UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA DE ENFERMAGEM DE RIBEIRÃO PRETO

GUILHERME CARNIO DELLA TORRE

Influência do pH na formação de subprodutos orgânicos halogenados na oxidação com cloro da água superficial para consumo humano do rio Pardo, RP, Brasil

RIBEIRÃO PRETO

2022

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA DE ENFERMAGEM DE RIBEIRÃO PRETO

Influência do pH na formação de subprodutos orgânicos halogenados na etapa de pré-oxidação com cloro no tratamento de água superficial para consumo humano

Dissertação apresentada à Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências no Programa de Pós-Graduação Enfermagem em Saúde Pública.

Linha de pesquisa: Saúde Ambiental e Vigilância em Saúde

Candidato: Guilherme Carnio Della Torre

Orientadora: Prof.ª. Dr.ª Susana Segura Muñoz

Coorientadora: Prof.ª. Dr.ª Cristina Filomena Pereira Rosa Paschoalato

RIBEIRÃO PRETO

2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Della Torre, Guilherme Carnio

Influência do pH na formação de subprodutos orgânicos halogenados na etapa de pré-oxidação com cloro no tratamento de água superficial para consumo humano. Ribeirão Preto, 2022.

110f.

Dissertação de Mestrado, apresentada à Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto – USP. Área de concentração: Saúde Ambiental e Vigilância em Saúde.

Orientadora: Prof.ª. Dr.ª Susana Segura Muñoz

Coorientadora: Prof.ª. Dr.ª Cristina Filomena Pereira Rosa Paschoalato

1. Trialometanos; 2. Recursos hídricos; 3. Tratamento de água; 4. Pré-oxidação; 5. Cloro; 6. SOH.

DELLA TORRE, G. C. **Influência do pH na formação de subprodutos halogenados na etapa de pré-oxidação com cloro no tratamento da água do Rio Pardo.** Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 2022.

Aprovado em: _____/_____/_____

Banca Examinadora

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

DEDICATÓRIA

A minha namorada **Ana Maria Barbosa Pessotti** pela apoio e companheirismo nos momentos mais difíceis. E aos meus pais, **Ettore Leonardo Della Torre, Rosemary Carnio Della Torre** que renunciaram a muitos de seus sonhos em função dos meus, pelo amor incondicional, pela paciência e confiança em mim.

Obrigado!

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Deus por me guiar e me proporcionar esta oportunidade. Por ser o meu guia, que me protege e me ilumina

A minha orientadora Prof.ª. Dr.ª Susana Segura Muñoz e coorientadora Prof.ª. Dr.ª Cristina Filomena Pereira Rosa Paschoalato, pela confiança em min depositada, pela impecável orientação, pela preciosa paciência. Agradeço também pelo apoio, pela competência e experiência. Aos meus pais, Ettore Leonardo e Rosemary, e ao meu irmão, Leonardo, pela cumplicidade, pelo afeto, pelas alegrias e pelos inúmeros beijos e abraços. Obrigado!

A minha namorada, pelo amor, companheirismo e carinho. Agradeço também por toda paciência e pelo cuidado que tem comigo, pelo apoio, pela força e pelo incentivo, pelos momentos incríveis que passamos, por todos os sonhos que ainda realizaremos juntos.

Aos meus colegas do LEPA, Sabrina, Gabriel e Guilherme que sempre me incentivaram e auxiliaram. Obrigado pelos momentos de descontração, pelo companheirismo e por fazerem com que o ambiente de trabalho se tornasse agradável.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

À Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo, pela oportunidade.

A todos que contribuíram direta e indiretamente para concretização deste trabalho.

Meus sinceros agradecimentos!

RESUMO

DELLA TORRE, G. C. **Influência do pH na formação de subprodutos orgânicos halogenados na etapa de pré-oxidação com cloro no tratamento de água superficial para consumo humano.** Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 2022.

A busca por fontes alternativas de recursos hídricos é indispensável tornando a captação de água superficial uma opção viável para complementar o abastecimento público, porém, suas características exigem tratamento adequado para o consumo. O contato do cloro com a matéria orgânica (MO) presente em águas pode resultar na formação de diversas substâncias carcinogênicas, como os trialometanos (THM). A ausência de estudos sobre a característica predominante da matéria orgânica precursora no rio Pardo deixa uma preocupação quanto à tecnologia a ser empregada no tratamento da água, que deverá ser de ciclo completo com uma etapa complementar de pré-oxidação com cloro seguida de adsorção em carvão ativado pulverizado para garantir a remoção de microcontaminantes. O estudo foi conduzido no rio Pardo, inserido na Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI-4), Ribeirão Preto, estado de São Paulo. A quantificação dos SOH foi realizada no cromatógrafo a gás modelo CG 2010 Marca Shimadzu com detector de captura de elétrons e a aquisição de dados foi obtida por um microcomputador com software para cromatografia CG *Real Times Analysis*. De modo geral, os parâmetros analisados para o rio Pardo demonstraram que o manancial se encontra dentro dos parâmetros da CONAMA n° 357 (2005) e CONAMA n° 430 (2011) considerados ideais para um rio de classe 2. Os parâmetros analisados neste trabalho podem contribuir com conhecimento para dar subsídio para seleção da tecnologia de tratamento de água do rio Pardo, sendo ela de ciclo completo devido a sua alternância na turbidez ao longo do ano. Dentre os SOH investigados pelo trabalho, foram encontrados apenas cinco (5), sendo esses o Clorofórmio, Dicloroacetonitrila, Bromodiclorometano, Cloro Hidrato e Tricloropropanona. O Clorofórmio e Cloro Hidrato tiveram suas maiores concentrações de 76 $\mu g \cdot L^{-1}$ e 68 $\mu g \cdot L^{-1}$, respectivamente. De forma geral, os compostos quantificados se encontram abaixo dos preconizado pela Portaria GM/MS nº 888 de 2021. Ao comparar os diferentes pH é possível observar uma tendência de aumento na formação de Trialometanos conforme o aumento no valor de pH. Entretanto, devido a faixa de pH empregada ter sido restrita entre 6,0 e 9,0 a análise estatística não nos permite afirmar que há uma associação direta entre o pH e a formação de SOH.

Palavras-chave: Trialometanos; Recursos hídricos; Tratamento de água; Pré-oxidação; Cloro; SOH.

ABSTRACT

DELLA TORRE, G. C. **Influence of pH on the formation of halogenated organic by-products in the pre-oxidation step with chlorine in the treatment of surface water for human consumption.** Dissertation (Master of Science) - School of Nursing of Ribeirão Preto, University of São Paulo, 2022.

The search for alternative sources of water resources is indispensable, making the capture of surface water a viable option to complement the public supply, however, its characteristics require adequate treatment for consumption. The contact of chlorine with organic matter (OM) present in water can result in the formation of several carcinogenic substances, such as trihalomethanes (THM). The absence of studies on the predominant characteristic of the precursor organic matter in the Pardo River leaves a concern about the technology to be used in the water treatment, which should be a complete cycle with a complementary step of pre-oxidation with chlorine followed by adsorption on charcoal activated powder to ensure the removal of microcontaminants. The study was conducted on the Pardo River, located at the Water Resources Management Unit (UGRHI-4), Ribeirão Preto, state of São Paulo. The quantification of SOH was performed in a gas chromatograph model CG 2010 Shimadzu brand with electron capture detector and the data acquisition was obtained by a microcomputer with software for chromatography CG Real Times Analysis. In general, the parameters analyzed for the Pardo River showed that the source is within the parameters of CONAMA No. 357 (2005) and CONAMA No. 430 (2011) considered ideal for a class 2 river. The parameters analyzed in this work can contribute with knowledge to subsidize the selection of water treatment technology for the Pardo River, which is a complete cycle due to its alternation in turbidity throughout the year. Among the SOH investigated by the work, only five (5) were found, these being Chloroform, Dichloroacetonitrile, Bromodichloromethane, Chlorohydrate and Trichloropropanone. Chloroform and Chlorine Hydrate had their highest concentrations of 76 $\mu g \cdot L^{-1}$ and 68 $\mu g \cdot L^{-1}$, respectively. In general, the quantified compounds are below those recommended by Ordinance GM/MS nº 888 of 2021. When comparing the different pHs, it is possible to observe a tendency towards an increase in the formation of Trihalomethanes as the pH value increases. However, because the pH range used was restricted to between 6.0 and 9.0, the statistical analysis does not allow us to state that there is a direct association between pH and the formation of SOH.

Keyword: Trihalomethanes; Water resources; Water treatment; Pre-oxidation; Chlorine; SOH.

RESUMEN

DELLA TORRE, G. C. **Influencia del pH en la formación de subproductos orgánicos halogenados en la etapa de preoxidación con cloro en el tratamiento de aguas superficiales para consumo humano.** Disertación (Maestría en Ciencias) - Escuela de Enfermería de Ribeirão Preto, Universidad de São Paulo, 2022.

La búsqueda de fuentes alternativas de recursos hídricos es indispensable, haciendo de la captación de aguas superficiales una opción viable para complementar el abastecimiento público, sin embargo, sus características requieren de un tratamiento adecuado para su consumo. El contacto del cloro con la materia orgánica (MO) presente en el agua puede resultar en la formación de varias sustancias cancerígenas, como los trihalometanos (THM). La ausencia de estudios sobre la característica predominante de la materia orgánica precursora en el río Pardo deja una preocupación sobre la tecnología a utilizar en el tratamiento del agua, que debería ser un ciclo completo con una etapa complementaria de preoxidación con cloro seguida de adsorción. sobre polvo de carbón activado para garantizar la eliminación de microcontaminantes. El estudio se realizó en el río Pardo, ubicado en la Unidad de Gestión de Recursos Hídricos (UGRHI-4), Ribeirão Preto, estado de São Paulo. La cuantificación de SOH se realizó en un cromatógrafo de gases modelo CG 2010 marca Shimadzu con detector de captura de electrones y la adquisición de datos se obtuvo mediante una microcomputadora con software para cromatografía CG Real Times Analysis. En general, los parámetros analizados para el río Pardo mostraron que la fuente se encuentra dentro de los parámetros de CONAMA No. 357 (2005) y CONAMA No. 430 (2011) considerados ideales para un río clase 2. Los parámetros analizados en este trabajo pueden aportar conocimiento para subsidiar la selección de tecnología de tratamiento de agua para el río Pardo, que es de ciclo completo debido a su alternancia de turbidez a lo largo del año. Entre los SOH investigados por el trabajo, solo se encontraron cinco (5), siendo estos Cloroformo, Dicloroacetonitrilo, Bromodiclorometano, Clorohidrato y Tricloropropanona. El Cloroformo y el Hidrato de Cloro tuvieron sus concentraciones más altas de 76 $\mu g \cdot L^{-1}$ y 68 $\mu g \cdot L^{-1}$, respectivamente. En general, los compuestos cuantificados están por debajo de los recomendados por la Ordenanza GM/MS nº 888 de 2021. Al comparar los diferentes pHs, es posible observar una tendencia a un aumento en la formación de Trihalometanos a medida que aumenta el valor de pH. Sin embargo, debido a que el rango de pH utilizado se restringió entre 6,0 y 9,0, el análisis estadístico no permite afirmar que exista una asociación directa entre el pH y la formación de SOH.

Palabras llave: Trihalometanos; Recursos hídricos; Tratamiento de agua; Pre-oxidación; Cloro; SOH.

Lista de Figuras

Figura 1 - Regiões Hidrográficas e Distribuição da População no Brasil, 2013 20

Figura 2 - Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI) 04..... 22

Figura 3 - Representação Esquemática do Processo da Tecnologia de Ciclo Completo 27

Figura 4 - Fluxograma do Processo de Tratamento da ETA em Ciclo Completo com a Etapa de Pré-Oxidação e Destaque para a Formação de SOH 27

Figura 5 - Reação da Matéria Orgânica e Cloro Livre..... 29

Figura 6 - Fórmula Estrutural dos Trialometanos 30

Figura 7 - Fórmula Estrutural dos Trialometanos (Continuação) 31

Figura 8 - Formação do Breakpoint 37

Figura 9 - Mapa Hidrológico do Rio Pardo (UGRHI-4), com Destaque para o Provável Ponto de Captação de Água Superficial para Abastecimento de Ribeirão Preto, SP, (a) e Vista Parcial do Local (b). 41

Figura 10 - Fluxograma de Atividades .....**Erro! Indicador não definido.**

Figura 11 – Concentrações de COD, COT e a precipitação em função da média mensal das amostras do ponto de captação da água do rio Pardo. 51

Figura 12 - Concentrações de SOH para pH 6 54

Figura 13 - Concentrações de SOH para pH 7 56

Figura 14 - Concentrações de SOH para pH 8 57

Figura 15 - Concentrações de SOH para pH 9 59

Figura 16 - Concentrações THM e TOX para pH 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 60

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Valor Guia para Cada Trialometano 24

Tabela 2 - Valor guia para outros subprodutos da cloração 25

Tabela 3 – Lista de informação de saúde para subprodutos da desinfecção 35

Tabela 4 - Parâmetros Físico-Químicos, Unidade, Limite de Detecção do Método (LDM) 42

Tabela 5 - Concentração e tempo de retenção (TR) da Calibração para Quantificação de Subprodutos Orgânicos Halogenados em $\mu g \cdot L^{-1}$ 43

Tabela 6 - Tempo de Retenção, r^2, Coeficiente Angular (A), Coeficiente Linear (B), Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ), Utilizados na Validação Técnica Analítica 44

Tabela 7 - Resultados de Temperatura, pH, Cor Verdadeira e Aparente, Turbidez, Nitrogênio Amoniacal, Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e Carbono Orgânico Total (COT) 50

Tabela 8 - Resultados de SOH das Coletas de Água do Rio Pardo, Dosagem de Cloro, Concentração Residual Livre após 30 Minutos e Demanda de Cloro 52

Tabela 9 - Quantificação de SOH na Água Bruta após Oxidação com Cloro em pH 6,0 53

Tabela 10 - Quantificação de SOH na Água Bruta após Oxidação com Cloro em pH 7,0 55

Tabela 11 - Quantificação de SOH na Água Bruta após Oxidação com Cloro em pH 8,0 56

Tabela 12 - Quantificação de SOH na Água Bruta após Oxidação com Cloro em pH 9,0 58

Lista de Abreviaturas e Siglas

$Ca(ClO)_2$ – Hipoclorito de Cálcio

CH – Clorohidrato

Cl_2 – Cloro

ClO_2 – Dióxido de Cloro

CNRH – Conselho Nacional de Recursos Hídricos

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

COT – Carbono Orgânico Total

CRL – Cloro Residual Livre

GC-DCE – Cromatografia a Gás com Detector de Captura de Elétrons

H_2O_2 – Peróxido de Hidrogênio

HAA – Ácidos Haloacéticos

$KMnO_4$ – Permanganato de Potássio

MO – Matéria Orgânica

MON – Matéria Orgânica Natural

NaCl – Cloreto de Sódio

NTU – Unidade de Turbidez Nefelométrica

O_2 – Oxigênio

O_3 – Ozônio

SOH – Substâncias Orgânicas Halogenadas

THM – Trialometanos

UGHRI – Unidade de Gerenciamento de Recursos Hidrográficos

uH – Unidade de Hanzel

uT – Unidade de Turbidez

Sumário

1. INTRODUÇÃO 15
2. OBJETIVOS 18
2.1. OBJETIVO GERAL 18
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS 18
3. REFERENCIAL TEÓRICO 20
3.1. ÁGUA SUPERFICIAL 20
3.2. DEMANDA DE ÁGUA NO BRASIL 21
3.3. BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO PARDO UGHRI 04 22
3.4. LEGISLAÇÃO PARA SUBPRODUTOS DA DESINFECÇÃO 24
3.5. NORMATIVAS DO TRATAMENTO DE ÁGUA DESTINADA AO CONSUMO HUMANO 25
3.6. FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS ORGÂNICOS HALOGENADOS E SEUS EFEITOS PARA SAÚDE PÚBLICA 28
3.6.1. TRIALOMETANOS 28
3.6.2. INFLUÊNCIA DO PH NA FORMAÇÃO DE TRIALOMETANOS 32
3.6.2.1. CONTROLE DOS TRIALOMETANOS 32
3.6.2.2. EFEITOS DOS SUBPRODUTOS ORGÂNICOS HALOGENADOS (SOH) NA SAÚDE HUMANA 34
3.7. TECNICAS ANALITICAS PARA QUANTIFICAÇÃO DE SUBPRODUTOS ORGÂNICOS HALOGENADOS (SOH) 38
4. MATERIAL E MÉTODO 41
4.1. LOCAL DE ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DO RIO PARDO 41
4.2. COLETA DE AMOSTRAS NO LOCAL PREVISTO PARA CAPTAÇÃO DE ÁGUA ..... **Erro! Indicador não definido.**
4.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA ÁGUA DO RIO PARDO 42
4.4. QUANTIFICAÇÃO DE SUBPRODUTOS ORGANOALOGENADOS 42
4.5. ENSAIO DA DEMANDA COM CLORO NA ÁGUA DO RIO PARDO 45
4.6. PREPARO DA ÁGUA DO RIO PARDO EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE PH 45
4.7. ENSAIOS DE PRÉ-OXIDAÇÃO COM CLORO 45
4.8. ESTATÍSTICA 457
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 48
6. CONCLUSÃO 64
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 66
8. APÊNDICES 75

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A água é um bem essencial à vida. Entretanto, o crescimento populacional tem aumentado rapidamente nas últimas décadas, impactando em uma demanda crescente por esse recurso. O acúmulo de água no planeta Terra permanece praticamente inalterado, sendo que a quantidade existente é invariável, porém, apenas 2,53% é água doce, considerada a forma ideal para utilização e manutenção da vida na Terra. Além disso, a disponibilidade de água em condições naturais ou adequadas para o benefício humano é limitada e os impactos antrópicos provocados pela degradação ambiental afetam profundamente os recursos hídricos, tanto superficiais quanto subterrâneos (RIBEIRO; ROLIM, 2017).

O relatório publicado em 18 de junho de 2019 pela Organização Mundial da Saúde (OMS), diz que 61% da população mundial não obtém qualquer tipo de saneamento e 844 milhões de pessoas não possuem acesso à água potável. No Brasil, o número de habitantes sem acesso à água potável chega a mais de 35 milhões e aproximadamente 98 milhões não possuem coleta de esgoto (SNIS, 2019). O município de Ribeirão Preto apresenta um índice de saneamento básico de 99,19% e toda água consumida é proveniente do aquífero Guarani, com ótima qualidade. Entretanto, há evidências preocupantes acerca do rebaixamento do nível de água (BARIZON, 2018) e da vulnerabilidade de contaminação (FERRARI; DE SOUZA; ANNUNCIAÇÃO; SODRÉ *et al.*, 2019; LENKO, 2020).

Em posse disso, a busca por fontes alternativas de recursos hídricos é indispensável. A captação de água superficial, torna-se uma opção viável para complementar o abastecimento público, porém, suas características exigem tratamento adequado para o consumo.

Portanto, o tratamento da água ocupa um papel fundamental e indispensável no saneamento básico, sendo imprescindível para o consumo humano. Usualmente, a água bruta passa por um processo de pré-oxidação para eliminação da matéria orgânica e, antes de ser distribuída, deve passar por um processo de desinfecção com o intuito de eliminar qualquer tipo de patógenos. O cloro é amplamente utilizado neste processo, devido ao seu baixo custo e alto poder de oxidação, principalmente, nas formas de cloro gás e hipoclorito de sódio (NaOCl) (PÉREZ-VIDAL; DÍAZ-GÓMEZ; SALAMANCA-ROJAS; ROJAS-TORRES, 2016).

O contato do cloro com a matéria orgânica (MO) presente em águas pode resultar na formação de diversas substâncias carcinogênicas, como os trialometanos (THM) (MEYER, 1994). Os subprodutos provenientes da desinfecção estão associados principalmente a reação do cloro com a matéria orgânica natural (MON) presente nos mananciais, sendo o principal precursor é composto de ácidos húmicos e fúlvicos (OLIVEIRA; ARAÚJO; DUARTE, 2020). A formação dessas substâncias

pode ser favorecida por diversas variáveis, como concentração e tempo de contato com o halogênio, natureza da MO presente na água, seu pH, temperatura e a presença de íons brometo (MEYER, 1994). Existe uma relação direta entre a dosagem de cloro ou outros halogênios com a probabilidade de formação de *SOH* (OLIVEIRA; ARAÚJO; DUARTE, 2020).

Atualmente a associação entre THM com o risco de desenvolver quadros oncológicos é amplamente estudada. Entretanto, foi relatado a possibilidade de infertilidade, e homens com níveis mais baixos de THM no sangue tinham maior número de espermatozoides e estes tinham maior mobilidade quando comparados com as amostras de níveis mais altos de THM (CHEN; DUAN; MENG; CHEN et al., 2020). Assim, são evidentes os riscos à saúde humana e ambiental provocados pelos SOH e por esse motivo, diversos órgãos mundiais e nacionais ligados à saúde têm estabelecido limites para ocorrência desses SOH em água de abastecimento (SPADOTTO; GOMES; MATALLO; LUCHINI, 2008).

Com a iminente captação e tratamento da água do rio Pardo para abastecer uma parcela da demanda de água potável do município de Ribeirão Preto - SP, este projeto de pesquisa vem contribuir com a quantificação de formação de alguns dos indesejáveis subprodutos orgânicos halogenados (SOH) reconhecidamente carcinogênicos, devido ao uso da etapa de pré-oxidação com cloro.

A ausência de estudos sobre a característica predominante da matéria orgânica precursora no rio Pardo deixa uma preocupação quanto à tecnologia a ser empregada no tratamento da água, que deverá ser de ciclo completo com uma etapa complementar de pré-oxidação com cloro seguida de adsorção em carvão ativado pulverizado para garantir a remoção de microcontaminantes (PÁDUA, 2009). Vale ressaltar a preocupação com uma população acostumada a receber água do Aquífero Guarani, com qualidade excelente, para que não haja rejeição pela água potável, tratada a partir do rio Pardo, já que a percepção de alteração de qualidade pode trazer insatisfação, desconfiança e insegurança. Assim, estudos que possam contribuir para a garantia da qualidade da água tratada são imprescindíveis.

Portanto, o presente estudo torna-se relevante e imprescindível para subsidiar a tomada de decisão um futuro sistema complementar para o abastecimento público seguro à população local, uma vez que, a água potável é um recurso indispensável para a manutenção humana.

Objetivos

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

- Avaliar a influência do pH na formação de Subprodutos Orgânicos Halogenados (SOH) na etapa de pré oxidação com cloro no tratamento de água do rio Pardo no local de captação previsto para complementar o abastecimento público.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar características físico-químicas no local de captação de água previsto no rio Pardo para complementar o abastecimento público do município de Ribeirão Preto, São Paulo.
- Estabelecer a dosagem de cloro na água coletada no local previsto para captação de água do rio Pardo mediante uma simulação experimental da etapa de pré-oxidação.
- Avaliar a influência do pH da água do rio Pardo na formação de Subprodutos Orgânicos Halogenados (SOH).
- Gerar conhecimento que dê subsídio para seleção da tecnologia de tratamento de água do rio Pardo a ser empregada para suprir uma parcela da demanda do abastecimento público no município de Ribeirão Preto.

Referencial Teórico

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. ÁGUA SUPERFICIAL

De acordo com a Resolução n°32 de 2003 do Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH, 2003), as águas no território brasileiro percorrem doze (12) regiões hidrográficas: Amazônica; Tocantins–Araguaia; Atlântico Nordeste Ocidental; Parnaíba; Atlântico Nordeste Oriental; São Francisco; Atlântico Leste; Atlântico Sudeste; Atlântico Sul; Uruguai; Paraná; Paraguai.

A disponibilidade superficial do Brasil é de 91.071 m^3/s e somente a região hidrográfica amazônica possui disponibilidade hídrica de 73.748 m^3/s, cerca de 80% do total do país (ANA, 2018). No entanto, a região amazônica possui densidade populacional muito baixa comparada às demais regiões, exigindo demasiada disponibilidade hídrica para pouca demanda. A Figura 1 demonstra a densidade populacional em hab./km^2 dentro das regiões hidrográficas brasileiras, sendo que é possível visualizar que a concentração populacional localizada na costa e nas regiões litorâneas, longe de bacias, possuem altas vazões hídricas.

Figura 1 - Regiões Hidrográficas e Distribuição da População no Brasil, 2013

Fonte: IBGE (2013).

3.2. DEMANDA DE ÁGUA NO BRASIL

O Brasil possui a maior reserva de água doce do nosso planeta e a quantidade e qualidade da água tem instigado a ação de uma melhor gestão no país, sendo que os recursos hídricos tidos como abundantes justificam o descompromisso perante as intervenções antrópicas e mudanças climáticas.

Apesar de existirem campanhas que buscam conscientizar a população sobre a responsabilidade e consumo da água, somente uma minoria tem conhecimento do quanto gasta. Muitas vezes, a água está mais disponível onde há menor concentração populacional e menor demanda por atividades, como é o caso da região da bacia hidrográfica da Amazônia que possui densidade populacional muito baixa e elevada oferta hídrica. Em oposição, as regiões sudeste e nordeste, que possuem maior concentração populacional, não apresentam a mesma disponibilidade hídrica e sofrem pressão pelo consumo (PASQUALETTO; PASQUALETTO; PASQUALETTO, 2020).

Nota-se que a partir de 1960 há incremento que eleva as curvas de retirada e consumo de água no Brasil. Enquanto neste mesmo ano, o consumo de água para a irrigação representava retirada de 33,2% e consumo de 34,1% do total, em 2020 os valores subiram para 50,1% e 66,3%, respectivamente (PASQUALETTO; PASQUALETTO; PASQUALETTO, 2020). É nítido o aumento da demanda em todas as atividades, entretanto, no caso da irrigação praticamente dobrou o consumo em 60 anos. Souza *et al*. (1994) salienta que “a demanda por uso de água no Brasil é crescente, com aumento estimado de aproximadamente 80% no total retirado de água nas últimas duas décadas. A previsão é de que, até 2030, a retirada aumente 24%” (ANA, 2018).

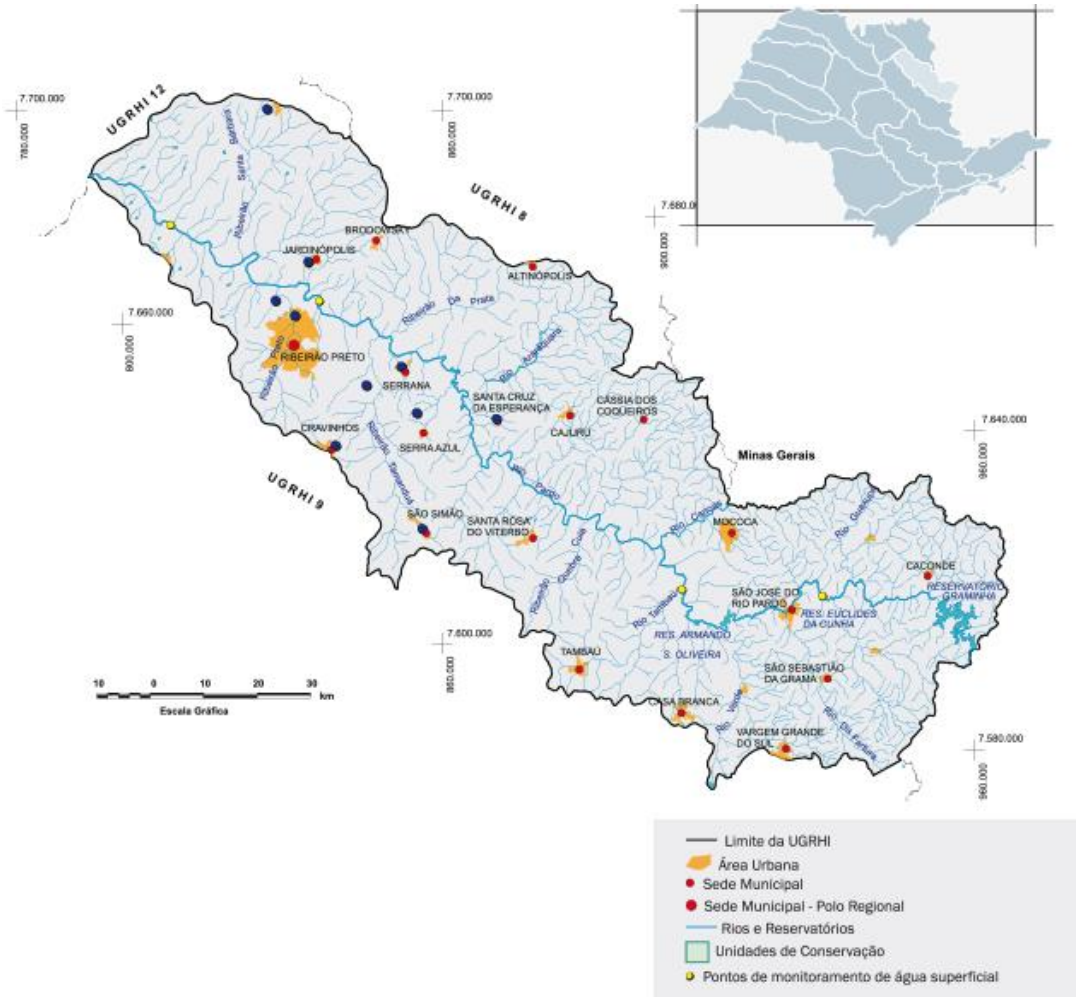
O uso da água cresceu mais do que o dobro do crescimento populacional no último século (PROGRAMME; UN-WATER, 2009). Para Pasqualetto et al., (2020) prevê-se um aumento de pelo menos 20% até 2050 na demanda por água na agricultura. De acordo com o estudo, os cálculos, para os próximos 23 anos (2017 a 2040), espera-se um grande aumento na demanda pela água no Brasil somente em razão do crescimento econômico e da expansão demográfica. A demanda potencial de água pode atingir 14,299 bilhões de m³ em 2040, indicando um acréscimo de 2,837 bilhões de m³ em relação à demanda de 2017. Esse é um volume que corresponde à soma do consumo de água de todos os municípios do Estado de São Paulo em 2017, e como forma de comparação, precisaríamos de 4,4 Sistemas Cantareira cheios a mais só para atender a água adicional em 2040.

3.3. BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO PARDO UGHRI 04

A Bacia Hidrográfica do Rio Pardo foi definida pela Lei Estadual de São Paulo nº 9.034, de 27 de dezembro de 1994, como Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos 04 – UGRHI 04 (REZENDE; BENTO, 2018). Localizada na região Hidrográfica da Vertente Paulista do Rio Grande, na porção nordeste do estado de São Paulo, a Bacia abrange 27 municípios e possui uma área de drenagem de 8.993 km^2, sua vegetação remanescente ocupa 13% da área da UGRHI, apresentando 1.197 km² e as principais atividades econômicas são baseadas na agropecuária, indústria, comércio e serviços consolidados na região de Ribeirão Preto (SIGRH, 2017).

Na Figura 2 encontram-se os principais reservatórios da Bacia: Usinas de Caconde (Graminha), Euclides da Cunha e Armando Salles de Oliveira (Limoeiro) e os seus principais rios são o Pardo, Canoas, Tambaú, Verde e Fartura (SIGRH, 2017).

Figura 2 - Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI) 04



Fonte: SIGRH (2017).

Além disso, os aquíferos presentes na UGRHI 04 são o Serra Geral, Guarani, Tubarão, Pré-Cambriano e Bauru, sendo que as águas subterrâneas do Guarani, quarto maior sistema de aquíferos do mundo e o segundo maior do país, são utilizadas por pouco mais da metade dos municípios da UGRHI para o abastecimento público (SIGRH, 2017).

De acordo com a CPTI de 2008 (REZENDE; BENTO, 2018), 99,9% da população de Ribeirão Preto é servida de água potável e a captação é do tipo subterrânea. Devido às evidências preocupantes de rebaixamento da quantidade de água disponível no Aquífero Guarani, principalmente em zonas urbanas devido ao contínuo rebaixamento do nível piezométrico dos poços de abastecimento, e por possuir características físicas de sua área de recarga que favorecem uma situação de alto potencial de contaminação química devido à alta capacidade de serem lixiviados (SPADOTTO; GOMES; MATALLO; LUCHINI, 2008), destaca-se o rio Pardo como uma importante fonte alternativa de abastecimento de água para Ribeirão Preto e região em um futuro breve (REZENDE; BENTO, 2018).

O rio Pardo encontra-se na margem esquerda do rio Grande e banha os estados de Minas Gerais e São Paulo. Sua nascente está localizada em Ipuiuna – MG, adentra no estado paulista pela cidade de Caconde e, por fim, desemboca no rio Grande, localizado entre o norte de São Paulo e o oeste de Minas Gerais (FRANÇA; RIBEIRO, 2019). Além de ser a principal fonte de abastecimento para o município de São José do rio Pardo (MACHADO; FREGONESI; ALVES; TONANI *et al.*, 2017) o rio também é utilizado para diversas finalidades para a população, como natação, navegação e pesca (FREGONESI, 2017).

O fato de o Rio Pardo ser muito utilizado, a possibilidade de contaminação desse ambiente é extremamente preocupante, já que a população entrará em contato com os contaminantes tanto a médio quanto a longo prazo. Portanto, é de suma importância o monitoramento e o tratamento dessa água.

Ribeirão Preto possui um índice de saneamento básico de 99,19 %. Toda água consumida na cidade é distribuída pela SAERP (Secretaria de Água e Esgotos de Ribeirão Preto) que vem diretamente do aquífero Guarani. Ribeirão Preto possui 118 poços tubulares com profundidade superior a 200 metros e são responsáveis pela captação de 14,84 milhões de litros de água por hora. Entretanto o alto crescimento na demanda de água pela cidade reforça a importância da realização de estudos que busquem por fontes alternativas para a captação de água.

