMs de pH 6,0 para pH 9,0 assim como o aumento dos THMs proporcional à elevação das dosagens de cloro, com elevação acentuada da concentração nas águas em temperaturas de 25ºC.

No entanto, resultados divergentes foram encontrados por Alvarenga (2010), os quais indicaram que os parâmetros temperatura, pH e cloro residual, frequentemente não apresentaram coeficientes de correlação estatisticamente significativos com a formação dos subprodutos monitorados no estudo (THMs, HAAS, halopicrina, haloacetonitrilas, halocetonas e Hidrato de cloro).

De maneira geral, é possível verificar a influência dos parâmetros físicos químicos na formação de SPDs, em especial de THMs, tais parâmetros também servem como meio de monitoramento para o potencial de formação de THMs, sendo de suma importância o acompanhamento físico químico, assim como toxicológico das águas ofertadas ao consumo humano.

6 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos no presente estudo é possível concluir que os parâmetros físico químicos (pH, Cloro livre, Dureza, Cloretos, Sólidos Totais), microbiológicos (Coliformes Totais e E. coli), assim como metais e THMs encontram-se em consonância com os valores permitidos pelo anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5/2017.

Em relação aos metais analisados, Zinco, Ferro, Níquel e Cobre os mesmos não puderam ser quantificados nas amostras, devido as baixas concentrações presentes.

A menor e maior concentração encontrada para TTHMs foi de 0,017 mg/L e 0,041 mg/L, respectivamente, sendo que todos os valores permaneceram inferiores ao VMP estabelecido pela legislação brasileira de 0,1 mg/L. As espécies de THMs que predominaram foram o clorofórmio, Bromodiclorometano, Diclorometano e Bromofórmio, respectivamente. A formação de THMs demonstrou ser dependente dos valores de pH, cloro livre e temperatura estando em consonância com os dados encontrados na literatura.

O tratamento da água ofertado está de acordo com o preconizado em lei, sendo o consumo desta água pelos usuários considerada segura, visto que atende os requisitos exigidos em lei.

O monitoramento contínuo, associado a processos de tratamento eficientes e minimização de fontes poluidoras, assim como, consumo consciente são pilares para garantia de água em quantidade suficiente e segura para o consumo humano, sendo este um grande desafio para órgãos públicos gestores. Pesquisas de processos sustentáveis para minimização dos poluentes no meio ambiente, são as fontes de esperança para preservação dos recursos naturais existentes, visto a grande amplitude de compostos poluidores.

REFERÊNCIAS

ABBAS, S. et al. Monitoring of chlorination disinfection by-products and their associated health risks in drinking water of Pakistan. **Journal of Water and Health**, v. 13, n. 1, p. 270–284, 2015.

ALIMOHAMMADI, M.; ASKARI, M.;DEHGHANI, M.; DALVAND, A.; SAEEDI, R., YETILMEZSOY, K., et al. Elimination of natural organic matter by electrocoagulation using bipolar and monopolar arrangements of iron and aluminum electrodes. **Int. J. Environ. Sci. Technol**. v. 14, p. 2125–2134, 2017.

AMIN, N. U. et al. Accumulation of heavy metals in edible parts of vegetables irrigated with waste water and their daily intake to adults and children, District Mardan, Pakistan. **Food Chemistry**, v. 136, n. 3–4, p. 1515–1523, 2013.

AMJAD, H.; HASHMI, I.; REHMAN, M. S.; AWAN, M. A.; GHAFFAR, S.; KHAN, Z. Cancer and non-cancer risk assessment of trihalomethanes in urban drinking water supplies of Pakistan. **Ecotoxicology Environment Safety**, v. 91, p. 25-31, 2013.

AN, D. et al. Relationship between THMs/NDMA formation potential and molecular weight of organic compounds for source and treated water in Shanghai, China. **Science of the Total Environment**, v. 605–606, p. 1–8, 2017.

ANA, Agência Nacional de Águas. Monitoramento da qualidade da água em rios e reservatórios - Unidade 3. **Apostila da coleção de Hidrologia e qualidade da água**. ANA, 2013. Disponível em: < https://capacitacao.ana.gov.br/conhecerh/handle/ana/76>. Acesso em: 5 jan. 2019.

ALVARENGA, J. A. **Avaliação da formação de subprodutos da cloração em água para consumo humano**. 2010. 120f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2010.