3.4. LEGISLAÇÃO PARA SUBPRODUTOS DA DESINFECÇÃO

O crescente aumento da preocupação com os níveis dos THM e SOH, em geral, na água tem gerado muitas discussões a respeito da legislação em diversos países (MEYER, 1994), tornando a legislação aplicável à esses contaminantes de acordo com o país ou com a região em questão.

No Brasil, a Portaria nº 36 GM do Ministério da Saúde (1990) limitou o valor máximo permissível de trialometanos na água potável em 100 $\mu g \cdot L^{-1}$. A publicação da Portaria nº 1469 GM (2000) manteve o valor máximo permissível de 100 $\mu g \cdot L^{-1}$ para trialometanos, e determinou análise obrigatória dos componentes em função de um plano de amostragem relacionado com a população a ser abastecida. Em março de 2004, a Portaria nº 518 (2005) alterou para 0,1 $mg \cdot L^{-1}$ para a concentração de trialometanos. Em 2011, a Portaria nº 2914 (2011) manteve o parâmetro e estabeleceu os valores máximos permitidos (VMP) para os desinfetantes e produtos secundários da desinfecção, sendo: bromato (0,01 $mg \cdot L^{-1}$), clorito (1,0 $mg \cdot L^{-1}$), cloro livre (5,0 $mg \cdot L^{-1}$), cloraminas totais (4,0 $mg \cdot L^{-1}$) e 2,4,6 triclorofenol (0,2 $mg \cdot L^{-1}$) e ácidos haloacéticos (0,08 $mg \cdot L^{-1}$).

O anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 (2017) foi substituído pela Portaria nº 888 em vigor desde 2021, que não propôs alterações para os subprodutos da desinfecção (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2021).

Comparando-se a legislação de alguns países em relação ao valor máximo permitido de THM em água potável, com estudos consistentes, observam-se diferenças significativas: nos Estados Unidos é permitido até 80 $\mu g \cdot L^{-1}$, na Austrália 250 $\mu g \cdot L^{-1}$, no Canadá 100 $\mu g \cdot L^{-1}$, no Brasil 0,1 $mg \cdot L^{-1}$, no México 200 $\mu g \cdot L^{-1}$, na Alemanha 25 $\mu g \cdot L^{-1}$ e na França 10 $\mu g \cdot L^{-1}$.

A Organização Mundial de Saúde (WHO, 2004) não estabelece um valor máximo permitido para THM, conforme citações anteriores, mas estabelece valores guias para cada trialometanos (bromofórmio, dibromoclorometano, bromodiclorometano e clorofórmio).

Na Tabela 1 é apresentado o valor guia de trialometano, recomenda-se que a soma das razões entre a concentração de cada trialometano e seu valor guia correspondente seja menor ou igual a 1 (WHO, 2004).

Tabela 1 - Valor Guia para Cada Trialometano

Trialometanos	**Valor guia**
Bromofórmio	0,1 $mg \cdot L^{-1}$
Dibromoclorometano	0,1 $mg \cdot L^{-1}$
Bromodiclorometano	0,06 $mg \cdot L^{-1}$

Clorofórmio	0,2 mg·L^{-1}

Fonte: (WHO, 2004).

A WHO (2004) também define valores guias provisórios para outros subprodutos da cloração, conforme demonstrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Valor guia para outros subprodutos da cloração

Subproduto	**Valor guia**
Cloro hidrato	10 μg·L^{-1}
Dicloroacetonitrila	20 μg·L^{-1}
Dibromoacetonitrila	70 μg·L^{-1}
Ácido dicloroacético	50 μg·L^{-1}
Ácido monocloroacético	20 μg·L^{-1}
Ácido tricloroacético	200 μg·L^{-1}

Fonte: (WHO, 2004).

No Brasil, a Portaria MS nº 888 de 2021, define que a frequência mínima trimestral para análise das concentrações de THM na água é de 0,1 mg·L^{-1} (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2021). Outros países adotam limites inferiores, como a Alemanha com 25 μg·L^{-1}, a Holanda com 75 μg·L^{-1}, a França com 10 μg·L^{-1} e os EUA com 80 μg·L^{-1}. Já o Canadá possui como valor 350 μg·L^{-1} (MEYER, 1994). Além disso, a legislação brasileira define também valores para HAA inferiores à 80 μg·L^{-1} (OLIVEIRA; ARAÚJO; DUARTE, 2020).

3.5. NORMATIVAS DO TRATAMENTO DE ÁGUA DESTINADA AO CONSUMO HUMANO

A superfície do Planeta Terra é coberta por cerca de 70% de água, sendo que 97% deles é formada por água salgada e 3% por água doce, e desse volume de água doce, cerca de 71% estão localizadas nas geleiras, 18% em água subterrâneas, 7% em rios e lagos e 4% na umidade do ar. De toda a água doce acessível, apenas 8% são destinados para o uso domiciliar, já que 70% são utilizadas na agricultura e 22% nas indústrias (PINTO, 2017).

As águas naturais apresentam inúmeras impurezas, desde as mais inofensivas até as extremamente perigosas, como vírus, bactérias, parasitos, substâncias tóxicas e elementos radioativos (RICHTER; DE AZEVEDO NETTO, 1991)

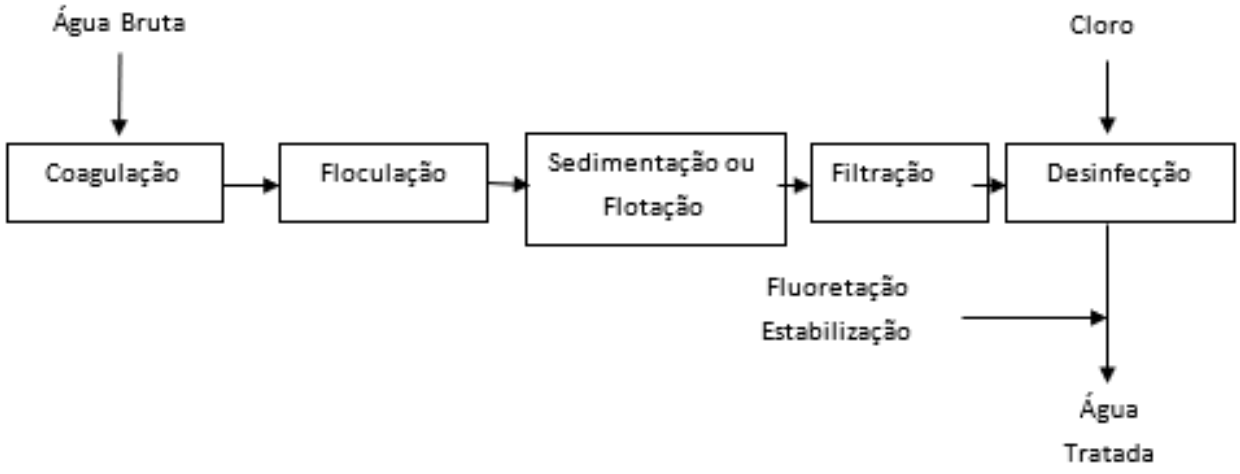
Os processos oxidativos utilizados atualmente para o tratamento de água apresentam grandes vantagens sobre os outros métodos, pois ao invés de apenas transferir de fase, ocorre a destruição dos poluentes. Além disso, controlam o gosto e o odor, mantêm os filtros mais limpos, removem o ferro e o manganês, destroem o sulfeto de hidrogênio, diminuem a cor, controlam o crescimento de bactérias, aprimoram a floculação, oxidam amônia das membranas filtrantes, controlam algas no pré-tratamento e são considerados processos ambientalmente favoráveis já que são menos custosos por serem facilmente produzidos em temperatura e pressões ambientais (BUENO, 2005; OLIVEIRA, 2017).

A capacidade de degradação de um composto orgânico por um oxidante, depende de quatro principais fatores: a força do oxidante, o modo como o oxidante ataca as ligações do composto, a estrutura dos compostos e os fatores do meio, como pH, temperatura, concentração de substâncias químicas e a presença de substâncias que interferem na reação de oxidação (ANSELME; SUFFET; MALLEVIALLE, 1988; BUENO, 2005).

Os oxidantes que geralmente são utilizados para o tratamento de água são o cloro (Cl_2), o dióxido de cloro (ClO_2), os hipocloritos de sódio (NaClO) e de cálcio ($Ca(ClO)_2$), o permanganato de potássio ($KMnO_4$), o oxigênio (O_2) e o ozônio (O_3) Sendo que, a Water Environment Federation dá ênfase no cloro e nos hipocloritos, já que o cloro é membro da família dos halogênios, é altamente reativo e sob condições específicas possui a capacidade de reagir com muitos compostos e elementos, removendo hidrogênio de alguns compostos devido à sua afinidade por esse elemento, e os hipocloritos são sais de ácido hipocloroso com característica de fortes oxidantes, são altamente instáveis com degradação acelerado por calor, luz e longo tempo de estocagem no ambiente, e são destrutivos para madeira, corrosivos para a maioria dos metais e afeta negativamente, olhos, pele e outros tecidos do corpo que estiveram em contato (BUENO, 2005).

Diversas tecnologias estão disponíveis para o tratamento de água que são destinadas ao consumo, dentre elas as mais comuns são: ciclo completo, filtração direta, dupla filtração ou filtração em múltiplas etapas (DI BERNARDO; DANTAS, 2006). As etapas do tratamento de água pela tecnologia de ciclo completo estão apresentadas na Figura 3.

Figura 3 - Representação Esquemática do Processo da Tecnologia de Ciclo Completo

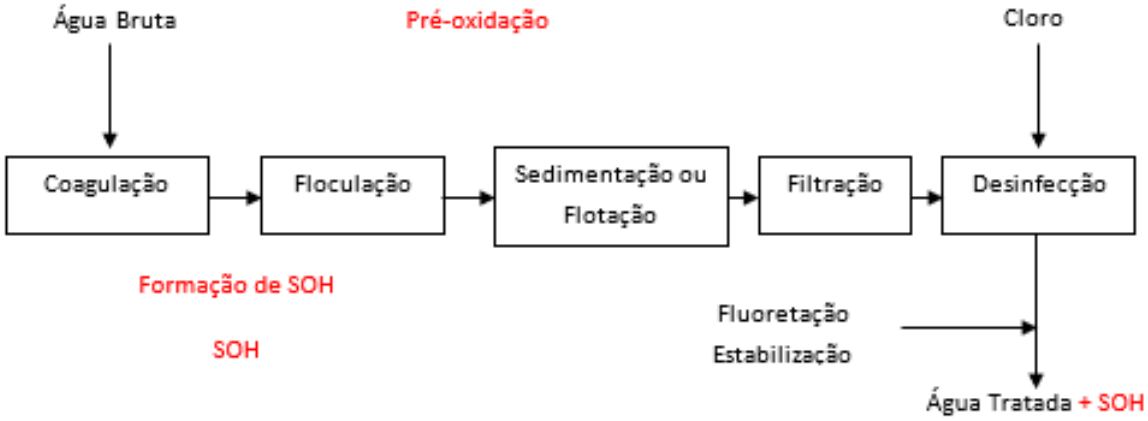


Fonte: Autoria Própria.

O sucesso do projeto e operação das Estações de Tratamento de Água (ETA) para produzir água segura, começa pela seleção adequada da tecnologia, que passa preliminarmente pelo conhecimento das características físicas e químicas de qualidade da água bruta ou manancial empregado em diversos períodos do ano.

Quando o cloro utilizado no tratamento da água tem como objetivo somente a desinfecção (destruição de microrganismos patogênicos), a aplicação ocorre após etapa de filtração, e na ocasião em que há necessidade da oxidação de compostos (matéria orgânica dissolvida que confere cor, algas ou ferro e manganês) o cloro é aplicado na água bruta antes da etapa de coagulação. Na Figura 4 está apresentado um fluxograma do processo de tratamento em ciclo completo com destaque para a etapa de pré-oxidação, ação responsável pela formação de SOH.

Figura 4 - Fluxograma do Processo de Tratamento da ETA em Ciclo Completo com a Etapa de Pré-Oxidação e Destaque para a Formação de SOH



Fonte: Autoria Própria.

Além disso, estudos demonstram que o cloro livre atua como um auxiliar de coagulação, proporcionando melhor remoção de cor aparente remoção de carbono orgânico total e substâncias húmicas, oriundas de matéria orgânica decomposta (BUENO, 2005).

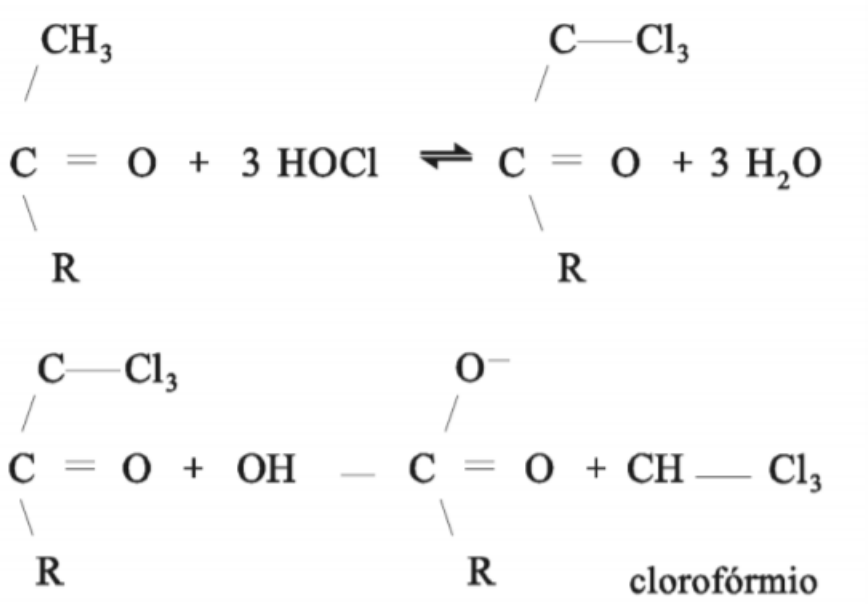
3.6. FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS ORGÂNICOS HALOGENADOS E SEUS EFEITOS NA SAÚDE PÚBLICA

3.6.1. Trialometanos

Embora o cloro possua aspectos positivos do seu uso como oxidante, a aplicação do cloro em água contendo substâncias húmicas pode levar a formação de compostos organoclorados prejudiciais à saúde humana, destacando-se os trialometanos (THM). Os subprodutos provenientes da desinfecção estão associados principalmente à reação do cloro residual livre com a matéria orgânica natural (MON) presente nos mananciais, sendo o principal precursor é composto de ácidos húmicos e fúlvicos. A formação destes subprodutos pelo contato entre o precursor e o agente (cloro), podendo continuar enquanto houver cloro livre disponível. Dentre os principais SOH, temos: THM, ácidos haloacéticos (HAAC), halocetonas, cloro hidrato e cloropicrina (AMY; BULL; CRAUN; PEGRAM *et al.*, 2000; OLIVEIRA; ARAÚJO; DUARTE, 2020).

No estudo realizado por Meyer (1994), a maioria dos ácidos húmicos contém radicais cetona, favorecendo a formação de halofórmios após a reação com o cloro, como pode ser observada na Figura 5. A matéria orgânica é corresponsável na geração de compostos halogenados.

Figura 5 - Reação da Matéria Orgânica e Cloro Livre

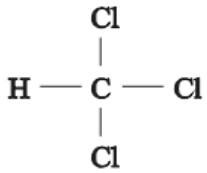


Fonte: VAN BREMEM (1984).

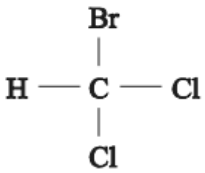
Entretanto, o clorofórmio não é o único subproduto que pode ser formado. É possível também, que haja a formação de outros subprodutos intitulados de “trialometanos” (MYLLYKANGAS, 2004).

Os compostos que mais são encontrados em água potável são o triclorometano, bromodiclorometano, dibromoclorometano e tribromometano (SANTOS, 1987; VÁSQUEZ; SANTOS; AMBIENTE, 2021). Os ácidos húmicos e fúlvicos são chamados de precursores de trialometanos, já que sua formação ocorre com a interação entre esses ácidos e o cloro. O equilíbrio na cloração entre as reações de substituição envolvendo formação de ligações carbono-cloro, ou nitrogênio-cloro, e reações gerais de oxidação possui um papel importante na formação de trialometanos (PERRY, 1983). As Figuras 6 e 7 apresentam fórmulas estruturais de alguns trialometanos e outros SOH.

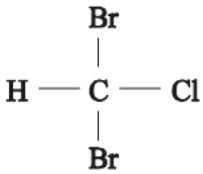
Figura 6 - Fórmula Estrutural dos Trialometanos



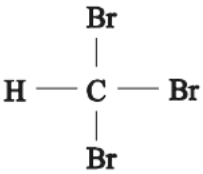
triclorometano
(clorofórmio) $CHCl_3$



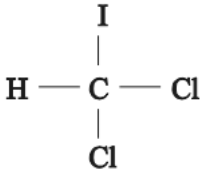
bromodiclorometano
$CHBrCl_2$



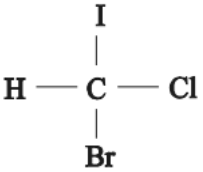
dibromodiclorometano
$CHBr_2Cl$



tribromometano
$CHBr_3$



dicloroiodometano

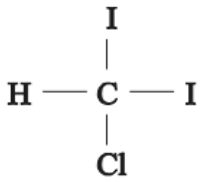


bromocloroiodometano

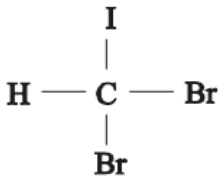
Fonte: VAN BREMEM (1984).

(Continua)

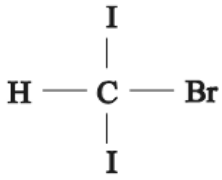
Figura 7 - Fórmula Estrutural dos Trialometanos (Continuação)



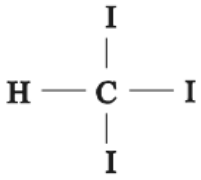
clorodiiodometano



dibromoiodometano



bromodiiodometano



triiodometano

Fonte: VAN BREMEM (1984).

(Fim)

A taxa de formação e concentração final de THM no processo de desinfecção depende de seis fatores principais:

- Temperatura: manter o nível de pH e a dose de cloro, aumentando a temperatura aumenta a possibilidade de formação de clorofórmio
- Cloro residual: existe uma associação direta com o aumento do cloro residual e a formação de clorofórmio.
- Precursores Orgânicos ou Substâncias Húmicas: águas com grandes quantidades de derivados de húmus, a possibilidade de formação de THM aumenta substancialmente.
- Concentração de Bromo na Água: o bromo representa um constituinte natural da água, que reage na presença de cloro, formando ácido hipobromoso.
- Tempo de Contato com o Cloro: quanto maior o tempo de contato com o cloro, maior a formação de THM, uma vez que, o cloro possui efeito residual nas linhas de distribuição.
- Efeito do Nível de pH: quanto maior o valor do pH da água, maior será a quantidade de THM, devido a ação catalítica do halofórmio.

3.6.2. Influência do pH na formação de Trialometanos

O valor de pH é um importante fator que influencia na concentração de THM e, em (1976), Stevens, Seeger e Robeck relataram que o aumento do pH favorece a formação de clorofórmio, entretanto, alguns haloacetonitrilos e ácidos acéticos halogenados reduzem a sua concentração com o aumento do pH.

As concentrações de outros SOH tendem a diminuir conforme o pH aumenta, o que ocorre devido a abundância de SOH halogenados, que hidrolisam em valores de pH alcalinos. Em outro estudo, foi observado que as concentrações de THMs totais aumentam quando o pH aumenta de 7,0 para 10,0 (ROCCARO; KORSHIN; COOK; CHOW et al., 2014). Latifoglu (2003) diz que o aumento da concentração, conforme aumenta o valor do pH, pode ser explicado pelas reações de halogenação aceleradas em função da propriedade catalítica dos halofórmios. De modo geral, a formação de $CHCL_3$ e THM bromados é favorecida em condições de pH mais alcalinos. Em pH crescentes ocorre a formação dos precursores de $CHCl_3$ e $CHBrCl_2$ (RIBEIRO; ROLIM, 2017).

Outro estudo investigou uma relação no aumento do pH com a formação de THM (INÁCIO, 2019). Quando os níveis de pH são mais alcalinos, maior a formação de trialometanos totais devido ao seu papel predominante. Por um lado, a cinética é favorecida pela presença da forma não ionizada de HOCl em pH ácido; por outro, é uma hidrólise catalítica em meio básico, favorecida quando o pH é mais alto. Como no final o determinante é o segundo estágio, a formação dos THM (XIE, 2003).

Em posse disso, é possível dizer que o pH é um fator importante para a formação de THMs, uma vez que o aumento do pH favorece a ação catalítica sobre o halofórmios (MEYER, 1994). Ainda que essas observações tenham sido encontradas em muitas publicações, os efeitos do pH nos coeficientes de especiação nos modelos formais dos efeitos de brometo na formação de THM e HAA não foram explorados (OLIVEIRA, 2017).

3.6.2.1. Controle dos Trialometanos

Os métodos utilizados no controle de formação de THMs são classificados por reduzir a concentração dos precursores e a utilização de outros compostos com o potencial de oxidação da água. Uma alternativa seria a retirada dos THMs formados após o tratamento da água (BAZZOLI, 1993).

Perry (1983) sugere a aplicação de diversas técnicas que podem diminuir a concentração dos precursores. São elas:

Clarificação: este processo consiste em uma técnica de tratamento para a redução de turbidez, atuando na remoção de matéria orgânica. Estes compostos orgânicos são absorvidos junto com as partículas em suspensão, entre os quais os ácidos húmicos e fúlvicos. Esses compostos são parcialmente removidos nos processos de coagulação/precipitação numa estação de tratamento de água. Os ácidos húmicos são removidos pela aplicação de coagulantes à água, assim como os sais de ferro e alumínio.

Controle de Precursores no Manancial: a determinação de concentração de precursores de THM em água bruta pode revelar medidas de controle que poderiam ser tomadas para amenizar essas concentrações. Os autores ressaltam a importância do controle de algas, a prevenção do avanço de água salina (presença de compostos bromados) e a seleção de mananciais alternativos.

Oxidação: a utilização de oxidantes capazes de oxidar os precursores de THM tem como objetivo diminuir o potencial de formação de trialometanos pela ação de produtos químicos alterando os precursores e a completa oxidação química dos precursores (até a formação de dióxido de carbono). Os oxidantes que geralmente são utilizados são: ozona, dióxido de cloro, permanganato de potássio, radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio. As dosagens necessárias desses oxidantes para reduzir o potencial de formação de THM são elevadas e o tempo de contato é maior que o normalmente usados na desinfecção. Existe a possibilidade de que a utilização desta técnica implique a geração de subprodutos indesejáveis. Águas que apresentam concentração elevada de bromo produzem teores elevados de trialometanos. Nestas águas pode-se utilizar o ozônio no tratamento, para retardar ou prevenir a formação de THM contendo bromo, impactando na diminuição da concentração total de trialometanos.

Adsorção em Carvão Ativado em Pó: o tratamento por adsorção em carvão ativado em pó é mais complicado que o tratamento de produtos identificados individualmente. Os materiais húmicos aquáticos são os precursores mais relevantes de THM e não são uma única substância. As características desses compostos são influenciadas por numerosos fatores que alteram sua capacidade de adsorção, tais como distribuição do peso molecular, pH, íons inorgânicos presentes, fonte dos precursores e frações relativas dos ácidos húmicos e fúlvicos. Essas variáveis influenciam as características físico-químicas da solução e a própria superfície do carvão ativado afetando diretamente a adsorção, mesmo de substâncias puras.

Adsorção em Carvão Ativado Granular: a adsorção em carvão ativado granular é eficiente na remoção da maioria dos precursores de THM. Entretanto este material precisa ser substituído com frequência para manter a eficiência da remoção de matéria orgânica. A frequência de regeneração do meio filtrante depende da carga orgânica sobre os filtros e do tipo de precursores a serem removidos.

Resinas Trocadoras de Íons: estudos demonstram que resinas trocadoras de ânion possuem resultados satisfatórios na remoção dos precursores de THM.

3.6.2.2. Efeitos dos Subprodutos Orgânicos Halogenados (SOH) na Saúde Humana

Estudos realizados com linha celular humana de leucemia linfoblástica, demonstraram um aumento das quebras de DNA quando comparadas com o controle. Entretanto, não foi observado quando repetiram o teste com ratazanas através da administração via água, especificamente o nível do fígado, rins ou duodeno (GETER; CHANG; HANLEY; ROSS et al., 2004). Outro estudo procurou analisar o impacto que a exposição prolongada a THM tinham ao nível da metilação de DNA, processo associado ao desenvolvimento de câncer.

Outros trabalhos estudaram os impactos causados pela exposição prolongada de THM (>85 $\mu g \cdot L^{-1}$ vs. $\leq 85\ \mu g \cdot L^{-1}$). O estudo demonstrou que os indivíduos expostos a maiores níveis de THM tinham maiores níveis de metilação em diferentes áreas do DNA, sendo estes em genes associados ao desenvolvimento de tumores colorretais e de bexigas (SALAS; BUSTAMANTE; GONZALEZ; GRACIA-LAVEDAN *et al.*, 2015).

Diversas pesquisas epidemiológicas também indicam uma associação entre o consumo de água potável clorada e a incidência de câncer (PAGE; HARRIS; EPSTEIN, 1976). Outros estudos relataram a ligação entre esses compostos e problemas reprodutivos, como anomalias congênitas, aborto espontâneo e natimortos (VAN NIEUWENHUIJZEN; HAVEKES; REITSMA; DE JONG *et al.*, 2009; VILLANUEVA; KOGEVINAS; GRIMALT, 2001).

Um estudo realizado no Estados Unidos da América, estabeleceu relação entre o risco de desenvolver câncer de bexiga e de cérebro (CANTOR; HOOVER; MASON; MCCABE, 1978)), já os estudos realizados no Canadá estabeleceram que a associação direta com o consumo de água com cloro, em um período maior que 35 anos, possuem um maior risco de desenvolver câncer de bexiga, quando comparados com indivíduos expostos a este tipo de água durante um período inferior a dez anos (KING; MARRETT; CONTROL, 1996). Por outro lado no Canadá, um estudo com 486 casos de câncer de pâncreas, não encontrou qualquer tipo de associação entre maior consumo de THM e o risco de desenvolver este tipo de câncer (PINTO; BALTAZAR, 2020).

É importante ressaltar que além da via oral, existem outras formas de exposição, como através das vias respiratórias e pela epiderme, quando a água do chuveiro é aquecida. O aquecimento da água favorece a formação de THM, facilitando a reação entre o cloro residual e compostos orgânicos.

Um estudo realizado por Weisel e Chen (1994), demonstrou que a concentração de THMs em água aquecidas aumentam consideravelmente em relação à mesma fria (PINTO; BALTAZAR, 2020).

O cloro também é utilizado para promover a desinfecção das águas de piscinas. Um estudo realizado com amostras de águas de piscinas indicou que o clorofórmio era o principal THM formado em águas tratadas com cloro, com média de 40,7 $\mu g \cdot L^{-1}$. Este estudo demonstrou o risco que os nadadores estão expostos pelo contato e inalação destes compostos (LEE; HA; ZOH, 2009).

Atualmente a associação entre THM com o risco de desenvolver quadros oncológicos é amplamente estudada. Em um estudo realizado com ratos, demonstrou que a exposição a alguns THM impacta na mobilidade dos espermatozoides (KLINEFELTER; SUAREZ; ROBERTS; DEANGELO, 1995). Entretanto, um artigo realizado no Reino Unido, não encontrou nenhuma correlação com os níveis de THM exposto. Já na China, um trabalho realizado em 2020, analisou a associação entre os níveis de THM no sangue de doadores de esperma com a qualidade dele, demonstrando que os homens com níveis mais baixos de THM no sangue, tinham maior número de espermatozoides e estes tinham maior motilidade quando comparados de amostras com níveis mais altos de THM (CHEN; DUAN; MENG; CHEN *et al.*, 2020).

Outro ponto importante que não é muito estudado é o efeito de diferentes materiais usados na canalização do sistema de distribuição de água. Os resultados de um estudo demonstraram que canos poderão ser uma estratégia a considerar quando se pretende reduzir os níveis destes compostos. Os canos de polietileno proporcionam o crescimento de uma maior variedade de bactérias, aumentando a concentração de matéria orgânica e a formação de THM (ZHANG; LI; ZHENG; ZHAO *et al.*, 2017).

A Tabela 3 apresenta uma classificação do câncer em função do subproduto.

Quadro 3 – Lista de informação de saúde para subprodutos da desinfecção

Subproduto	Câncer – Classificação
1,1,1- Tricloropropanona	-
1,1-Dicloropropanona	-
2,4- Diclorofenol	D
2,4,6-Triclorofenol	B2
2-Clorofenol	D
Ácido Dicloroacético	B2
Ácido Monocloroacético	--
Ácido Tricloroacético	C
Bromocloroacetonitrila	--
Bromodiclorometano	B2

Bromofórmio	B2
Cloreto Cianogênico	--
Cloro Hidrato	C
Clorofórmio	B2
Cloropicrina	--
Dibromoacetonitrila	C
Dibromoclorometano	C
Dicloroacetonitrila	C
Formaldeído	B1
Tricloroacetonitrila	--

Nota: **Grupo B**, provável carcinogenicidade humana: B1-Evidência limitada em estudos epidemiológicos e B2-Evidência suficiente por estudos com animais.
Grupo C, possível carcinogenicidade humana: Evidência limitada em estudos realizados em animais.
Grupo D, não classificado: inadequado para o ser humano e evidência de carcinogenidade em animal.

Fonte: USEPA (1999).

Assim, são evidentes os riscos à saúde ambiental e humana provocados pelos SOH, por esse motivo diversos órgãos mundiais e nacionais ligados à saúde têm estabelecido limites para ocorrência desses analitos em água de abastecimento.

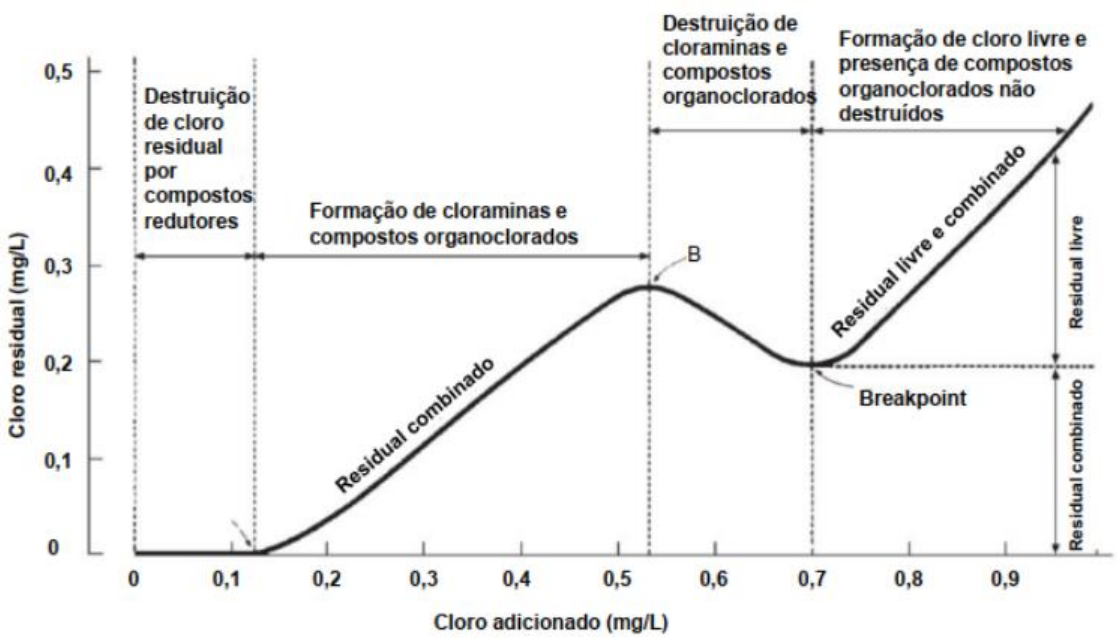
A formação de subprodutos da reação de matéria orgânica presente em mananciais, com pré-oxidantes alternativos, demonstra que a realização de estudos sobre a toxicidade destes produtos é de extrema importância. O Brasil possui trabalhos sobre a formação de trialometanos na água potável, sendo que os padrões de potabilidade devem estar dentro da Portaria 518/2004 (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2005). Outros compostos, tais como os ácidos haloacéticos, cloro hidrato ou tricloroacetaldeído e haloacetonitrilas, que podem afetar igualmente a saúde da população, não são considerados na referida Portaria (PASCHOALATO; TRIMAILOVAS; DI BERNARDO, 2008).

O cloro hidratado (CH) é um composto amplamente usado na medicina veterinária e humana como um potente sedativo e é utilizado na composição de pesticidas, como o diclorodifeniltricloroetano (DDT) (BUDAVARI; O'NEIL; SMITH; HECKELMAN, 1989). Além disso, o CH é um dos principais subprodutos provenientes do tratamento da água com o Cl_2. Segundo a legislação, o padrão de potabilidade de água para consumo humano diz que o Valor Máximo Permissível (VMP) de THM e HAA é de 0,1 $mg \cdot L^{-1}$ e 0,08 $mg \cdot L^{-1}$, respectivamente. Entretanto, a legislação brasileira não menciona VMP para o CH e outros compostos formados pelo tratamento de água (BRASIL, 2017). Além disso, a literatura não diz nada sobre testes de avaliação comportamental e locomotor para os efeitos de CH no âmbito de risco à saúde (cálculo do VPM) (BARONI et al., 2021).