APHA. Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater. 23 ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Washington, DC, 2017.

BANDARA, H. R. L. C.; WEERASEKARA, W. B. M. L. I.; WERAGODA, S. K. **Potential for Formation of Trihalomethane in Diverted and Non-diverted Areas of Mahaweli River in Sri Lanka**. In: Springer, Singapore, 2020. p. 131–136.

BAZZOLI, N., 1993. O Uso da Desinfecção no Combate à Cólera. **Apostila da Fundação Nacional de Saúde** – Coordenação Regional de Minas Gerais. Recife: FNS/Opas. (Mimeo).

BECKER, B. R. Proposta de teste para verificação da formação de Trialometanos (TAM) em ETAs. Florianópolis, 2010, 71 p. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

BETEMPS, G. R.; SANCHES FILHO, P. J.; KERSTNER, T. Caracterização físico-química da água e determinação de metais pesados (Cr, Cu, Pb e Zn) no sedimento do riacho Arroio do Padre (Arroio do Padre, Brasil/RS). **Revista Thema**, v. 11, n. 2, p. 4-20, 2014.

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. Tese (Doutorado em Saneamento e Ambiente)- Faculdade de Engenharia Civil, Unicamp, Campinas, São Paulo, 2002

BRASIL, Ministério da Saúde. Portaria de Consolidação n° 5, Anexo XX. Dispõe sobre normas de potabilidade de água para o consumo humano. Brasília: **SVS**, 28 de setembro de 2017.

_____. Fundação Nacional de Saúde. Manual de Cloração de Água em Pequenas Comunidades Utilizando o Clorador Simplificado Desenvolvido pela Funasa / Fundação Nacional de Saúde. Brasília: **Funasa,** p. 36, 2014a.

_____. Fundação Nacional de Saúde. Manual de controle da qualidade da água para técnicos que trabalham em ETAS / Ministério da Saúde. Brasília : **Funasa**, 2014b.

_____. Fundação Nacional de Saúde. Potenciais Fatores de Risco à Saúde Decorrentes da Presença de Subprodutos de Cloração na Água Utilizada para Consumo Humano/ Fundação Nacional de Saúde. Brasília: **Funasa**, p. 126, 2007.

_____. Diretriz para Atuação em Situações de Surtos de Doenças e Agravos de Veiculação Hídrica. **Ministério da Saúde**, Brasília, 2018. Disponível em: <bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/diretrizes_agravos_veiculacao_hidrica.pdf> Acesso em 05 jan.2020.

_____. Manual de procedimentos de vigilância em saúde ambiental relacionada à qualidade da água para consumo humano / Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde. Brasília: **Ministério da Saúde**, p.284, 2006.

_____. Manual prático de análise de água. **Funasa**, 4 ed., p. 150, 2013.

BOND, T.; GOSLAN, E.H.; PARSONS, S.A.; JEFFERSON, B. Treatment of disinfection by-product precursors'. **Environmental Technology**, 32:1, p. 1-25, 2011.

BONEBERG, D. G. **Remoção de compostos orgânicos de água do rio uberabinha por filtração em carvão ativado reciclado**. 2013. Dissertação (Mestrado em engenharia química)- Universidade Federal de Uberlância, Uberlândia, Minas Gerais, 2013.

CARDADOR, M. J., FERNÁNDEZ-SALGUERO, J., & GALLEGO, M. Simultaneous quantification of trihalomethanes and haloacetic acidsin cheese by on-line static headspace gas chromatography-massspectrometry. **Journal of Chromatography** A, 1408, p.22–29, 2015.

CARLOS, E. A. et al. Determinação simultânea de trialometanos e agrotóxicos em água por cromatografia gasosa. **Quimica Nova**, v. 34, n. 2, p. 272–278, 2011.

CASAN, Companhia Catarinense de Águas e Saneamento. Relatório anual de qualidade da água distribuída. Pinhalzinho-SC, 2018. Disponível em < https://www.casan.com.br/ckfinder/userfiles/files/rel_anu_qual_agua_2018/SRO/S%C3%A3o%20Miguel%20Do%20Oeste/pinhalzinho.pdf.> Acesso 12 nov.2019

CHALGHMI, H. et al. Combined effects of metal contamination and abiotic parameters on biomarker responses in clam Ruditapes decussatus gills: an integrated approach in biomonitoring of Tunis lagoon. **Environmental Science**: Processes & Impacts, v. 18, n. 7, p. 895-907, 2016.