O menor valor de LOAEL encontrado nos estudos de CH relacionados à potabilidade da água foi estabelecido a dose de 5 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ (POON; NADEAU; CHU, 2000). É importante destacar que o VMP de 0,02 $mg \cdot L^{-1}$ de CH é 5 vezes mais restritivo que o VMP de 0,1 $mg \cdot L^{-1}$ para THM citado na legislação do Brasil (BARONI, 2021).

A cloração possui um papel importantíssimo no tratamento de água. Entretanto, o cloro utilizado em água bruta reage com outros compostos antes de formar o cloro livre. Essa reação pode ser dividida em quatro partes. Inicialmente, o cloro possui afinidade de reagir com compostos orgânicos e inorgânicos e acaba sendo reduzido a cloretos. Após essa demanda inicial o Cl_2 então combina-se com a amônia disponível (NH_3 ou NH_4) para formar cloraminas, sendo que os diferentes tipos de cloraminas são geralmente chamados de "residuais combinados" e possuem capacidade desinfetante. Adicionando cloro após toda a amônia ser combinada causa oxidação das cloraminas, que são quebradas e convertidas em gás nitrogênio e saem do sistema. Quando cloro suficiente é adicionado para a completa oxidação destes compostos ocorre o *breakpoint*, no qual toda concentração de cloro transforma-se em ácido hipocloroso e íon hipoclorito, chamado de cloro residual livre. Adicionar cloro além desse ponto resultará em formação de cloro disponível. A Figura 8 demonstra a curva do cloro residual dividida nestas quatro partes (SILVA, 2020).

Figura 8 - Formação do *Breakpoint*



Fonte: SILVA (2020).

Após passar pelo processo de desinfecção, a água destinada para consumo humano precisa conter cloro residual livre ou combinado, ou outro agente desinfetante, com o intuito de garantir a eliminação de qualquer contaminação no decorrer do sistema de distribuição, e atender a concentração mínima de cloro residual livre de 0,2 $mg \cdot L^{-1}$, ou 2 $mg \cdot L^{-1}$ de cloro residual combinado ou de 0,2 $mg \cdot L^{-1}$ de dióxido de cloro em toda a extensão do sistema de distribuição de acordo com a Portaria GM/MS Nº 888, de 4 de maio de 2021.

3.7. TECNICAS ANALITICAS PARA QUANTIFICAÇÃO DE SUBPRODUTOS ORGÂNICOS HALOGENADOS (SOH)

As análises de determinação dos limites máximos permitidos de THMs devem seguir a metodologia descrita no "*Standard methods for the Examination of Water na Wastewater*", seguindo sempre a publicação mais recente (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2021). Diversas metodologias podem ser usadas para medir as concentrações de trialometanos e de solventes orgânicos clorados e alguns desses métodos são específicos para esses compostos. As metodologias utilizadas para a determinação de trialometanos, são extração líquido-líquido, detecção por CG/DCE (cromatografia gasosa/detector com captura de elétrons; extração "*purgue and trap"*, detecção por CG/EM (cromatografia gasosa/Espectrometria de massa); extração *"purge and trap"*, detecção por CG/DCEL (cromatografia gasosa/detector de condutividade eletrolítica). Todos esses métodos possuem sensibilidades semelhantes para a detecção de trialometanos e decidir qual método utilizar depende da capacidade do equipamento a ser utilizado, escolha do operador e a lista de compostos desejados (APHA, 2017).

A técnica de extração líquido-líquido, a qual ocorre a separação pelo cromatógrafo a gás acoplado com o detector de captura de elétrons (DCE), extrai os compostos através de um solvente, o qual é injetado no cromatógrafo para a separação, o tempo de extração e de análise varia de 10 a 30 minutos por amostra. Paschoalato (2005) encontrou valores de trialometanos da ordem de $\mu g \cdot L^{-1}$, que se encontra dentro dos valores preconizados pela portaria 518/2004.

A metodologia "purge and trap" é outra metodologia utilizada para extração de trialometanos. Em um trabalho realizado por Budziak e Carasek (2007) em águas naturais de três mananciais, encontraram que as águas que tinham contato com vegetação apresentaram maior quantidade de formação de trialometanos e a média foi de 152,3 $\mu g \cdot L^{-1}$. Nas águas de poços artesianos, a média de trialometanos totais foi de 19,4 $\mu g \cdot L^{-1}$. Os limites de detecção desse ensaio foram da ordem de 0,01-0,03 $\mu g \cdot L^{-1}$ para os Trialometanos (clorofórmio, diclorobromometano, dibromoclorometanos e bromofórmio).

Recentemente descobriu-se uma nova metodologia de extração chamada de microextração de fase sólida (MEFS) (VALENTE; AUGUSTO; MONTERO; ROCHA *et al.*, 1998). Essa técnica não envolve solventes e transferência direta dos analitos ao cromatógrafo gasoso, diminui os erros de extração líquido-líquido e os erros provenientes da injeção e utiliza um solvente com uma fibra que absorve o analito. Entretanto, esse método necessita que as amostras estejam livres de sólidos suspensos, o que pode contaminar ou danificar a fibra. Estudos que utilizaram essa metodologia conseguiram identificar valores de detecção $m\mu g \cdot L^{-1}$ (CHO; KONG; OH, 2003; MACÊDO; ANDRADE; ARAÚJO; CHAVES *et al.*, 1999; VALENTE; AUGUSTO; MONTERO; ROCHA *et al.*, 1998), mas existem relatos de limite de detecção da ordem de 15 ppt (parte por trilhão) (MACÊDO; ANDRADE; ARAÚJO; CHAVES *et al.*, 1999).

Headspace-trap (HS-trap) baseia-se na pressurização das amostras dentro dos vials de modo com que os compostos de estudo sejam volatilizados. Os gases são levados ao "*trap*" para que haja a remoção de H_2O dos analitos através dos gases de arraste. Dessa forma, os analitos são pré-concentrados antes de serem extraídos e ocorrer a separação no cromatógrafo. Essa metodologia geralmente é aplicada em análises de poluentes atmosféricos e a determinação de compostos orgânicos voláteis. Em um estudo, foi realizado análises de trialometanos totais e potencial de formação de trialometanos por um cromatógrafo a gás equipado com headspace-trap (CG/HS-Trap) (SCHULZ; DREßLER; SOHNIUS; LACHENMEIER, 2007).

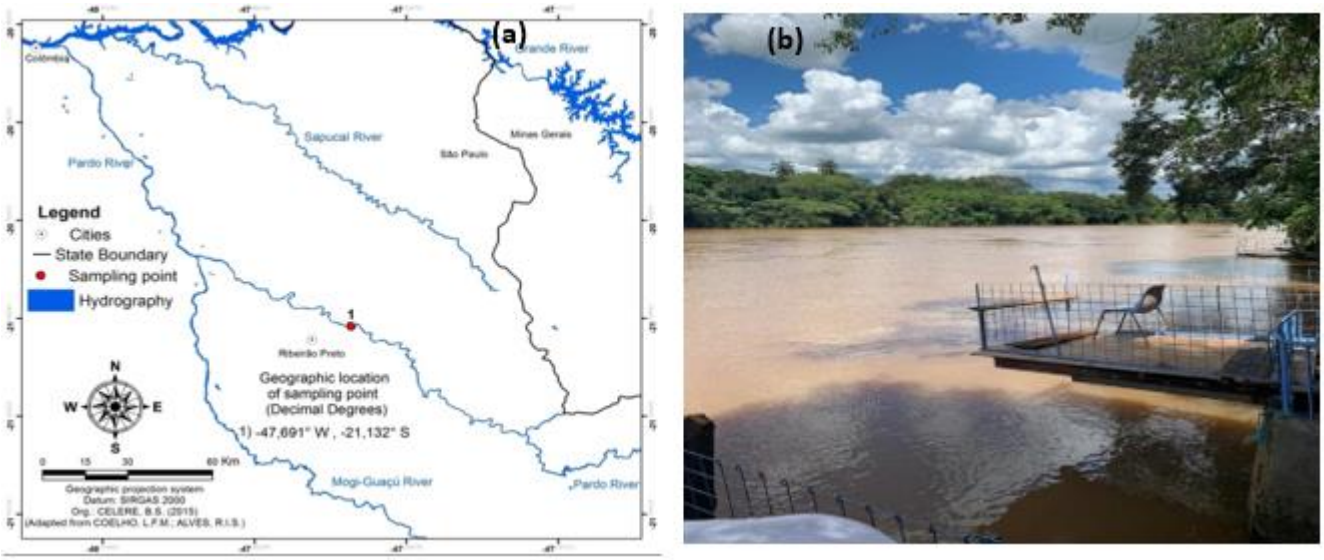
Material e Métodos

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. LOCAL DE ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DO RIO PARDO

O estudo foi conduzido no rio Pardo, inserido na Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI-4), Ribeirão Preto, estado de São Paulo. O município de Ribeirão Preto possui uma área territorial de 650,916 km^2 e uma população estimada de 711.825 habitantes com uma densidade demográfica de 928,92 $hab.km^{-2}$. A coleta de amostras foi realizada no provável local de captação de água superficial do rio Pardo (-47,961° W; -21,132º S) para abastecimento público de Ribeirão Preto, SP, segundo informações da Resolução Nº. 1.021, de 6 de agosto de 2013 (ANA, 2013). A Figura 9 mostra o mapa hidrológico do rio Pardo, com destaque para o local de coleta.

Figura 9 - Mapa Hidrológico do Rio Pardo (UGRHI-4), com Destaque para o Provável Ponto de Captação de Água Superficial para Abastecimento de Ribeirão Preto, SP, (a) e Vista Parcial do Local (b).



Fonte: Autoria Própria.

As coletas das amostras de água bruta do rio Pardo foram realizadas no período de fevereiro de 2021 a janeiro de 2022, totalizando 12 (doze) campanhas, preferencialmente, na primeira quinzena de cada mês.

O volume a ser coletado foi de 20 litros em um único recipiente, com o intuito de obter uma maior homogeneidade da amostra. Em seguida serão transportadas até o Laboratório de Ecotoxicologia e Parasitologia Ambiental (LEPA) e Laboratório de Resíduos Químicos da USP (LRQ).

4.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA ÁGUA DO RIO PARDO

Para todas as amostras coletadas será realizado uma caracterização físico-química e os parâmetros e a metodologia estão listadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros Físico-Químicos, Unidade, Limite de Detecção do Método (LDM)

Parâmetro	Unidade	LDM	Equipamento	Referência
Amônia	$mg \cdot L^{-1}$ N-NH_3	0,01	Espectrofotômetro HACH DR3900	SM4500-NH3
Carbono orgânico total	$mg \cdot L^{-1}$ C	0,1	TOC-L Shimadzu	SM 5310B
Cor real e aparente	uH ($mg \cdot L^{-1}$ PtCo)	1	Espectrofotômetro HACH DR3900	SM 2120C
pH	adimensional	0,01	pH-Metro Orion	SM 4500-H+
SOH	$\mu g \cdot L^{-1}$	1	CG-DCE Shimadzu	USEPA 551
Temperatura	°C	0,1	Termômetro	SM 4500 - T
Turbidez	µT (NTU)	0,01	Turbidímetro HACH 2100	SM 2130B

SM = *Standart Methods*

USEPA = *United State Environmetal Protection Agency*

Fonte: GOTTLER (2017); USEPA 551.1 (1995)

Todos os parâmetros foram avaliados no Laboratório de Ecotoxicologia e Parasitologia Ambiental (LEPA) e a quantificação de SOH no Laboratório de Resíduos Químicos da USP (LRQ)

4.3. QUANTIFICAÇÃO DE SUBPRODUTOS ORGANOALOGENADOS

A quantificação dos SOH foi realizada no cromatógrafo a gás modelo CG 2010 Marca Shimadzu com detector de captura de elétrons e a aquisição de dados foi obtida por um microcomputador com software para cromatografia GC Real Times Analysis. O gás de arraste foi nitrogênio 5.0 DCE (White Martins), o sistema injetor do tipo slit acoplado a uma coluna DB-1, 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de filme (Agilent J&W Scientific).

A condições operacionais foram: temperatura do injetor 160 ºC; temperatura inicial da coluna 40 ºC; programação de temperatura da coluna de 40 ºC por 1 min, taxa de aquecimento 10 ºC min^{-1} até 130 ºC por 0 min, posteriormente, aquece-se com taxa de 30 ºC min^{-1} até 240 ºC, permanecendo 2 min

nesta temperatura; temperatura do detector 300 ºC e fluxo total do gás de arraste (N_2) de 30 mL·min^{-1}. O método foi otimizado para resultar na melhor resolução dos picos cromatográficos.

A calibração foi realizada com os seguintes padrões: EPA 551B Halogenated Volatiles MIX, EPA 501/601 Trihalomethanes Calibration MIX e Clhloral Hydrate Standard. Estes padrões foram previamente diluídos em solvente orgânico para uma concentração de 100 mg·L^{-1}. Em seguida foram preparados em meio aquoso um mix de diferentes concentrações conforme apresentado na Tabela 5.

Os pontos da calibração e as amostras foram extraídas pela técnica líquido-líquido, sendo 10 mL de padrão com 10 mL de Éter metil-terc-butilico (MTBE). Posteriormente, as soluções foram agitadas por 30 minutos pelo homogeneizador de amostras AP22 (Phoenix). Após a separação das fases orgânica e aquosa. A fase orgânica foi separada e adicionado o agente secante sulfato de sódio anidro. Por fim, 1 µL do extrato orgânico obtido foi injetado no CG – DCE.

Tabela 5 - Concentração e tempo de retenção (TR) da Calibração para Quantificação de Subprodutos Orgânicos Halogenados em µg·L^{-1}

Compostos SOH	TR (min.)	30	40	60	80	100	120
Clorofórmio	3,340	30	40	60	80	100	120
Tricloroacetonitrila	3,900	30	40	60	80	100	120
Dicloroacetonitrila	4,080	30	40	60	80	100	120
Bromodiclorometano	4,190	30	40	60	80	100	120
Cloro hidrato	4,320	30	40	60	80	100	120
1,1-Dicloropropanona	4,500	30	40	60	80	100	120
Cloropicrina	5,310	30	40	60	80	100	120
Dibromoclorometano	5,370	30	40	60	80	100	120
1,1,1-Tricloropropanona	5,440	30	40	60	80	100	120
Bromocloroacetonitrila	6,270	30	40	60	80	100	120
Dibromoacetonitrila	9,900	30	40	60	80	100	120
Bromofórmio	6,980	30	40	60	80	100	120

Fonte: Autoria Própria.

Na Tabela 6 estão apresentados o tempo de retenção, coeficiente angular, coeficiente linear, limite de detecção, limite de quantificação utilizados para a determinação dos SOH.

Tabela 6 - Tempo de Retenção, r^2, Coeficiente Angular (A), Coeficiente Linear (B), Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ), utilizados na Validação Técnica Analítica

SOH	TR (min)	r^2	A	B	LD ($\mu g \cdot L^{-1}$)	LQ ($\mu g \cdot L^{-1}$)
Clorofórmio	3,340	0,9978	185,8436	1003,685	2,0	6,0
Tricloroacetonitrila	3,900	0,9940	397,0843	5981,188	1,0	3,0
Dicloroacetonitrila	4,080	0,9941	332,8318	5979,048	1,0	4,0
Bromodiclorometano	4,190	0,9935	303,2311	4390,188	1,0	4,0
Cloro hidrato	4,320	0,9961	330,9921	6358,14	1,0	4,0
1,1-Dicloropropanona	4,500	0,9938	206,0904	4214,431	2,0	6,0
Cloropicrina	5,310	0,9913	209,0048	3357,402	2,0	6,0
Dibromoclorometano	5,370	0,9940	260,1535	4644,9017	2,0	5,0
1,1,1-Tricloropropanona	5,440	0,9934	280,4862	3251,48	1,0	5,0
Bromocloroacetonitrila	6,270	0,9926	251,4313	6018,615	2,0	5,0
Dibromoacetonitrila	9,900	0,9952	106,0453	1800,834	3,0	11,0
Bromofórmio	6,980	0,9984	180,2566	3436,876	2,0	6,0

A = Coeficiente Angular da Reta
B = Intersecção com o eixo Y
Fonte: Autoria Própria.

O limite de detecção (LD) é a menor concentração dos analitos que pode ser detectado pelo equipamento na amostra. Para realizar o cálculo doo limite de detecção foi utilizado o desvio padrão da corrente de pico de 3 injeções da menor concentração da curva analítica e multiplicado pelo número 3, posteriormente dividido pela inclinação da curva analítica. Dessa forma, é possível detectar a menor concentração analítica da substância (RIBANI; BOTTOLI; COLLINS; JARDIM *et al.*, 2004).

Entretanto, o limite de detecção é diferente de quantificação. O limite de quantificação (LQ) consiste na menor concentração que pode ser quantificada na amostra com linearidade, exatidão e precisão. O cálculo foi realizado da seguinte forma: o desvio padrão da corrente do pico de 3 injeções da menor concentração da curva analítica foi multiplicado pelo número 10 e posteriormente dividido pela inclinação da curva analítica (RIBANI; BOTTOLI; COLLINS; JARDIM *et al.*, 2004).

Os valores de r^2 ou coeficiente de determinação é uma medida de ajuste de um modelo estatístico linear generalizado, como a regressão linear simples. Os valores de r^2 variam entre 0 e 1, sendo

que, quanto mais próximo de 1 maior confiabilidade de ajuste para uma reta para cada composto. Para todos os compostos foi encontrado valores de r^2 superiores as 0,99.

4.4. ENSAIO DA DEMANDA COM CLORO NA ÁGUA DO RIO PARDO

Para a determinação da dosagem de oxidação com cloro, foi utilizado uma solução diluída de hipoclorito de sódio 2,0 a 2,5% v/v comercial. Essa dosagem foi diluída 100 vezes para obtenção de uma solução de hipoclorito de sódio de concentração de 200 a 250 $mg \cdot L^{-1}$. Em seguida foram preparados 20 balões volumétricos de 100 mL preenchidos parcialmente com água bruta do Rio Pardo. Calculou-se diferentes alíquotas para obtenção de diferentes dosagens resultando em concentrações de 1 a 20 $mg \cdot L^{-1}$ de cloro. Após 30 minutos de tempo de contato foi medido a concentração de cloro residual livre (CRL), que foi determinado pelo método (SM-4500G) espectrofotométrico (HACH – 3900) com o uso de N,N-Dietil-p-Fenilenediamina (DPD) (APHA et al., 2017).

O critério para determinação da dosagem ideal da oxidação foi a obtenção de CRL de $1 mg \cdot L^{-1}$.

4.5. PREPARO DA ÁGUA DO RIO PARDO EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE pH

Inicialmente foram separados quatro recipientes inertes de 1 litro de capacidade com amostra de água como demonstrado na Figura 8. Para obtenção de diferentes pH foi utilizado ácido sulfúrico 0,02N para valor de pH 6,0; solução tampão de fosfato para valor pH 7,0 e NaOH 0,1N para valor de pH 8,0 e 9,0.

4.6. ENSAIOS DE PRÉ-OXIDAÇÃO COM CLORO

Com a dosagem estabelecida pelo ensaio de demanda de cloro e com as diferentes águas condições de pH, foi realizado o ensaio de pré-oxidação para quantificar a possível formação de SOH.

Após 30 minutos de tempo de contato, cada frasco com diferentes condições de pH, foram abertos e desclorados com ácido ascórbico e uma alíquota de 10 ml foi submetida a extração líquido-líquido com MTBE. O extrato obtido foi injetado no CG – DCE para quantificar os doze (12) – SOH.

4.7. ESTATÍSTICA

Inicialmente os resultados foram submetidos a um teste de Shapiro-Wilk para verificar se a distribuição dos resultados se comportava igual uma curva gaussiana. Esse tipo de distribuição é frequentemente utilizado para modelar fenômenos naturais. Entretanto a distribuição dos resultados não apresentava uma distribuição normal.

Como os resultados não possuíam uma distribuição normal, foi realizado o teste de ruskal-Wallis. O teste de Kruscal-Wallis é o teste não paramétrico utilizado na comparação de três ou mais amostras independentes. Ele nos indica se há diferença entre pelo menos dois deles. A aplicação do teste utiliza os valores numéricos transformados em postos e agrupados num só conjunto de dados. A comparação dos grupos é realizada por meio da média dos postos (posto médio).

Resultados e Discussão

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante o período do experimento foram analisados os parametros de temperatura, pH, cor aparente e verdadeira, turbidez, nitrogênio amoniacal, Carbono Orgânico Total (COT) e Carbono Orgânico Dissolvido (COD).

O valor máximo encontrado da temperatura foi de 27 ºC na coleta 10 e o valor mínimo foi de 19,2 ºC na coleta do mês de julho (6), sendo que a média da temperatura entre todas as coletas foi de 24,16 ºC. É válido lembrar que as normas legais para a comparação deste estudo não preconiza valores para o parâmetro temperaturas, já que a tolerância à temperatura extremas dependerá da espécie que está inserida naquele ambiente, bem como o seu estágio de desenvolvimento. De acordo com Castagnolli (2008), os peixes mais abundantes encontrados no rio Pardo são: Lambari (*Astyanax* sp.), Cascudo (*Hypostomus* sp.), Dourado (*Salminus maxillosus*) e Pintado (*Pseudoplatystoma corruscans*), sendo que a temperatura ótima para crescimento e reprodução destas espécies varia de 22ºC a 28ºC. Assim, pode-se dizer que a maioria das coletas se enquadram na temperatura ideal das espécies de peixes mais abundantes, com exceção da coleta 6 que apresentou um nível abaixo do ideal. A temperatura é um dos fatores que impacta diretamente na formação de SOH. Entretanto, foi observado pequena variação ao longo dos meses. Essa pequena variação de temperatura e altos valores de umidades são típicos de um país tropical.

As coletas 6 e 10, foram destaques também no pH, a coleta 6 apresentou o maior valor: 7,48 e a coleta 10 o menor valor: 7,13; e a média entre todas as coletas foi de 7,34. O pH é um parâmetro importante devido aos seus efeitos sobre a fisiologia das espécies e pode contribuir para a precipitação de elementos químicos tóxicos, como metais pesados (CINTRA; DE OLIVEIRA; COSTA; DE ANDRADE COSTA *et al.*, 2020). Assim, de acordo com a Resolução nº 357 da CONAMA (2005), os rios de água doce de classe 3 devem possuir um pH entre 6,0 e 9,0, constatando que os resultados encontrados neste trabalho estão de acordo com a norma estabelecida. Além disso, a Portaria 888 de 4 de maio de 2020 afirma que a água para consumo humano deve encontrar-se entre os valores de pH 6,0 e 9,0.

A cor da água era analisada antigamente apenas por motivos estéticos, porém, com a descoberta de substâncias precursoras da formação de THM, a cor passou a ser um parâmetro de suma importância. A cor verdadeira é quando ocorre a remoção do material em suspensão por centrifugação ou filtração, formando partículas coloidais carregadas negativamente e material dissolvido (KOWATA; RIBEIRO; TELLES, 2000), e, segundo a Resolução nº 357 da CONAMA (2005), a cor verdadeira de um rio doce de classe 2 deve ser até 75 uH. A coleta do mês de setembro (8) apresentou o menor valor e

a coleta de outubro (9) o maior, sendo eles 8 uH e 123 uH, respectivamente, e a média entre todas as coletas foi de 58,58 µH. Além da coleta 9, outras três coletas apresentaram valores acima do permitido, são elas: coleta 1 com 107 µH, coleta 3 com 85 uH e a coleta do mês de janeiro (12) com 112 uH. Em um outro trabalho, foi estabelecido uma fraca interação entre o potencial de formação de trialometanos com a cor aparente, o que vai ao encontro dos resultados obtidos neste trabalho (OLIVEIRA; ARAÚJO; DUARTE, 2020).

Já a cor aparente é o resultado da reflexão e da dispersão da luz nas partículas do material em suspensão que são encontradas, geralmente, nas águas superficiais, ou seja, é a cor que os olhos humanos enxergam. Este parâmetro está associado com a turbidez, já que a turbidez da água ocorre por causa da matéria em suspensão que altera a penetração da luz através da difusão e da absorção (KOWATA; RIBEIRO; TELLES, 2000). Para estes dois parâmetros, a coleta do mês de agosto (7) apresentou os menores valores: 50 uH e 4,0 uT, e a coleta de janeiro (12) os maiores valores: 401 uH e 53,70 uT. A média entre todas as coletas em relação a cor aparente foi de 150,08 uH.

De acordo com a Resolução nº 357 da CONAMA (2005), a turbidez para um rio de água doce de classe 2 não deve ultrapassar 100 uT, comprovando que os resultados encontrados neste trabalho estão de acordo com a norma estabelecida. Por outro lado, a turbidez máxima permitida é de 5 uT e em apenas 4 meses foram observados resultados inferiores ao referenciado pela portaria. Em um trabalho realizado por Pádua (2009) foi encontrado máximas de 62 uT, e no presente estudo, o maior valor de turbidez foi de 53,7 uT. O acompanhamento da turbidez é muito importante, uma vez que a desinfecção da água é mais eficaz em concentrações de turbidez menores. (RICHTER; DE AZEVEDO NETTO, 1991). Além disso, a variação dos valores de turbidez ao longo do ano, reforça a necessidade da seleção de uma tecnologia de tratamento de ciclo completo (SLOBODA; VIEIRA; DANTAS; DI BERNARDO, 2009)

Em relação ao Nitrogênio Amoniacal presente na água, a Resolução nº 357 da CONAMA (2005) demonstra que em rios com pH $\leq$ 7,5 a dosagem deve ser de 13,3 mg. L^{-1}; 7,5 < pH $\geq$ 8,0 a dosagem deve ser de 5,6 mg. L^{-1}; 8,0 < pH $\geq$ 8,5 a dosagem deve ser 2,2 mg. L^{-1}; e pH > 8,5 a dosagem deve ser 1,0 mg. L^{-1}. O menor valor de Nitrogênio Amoniacal foi de 0,06 mg. L^{-1} $N\text{-}NH_3$ encontrado nas coletas de fevereiro (1), dezembro (11) e janeiro (12), o maior valor foi 0,40 mg. L^{-1} $N\text{-}NH_3$ na coleta de julho (6) e a média entre todas as coletas foi de 0,18 mg. L^{-1} $N\text{-}NH_3$. O pH afeta diretamente a qualidade da água além de afetar os sistemas de distribuição de água. Se o pH é baixo, a água se torna ácida e pode causar corrosão nos equipamentos utilizados na distribuição. Se o pH é alto, a água se torna básica e causa incrustações nos equipamentos (HONORATO; COSTANZI, 2013).

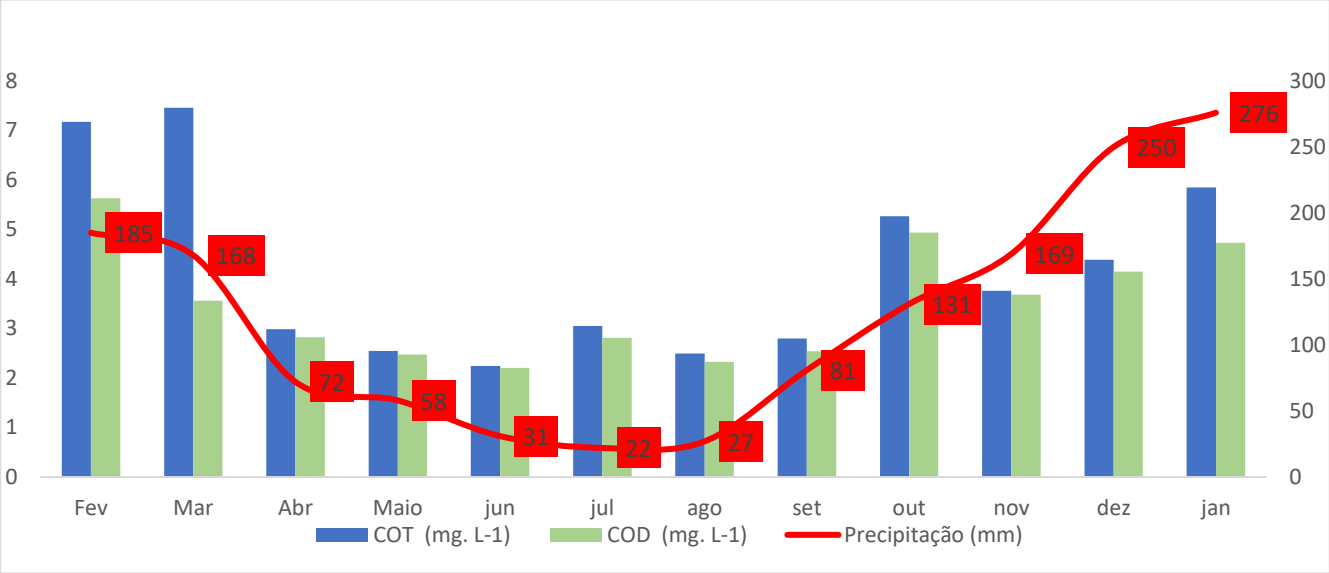
Tabela 7 - Resultados de Temperatura, pH, Cor Verdadeira e Aparente, Turbidez, Nitrogênio Amoniacal, Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e Carbono Orgânico Total (COT)

Data da Coleta	Temperatura (ºC)	pH (Adimensional)	Cor verdadeira (uH)	Cor aparente (uH)	Turbidez (uT)	N. Amoniacal (mg. L^{-1} N-NH_3)	COT ou NPOC (mg. L^{-1})	COD ou NPOC diss. (mg. L^{-1})
fev/21	26,7	7,40	107	326	41,50	0,06	7,176	5,632
mar/21	26,7	7,28	56	215	24,30	0,13	7,459	3,562
abr/21	23,6	7,34	85	98	9,31	0,10	2,989	2,824
mai/21	22,5	7,39	32	62	5,41	0,18	2,546	2,477
jun/21	21,0	7,47	20	42	4,56	0,31	2,242	2,206
jul/21	19,2	7,48	24	49	4,48	0,40	3,050	2,810
ago/21	20,5	7,17	25	50	4,00	0,32	2,497	2,329
set/21	24,1	7,37	8	42	4,04	0,23	2,796	2,537
out/21	26,2	7,25	123	182	18,30	0,17	5,270	4,938
nov/21	27,0	7,13	59	153	17,00	0,12	3,763	3,684
dez/21	26,4	7,44	52	181	18,90	0,06	4,392	4,148
jan/22	26,0	7,33	112	401	53,70	0,06	5,853	4,730
Média	25	7,35	54	125,5	13,15	0,15	3,406	3,193
DP	2,77	0,11	39,51	118,39	16,09	0,11	1,85	1,15
Mín.	19,2	7,13	8	42	4	0,06	2,242	2,206
Máx.	27	7,48	123	401	53,70	0,4	7,459	5,632

A investigação de Nitrogênio Amoniacal é um processo importante quando se trata de demanda de cloro uma vez que o nitrogênio pode reagir com o cloro residual livre na água, interferindo que haja a reação entre o cloro e a MON e resultando em falsos valores de demanda de cloro. Os valores baixos de nitrogênio amoniacal impedem a formação do cloro combinado, impossibilitando o fenômeno de breakpoint nos ensaios de demanda de cloro.

A coleta de junho (5) apresentou o menor valor tanto no COT (Carbono Orgânico Total), 2,242 µg. L^{-1} C, quanto no COD (Carbono Orgânico Dissolvido), 2,206 µg. L^{-1} C. Porém, o COT apresentou o maior valor na coleta de fevereiro (2), 7,459 µg. L^{-1} e sua média entre todas as coletas foi de 4,169 µg. L^{-1} C. Já o COD dissociado apresentou seu maior valor de 5,632 µg. L^{-1} C na coleta 1 e sua média entre todas as coletas foi de 3,490 µg. L^{-1} C. A Figura 11 a seguir demonstra a variação de COT e COD e precipitação ao longo do tempo do ano.

Figura 10 – Concentrações de COD, COT e a precipitação em função da média mensal das amostras do ponto de captação da água do rio Pardo.



Os dados de monitoramento realizados pela CETESB (2022), comparam as médias dos parâmetros de qualidade das águas superficiais doces no estado de São Paulo no ano de 2020 com o período de 2015 a 2019. Na UGRHI 04 foram analisados 8 pontos de coleta, sendo eles 2 nos rios Canoas, Ribeirão Preto e Pardo, e 1 nos rios Ribeirão do Tamanduá e Córrego Tanquinho. Em relação a turbidez no período de 2015 a 2019, o primeiro ponto atingiu 35,3 uT e o segundo 22,3 uT. Já em 2020, o primeiro diminuiu para 21,2 uT e o segundo aumentou para 29,5 uT. O índice do Nitrogênio Amoniacal não teve grande diferença significativa entre os anos, em 2020 no primeiro ponto o valor foi de 0,067 mg·L^{-1} N-NH3 e no segundo ponto foi de 0,10 mg·L^{-1} N-NH3, já nos anos anteriores os valores dos pontos 1 e 2

foram, respectivamente, 0,063 mg·L^{-1} N-NH3 e 0,15 mg·L^{-1} N-NH3. Os níveis encontrados para COT no primeiro ponto foi de 5,2 mg·L^{-1} para 2020 e 4,8 mg·L^{-1} para os anos anteriores. Enquanto no segundo o ponto, os valores encontrados foram de 3,2 mg·L^{-1} em 2020 e 5,5 mg·L^{-1} no período de 2015 a 2019 (CETESB, 2022).

É possível observar que a precipitação, COD e COT variaram ao longo dos doze (12) meses. Em períodos mais secos (abril, maio, junho, julho, agosto e setembro), a concentração de COD e COT encontraram-se mais reduzidas. Entretanto, nos meses mais úmidos (fevereiro, março, outubro, novembro, dezembro e janeiro), o volume de precipitação e concentração de COD e COT se elevaram. Esperava-se que com o aumento das chuvas, ocorreria uma diluição das substâncias. Porém, as chuvas possuem a capacidade de carregar diversas substâncias dos solos e transportá-los até os corpos hídricos, contribuindo para o aumento dos parâmetros em questão. Esse fenômeno pode ser explicado pela perda de matéria orgânica por um processo denominado erosão hídrica. A erosão hídrica é responsável pela eutrofização de mananciais decorrente da deposição pela enxurrada e da decomposição da biomassa existente no fundo de rios, impactando no aumento dos custos de tratamento da água, quando destinada para consumo humano (HERNANI *et al*., 1999).

Por outro lado, a variação desses compostos pareceu não interferir diretamente na formação dos SOH. Entretanto, a variação dos de COD e COT demonstrou possuir uma forte tendência com a demanda de cloro presente na Tabela 8. A demanda de cloro eleva-se nos meses mais chuvosos em consequência das maiores concentrações de COT e COD, e o inverso também é válido.

Posteriormente, foram determinadas as concentrações de cloro adicionadas às amostras do Rio Pardo pelo ensaio de demanda de cloro representado pelo Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados de SOH das Coletas de Água do rio Pardo, Dosagem de Cloro, Concentração Residual Livre após 30 Minutos e Demanda de Cloro

Nº da Coleta	Coleta	SOH água bruta (mg·L^{-1})	Dose Cl_2 (mg·L^{-1})	CRL após 30 min (mg·L^{-1})	Demanda de cloro (mg·L^{-1})
1	fev/21	<0,1	10,3	1,2	9,1
2	mar/21	<0,1	9,8	1,3	8,5
3	abr/21	<0,1	8,7	1,7	7,0
4	mai/21	<0,1	7,0	1,4	5,6
5	jun/21	<0,1	4,0	1,6	2,4
6	jul/21	<0,1	5,4	1,5	3,9
7	ago/21	<0,1	7,6	1,5	6,1
8	set/21	<0,1	7,6	1,2	6,4

9	out/21	<0,1	12,0	1,9	10,1
10	nov/21	<0,1	8,7	1,3	7,4
11	dez/21	<0,1	7,6	1,7	5,9
12	jan/22	<0,1	6,5	1,5	5,0
Média		<0,1	7,9	1,5	6,4
Min		<0,1	4	1,2	2,4
Max		<0,1	12	1,9	10,1

Ao longo dos meses ocorreu uma grande variação na concentração de cloro e a demanda após os 30 minutos de contato. Esses valores estão diretamente ligados com a variação da qualidade da água do Rio Pardo que pode variar ao longo do ano. Os altos valores de demanda de Cl_2 podem ser explicados por possuírem elevadas concentrações de MO (CETESB, 2022). Outro ponto que pode explicar este comportamento, é a variação de chuvas ao longo dos meses já mencionados.

Com essas dosagens foram realizados ensaios para investigação dos SOH, resultantes da cloração e presença da MON, empregando CG-DCE. As tabelas a seguir representam a formação dos SOH ao longo dos doze meses de coleta.

Tabela 9 - Quantificação de SOH na Água Bruta após Oxidação com Cloro em pH 6,0

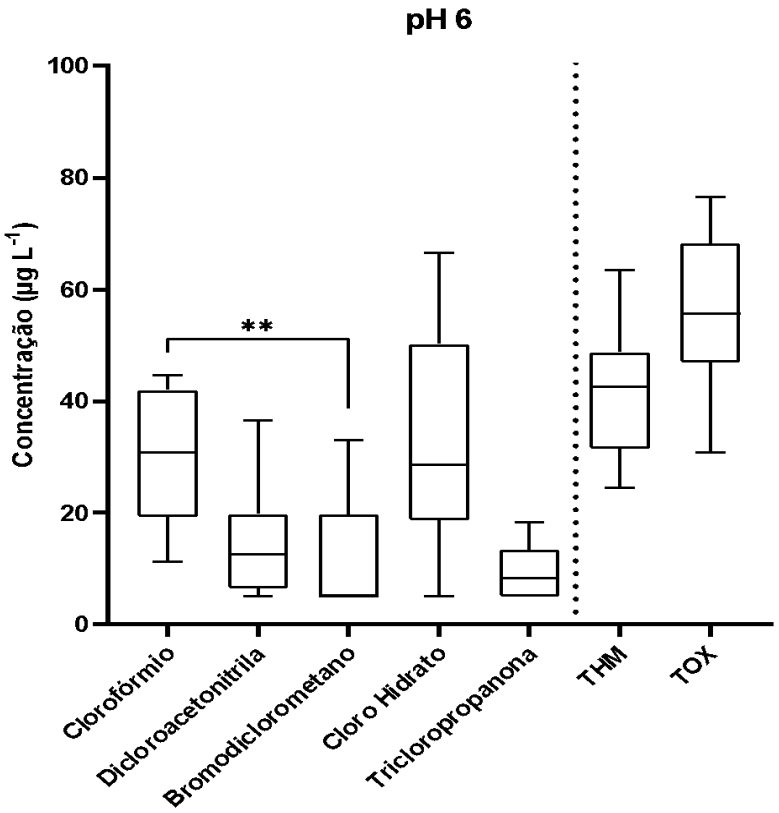
Nº da Coleta	Coleta	Clorofórmio ($\mu g \cdot L^{-1}$)	Dicloroacetonitrila ($\mu g \cdot L^{-1}$)	Bromodiclorometano ($\mu g \cdot L^{-1}$)	Cloro Hidrato ($\mu g \cdot L^{-1}$)	1,1,1-tricloropropanona ($\mu g \cdot L^{-1}$)
1	fev/21	11,3	10,6	4,7	22,9	18,3
2	mar/21	16,2	12,2	5,8	33,3	< LQ
3	abr/21	< LQ	< LQ	< LQ	60,2	< LQ
4	mai/21	9,3	5,1	4,6	66,6	< LQ
5	jun/21	< LQ	< LQ	< LQ	55,9	< LQ
6	jul/21	16,8	8,6	22,0	29,5	12,5
7	ago/21	5,0	9,0	11,3	14,3	11,5
8	set/21	20,5	19,6	18,1	27,8	12,7
9	out/21	21,2	18,4	20,2	17,3	< LQ
10	nov/21	36,5	29,5	33,0	< LQ	< LQ
11	dez/21	10,6	10,1	5,2	23,8	13,6
12	jan/22	19,9	17,3	9,2	31,5	17,6

< LD – Inferior ao limite de detecção

Todas as coletas de água bruta apresentaram níveis inferiores ao limite para os SOH analisados. Dentre os SOH pesquisados, foram encontrados apenas clorofórmio, dicloroacetonitrila, bromodoclorometao, cloro hidrato e 1,1,1-tricloropropanona.

Na Figura 12 estão representados os compostos encontrados por cromatografia gasosa provenientes do contato do cloro com a água em pH 6,0.

Figura 11 - Concentrações de SOH para pH 6



Os compostos encontrados nas amostras de água oxidada com cloro em de pH 6,0 são: clorofórmio, dicloroacetonitrila, bromodiclorometano, cloro hidrato e tricloropropanona sendo que que os compostos mais formados são clorofórmio e cloro hidrato. Na porção direita da figura, temos a formação total de trialometanos (clorofórmio e bromodiclorometano) e outros compostos denominados de TOX (dicloroacetonitrila, cloro hidrato e tricloropropanona). Infere-se que a ausência ou baixa concentração de SOH nitrogenados e bromados pode ser explicado pelas baixas contracepções, dos mesmos, na água do rio Pardo. Se não houver a presença dos compostos precursores (nitrogênio e bromo), não ocorrerá a formação dos compostos em questão (CETESB, 2022).

Para todas as águas simuladas em pH 6,0, a formação de THM encontra-se inferior aos limites estabelecidos pela Portaria 888 de 4 de maio de 2021 (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2021). Entretanto, para outros países mais exigentes como Alemanha (25 µg. L^{-1}) e França (10 µg. L^{-1}) os valores de THM são maiores que os preconizados pela legislação. A portaria vigente não possui nenhuma restrição para os TOX. Ao analisar os dados, foi possível observar uma relação entre o Clorofórmio e Bromodiclorometano (ALVARENGA, 2010; BECKER, 2010; LEÃO, 2008).

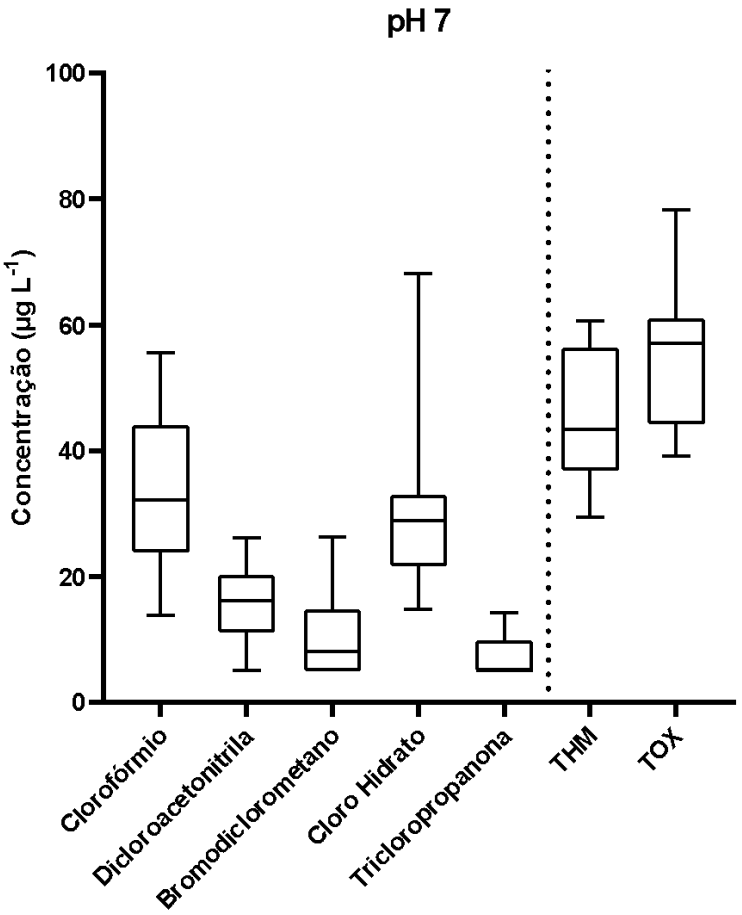
Tabela 10 - Quantificação de SOH na Água Bruta após Oxidação com Cloro em pH 7,0

Nº da Coleta	Coleta	Clorofórmio (µg·L^{-1})	Dicloroacetonitrila (µg·L^{-1})	Bromodiclorometano (µg·L^{-1})	Cloro Hidrato (µg·L^{-1})	1,1,1-tricloropropanona (µg·L^{-1})
1	09/fev/21	55,6	12,5	< LD	26,5	< LD
2	16/mar/21	54,8	14,5	< LD	21,3	< LD
3	13/abr/21	31,8	<LD	< LD	68,2	< LD
4	11/mai/21	24,5	< LD	< LD	60,0	< LD
5	08/jun/21	43,4	10,9	< LD	32,0	< LD
6	14/jul/21	32,3	19,7	14,5	20,0	< LD
7	10/ago/21	44,2	19,4	14,8	14,8	< LD
8	14/set/21	23,0	26,1	15,5	22,6	12,7
9	18/out/21	13,8	24,8	26,3	28,3	< LD
10	17/nov/21	36,2	20,4	< LD	32,3	< LD
11	08/dez/21	32,2	16,1	< LD	29,4	14,3
12	18/jan/22	23,7	19,5	< LD	33,3	11,5

< LD – Inferior ao limite de detecção

Na Figura 13 estão representados os compostos encontrados por CG-DCE provenientes do contato do cloro com a água em pH 7,0.

Figura 12 - Concentrações de SOH para pH 7



Para as coletas de pH 7,0 os compostos formados foram: clorofórmio, cloro hidrato, dicloroacetonitrila, tromodiclorometano e tricloropropanona, sendo os dois primeiros os mais abundantes. É possível, também, observar um pequeno aumento na formação de THM. A alteração no pH não interferiu na formação de TOX.

Tabela 11 - Quantificação de SOH na Água Bruta após Oxidação com Cloro em pH 8,0

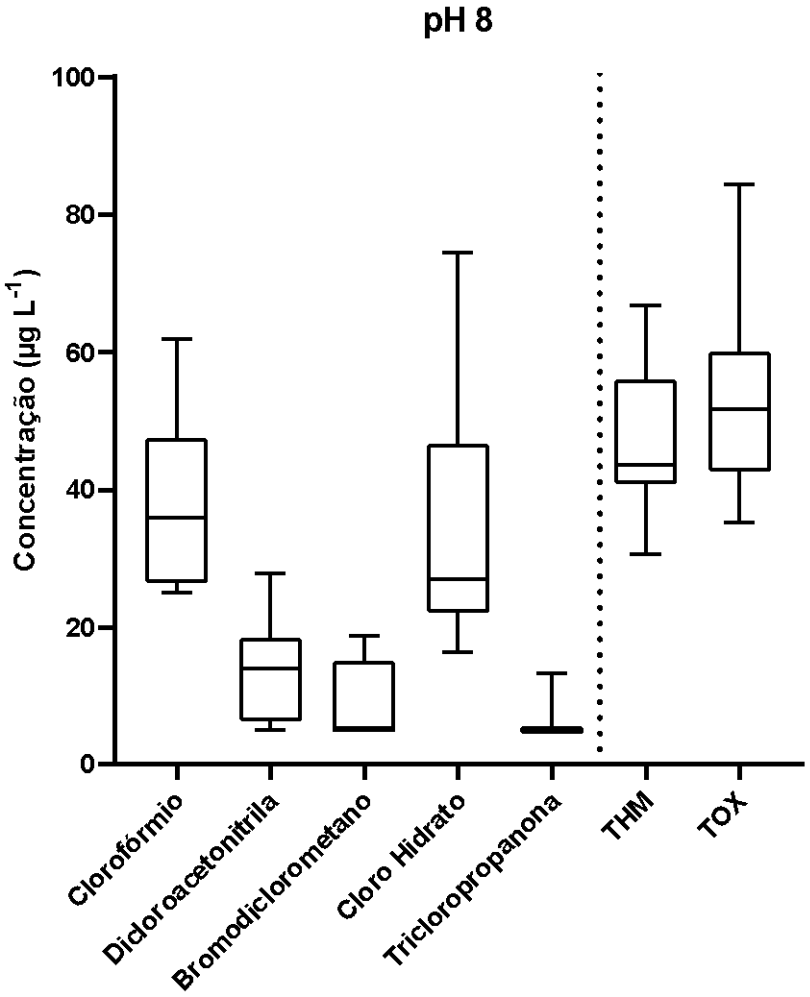
Nº da Coleta	Coleta	Clorofórmio ($\mu g \cdot L^{-1}$)	Dicloroacetonitrila ($\mu g \cdot L^{-1}$)	Bromodiclorometano ($\mu g \cdot L^{-1}$)	Cloro Hidrato ($\mu g \cdot L^{-1}$)
1	fev/21	49,2	< LQ	< LQ	31,8
2	mar/21	51,6	13,4	< LQ	25,5
3	abr/21	25,6	< LQ	< LQ	74,4
4	mai/21	28,0	< LQ	< LQ	54,2
5	jun/21	36,0	< LQ	< LQ	51,5
6	jul/21	42,2	18,8	15,0	16,3

7	ago/21	34,6	17,3	14,9	23,3
8	set/21	25,8	20,2	18,6	25,3
9	out/21	25,0	27,7	17,8	21,6
10	nov/21	61,8	13,7	< LQ	16,5
11	dez/21	35,9	14,2	< LQ	28,2
12	jan/22	35,7	17,7	< LQ	31,8

< LD – Inferior ao limite de detecção

Na Figura 14 estão representados os compostos encontrados por cromatografia gasosa provenientes do contato do cloro com a água em pH 8,0.

Figura 13 - Concentrações de SOH para pH 8,0



As amostras de pH 8,0 favoreceram a formação de clorofórmio, entretanto, não interferiu significativamente na formação de bromodiclorometano. Os THM parecem não demonstrar variação na formação de seus compostos. Da mesma forma, o dicloroacetonitrila e cloro hidrato não foram afetados pela variação de pH.

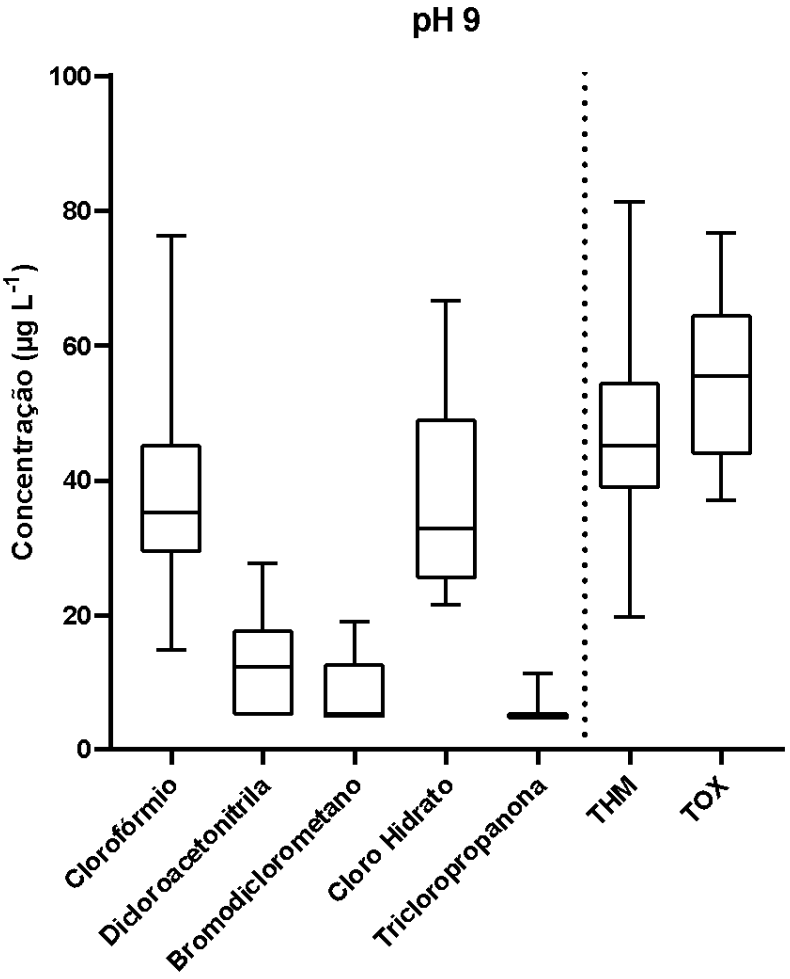
Tabela 12 - Quantificação de SOH na Água Bruta após Oxidação com Cloro em pH 9,0

Nº da Coleta	Coleta	Clorofórmio ($\mu g \cdot L^{-1}$)	Dicloroacetonitrila ($\mu g \cdot L^{-1}$)	Bromodiclorometano ($\mu g \cdot L^{-1}$)	Cloro Hidrato ($\mu g \cdot L^{-1}$)
1	fev/21	51,2	< LQ	< LQ	29,4
2	mar/21	76,3	< LQ	< LQ	23,7
3	abr/21	33,4	< LQ	< LQ	66,6
4	mai/21	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
5	jun/21	40,5	< LQ	< LQ	38,6
6	jul/21	30,8	16,3	18,9	27,4
7	ago/21	46,9	10,6	13,2	21,4
8	set/21	14,7	14,2	< LQ	53,7
9	out/21	28,9	27,6	19,0	24,5
10	nov/21	28,4	21,4	11,3	38,9
11	dez/21	39,6	18,3	< LQ	34,4
12	jan/22	30,3	17,8	< LQ	31,3

< LD – Inferior ao limite de detecção

Na Figura 15 estão representados os compostos encontrados por cromatografia gasosa provenientes do contato do cloro com a água em pH 9,0.

Figura 14 - Concentrações de SOH para pH 9



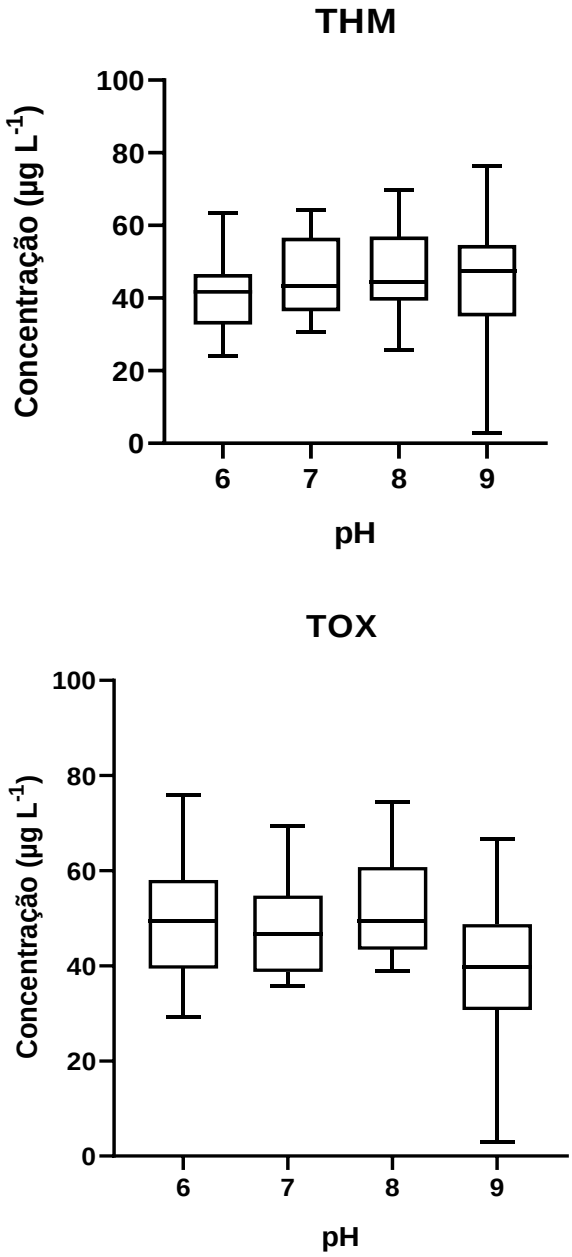
A condição de pH 9,0 demonstrou ter favorecido a formação de clorofórmio. Entretanto, o composto cloro hidrato, nesse pH, demonstrou ter uma formação menor quando comparados com os outros pH. Os resultados de dicloroacetonitrila e bromodiclorometano demonstraram não ser afetados pela variação do pH, uma vez que esses compostos não apresentaram variação ao longo das mudanças de condição. Talvez a formação desses compostos não demonstra variação nos pH escolhidos para esse trabalho, entretanto, em condições mais extremas de pH os resultados podem ser diferentes.

Para todos os pH, o teste de Kruskal Wallis demonstrou uma forte relação entre a formação de cloro hidrato e tricloropropanona, além disso, essa relação parece aumentar em pH mais alcalinos. A relação demonstrada pelo teste foi que o cloro hidrato é inversamente proporcional ao tricloropropanona, ou seja, quanto maior o cloro hidrato menor a formação de tricloropropanona, reciprocamente. Esse cenário pode ser explicado pela composição molecular de ambos os compostos, no qual possuem três

moléculas de cloro em sua molécula. É possível que haja uma competição pela molécula de cloro, fazendo com que a formação de um composto prejudique a formação do outro.

Na Figura 16 estão representados os THM encontrados por cromatografia gasosa provenientes do contato do cloro com a água em pH 6,0; 7,0;.8,0 e 9,0.

Figura 15 - Concentrações THM e TOX para pH 6,0; 7,0; 8,0; 9,0



Ao comparar os diferentes pH é possível observar uma tendência de aumento na formação de trialometanos conforme o aumento no valor de pH. Entretanto, a análise estatística não nos permite afirmar que há uma associação direta entre o pH e a formação de THM. A literatura traz que a formação de trialometanos é favorecida em pH mais altos, mas esse comportamento não foi observado, sendo que esse acontecimento pode ser explicado pela diferença no intervalo dos pH. No presente estudo, o pH varia de 6,0 até 9,0 e em outro estudo a variação do pH é de 2 até 11, possuindo um intervalo maior. Esse intervalo de pH foi escolhido para este trabalho, pois a portaria preconiza que a água deve variar seu pH de 6,0 a 9,0, caso contrário não se enquadra nos padrões de potabilidade da Portaria MS nº 888 de 2021 (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2021).

Em um estudo de desinfecção de efluentes com o cloro, foi encontrado Clorofórmio, Bromodiclorometano e Dibromoclorometano. O clorofórmio teve sua maior concentração de 66 $\mu g \cdot L^{-1}$ e menor de 7 $\mu g \cdot L^{-1}$. Já o bromodiclorometano teve sua maior concentração de 22 $\mu g \cdot L^{-1}$ e menor de 4 $\mu g \cdot L^{-1}$. Por fim, o dibromoclorometano foi formado apenas em alguns pontos e teve sua maior concentração de 8 $\mu g \cdot L^{-1}$ e menor 1 $\mu g \cdot L^{-1}$ (PIANOWSKI; JANISSEK, 2003). Um outro estudo feito em Curitiba relatou que um dos seus corpos hídricos teve o valor máximo de THM total 97,2 $\mu g \cdot L^{-1}$. Ainda neste estudo o autor afirma que a concentração de THM bromados foi muito menor quando comparado com o clorofórmio. Além disso, ocorreu competição entre o clorofórmio e os THM bromados, fenômeno também observado em nosso trabalho (GARBELINI, 2017). Em um outro trabalho foi encontrado uma média de 87,48 ± 3,34 $\mu g \cdot L^{-1}$ de clorofórmio em Naya Paltan, e a concentrações médias de clorofórmio em Kalyanpur e na região de Shyamoli foram 82,56 ± 3,37 $\mu g \cdot L^{-1}$ e 68,58 ±5,84 $\mu g \cdot L^{-1}$, respectivamente (PENTAMWA; SUKTON; WONGKLOM; PENTAMWA et al., 2013). Em 2004, outro trabalho mediu concentrações de clorofórmio na província de Newfoundland, Canadá, e seus resultados foram semelhantes (SADIQ; RODRIGUEZ, 2004). Corso e seus colaboradores (2018) realizaram um extenso estudo sobre a concentração de THM em água potável e encontraram concentrações entre 0,2 e 122 µg L^{-1} em 100 distritos administrativos na França e Font-Ribera *et al.* (2017) apresentou concentração mediana de THM em 120 µg L^{-1} em água da torneira na Cidade de Barcelona. Além disso, a resolução CONAMA n° 357 (2005), que dispõem sobre a classificação dos corpos de água e as condições e padrões para o lançamento de efluentes, respectivamente, não apresentam limites para subprodutos da oxidação, apesar de serem considerados potencialmente carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos, e poderem apresentar um risco à fauna e flora aquáticas.

Os resultados da formação de trialometanos na etapa de oxidação se trata de uma pesquisa inédita, o que acaba dificultando a comparação dos dados com outros trabalhos já publicados. Os trabalhos sobre trialometanos investigam apenas o potencial de formação deles e utilizam concentrações mais elevadas de cloro residual livre e, como a concentração de cloro interfere diretamente na formação de trialometanos, a formação dos subprodutos encontra-se mais elevada quando comparadas com este trabalho.

Vale destacar que a Portaria GM/MS nº 888 de 2021 (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2021) não menciona sobre o valor máximo permitido para Cloro Hidrato. Em alguns meses a formação de cloro hidrato passou de 70 $\mu g \cdot L^{-1}$. Sabe-se que o CH é cinco (5) vezes mais restritivo que o VMP de 0,1 $mg \cdot L^{-1}$ para THM citado na legislação do Brasil. Portanto, em todos os meses a formação de Cloro Hidrato ultrapassa significativamente o valor recomendado (BARONI, 2021).

De modo geral, os parâmetros analisados para o rio Pardo demonstraram que o manancial se encontra dentro dos parâmetros da CONAMA n° 357 (2005) considerados ideais para um rio de classe 2. Isso demonstra que o rio Pardo possui capacidade de autodepuração dos efluentes lançados sem o devido tratamento e poluição antrópica próximo às margens do rio Pardo e pode ser uma fonte alternativa para o abastecimento público de Ribeirão Preto.

Conclusão

6. CONCLUSÃO

Esse estudo apresenta resultados de temperatura, pH, cor verdadeira e aparente, turbidez, nitrogênio amoniacal e COT da água do rio Pardo coletado no presumível, presumível ponto previsto de captação e tratamento e designação ao consumo humano da população no município de Ribeirão Preto. De modo geral, a variação do pH e temperatura sofreram pequenas alterações ao longo dos meses de coleta. Por outro lado, a cor verdadeira e aparente, COT e COD e a turbidez acompanharam a variação das chuvas durante a realização do estudo.

Nas amostras coletadas foram obtidas experimentalmente diferentes dosagem de cloro e demanda de cloro. Essas variações estão justificadas pela alteração na qualidade da água bruta do rio Pardo. De forma geral, foram determinadas concentrações que variaram de 2,4 a 10,1 $mg \cdot L^{-1}$ de demanda de cloro.

Diversos estudos citados que extrapolam os valores de pH evidenciam a influência do pH na formação de subprodutos. Valores mais alcalinos de pH favorecem a formação de trialometanos e valores mais ácidos a formação de AHA. Neste trabalho, o tratamento estatístico dos resultados demonstrou não haver influência significativa da variação do pH na formação dos SOH, o que pode ser justificado pela faixa de pH estudada que variou de 6,0 a 9,0 em atendimento aos valores recomendados para água potável.

Os parâmetros empregados na caracterização físico-química da água do rio Pardo contribuíram na geração de conhecimento que pode subsidiar a operação da tecnologia de ciclo completo a ser empregada na futura estação de tratamento de água. O precursor da formação de subprodutos foi avaliado pelo COT e COD. Esse precursor não demonstrou potencial para a formação de subprodutos

Dentre os SOH investigados pelo trabalho, foram encontrados Clorofórmio, dicloroacetonitrila, bromodiclorometano, cloro hidrato e tricloropropanona. O clorofórmio e cloro hidrato tiveram suas maiores concentrações. De forma geral, os compostos quantificados se encontram abaixo dos preconizado pela Portaria GM/MS nº 888 de 2021. Entretanto, em outros países, os valores de THM em alguns meses foram maiores dos que os permitidos pela legislação de 0,1 $mg \cdot L^{-1}$. Em outros países o valor máximo permitido são: 25 $\mu g \cdot L^{-1}$ (Alemanha), 75 $\mu g \cdot L^{-1}$ (Holanda), 10 $\mu g \cdot L^{-1}$ (França) e 80 $\mu g \cdot L^{-1}$ (Estados Unidos). Vale destacar que não existe um valor máximo permitido para cloro hidrato em nosso país, e esse composto é cinco (5) vezes mais restritivo que o VMP de 0,1 $mg \cdot L^{-1}$ para THM citado na legislação brasileira.

Referências Bibliográficas

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVARENGA, J. A. Avaliação da formação de subprodutos da cloração em água para consumo humano. 2010.

AMY, G.; BULL, R.; CRAUN, G. F.; PEGRAM, R. *et al.* **Disinfectants and disinfectant by-products**. World Health Organization, 2000. 9241572167.

ANA, A. N. d. Á. Resolução nº 1.021 de 06 de agosto de 2013. **Diário Oficial da União**, p. p. 117, 15 ago. 2013 2013.

ANA, A. N. d. Á. Conjuntura de recursos hídricos no Brasil. 2018 2018.

ANSELME, C.; SUFFET, I.; MALLEVIALLE, J. J. J. A. W. W. A. Effects of ozonation on tastes and odors. 80, n. 10, p. 45-51, 1988.

APHA, A. P. H. A. Standard methods for the examination of the water and wastewater. 23st edition, 2017.

BARIZON, M. C. G. **Avaliação do uso atual e potencial do Sistema Aquífero Guarani (SAG) na bacia do rio Pardo no estado de São Paulo**. 2018. -, Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

BARONI, I. R. S., Cassio Prinholato da; Oliveira, Denise Dias de; Silva, Thais do Prado; Paschoalato, Cristina Filomêna Pereira Rosa; Beleboni, Rene Oliveira Cloral hidratado: avaliação de risco à saúde humana como subproduto da desinfecção da água. **Revista DAE** v. 69, n 228 p. pp 53-63, Jan a Mar, 2021 2021.

BAZZOLI, N. O uso da desinfecção no combate à cólera. **Apostila da Fundação Nacional de Saúde – Coordenação Regional de Minas Gerais.** , 1993.

BECKER, B. R. Proposta de teste para verificação da formação de trialometanos (TAM) em ETAS. 2010.

BRASIL. Portaria de Consolidação, nº 5 de 28 de setembro de 2017. . Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. , 28 set. 2017 2017.

BUDAVARI, S.; O'NEIL, M. J.; SMITH, A.; HECKELMAN, P. E. **The merck index**. Merck Rahway, NJ, 1989.

BUDZIAK, D.; CARASEK, E. J. J. o. t. B. C. S. Determination of trihalomethanes in drinking water from three different water sources in Florianopolis-Brazil using purge and trap and gas chromatography. 18, n. 4, p. 741-747, 2007.

BUENO, F. B. d. A. **Tratamento de água para abastecimento contendo cianobactérias e microcistina em sistemas constituído por etapas de pré-cloração, coagulação/floculação, flotação e adsorção em carvão ativado**. 2005. -, Universidade de São Paulo.

CANTOR, K. P.; HOOVER, R.; MASON, T. J.; MCCABE, L. J. J. J. o. t. N. C. I. Associations of cancer mortality with halomethanes in drinking water. 61, n. 4, p. 979-985, 1978.