CHEEMA, W. A.; KAASRSHOLM, K. M. S.; ANDERSEN, H. R. Combined UV treatment and ozonation for the removal of by-product precursors in swimming pool water. **Water Research**, v. 110, p. 141-149, 2017.

CHEN, Z. et al. Application of biomarkers in the study of the health effects of disinfection by-products. Current Opinion in **Environmental Science & Health**, v. 7, p. 108–116, 2019.

CHIBA, W. A. C. et al. Seasonal study of contamination by metal in water and sediment in a sub-basin in the southeast of Brazil. **Brazilian Journal of Biology**, v. 71, n. 4, p. 833–843, 2011.

CHILI, C. A; WESTERHOFF, P.; GHOSH, A. GAC Removal of Organic Nitrogen and Other DBP Precursors. **Journal AWWA**, v. 104, n. 7, p. 406-415, 2012.

CHOW, C; COOK, D; MUSSARED, A. 2014. Guidance manual for the maintenance of chlorine and chloramine residuals. WaterRA 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.

CORDEIRO, A. C. S.; SILVA, D. M. Remoção de matéria orgânica natural em água para consumo humano por processo de Fenton Homogêneo. **Sistemas & Gestão**, v. 13, n. 3, p. 311, 2018.

DATASUS. Ministério da Saúde. Sistema de Informações Hospitalares do SUS (SIH/SUS). Disponível em: http://tabnet.datasus.gov.br/cgi/deftohtm.exe?sih/cnv/nruf.def. Acessado em 27 nov.2017.

DE CASTRO MEDEIROS, L. et al. Toxicological aspects of trihalomethanes: a systematic review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 6, p. 5316–5332, 2019.

EWAID, S. H.; RABEE, A. M.; AL-NASERI, S. K. Carcinogenic Risk Assessment of Trihalomethanes in Major Drinking Water Sources of Baghdad City. **Water Resources**, v. 45, n. 5, p. 803–812, 5 set. 2018.

FERREIRA FILHO, S. S. Tratamento de água : concepção, projeto e operação de estações de tratamento. 1. ed. - Rio de Janeiro : **Elsevier**, 2017.

FILHO, S. S. F.; SAKAGUTI, M. Kinetic Behavior of Free Chlorine in the Liquid Phase and Disinfection By - Product (Dbp) Formation. **Engenharia Sanit. Ambiental**, v. 13, n. 2, p. 198–206, 2006.

FLORENTIN, A.; HAUTEMANIERE, A.; HARTEMANN, P. Health effects of disinfection byproducts in chlorinated swimming pools. **Int J Hyg Environ Health**, v. 214, n. 6, p. 461-469, 2011.

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.

GAN, W. et al. Investigation of disinfection byproducts formation in ferrate(VI) pre-oxidation of NOM and its model compounds followed by chlorination. **Journal of Hazardous Materials, v. 292, p. 197–204, 2015.**

GARBELINI, E. R. **Avaliação da formação de trihalometanos em processos de cloração da água:** Efeito da natureza da matéria orgânica e de processos auxiliares de desinfecção. Tese (Doutorado em Química)- Universidade Federal do Paraná, Paraná, p. 122, 2017.

GARCIA-GUINEA, J. et al. Influence of accumulation of heaps of steel slag on the environment: Determination of heavy metals content in the soils. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 82, n. 2, p. 267–277, 2010.

GARCÍA-LESTÓN, J. et al. Genotoxic effects of lead: An updated review. **Environment International**, v. 36, n. 6, p. 623–636, 2010.

GOLEA, D. M. et al. THM and HAA formation from NOM in raw and treated surface waters. **Water Research,** v. 112, p. 226–235, 2017.

GOOGLE. Google Earth (2020). Pontos de coleta (Pinhalzinho-SC). Disponível em: <https://earth.google.com/web/@-26.85028893,-52.98291363,547.44354279a,4385.92827193d,35y,0h,0t,0r/data=MicKJQojCiExYlFLQ2lKdnBoSkpyZ1I3d2NPY0RqVWhaMnByVFFLRzU>. Acessado em 10 jan. 2020.

GUPTA, V. K. et al. Low-Cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatment—a Review. Critical Reviews in **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 10, p. 783–842, 2009.

HAO, R. et al. Effect of water chemistry on disinfection by-product formation in the complex surface water system. **Chemosphere**, v. 172, p. 384–391, 2017.