CETESB, C. A. d. E. d. S. P.-. Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo 2020. 2022.

CHEN, Y.-J.; DUAN, P.; MENG, T.-Q.; CHEN, H.-G. *et al.* Associations of blood trihalomethanes with semen quality among 1199 healthy Chinese men screened as potential sperm donors. 134, p. 105335, 2020.

CHO, D.-H.; KONG, S.-H.; OH, S.-G. J. W. R. Analysis of trihalomethanes in drinking water using headspace-SPME technique with gas chromatography. 37, n. 2, p. 402-408, 2003.

CINTRA, L. S.; DE OLIVEIRA, C. R.; COSTA, B. B. P.; DE ANDRADE COSTA, D. *et al.* Monitoramento de Parâmetros de Qualidade da Água do Rio Paraíba do Sul em Campos dos Goytacazes–RJ. 5, p. 1-16, 2020.

CNRH, C. N. d. R. H. RESOLUÇÃO N° 32, de 15 de outubro de 2003 2003.

CONAMA. RESOLUÇÃO CONAMA N° 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005. 2005.

CONAMA. Resolução CONAMA Nº 430 DE 13/05/2011. 2011.

CORSO, M.; GALEY, C.; SEUX, R.; BEAUDEAU, P. J. I. J. o. E. R. *et al.* An assessment of current and past concentrations of trihalomethanes in drinking water throughout France. 15, n. 8, p. 1669, 2018.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, Â. D. B. J. E. S. e. A. Métodos e técnicas de tratamento de água. 11, n. 2, p. 107-107, 2006.

FERRARI, R. S.; DE SOUZA, A. O.; ANNUNCIAÇÃO, D. L.; SODRÉ, F. F. *et al.* Assessing surface sediment contamination by PBDE in a recharge point of guarani aquifer in Ribeirão Preto, Brazil. 11, n. 8, p. 1601, 2019.

FONT-RIBERA, L.; COTTA, J. C.; GÓMEZ-GUTIÉRREZ, A.; VILLANUEVA, C. M. J. J. o. E. S. Trihalomethane concentrations in tap water as determinant of bottled water use in the city of Barcelona. 58, p. 77-82, 2017.

FRANÇA, F. H. V.; RIBEIRO, D., 2019, **CONTRIBUIÇÕES DO PROCESSAMENTO DIGITAL DE IMAGENS PARA A ANÁLISE AMBIENTAL DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO PARDO/SP**. 75-83.

FREGONESI, B. M. **Pesquisa de bioagentes na água do Rio Pardo, Brasil, e estimativa de risco de infecção e de doença por Cryptosporidium spp. e Giardia spp**. 2017. -, Universidade de São Paulo.

GARBELINI, E. R. Avaliação da formação de trialometanos em processos de cloração da água, efeito da natureza da matérias orgânica e de processos auxiliares de desinfecção. 2017.

GETER, D. R.; CHANG, L. W.; HANLEY, N. M.; ROSS, M. K. *et al.* Analysis of in vivo and in vitro DNA strand breaks from trihalomethane exposure. 3, p. 2, 2004.

HONORATO, T.; COSTANZI, R., 2013, **Qualidade de Controle Aplicada a Estações de Tratamento de Água**.

INÁCIO, D. P. Estudo exploratório de extratos aquosos de semente de uva e de chá verde para possível uso em desinfecção de águas residuárias. 2019.

KING, W. D.; MARRETT, L. D. J. C. C.; CONTROL. Case-control study of bladder cancer and chlorination by-products in treated water (Ontario, Canada). 7, n. 6, p. 596-604, 1996.

KLINEFELTER, G. R.; SUAREZ, J. D.; ROBERTS, N. L.; DEANGELO, A. B. J. R. T. Preliminary screening for the potential of drinking water disinfection byproducts to alter male reproduction. 9, n. 6, p. 571-578, 1995.

KOWATA, E. A.; RIBEIRO, J. T.; TELLES, D. J. S. d. I. C. e. T. e. I. E.-E., São Paulo. Estudo da influência da turbidez e cor declinantes sobre a coagulação de água de abastecimento no mecanismo de adsorçãoneutralização de cargas. 2000.

LATIFOGLU, A. J. I.; ENVIRONMENT, B. Formation of trihalomethanes by the disinfection of drinking water. 12, n. 6, p. 413-417, 2003.

LEÃO, V. G. Água tratada: formação de trialometanos pelo uso do cloro e os riscos potenciais à saúde pública em cidades da mesorregião do leste rondoniense. 2008.

LEE, J.; HA, K.-T.; ZOH, K.-D. J. S. o. t. t. E. Characteristics of trihalomethane (THM) production and associated health risk assessment in swimming pool waters treated with different disinfection methods. 407, n. 6, p. 1990-1997, 2009.

LENKO, B. C. Estudo geofísico em uma área úmida em zona de recarga do Sistema Aquífero Guarani. 2020.

MACÊDO, J.; ANDRADE, N.; ARAÚJO, J.; CHAVES, J. B. P. *et al.* Quantificação de trialometanos (THM) em amostras de água pré e póscloradas com hipoclorito de sódio (HPCS) por cromatografia de fase gasosa utilizando-se microextração em fase sólida (MEFS). 54, n. 310, p. 22-27, 1999.

MACHADO, C. S.; FREGONESI, B. M.; ALVES, R. I.; TONANI, K. A. *et al.* Health risks of environmental exposure to metals and herbicides in the Pardo River, Brazil. 24, n. 25, p. 20160-20172, 2017.

MEYER, S. T. J. C. d. S. P. O uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de trialometanos e os riscos potenciais à saúde pública. 10, n. 1, p. 99-110, 1994.

MINISTÉRIO DA SAÚDE, B. Portaria nº 1469, 29 de dezembro de 2000. 2000.

MINISTÉRIO DA SAÚDE, B. n. º 518/2004. 2005.

MINISTÉRIO DA SAÚDE, B. Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011 2011.

MINISTÉRIO DA SAÚDE, B. n. º 518/2004. 2005.

MINISTÉRIO DA SAÚDE, B. PORTARIA GM/MS Nº 888, DE 4 DE MAIO DE 2021. 2021.

MYLLYKANGAS, T. Prevention of bromine-containing disinfection by-products during drinking water treatment. 2004.

OLIVEIRA, L. G. d. F. Processos oxidativos avançados–utilização do sistema TiO2/O2/UV na remoção de NH3 em águas residuais. 2017.

OLIVEIRA, R. R. d.; ARAÚJO, A. L. C.; DUARTE, M. A. C. J. E. S. e. A. Estudo do potencial de formação de trialometanos na lagoa de Extremoz (RN). 25, p. 315-322, 2020.

PÁDUA, V. J. R. d. m. e. e. m. o. n. t. d. á. p. o. c. h. R. d. J. A. Programa de Pesquisa em Saneamento Básico 5 (PROSAB). p. 221-232, 2009.

PAGE, T.; HARRIS, R. H.; EPSTEIN, S. S. J. S. Drinking water and cancer mortality in Louisiana. 193, n. 4247, p. 55-57, 1976.

PASCHOALATO, C. F. P. R. **Efeito da pré-oxidação, coagulação, filtração e pós-cloração na formação de subprodutos orgânicos halogenados em águas contendo substâncias húmicas**. 2005. -, Universidade de São Paulo.

PASCHOALATO, C. F. P. R.; TRIMAILOVAS, M. R.; DI BERNARDO, L. J. E. S. e. A. Formação de subprodutos orgânicos halogenados nas operações de pré-oxidação com cloro, ozônio e peroxônio e pós-cloração em água contendo subtância húmica. 13, n. 3, p. 313-322, 2008.

PASQUALETTO, T. L. L.; PASQUALETTO, A.; PASQUALETTO, A. G. N. J. T. I. n. C. d. A. C. I.-.-.-.-.-X. F. A. Análise da Disponibilidade e Demanda de Recursos Hídricos no Brasil. p. 2088-2113, 2020.

PENTAMWA, P.; SUKTON, B.; WONGKLOM, T.; PENTAMWA, S. J. I. j. o. e. s. *et al.* Cancer risk assessment from trihalomethanes in community water supply at northeastern Thailand. 4, n. 5, p. 538, 2013.

PÉREZ-VIDAL, A.; DÍAZ-GÓMEZ, J.; SALAMANCA-ROJAS, K. L.; ROJAS-TORRES, L. Y. J. R. d. S. P. Evaluation of drinking-water treatment by Lifestraw® and Ceramic-pot filters. 18, n. 2, p. 275-289, 2016.

PERRY, R. J. S. P. B. C. Materiais Orgânicos Importantes no Ciclo da Água–Escoamento de Resíduos Industriais. I Seminário Anglo-Brasileiro de Controle Ambiental. São Paulo: British Council. 1983.

PIANOWSKI, E. H.; JANISSEK, P. R. J. S. R. T. c. d. S. Desinfecção de efluentes sanitários com uso de cloro: avaliação da formação de trialometanos. 20, n. 20, p. 6-17, 2003.

PINTO, E. J. R. d. G. Geopolítica da água. 8, n. 1, p. 19-32, 2017.

PINTO, M. L.; BALTAZAR, A. L. J. A. P. d. N. Presença de trialometanos na água: potenciais riscos. n. 21, p. 32-37, 2020.

POON, R.; NADEAU, B.; CHU, I. J. J. o. A. T. A. I. J. Biochemical effects of chloral hydrate on male rats following 7-day drinking water exposure. 20, n. 6, p. 455-461, 2000.

PROGRAMME, W. W. A.; UN-WATER. Water in a changing world. 2009.

REZENDE, D.; BENTO, C. M. J. M. A. e. S. Análise da Possível Captação de Água do Rio Pardo para Abastecimento em Ribeirão Preto–SP. 12, n. 7, 2018.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. *et al.* Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. 27, p. 771-780, 2004.

RIBEIRO, L. G. G.; ROLIM, N. D. J. R. D. A. e. s. Planeta água de quem e para quem: uma análise da água doce enquanto direito fundamental e sua valoração mercadológica. 7, n. 1, 2017.

RICHTER, C. A.; DE AZEVEDO NETTO, J. M. **Tratamento de água: tecnologia atualizada**. Editora Blucher, 1991. 8521217404.

ROCCARO, P.; KORSHIN, G. V.; COOK, D.; CHOW, C. W. *et al.* Effects of pH on the speciation coefficients in models of bromide influence on the formation of trihalomethanes and haloacetic acids. 62, p. 117-126, 2014.

SADIQ, R.; RODRIGUEZ, M. J. J. S. o. t. t. E. Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: a review. 321, n. 1-3, p. 21-46, 2004.

SALAS, L. A.; BUSTAMANTE, M.; GONZALEZ, J. R.; GRACIA-LAVEDAN, E. *et al.* DNA methylation levels and long-term trihalomethane exposure in drinking water: an epigenome-wide association study. 10, n. 7, p. 650-661, 2015.

SANTOS, C. L. J. E. S. Trialometanos Resumo Atual. 26, p. 190-194, 1987.

SCHULZ, K.; DREßLER, J.; SOHNIUS, E.-M.; LACHENMEIER, D. W. J. J. o. C. A. Determination of volatile constituents in spirits using headspace trap technology. 1145, n. 1-2, p. 204-209, 2007.

SIGRH, S. d. I. p. o. G. d. R. H. d. E. d. S. P. Plano de bacia hidrográfica 2018-2027 do comitê da bacia hidrográfica do rio pardo – relatório diagnóstico. . v. 03, 2017.

SILVA, A. H. Relação entre parâmetros de qualidade da água e a concentração de cloro residual livre em um setor de abastecimento de água em Ponta Grossa-PR. 2020.

SLOBODA, E.; VIEIRA, E. M.; DANTAS, A. D. B.; DI BERNARDO, L. J. Q. N. Influência das características das substâncias húmicas aquáticas na eficiência da coagulação com o cloreto férrico. 32, n. 4, p. 976-982, 2009.

SNIS, S. N. d. I. S. S. Diagnóstico dos serviços de água e esgotos. . 2019.

SPADOTTO, C. A.; GOMES, M. A. F.; MATALLO, M. B.; LUCHINI, L. C. J. E. M. A.-C. e. l. c. Estimativa da contaminação do aqüífero Guarani por agrotóxicos e avaliação dos riscos à saúde humana. 2008.

STEVENS, A. A.; SLOCUM, C. J.; SEEGER, D. R.; ROBECK, G. G. J. J. A. W. W. A. Chlorination of organics in drinking water. 68, n. 11, p. 615-620, 1976.

VALENTE, A. L. P.; AUGUSTO, F.; MONTERO, L.; ROCHA, E. C. d. *et al.* Aplicação de SPME (solid phase micro-extraction) na análise de águas potáveis de três localidades do Estado de São Paulo. 21, p. 804-806, 1998.

VAN NIEUWENHUIJZEN, A.; HAVEKES, M.; REITSMA, B.; DE JONG, P. J. W. P. *et al.* Wastewater treatment plant Amsterdam West: new, large, high-tech and sustainable. 4, n. 1, 2009.

VÁSQUEZ, A. F. R.; SANTOS, Z. M. J. A., Saneamiento; AMBIENTE. Determinación de la presencia de trialometanos totales (TTHMS) como subproducto de la desinfección en el proceso de potabilización de agua superficial para consumo humano. 16, n. 1, p. 17-24, 2021.

VILLANUEVA, C. M.; KOGEVINAS, M.; GRIMALT, J. O. J. G. S. Cloración del agua potable en España y cáncer de vejiga. 15, n. 1, p. 48-53, 2001.

WEISEL, C. P.; CHEN, W. J. J. R. A. Exposure to chlorination by-products from hot water uses. 14, n. 1, p. 101-106, 1994.

WHO, W. H. O.-. Guidelines for drinking-water quality. World Health Organization, 2004. 9241546387.

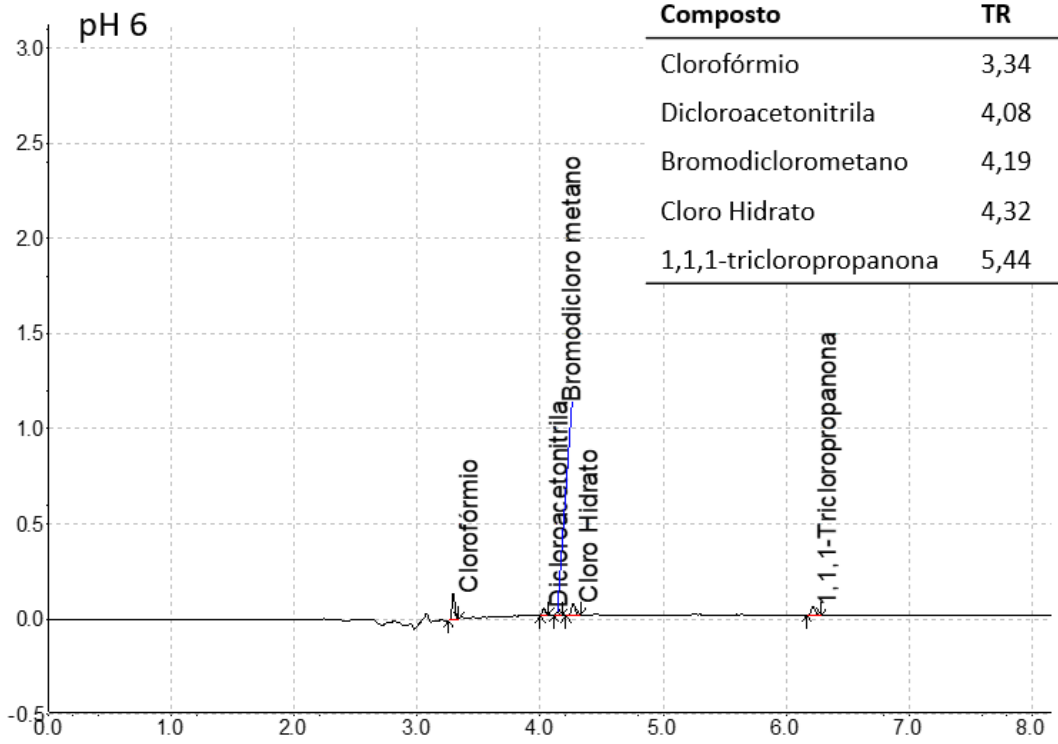
XIE, Y. **Disinfection byproducts in drinking water: Formation, analysis, and control**. CRC press, 2003. 0429205104.

ZHANG, C.; LI, C.; ZHENG, X.; ZHAO, J. *et al.* Effect of pipe materials on chlorine decay, trihalomethanes formation, and bacterial communities in pilot-scale water distribution systems. 14, n. 1, p. 85-94, 2017.

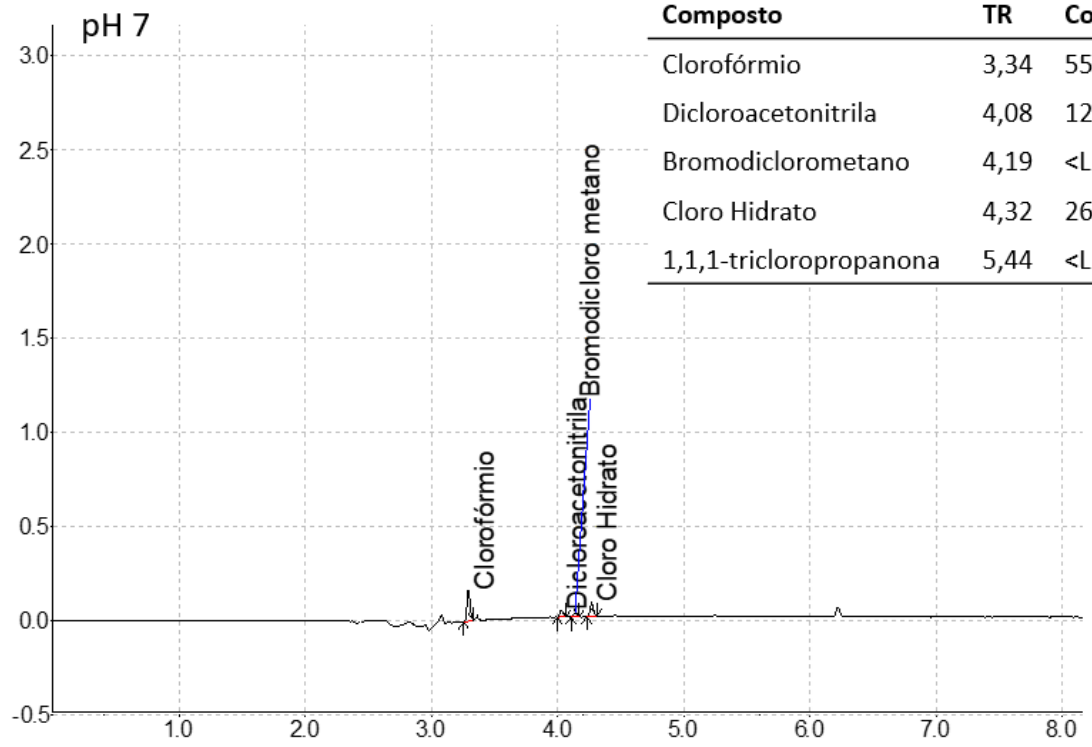
Apêndices

8. APÊNDICES

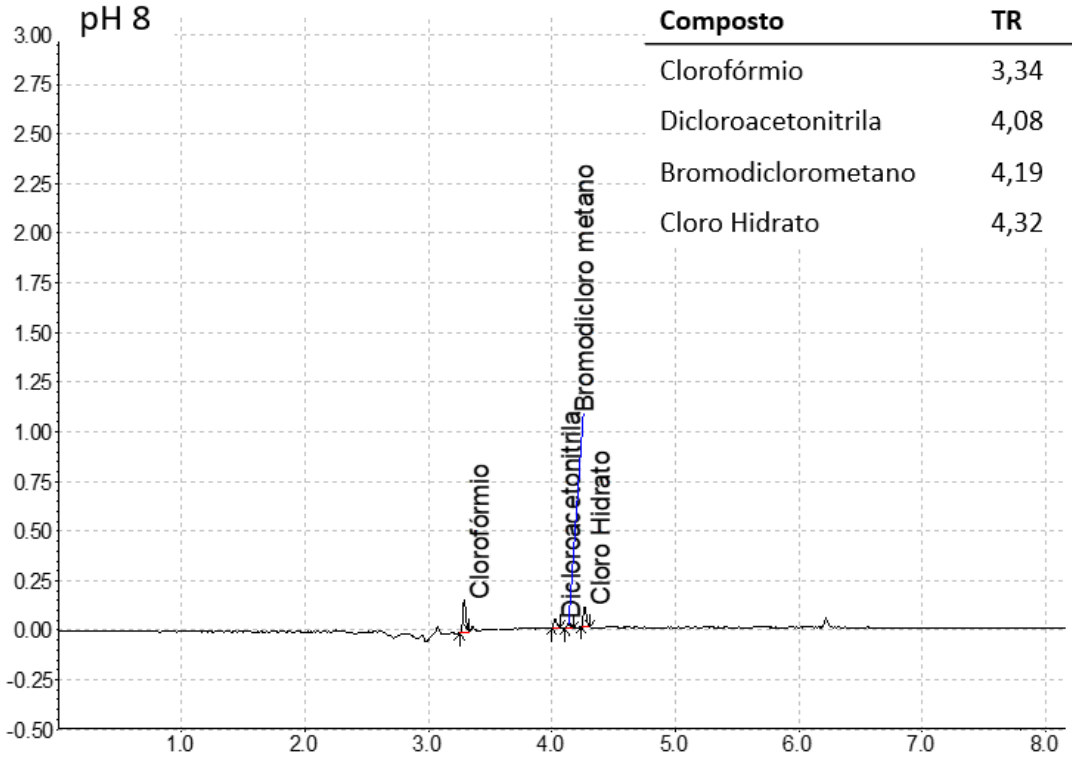
a. Cromatogramas de Fevereiro/2021



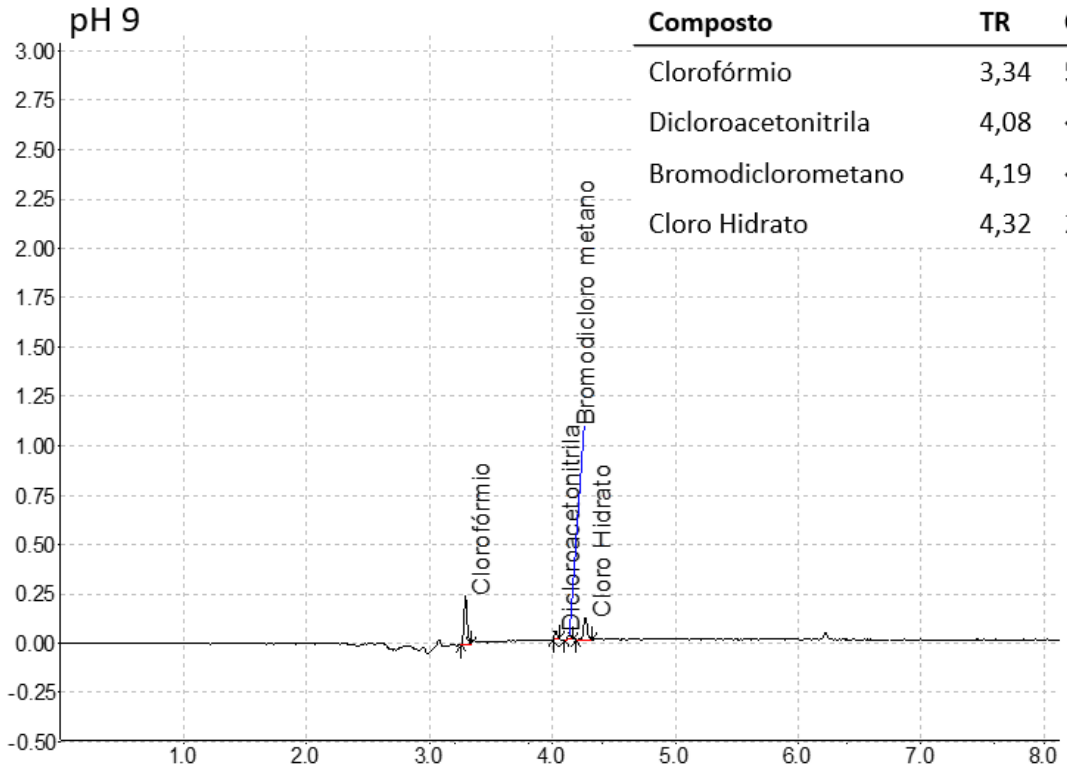
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	11,3
Dicloroacetonitrila	4,08	11,3
Bromodiclorometano	4,19	4,7
Cloro Hidrato	4,32	22,9
1,1,1-tricloropropanona	5,44	18,3



Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	55,6
Dicloroacetonitrila	4,08	12,5
Bromodiclorometano	4,19	<LD
Cloro Hidrato	4,32	26,5
1,1,1-tricloropropanona	5,44	<LD

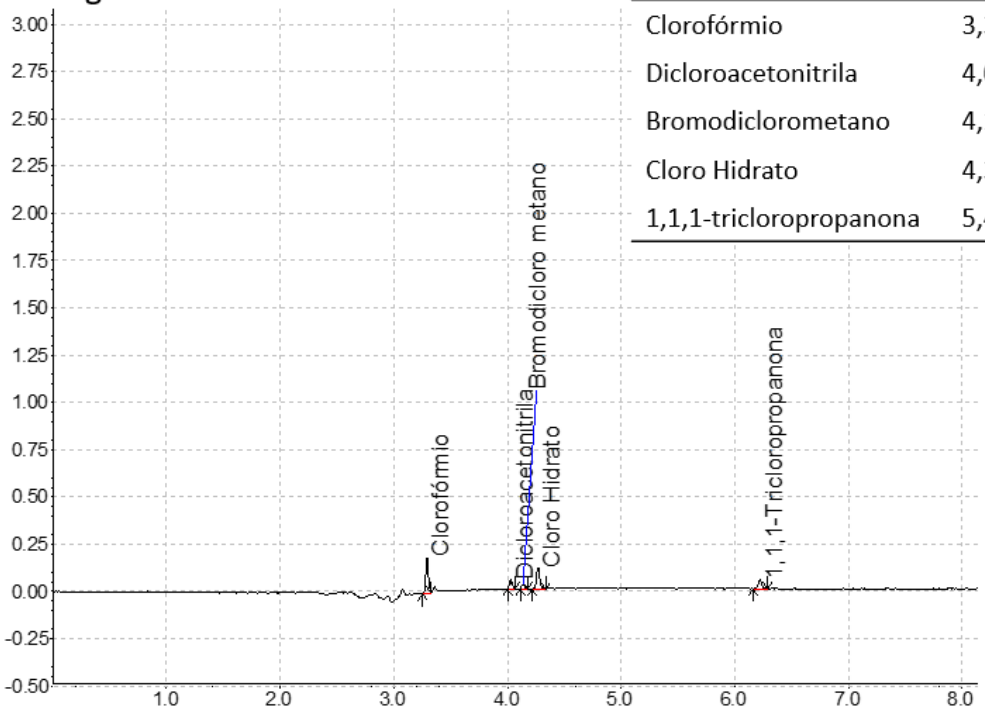


Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	49,2
Dicloroacetonitrila	4,08	<LD
Bromodiclorometano	4,19	<LD
Cloro Hidrato	4,32	31,8



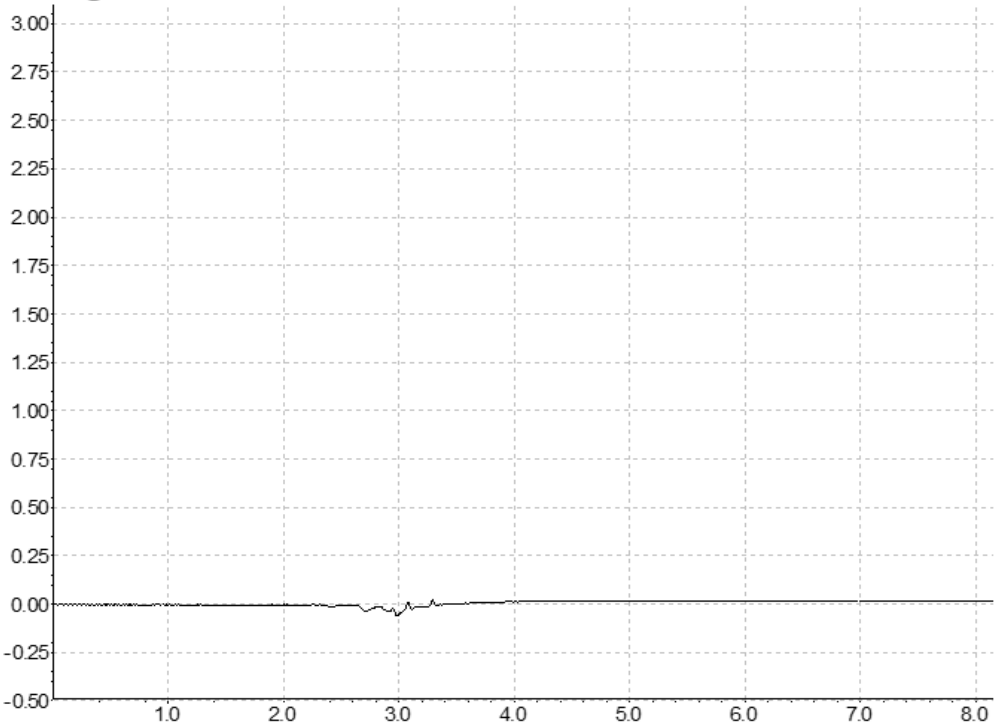
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	51,2
Dicloroacetonitrila	4,08	<LD
Bromodiclorometano	4,19	<LD
Cloro Hidrato	4,32	29,4

Água bruta

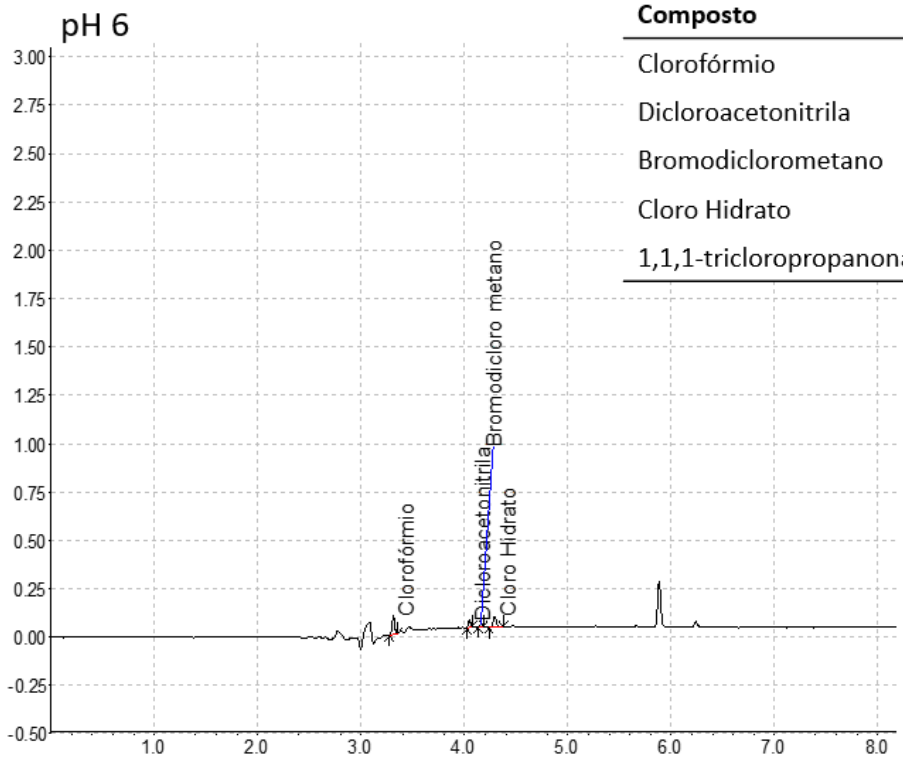


Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	49,9
Dicloroacetonitrila	4,08	<LD
Bromodiclorometano	4,19	<LD
Cloro Hidrato	4,32	3,2
1,1,1-tricloropropanona	5,44	16,0

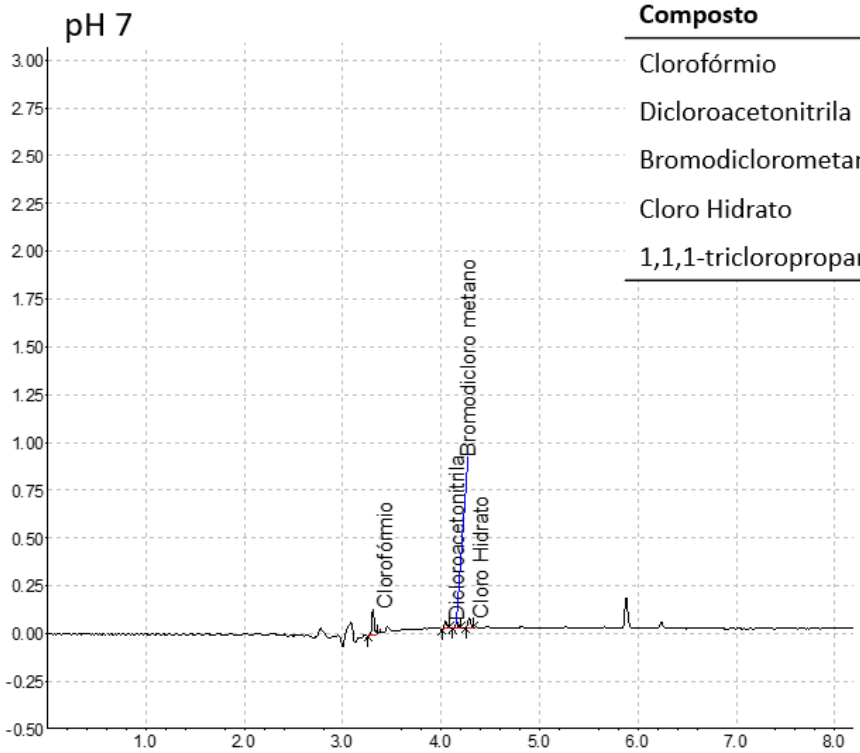
Água bruta sem cloro



b. Cromatogramas de Março/2021

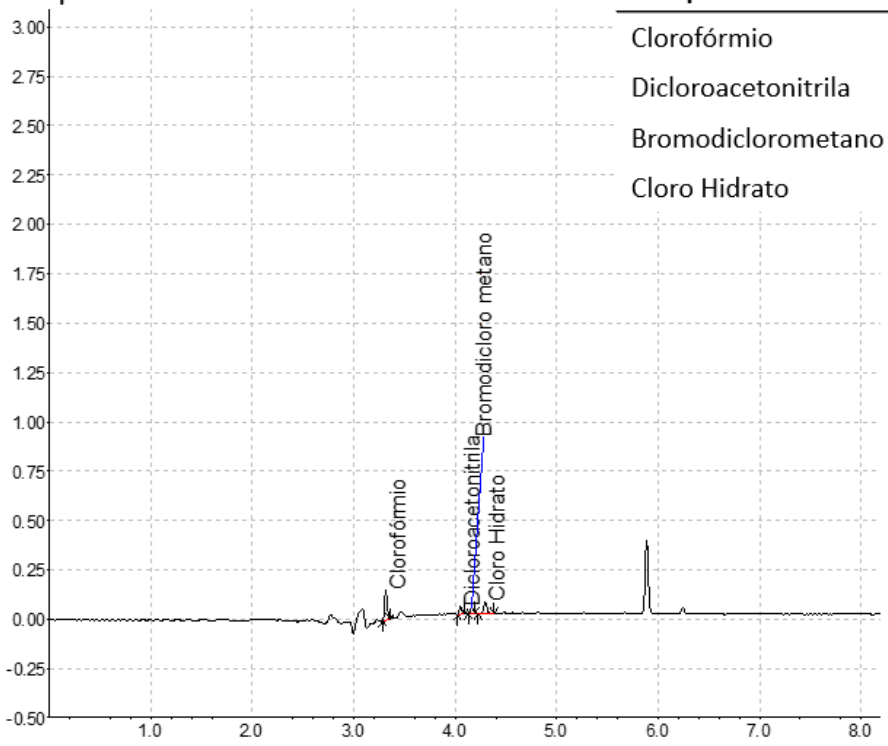


Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	16,2
Dicloroacetonitrila	4,08	16,2
Bromodiclorometano	4,19	5,8
Cloro Hidrato	4,32	33,3
1,1,1-tricloropropanona	5,44	<LD



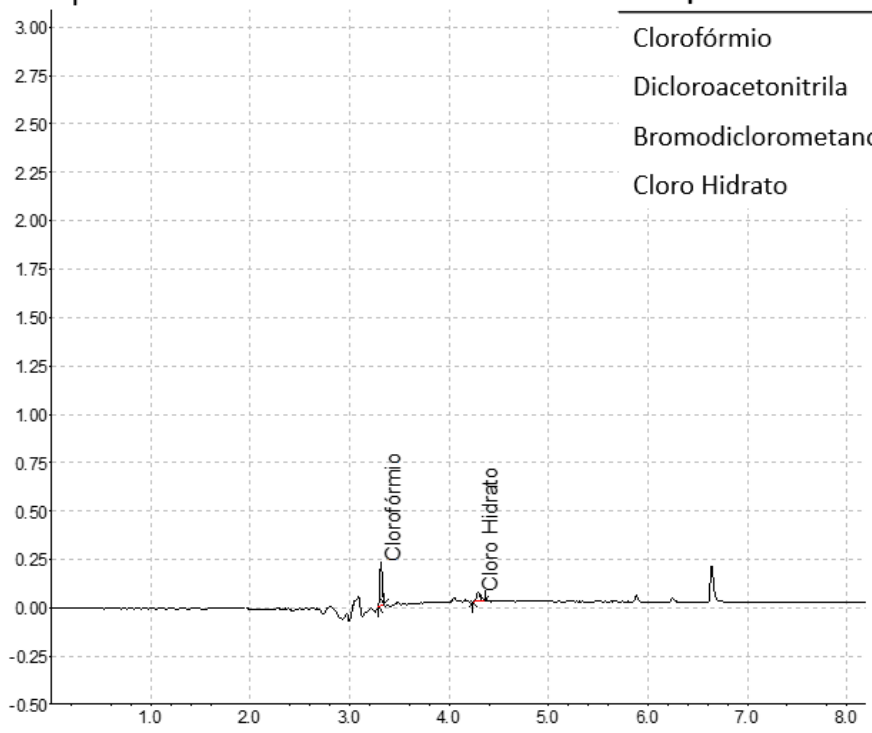
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	54,8
Dicloroacetonitrila	4,08	14,5
Bromodiclorometano	4,19	<LD
Cloro Hidrato	4,32	21,3
1,1,1-tricloropropanona	5,44	<LD

pH 8



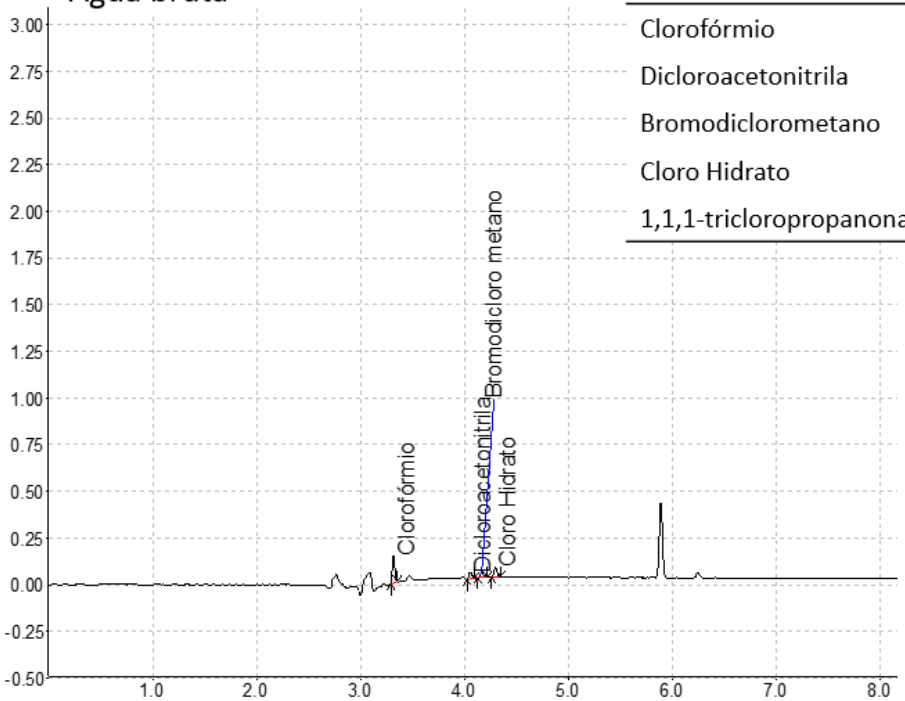
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	51,6
Dicloroacetonitrila	4,08	13,4
Bromodiclorometano	4,19	<LD
Cloro Hidrato	4,32	25,5

pH 9



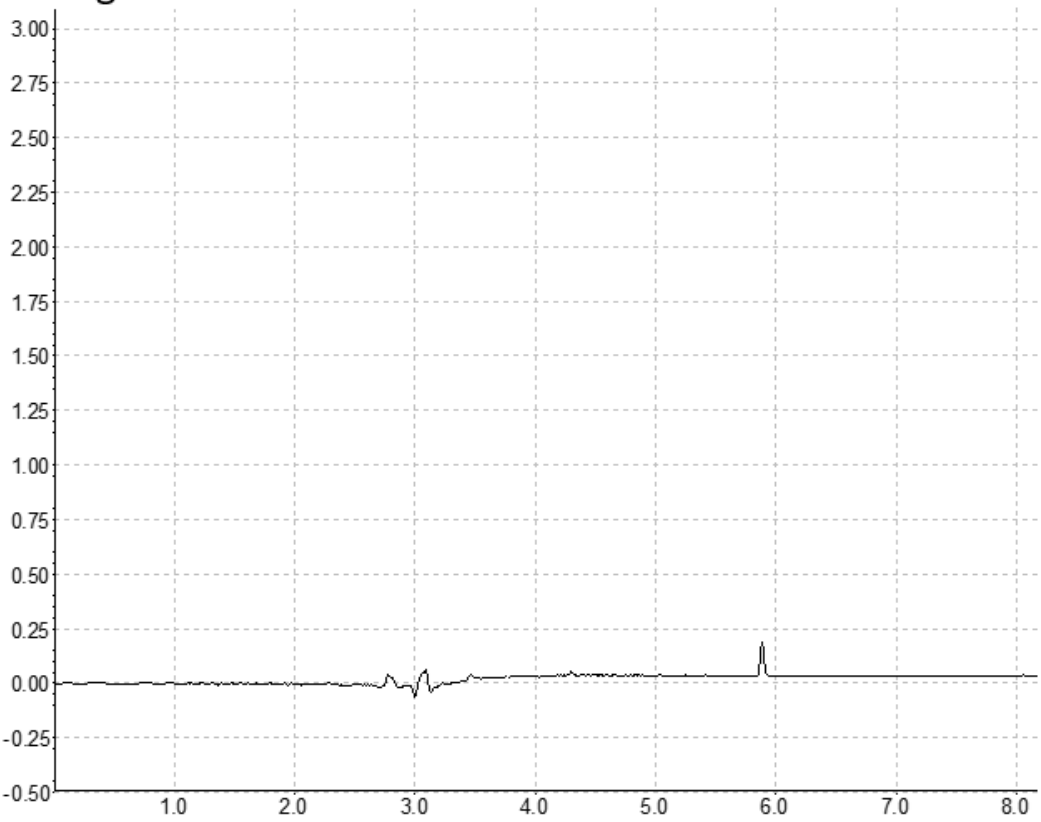
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	76,3
Dicloroacetonitrila	4,08	<LD
Bromodiclorometano	4,19	<LD
Cloro Hidrato	4,32	23,7

Água bruta

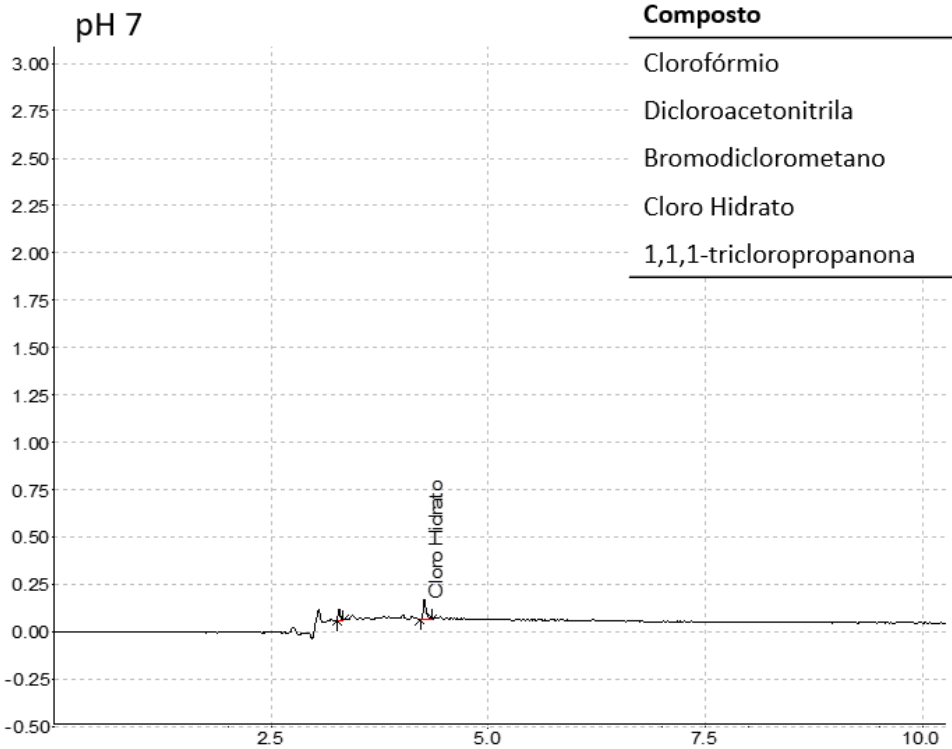


Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	49,9
Dicloroacetonitrila	4,08	<LD
Bromodiclorometano	4,19	<LD
Cloro Hidrato	4,32	3,2
1,1,1-tricloropropanona	5,44	16,0

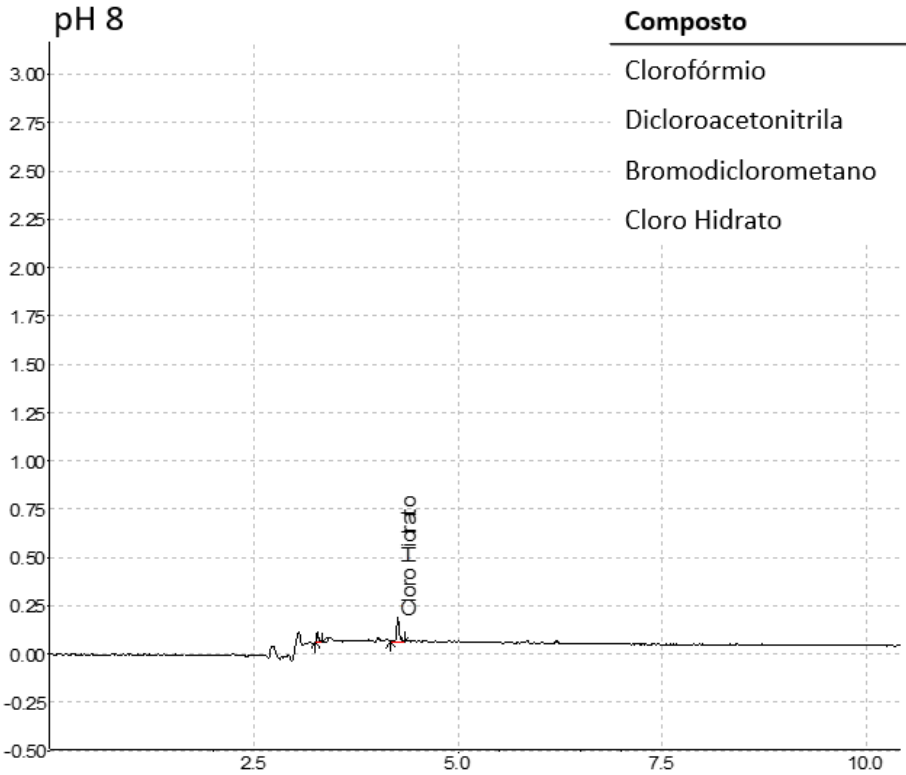
Água bruta sem cloro



c. Cromatogramas de Abril/2021

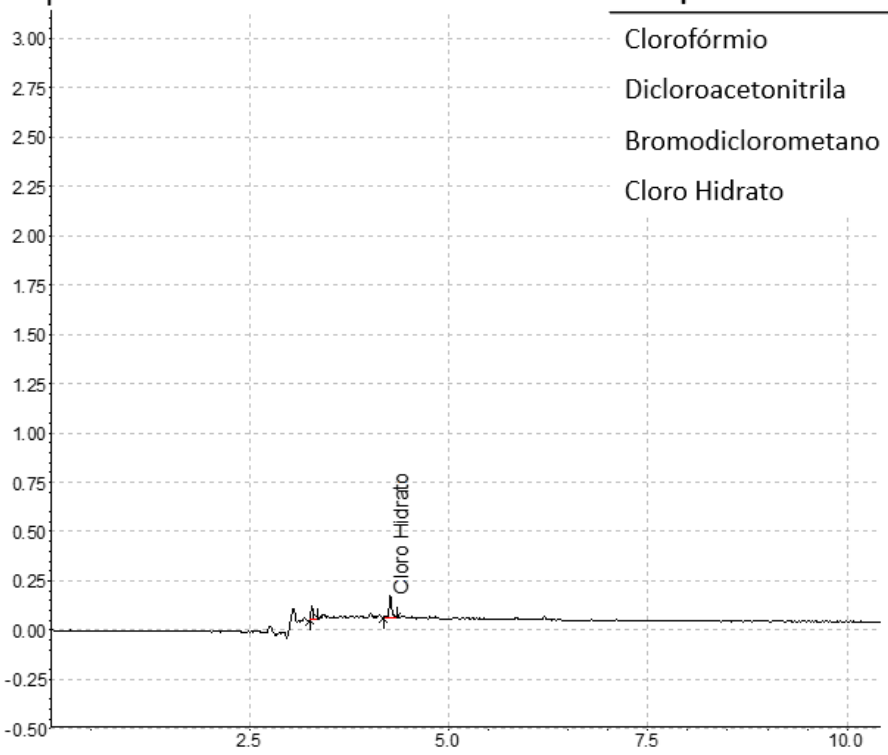


Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	31,8
Dicloroacetonitrila	4,08	<LD
Bromodiclorometano	4,19	<LD
Cloro Hidrato	4,32	21,3
1,1,1-tricloropropanona	5,44	<LD



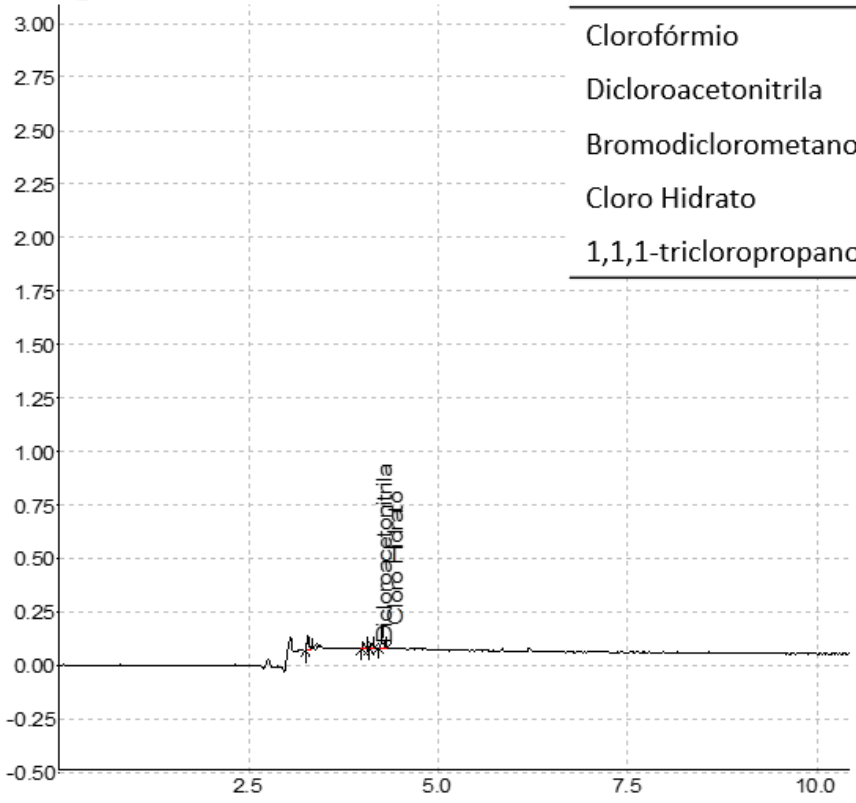
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	25,6
Dicloroacetonitrila	4,08	<LD
Bromodiclorometano	4,19	<LD
Cloro Hidrato	4,32	74,4

pH 9



Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	33,4
Dicloroacetonitrila	4,08	<LD
Bromodiclorometano	4,19	<LD
Cloro Hidrato	4,32	66,6

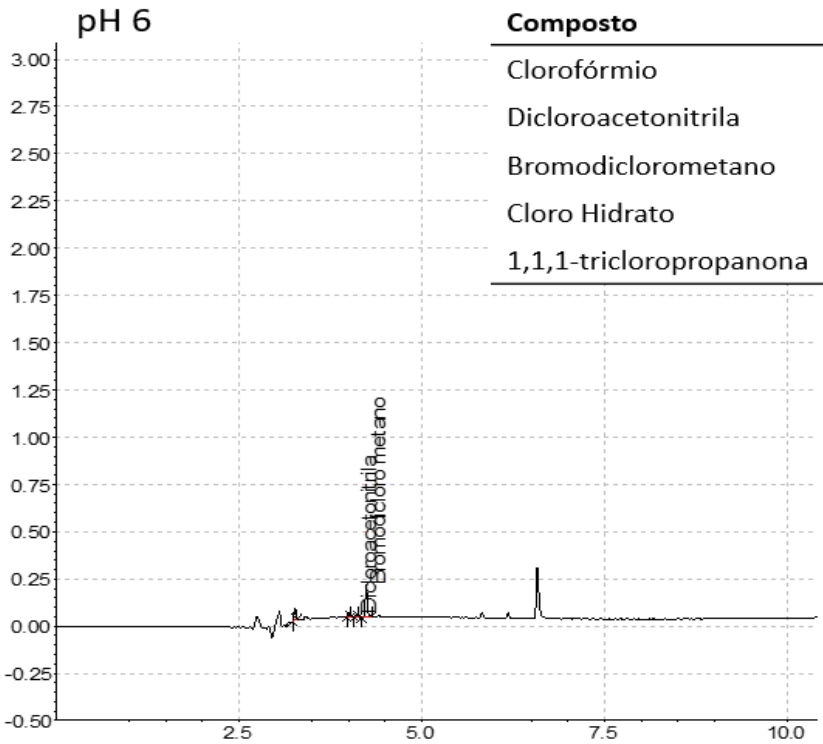
Água bruta



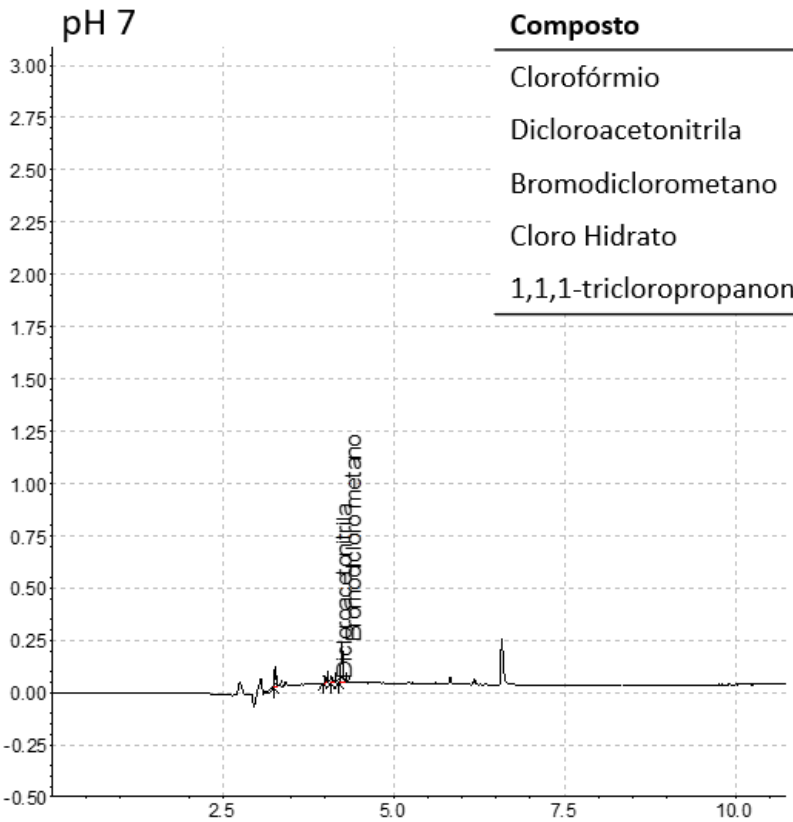
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	51,5
Dicloroacetonitrila	4,08	<LD
Bromodiclorometano	4,19	<LD
Cloro Hidrato	4,32	26,6
1,1,1-tricloropropanona	5,44	<LD

Água bruta sem cloro
3.00
2.75
2.50
2.25
2.00
1.75
1.50
1.25
1.00
0.75
0.50
0.25
0.00
-0.25
-0.50
2.5
5.0
7.5
10.0
Cloro Hidrato

d. Cromatogramas de Maio/2021

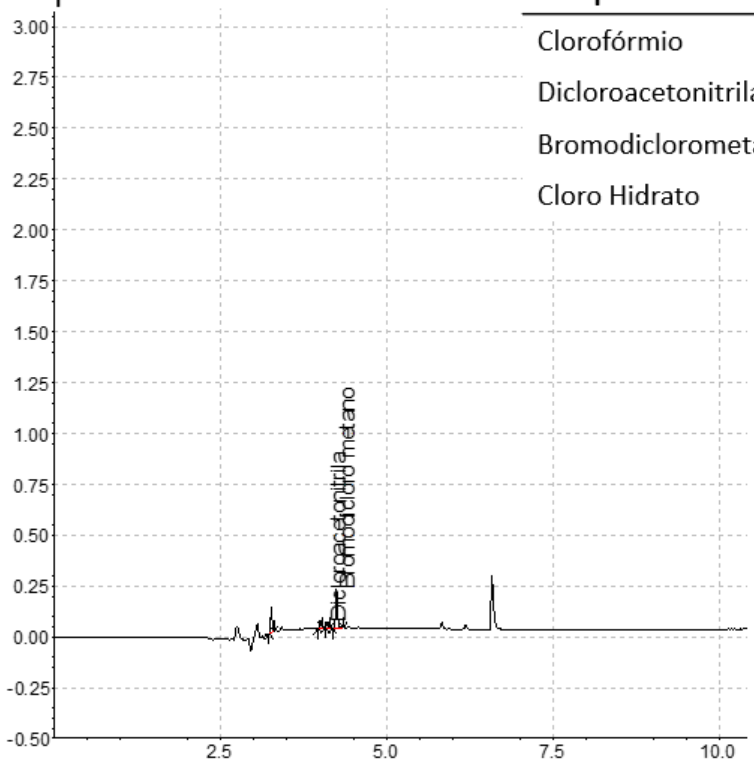


Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	9,3
Dicloroacetonitrila	4,08	9,3
Bromodiclorometano	4,19	4,6
Cloro Hidrato	4,32	66,6
1,1,1-tricloropropanona	5,44	<LD



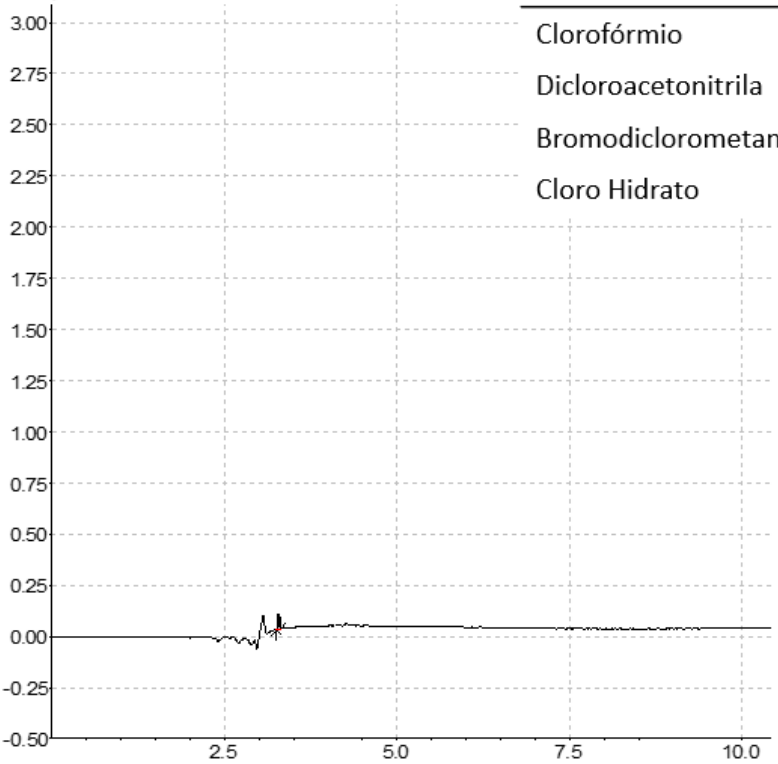
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	24,5
Dicloroacetonitrila	4,08	<LD
Bromodiclorometano	4,19	<LD
Cloro Hidrato	4,32	60,0
1,1,1-tricloropropanona	5,44	<LD

pH 8



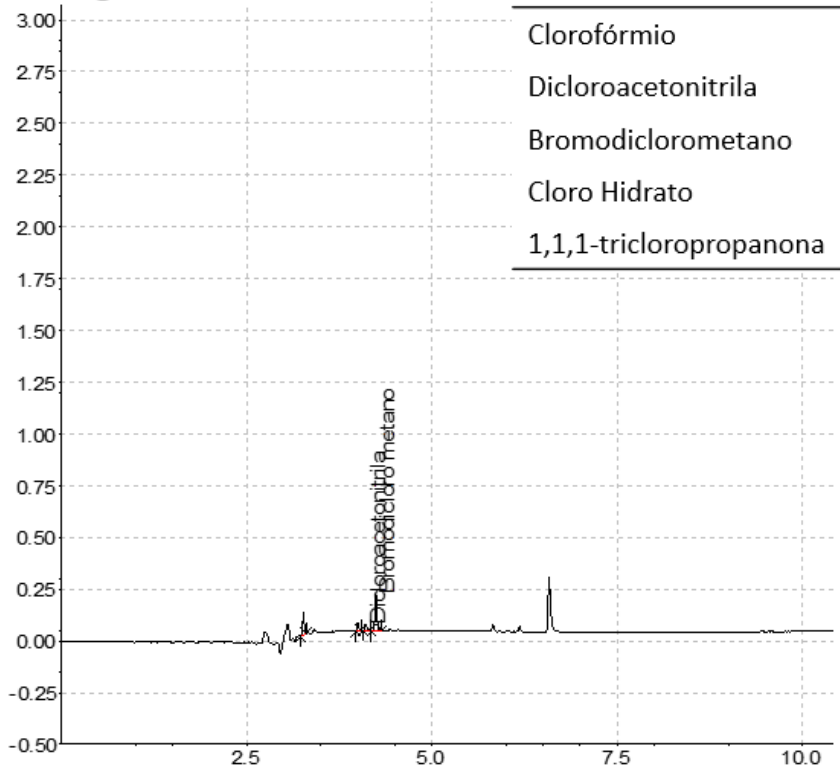
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	18,0
Dicloroacetonitrila	4,08	<LD
Bromodiclorometano	4,19	<LD
Cloro Hidrato	4,32	54,2

pH 9



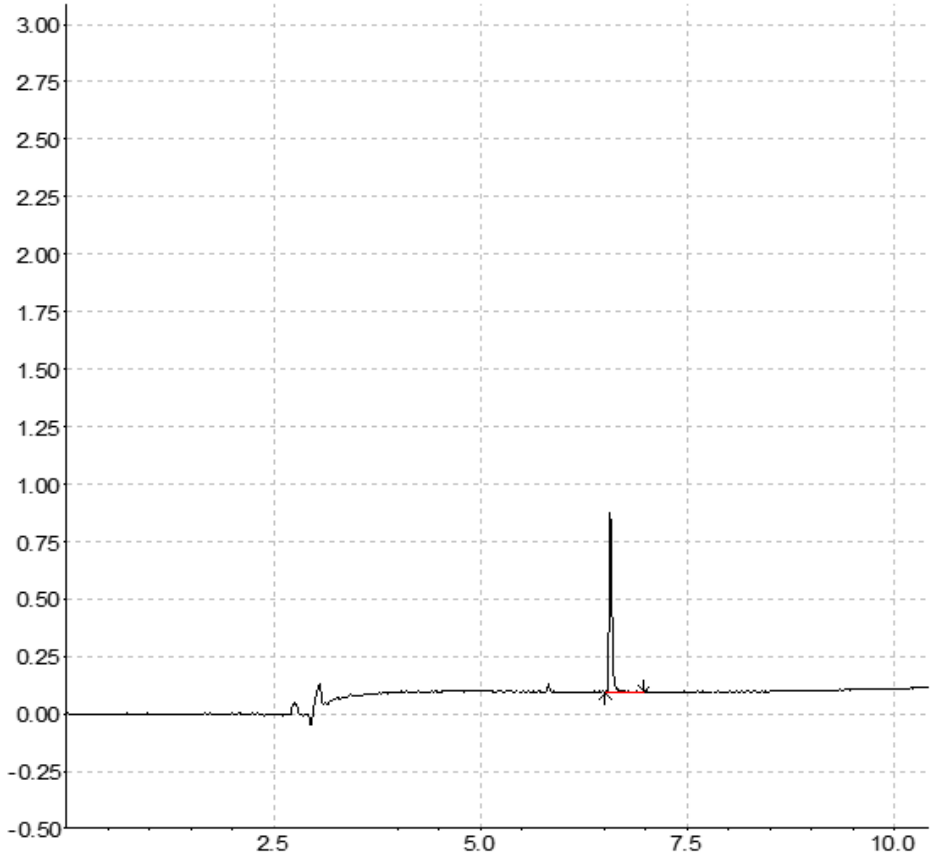
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	<LD
Dicloroacetonitrila	4,08	<LD
Bromodiclorometano	4,19	<LD
Cloro Hidrato	4,32	<LD