HELLER, L.; PÁDUA, V. L.Abastecimento de água para consumo humano, 2 ed., Ed. UFMG, Belo Horizonte, 2010. 872 p.

HONG, H. et al. Factors affecting THMs, HAAs and HNMs formation of Jin Lan Reservoir water exposed to chlorine and monochloramine. **Science of the Total Environment**, v. 444, p. 196–204, 2013.

HUANG, A. T.; BATTERMAN, S. Sorption of trihalomethanes in foods. **Environment International,** v. 36, n. 7, p. 754–762, 2010.

INEA, Instituto Estadual do Ambiente. Galvanoplastia: orientações para o controle ambiental. Rio de Janeiro: INEA, 2. ed. p. 48, 2014.

INMET. Instituto Nacional de Meteorologia. Anomalias de Precipitação - Método dos Quantis. Brasília-DF. Disponível em < http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=clima/quantis2. Acesso em 05 jan.2020.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**.4. ed. I edição digital. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, p. 1020, 2008.

KARANFIL, T., KRASNER, S. W., WESTERHOFF, P., & XIE, Y. Disinfection By-Products in Drinking Water. ACS Symposium Series, **American Chemical Society**, Washington - DC, 2008.

KIMURA, S. Y.; ORTEGA-HERNANDEZ, A. Formation mechanisms of disinfection byproducts : Recent developments. Current Opinion in **Environmental Science & Health**, v. 7, p. 61–68, 2019.

KUMARI, M.; GUPTA, S. K. Modeling of trihalomethanes (THMs) in drinking water supplies: a case study of eastern part of India. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 16, p. 12615–12623, 2015.

KUMARI, M.; GUPTA, S. K.; MISHRA, B. K. Multi-exposure cancer and non-cancer risk assessment of trihalomethanes in drinking water supplies - A case study of Eastern region of India. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 113, p. 433–438, 2015.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. 3. ed. Campinas: Átomo, 2010. 494 p.

LI, G. et al. Heavy metals distribution and contamination in surface sediments of the coastal Shandong Peninsula (Yellow Sea). **Marine Pollution Bulletin**, v.76, n. 1, p. 420-426, 2013.

LIU, W.; ZHANG, Z.; YANG, X.; XU, Y.; LIANG, Y. Effects of UV irradiation and UV/chlorine co-exposure on natural organic matter in water. **Science of the Total Environment**, v. 414, p. 576-584, 2012.

MACEDO, J. A. B. et al. Formação de trihalometanos em soluções sanificantes utilizadas no processo de desinfecção de industrias de alimentação. **Revista do instituto de laticínios Cândido Tostes**, v. 54, n. 309, p. 216-230, 1999.

MONTOYA-PACHONGO, C. et al. Field assessment of bacterial communities and total trihalomethanes: Implications for drinking water networks. **Science of the Total Environment**, v. 616–617, p. 345–354, 2018.

MORUZZI, R.; REALI, M. Oxidação e Remoção de Ferro e Manganês em Águas para Fins de Abastecimento Público uu Industrial: Uma Abordagem Geral. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 4, n. 1, p. 29-43, 2012.

NOGUEIRA, A. S. **Avaliação da formação de trihalometanos em um sistema de abastecimento de água para consumo humano.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Ceará. Fortaleza. p. 111, 2011.

PAN, S. et al. Cancer risk assessment on trihalomethanes and haloacetic acids in drinking water of China using disability-adjusted life years. **J. Hazard Mater**. p. 288–294, 2014.

PEREIRA, D. DA C. F**. Detecção de subprodutos da desinfecção com cloro em água dessalinizada. Dissertação** (Mestrado em Química Industrial) - Universidade do Porto. Porto- Portugal, p. 139, 2007.

QUEIROZ, T. M.; OLIVEIRA, L. C. P. Qualidade da água em comunidades quilombolas do Vão Grande, município de Barra do Bugres (MT). **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 23, n. 1, p. 173–180, 2018.

RICHARDSON, S. D. Disinfection By-Products : Formation and Occurrence in Drinking. **Elsevier**, p. 110–136, 2011.

ROCCARO, P. et al. 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.

RODGHER, S. et al. Cadmium and chromium toxicity to Pseudokirchneriella subcapitata and Microcystis aeruginosa. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 55, n. 1, p. 161-169, 2012.