Água bruta

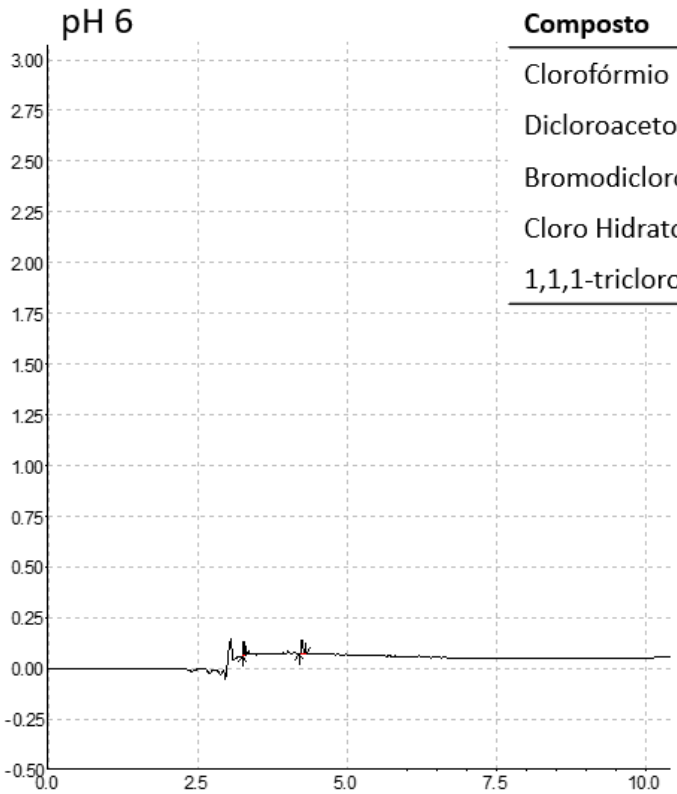


Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	<LD
Dicloroacetonitrila	4,08	<LD
Bromodiclorometano	4,19	<LD
Cloro Hidrato	4,32	<LD
1,1,1-tricloropropanona	5,44	<LD

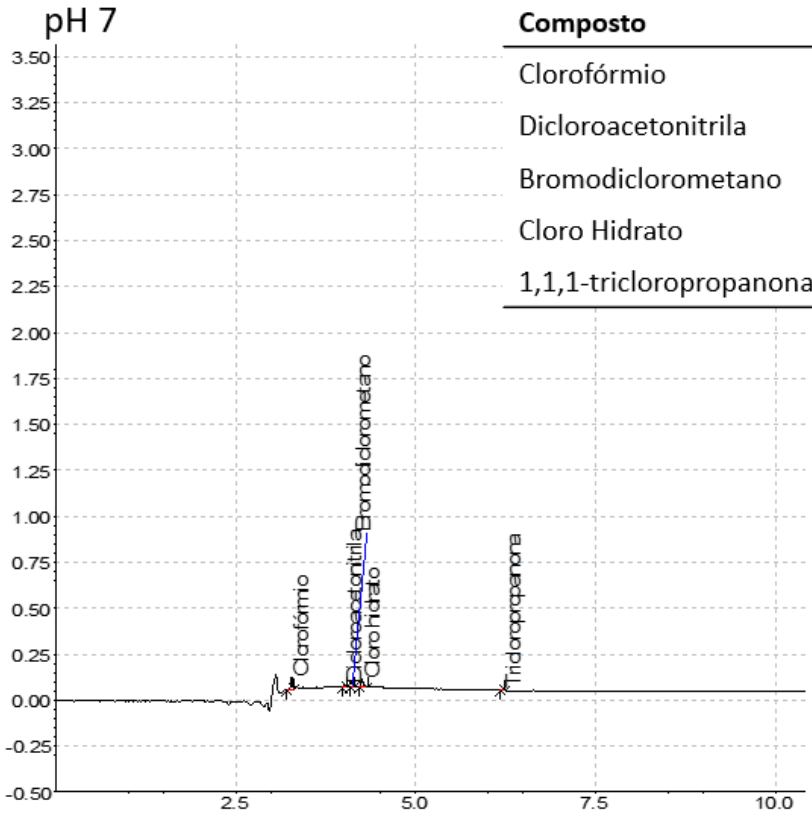
Água bruta sem cloro



e. Cromatogramas de Junho/2021

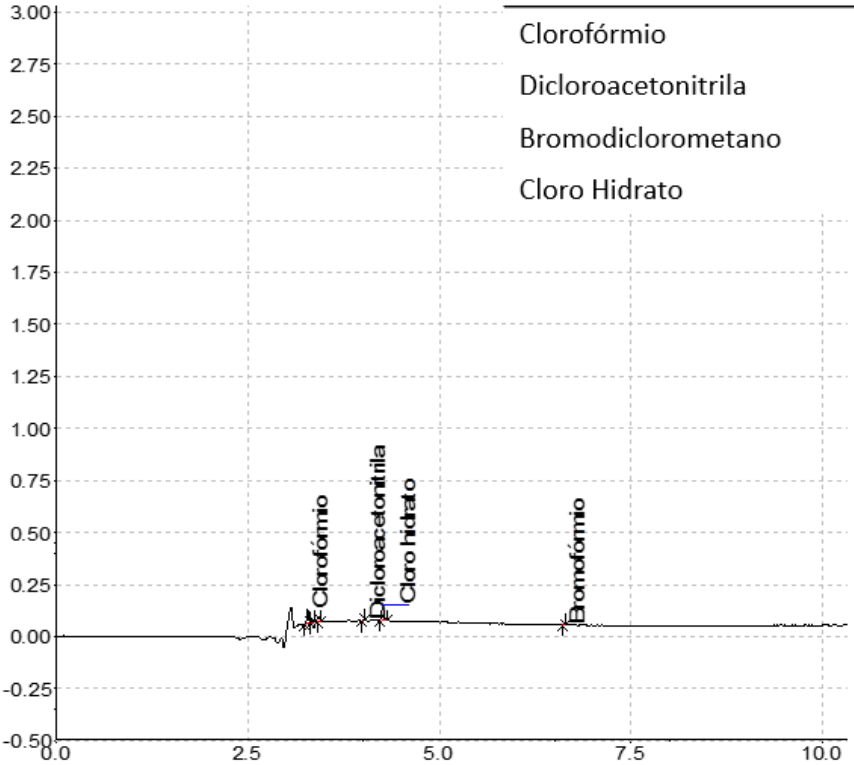


Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	<LD
Dicloroacetonitrila	4,08	<LD
Bromodiclorometano	4,19	<LD
Cloro Hidrato	4,32	55,9
1,1,1-tricloropropanona	5,44	<LD



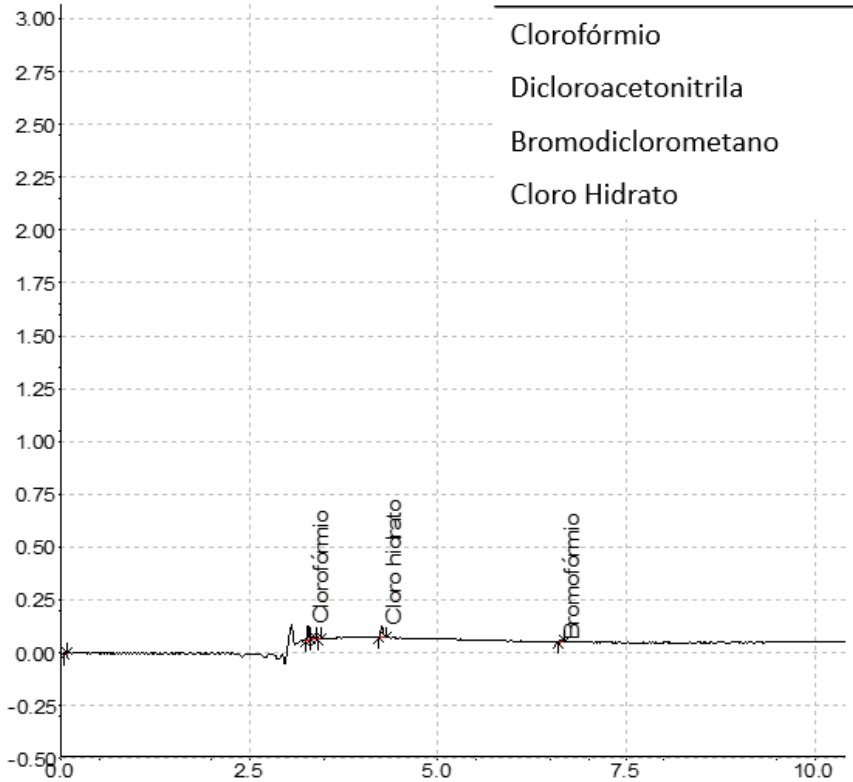
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	43,4
Dicloroacetonitrila	4,08	10,9
Bromodiclorometano	4,19	<LD
Cloro Hidrato	4,32	32,0
1,1,1-tricloropropanona	5,44	<LD

pH 8



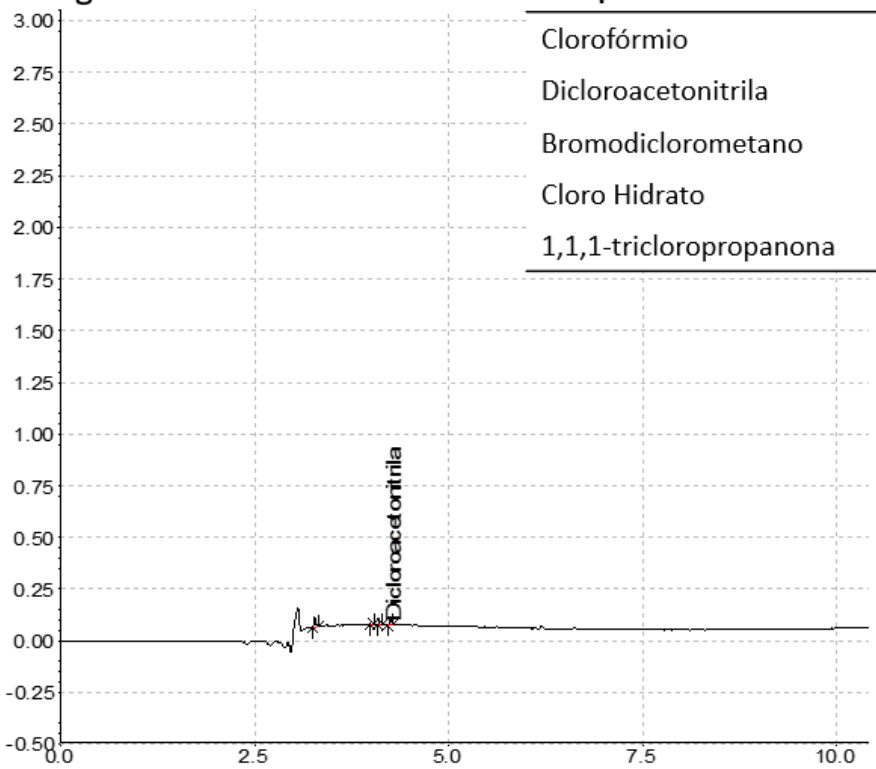
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	36,0
Dicloroacetonitrila	4,08	<LD
Bromodiclorometano	4,19	<LD
Cloro Hidrato	4,32	51,5

pH 9



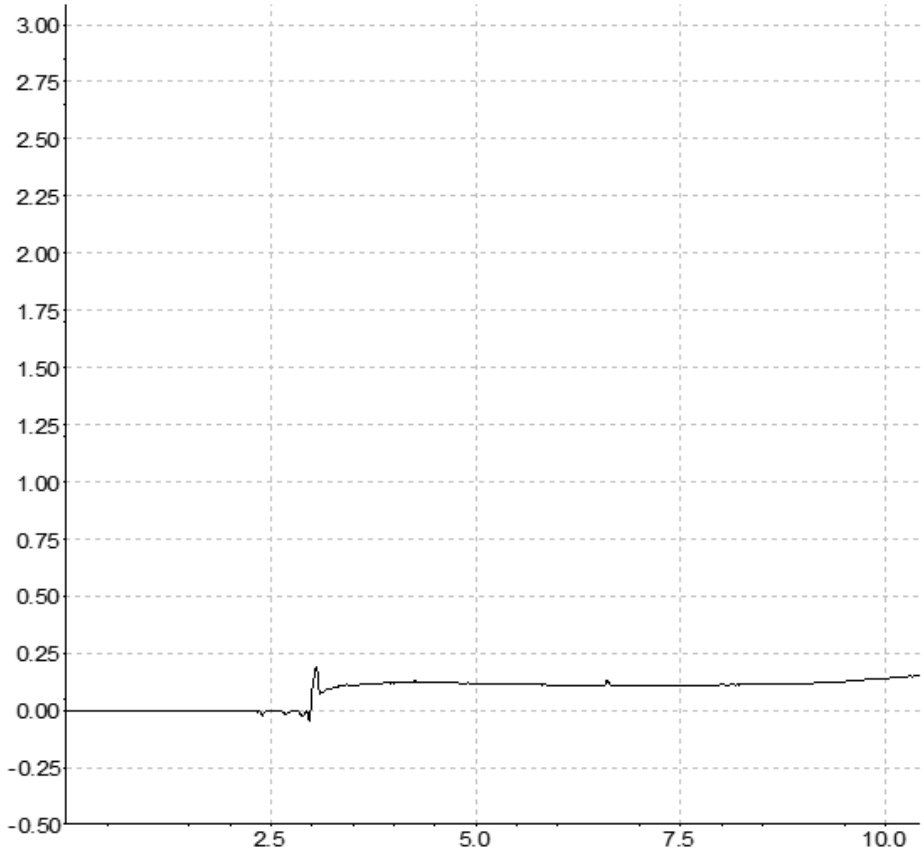
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	40,5
Dicloroacetonitrila	4,08	<LD
Bromodiclorometano	4,19	<LD
Cloro Hidrato	4,32	38,6

Água bruta

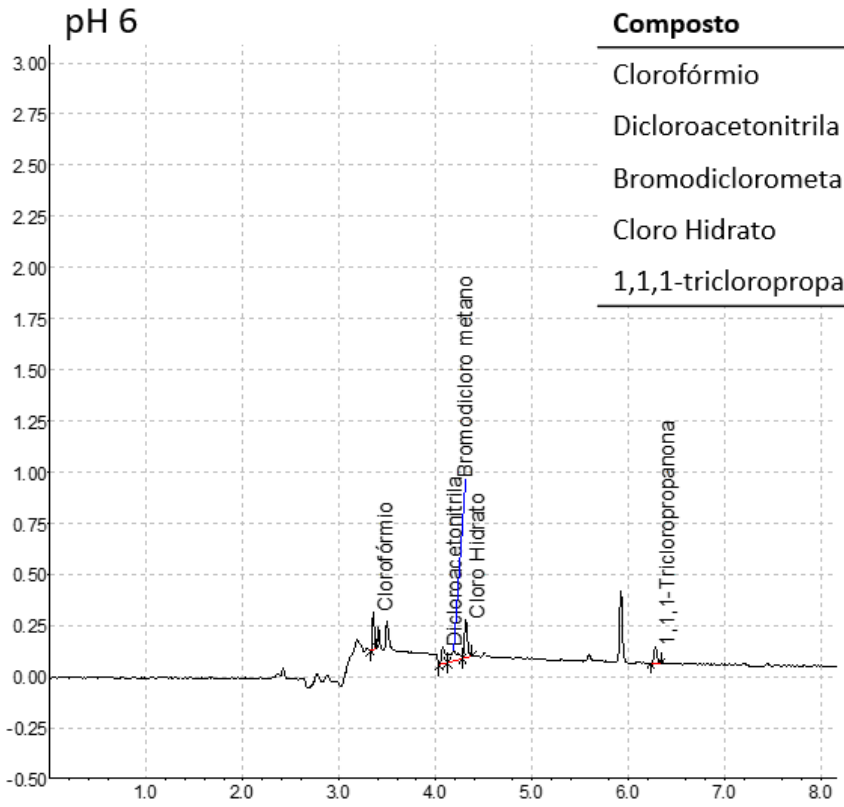


Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	<LD
Dicloroacetonitrila	4,08	<LD
Bromodiclorometano	4,19	<LD
Cloro Hidrato	4,32	<LD
1,1,1-tricloropropanona	5,44	<LD

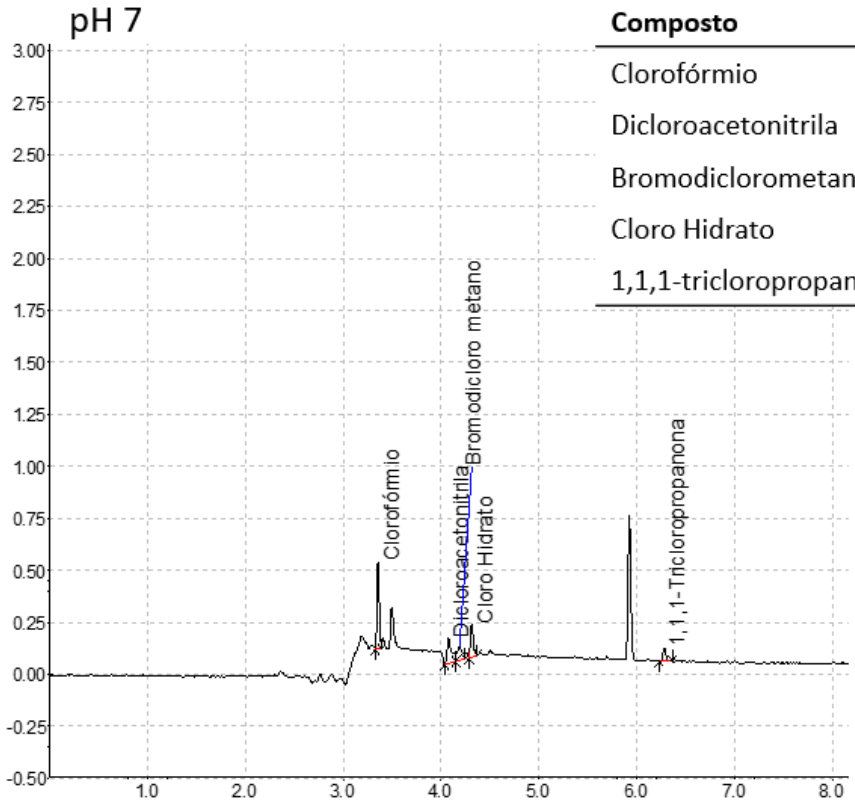
Água bruta sem cloro



f. Cromatogramas de Julho/2021

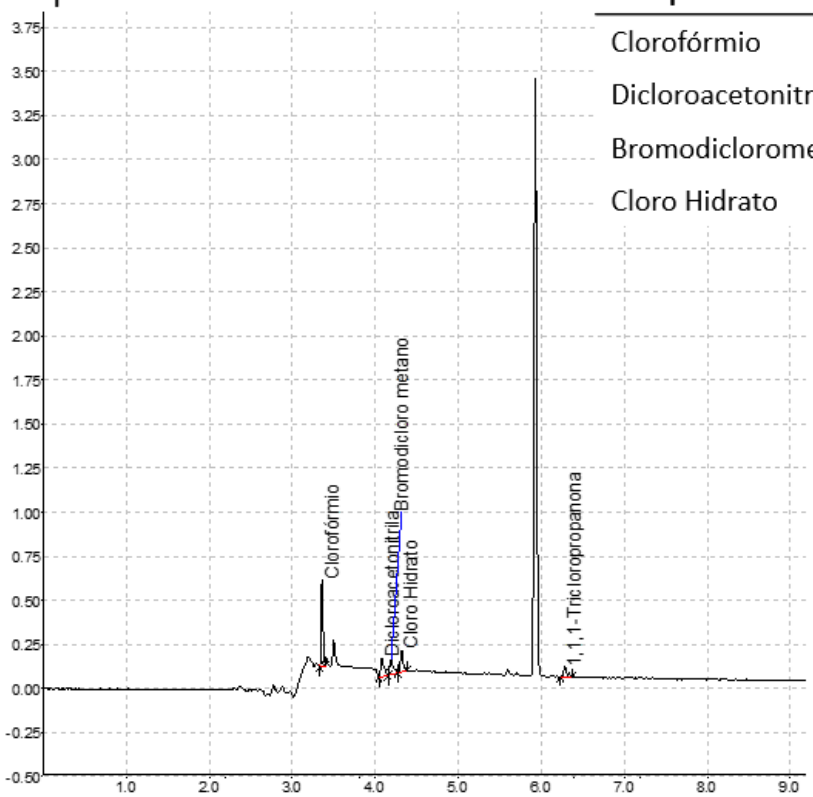


Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	16,8
Dicloroacetonitrila	4,08	16,8
Bromodiclorometano	4,19	22,0
Cloro Hidrato	4,32	29,5
1,1,1-tricloropropanona	5,44	12,5



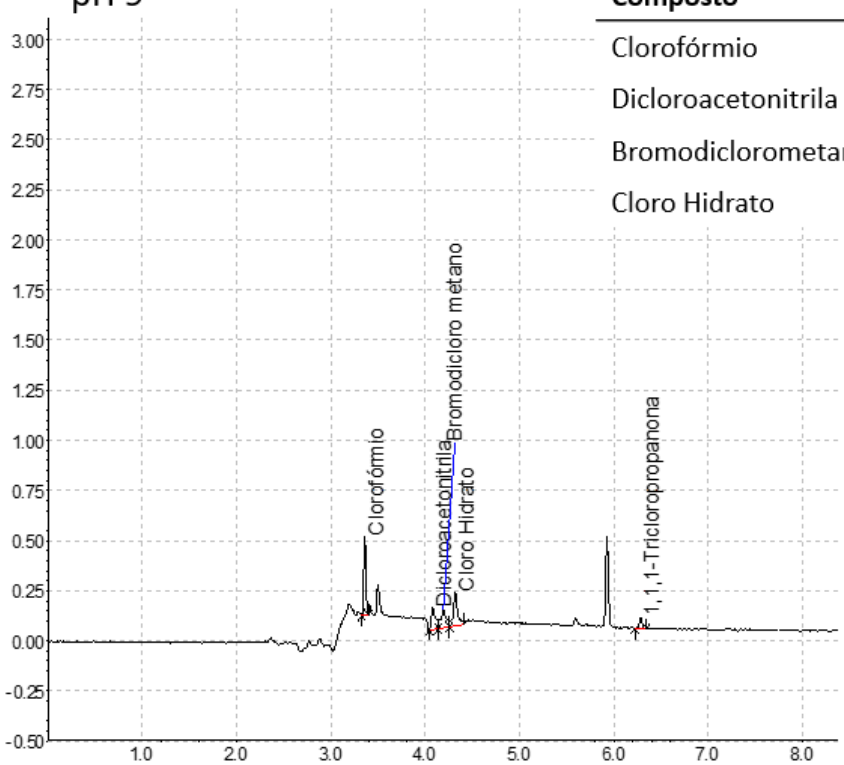
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	32,3
Dicloroacetonitrila	4,08	19,7
Bromodiclorometano	4,19	14,5
Cloro Hidrato	4,32	20,0
1,1,1-tricloropropanona	5,44	<LD

pH 8



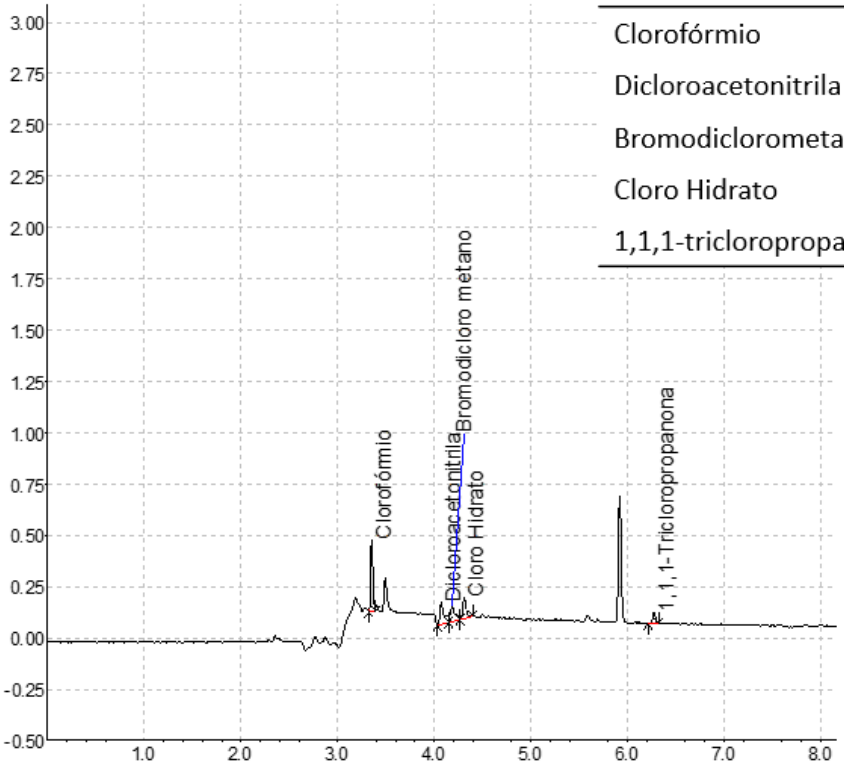
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	42,2
Dicloroacetonitrila	4,08	18,8
Bromodiclorometano	4,19	15,0
Cloro Hidrato	4,32	16,3

pH 9



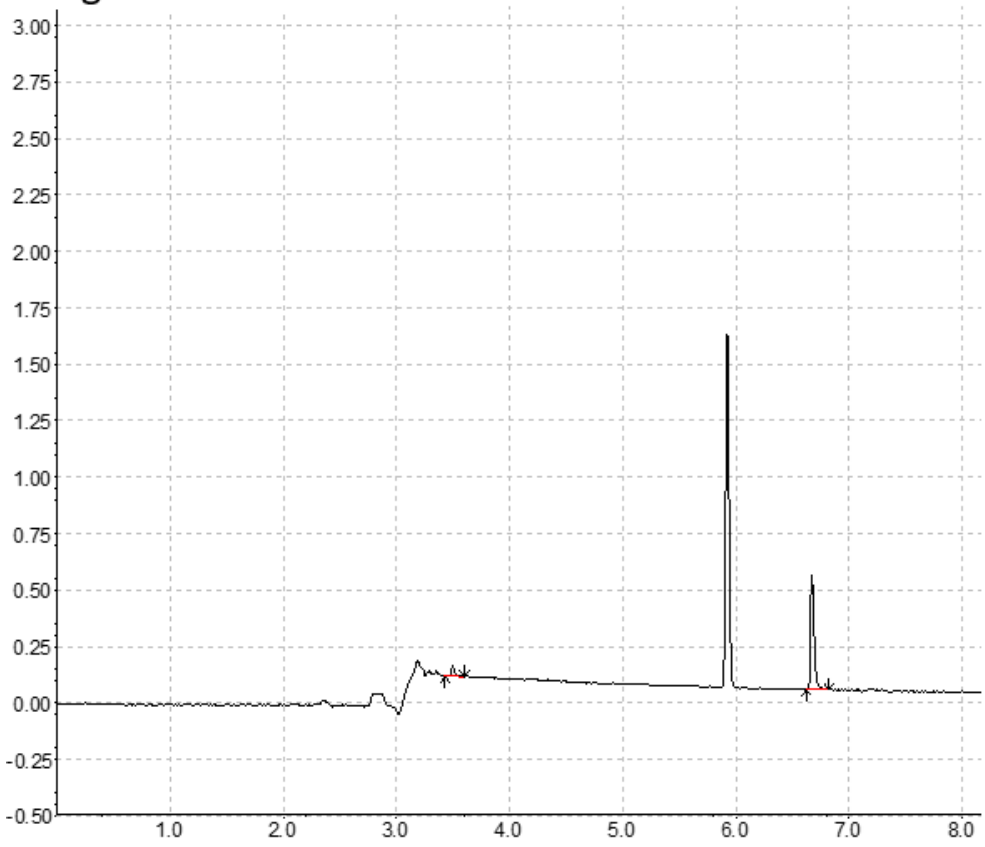
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	30,8
Dicloroacetonitrila	4,08	16,3
Bromodiclorometano	4,19	18,9
Cloro Hidrato	4,32	27,4

Água bruta



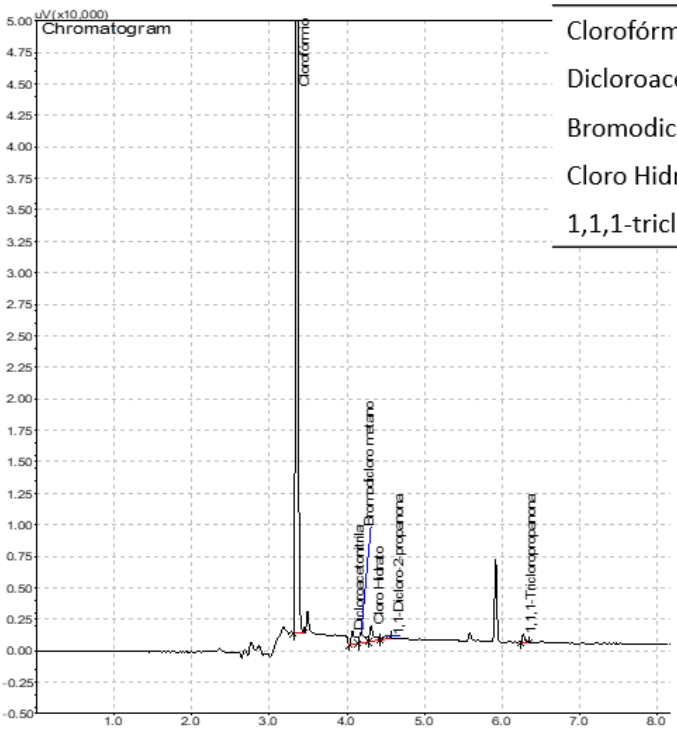
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	28,9
Dicloroacetonitrila	4,08	17,2
Bromodiclorometano	4,19	13,5
Cloro Hidrato	4,32	13,4
1,1,1-tricloropropanona	5,44	6,1