RODRIGUES, F. M. **Análise do risco da presença de trihalometanos em água para consumo humano , no distrito de Braga**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) : Universidade do Minho - Escola de Engenharia. Braga – Portugal, 2014.

ROOK, J.J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters. **Water Treat. Exam**. V. 23, p. 234–239, 1974.

SANEP, Serviço Autônomo de Saneamento de Pelotas. Tratamento da água. Pelotas: Rio Grande do Sul. Disponível em < https://portal.sanep.com.br/agua/tratamento-agua>. Acesso em: 04 jan. 2020.

SELMA, M. V. et al. Effect of gaseous ozone and hot water on microbial and sensory quality of cantaloupe and potential transference of Escherichia coli O157:H7 during cutting. **Food Microbiology**, v. 25, n. 1, p. 162–168, 2008.

SHARMA, V. K. et al. Impact of metal ions, metal oxides, and nanoparticles on the formation of disinfection byproducts during chlorination. **Chemical Engineering Journal**, v. 317, p. 777–792, 2017.

TEIXEIRA, I. S. C; PERESI, J. T. M; SILVA, S. I. L; RIBEIRO, A.K; GRACIANO, R. A. S; POVINELLI, R. F, et al. Solução alternativa coletiva de abastecimento de água (SAC): Avaliação da qualidade bacteriológica e da cloração. **Rev. Inst. Adolfo Lutz.** São Paulo, v. 71, n. 3, p. 514-519, 2012.

TONG, H. et al. Identification and characterization of steady and occluded water in drinking water distribution systems. **Chemosphere**, v. 119, p. 1141–1147, 2015.

VILLANUEVA, C. M. et al. Total and specific fluid consumption as determinants of bladder cancer risk. **International Journal of Cancer**, v. 118, n. 8, p. 2040–2047, 2006.

VIRGA, R.; GERALDO, L.; SANTOS, F. Assessment of heavy metal contamination in blue crab specimens. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 4, p. 779–785, 2007.

WANG, X. et al. Disinfection byproducts in drinking water and regulatory compliance: a critical review. **Frontiers of Environmental Science & Engineering,** v.9, n. 1, p.3–15, 2015.

WILLIAMS, C. J. et al. Selective removal of dissolved organic matter affects the production and speciation of disinfection byproducts. **Science of the Total Environment**, v. 652, p. 75–84, 2019.

WRIGHT. J.M.; EVANS, A.; KAUFMAN, J.A.; RIVERA-NÚÑEZ, Z.; NAROTSKY, M. G. Disinfection By-Product Exposures and the Risk of Specific Cardiac Birth Defects. **Environ Health Perspect,** v. 125, n.2, p. 269-277, 2017.

WHO. WORLD HEALTH ORGANIZATION. Disinfectants and disinfectant by-products. **Environmental Health Criteria 216**, Geneva, Switzerland; p.115, 2000.

WUANA, R. A.; OKIEIMEN, F. E. Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. **Isrn Ecology,** v. 2011, 2011.

WWAP. Relatório mundial das Nações Unidas sobre desenvolvimento dos recursos hídricos 2019: não deixar ninguém para trás, fatos e dados. **UNESDOC Digital Library**. Disponível em: <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000367276_por?posInSet=2&queryId=fa5e9bfb-2f91-44ad-8dab-065598a7cadf>. Acesso em: 6 ago. 2019.

YAMAGUCHI, M. U. ET AL. Qualidade microbiológica da água para consumo humano em instituição de ensino de Maringá-PR. Disponível em: <http://www.saocamilo-sp.br/pdf/mundo_saude/106/1827.pdf>. Acesso em: 29 jul. 2019.

YANG, J.S;YUAN, D.X.; WENG, T.P. Pilot Study of Drinking Water Treatment with GAC, O3/BAC and Membrane Processes in Kinmen Island, Taiwan. **Desalination,** 263 , p. 271-278, 2010.

YIN, S. et al. Integrated assessment and scenarios simulation of urban water security system in the southwest of China with system dynamics analysis. **Water Science an Technology**, v. 76, n. 9, p. 2255–2267, 2017.

ZHANG, Y.; OH, S.; LIU, W. T. Impact of drinking water treatment and distribution on the microbiome continuum: an ecological disturbance's perspective. **Environmental Microbiology**, v. 19, n. 8, p. 3163–3174, 2017.