Água bruta sem cloro



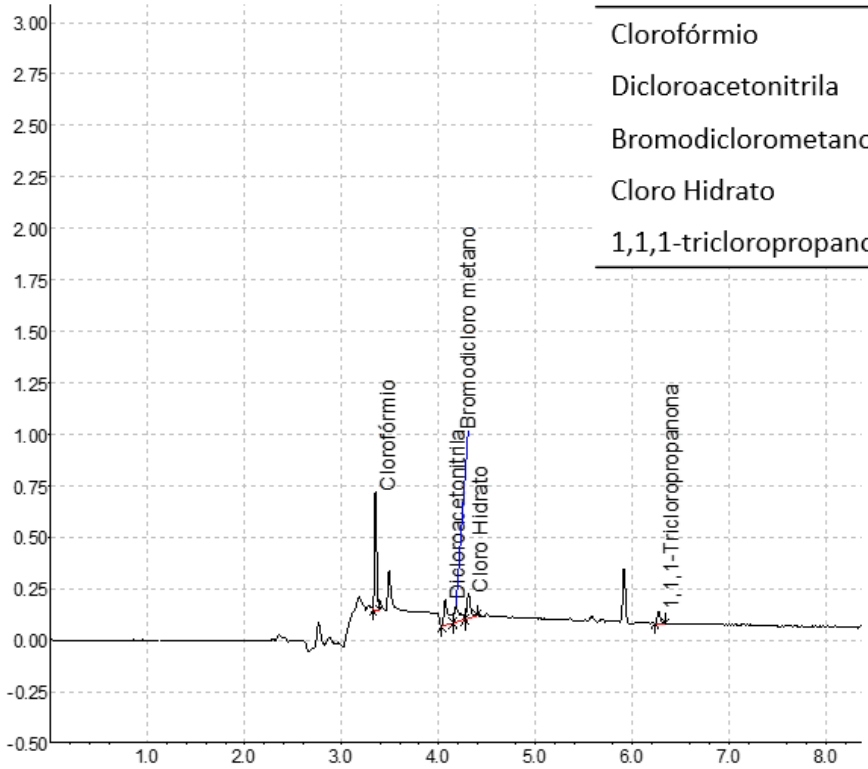
g. Cromatogramas de Agosto/2021

pH 6



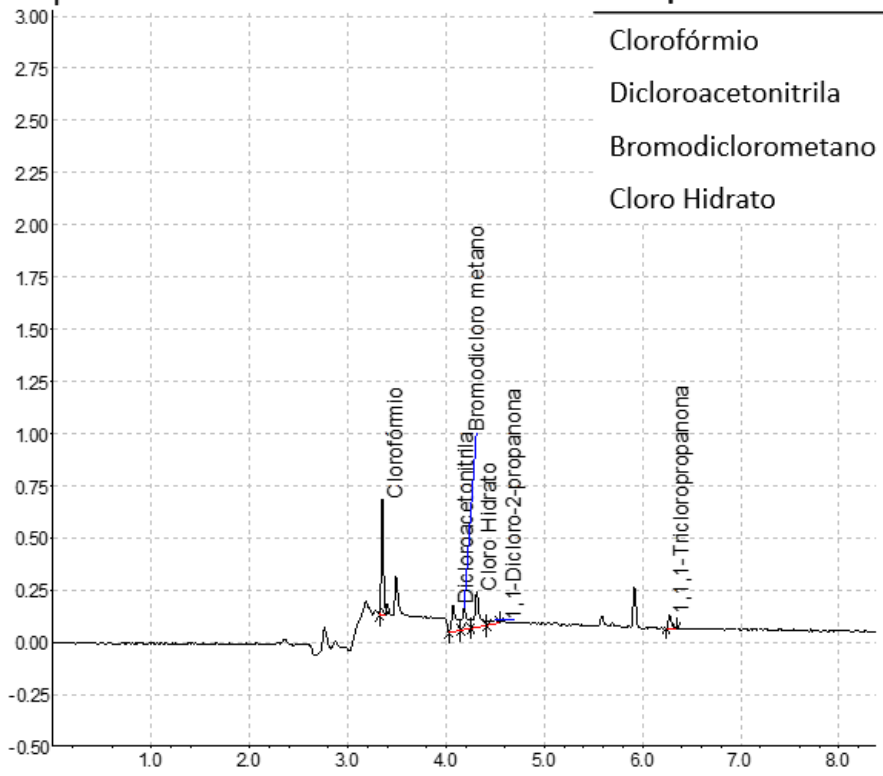
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	5,0
Dicloroacetonitrila	4,08	5,0
Bromodiclorometano	4,19	11,3
Cloro Hidrato	4,32	14,3
1,1,1-tricloropropanona	5,44	11,5

pH 7



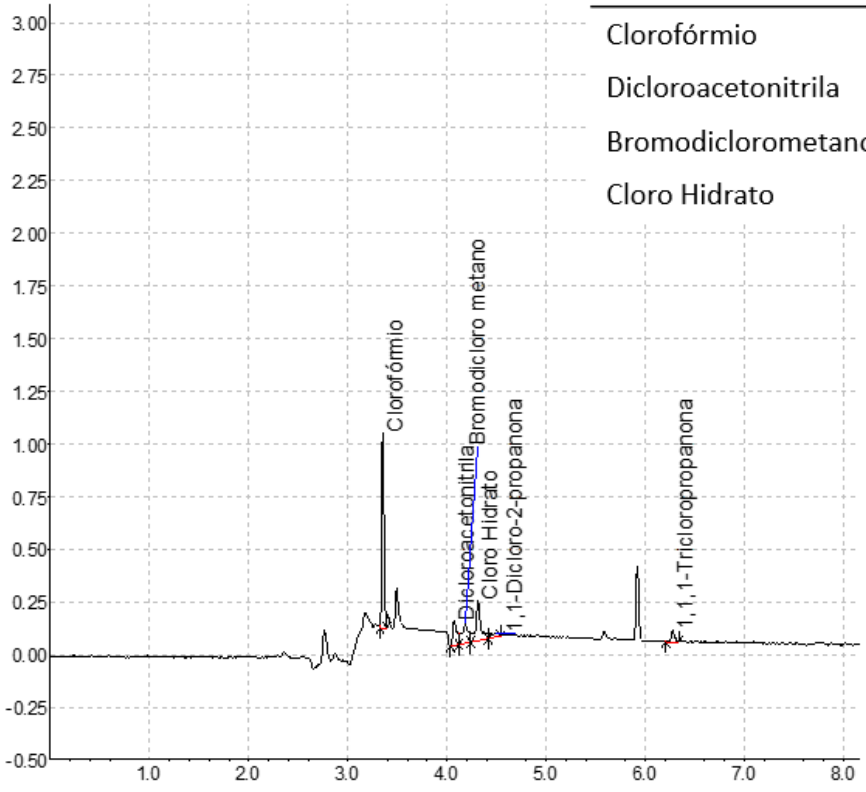
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	44,2
Dicloroacetonitrila	4,08	19,4
Bromodiclorometano	4,19	14,8
Cloro Hidrato	4,32	14,8
1,1,1-tricloropropanona	5,44	<LD

pH 8



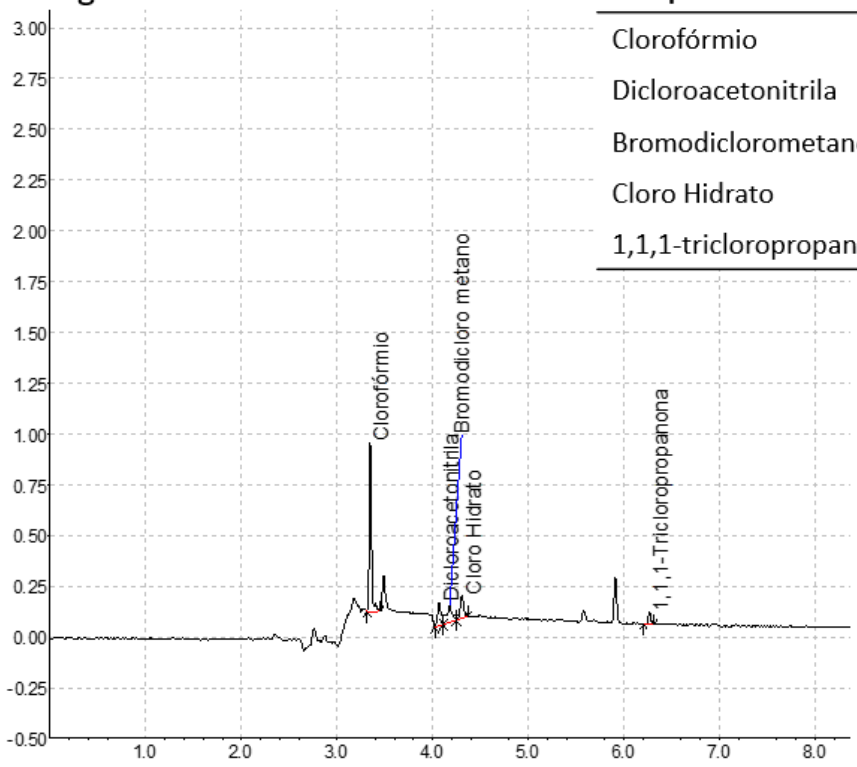
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	34,6
Dicloroacetonitrila	4,08	17,3
Bromodiclorometano	4,19	14,9
Cloro Hidrato	4,32	23,3

pH 9



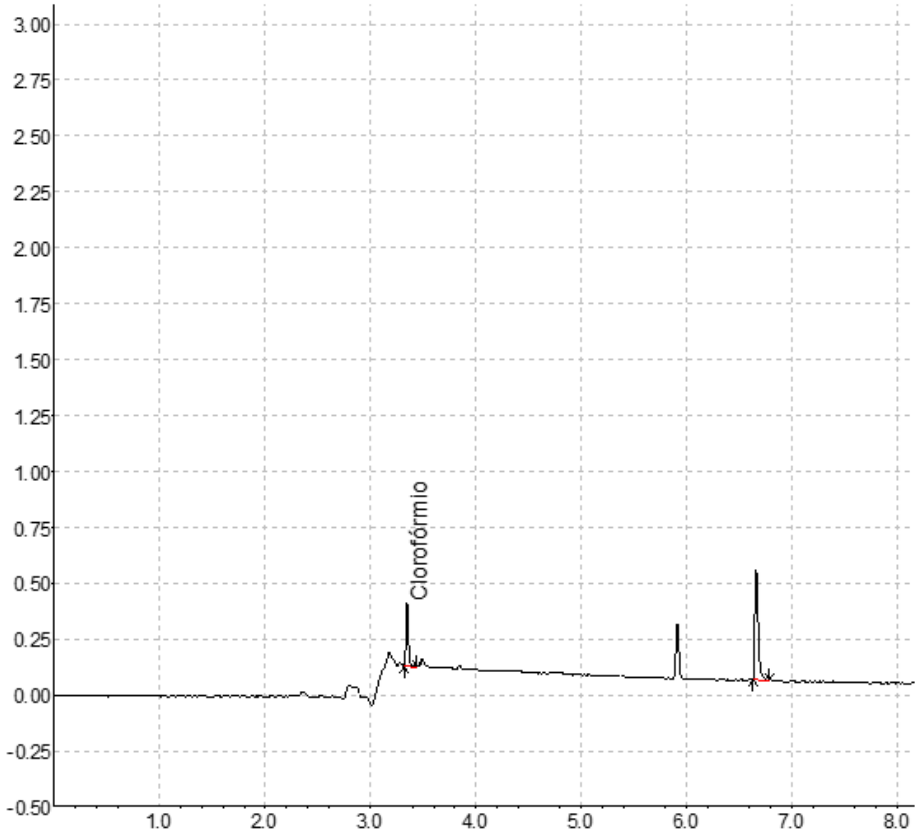
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	46,9
Dicloroacetonitrila	4,08	10,6
Bromodiclorometano	4,19	13,2
Cloro Hidrato	4,32	21,4

Água bruta



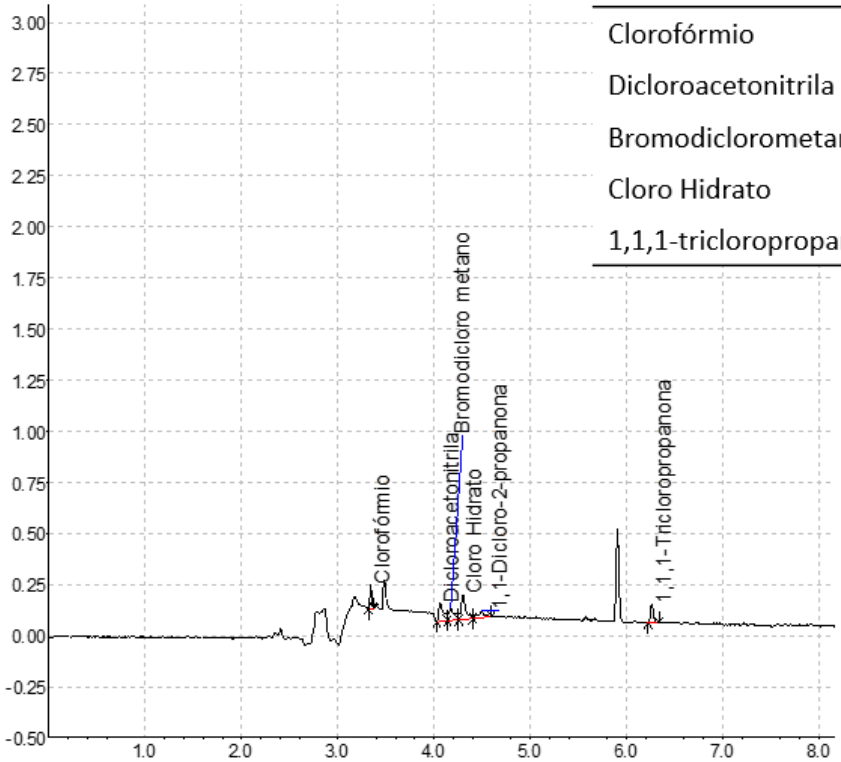
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	47,5
Dicloroacetonitrila	4,08	10,4
Bromodiclorometano	4,19	12,1
Cloro Hidrato	4,32	10,2
1,1,1-tricloropropanona	5,44	4,3

Água bruta sem cloro



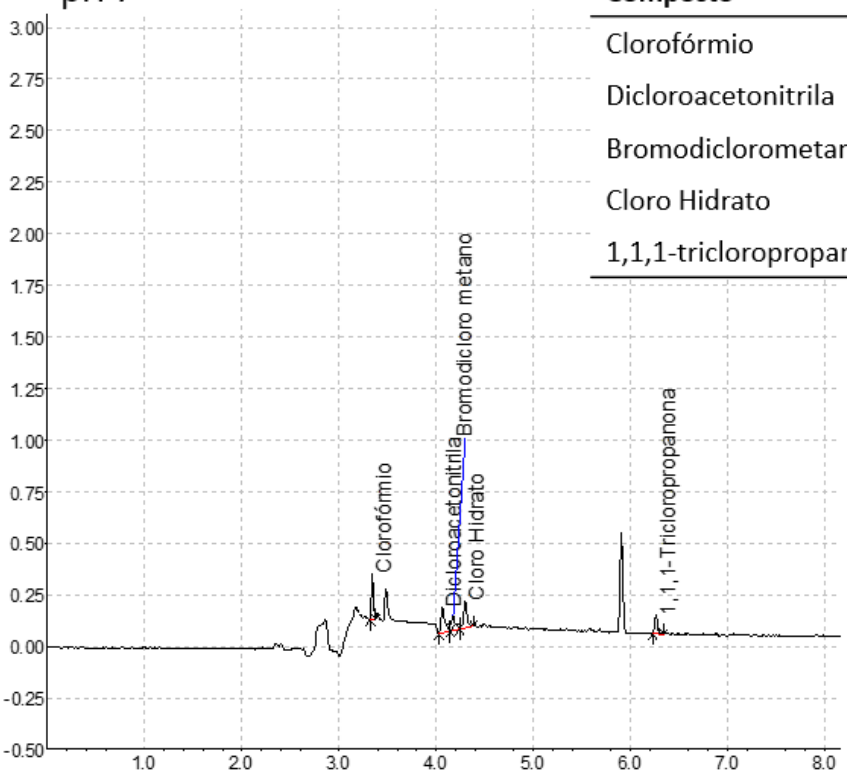
h. Cromatogramas de Setembro/2021

pH 6



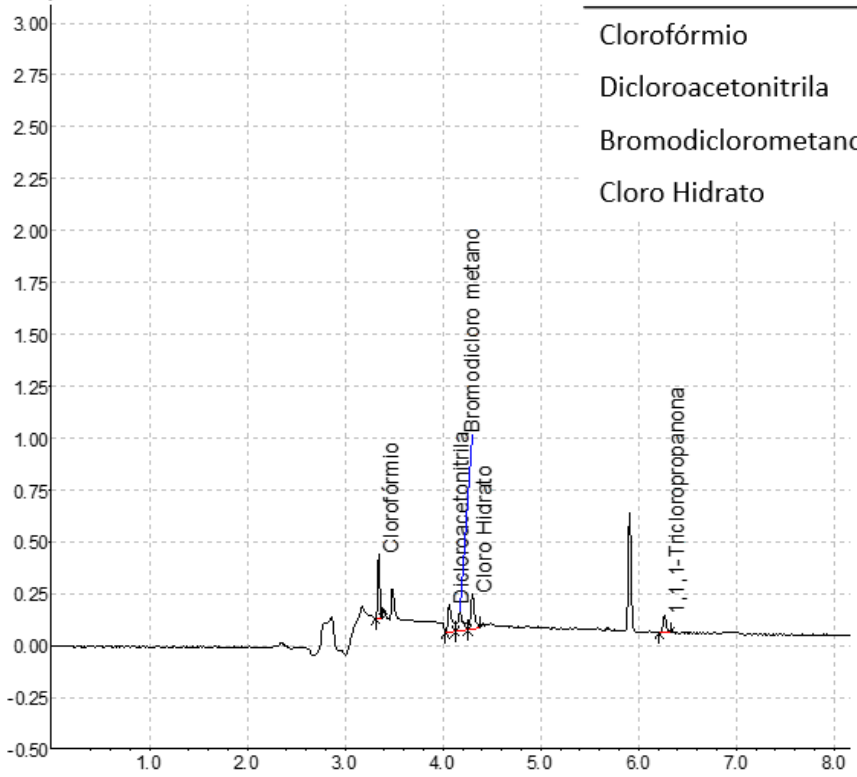
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	20,5
Dicloroacetonitrila	4,08	20,5
Bromodiclorometano	4,19	18,1
Cloro Hidrato	4,32	27,8
1,1,1-tricloropropanona	5,44	12,7

pH 7



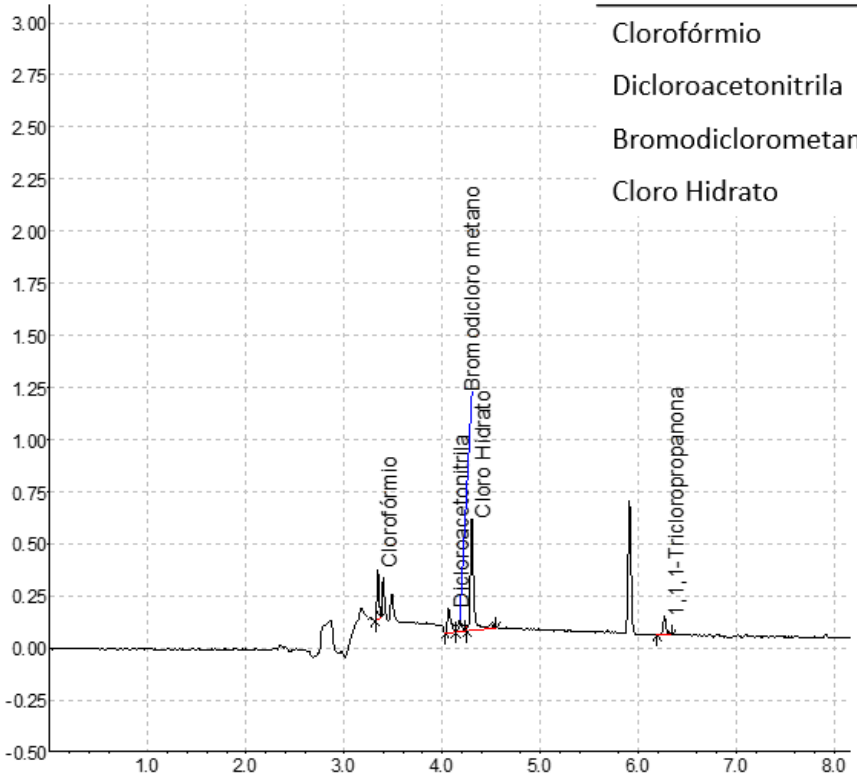
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	23,0
Dicloroacetonitrila	4,08	26,1
Bromodiclorometano	4,19	15,5
Cloro Hidrato	4,32	22,6
1,1,1-tricloropropanona	5,44	12,7

pH 8



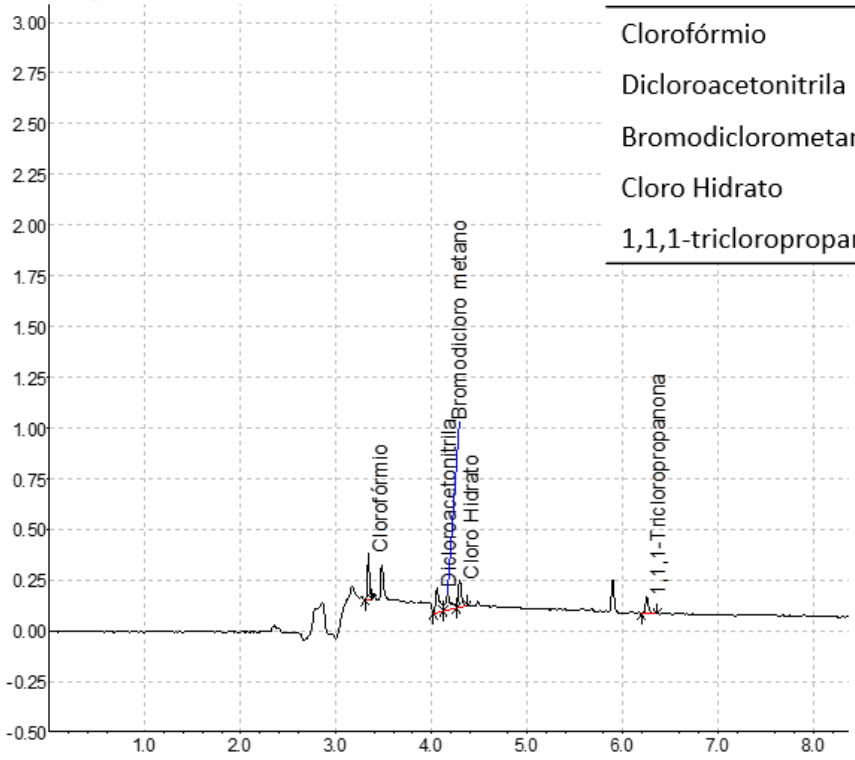
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	25,8
Dicloroacetonitrila	4,08	20,2
Bromodiclorometano	4,19	18,6
Cloro Hidrato	4,32	25,3

pH 9



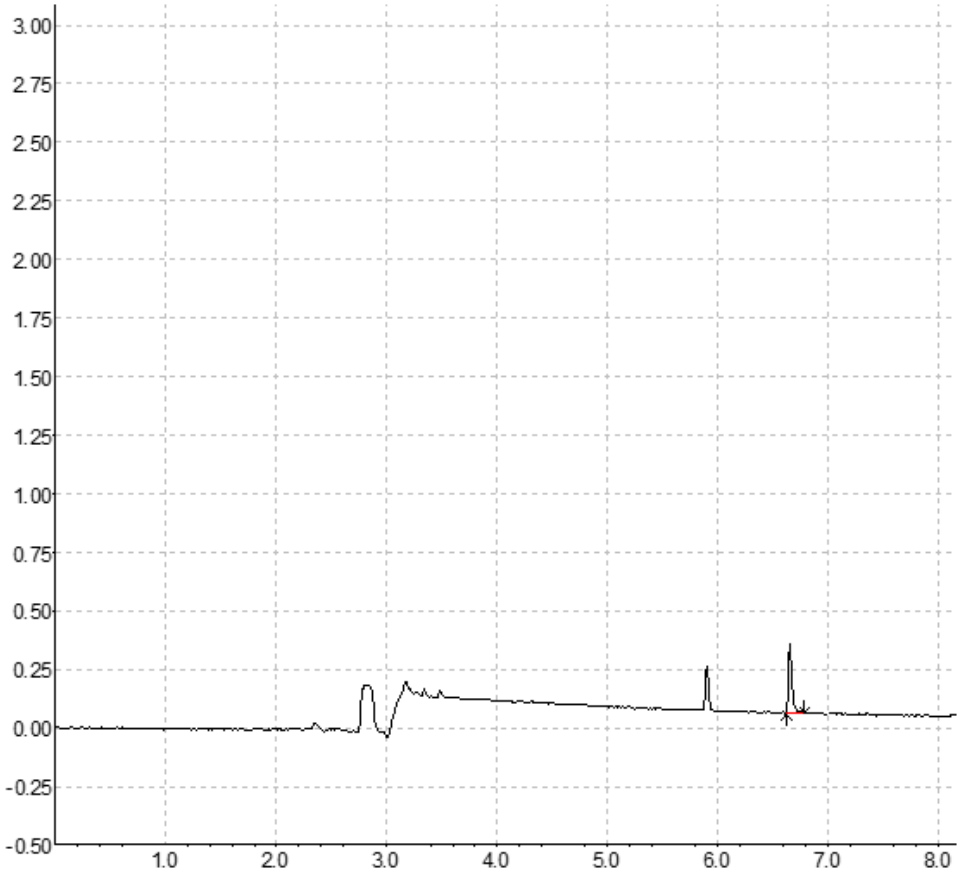
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	14,7
Dicloroacetonitrila	4,08	14,2
Bromodiclorometano	4,19	<LD
Cloro Hidrato	4,32	53,7

Água bruta

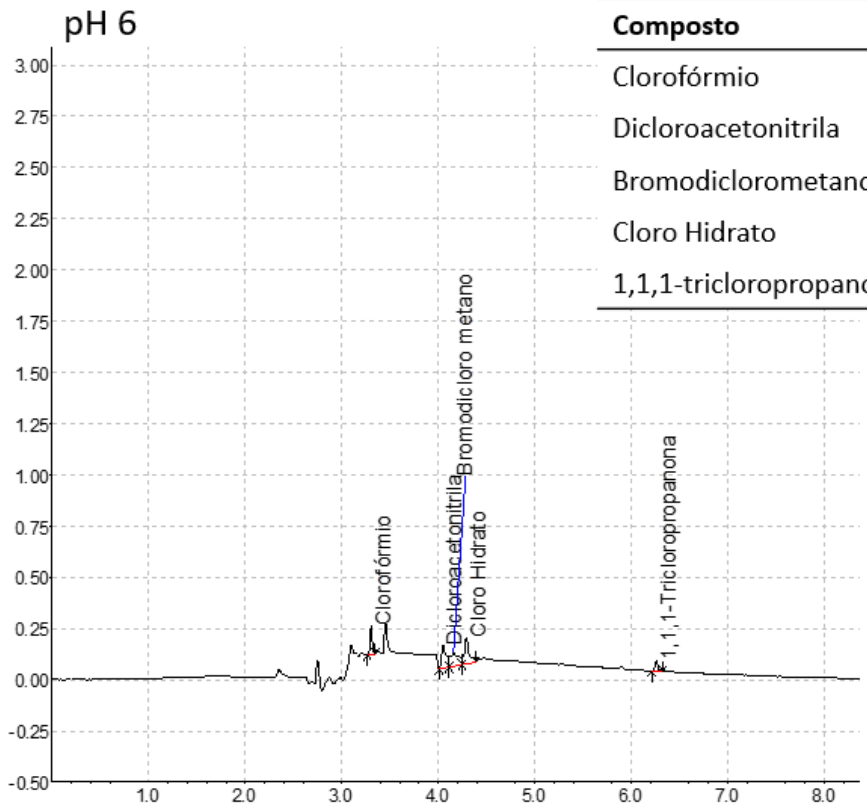


Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	18,1
Dicloroacetonitrila	4,08	18,1
Bromodiclorometano	4,19	16,4
Cloro Hidrato	4,32	17,0
1,1,1-tricloropropanona	5,44	10,3

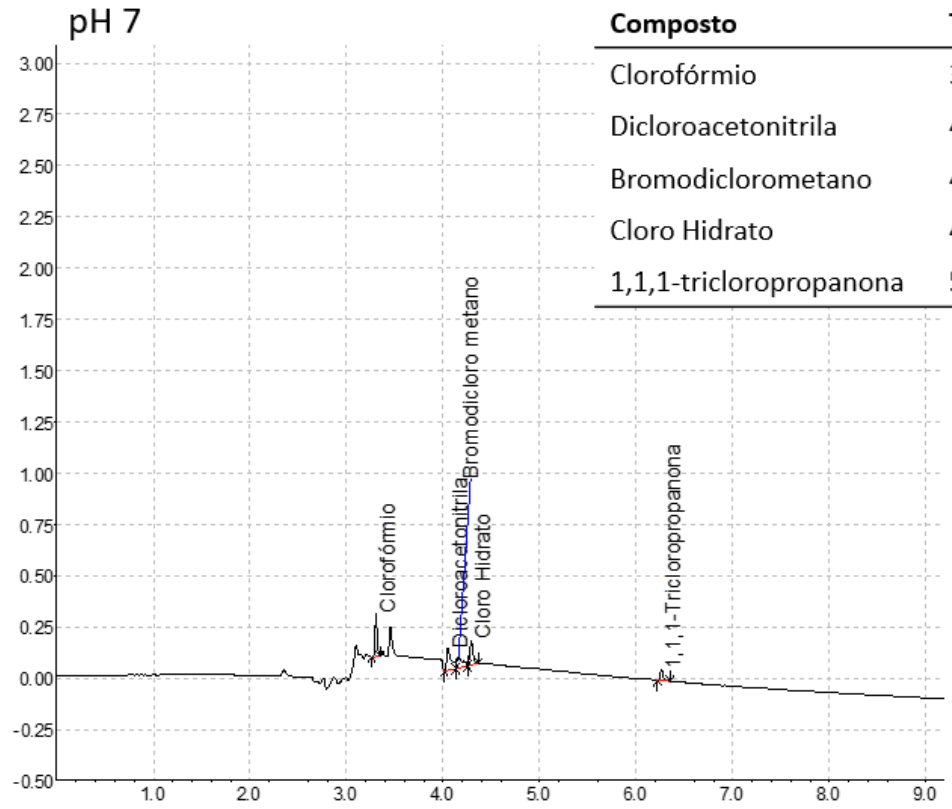
Água bruta sem cloro



i. Cromatogramas de Outubro/2021

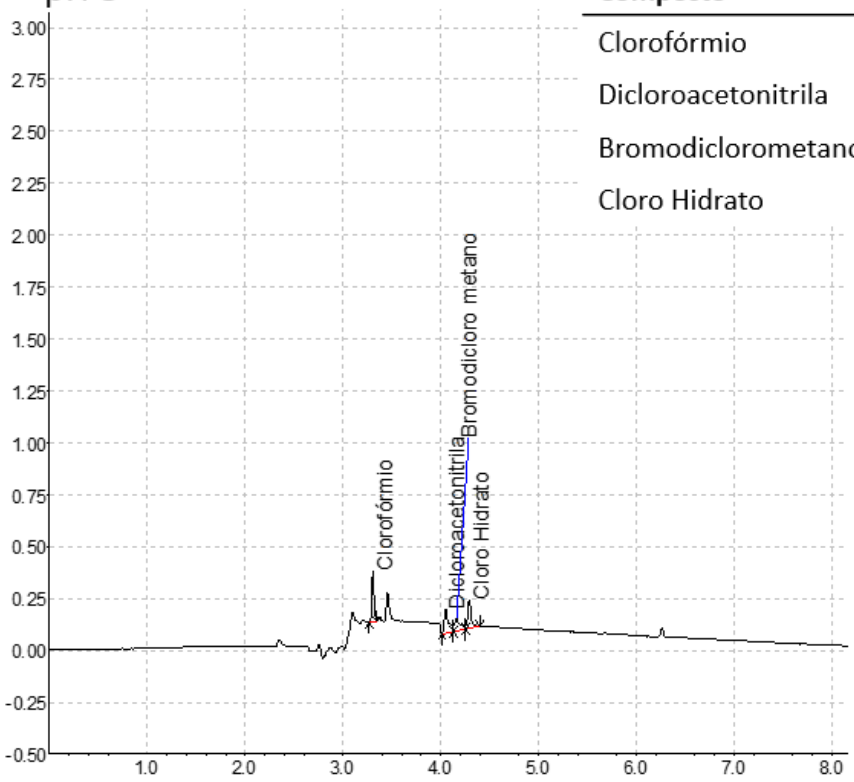


Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	21,2
Dicloroacetonitrila	4,08	21,2
Bromodiclorometano	4,19	20,2
Cloro Hidrato	4,32	17,3
1,1,1-tricloropropanona	5,44	<LD



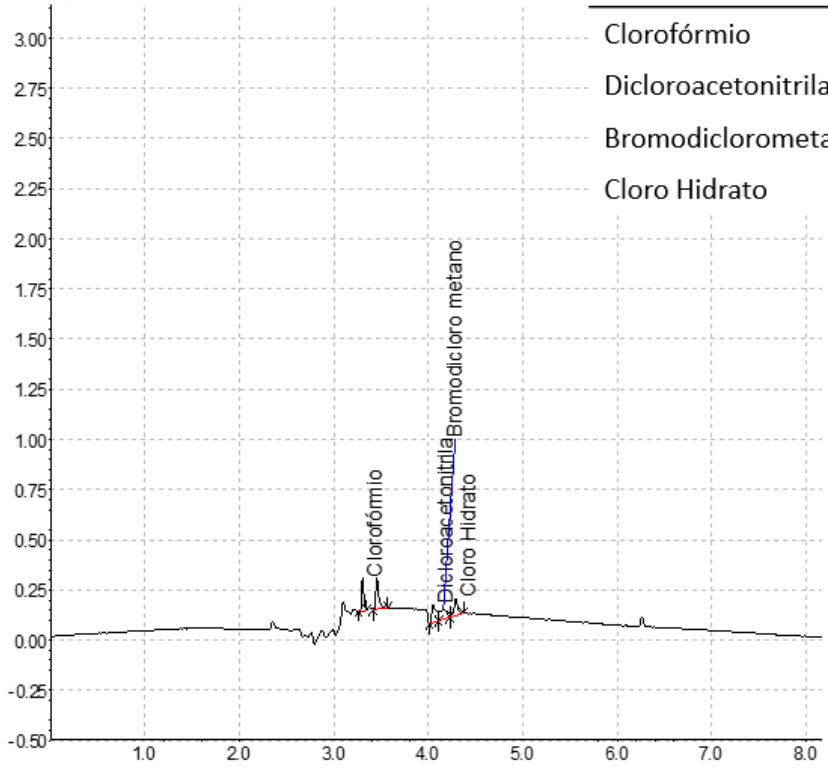
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	13,8
Dicloroacetonitrila	4,08	24,8
Bromodiclorometano	4,19	26,3
Cloro Hidrato	4,32	28,3
1,1,1-tricloropropanona	5,44	<LD

pH 8



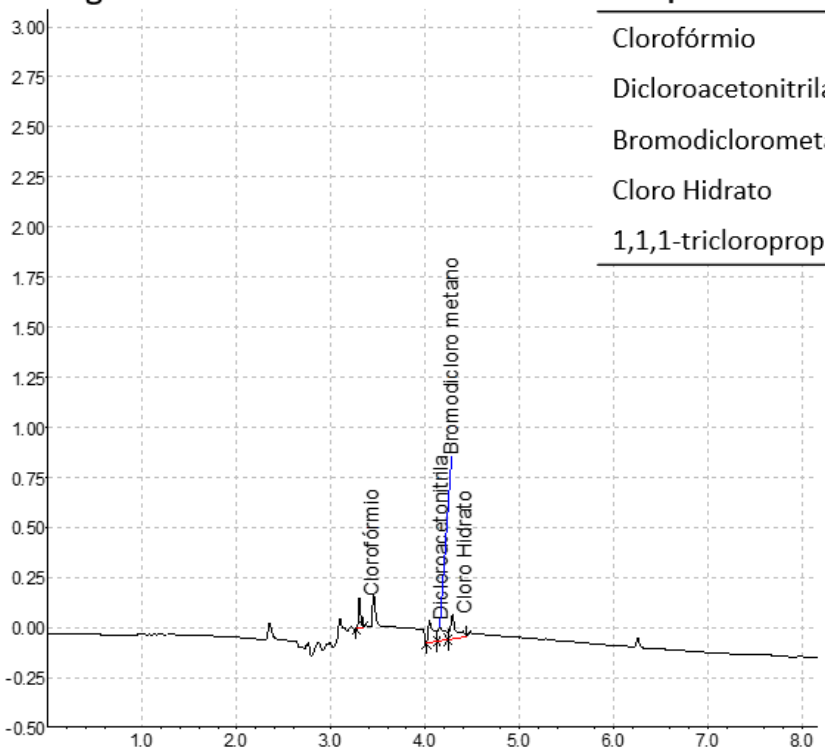
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	25,0
Dicloroacetonitrila	4,08	27,7
Bromodiclorometano	4,19	17,8
Cloro Hidrato	4,32	21,6

pH 9



Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	28,9
Dicloroacetonitrila	4,08	27,6
Bromodiclorometano	4,19	19,0
Cloro Hidrato	4,32	24,5

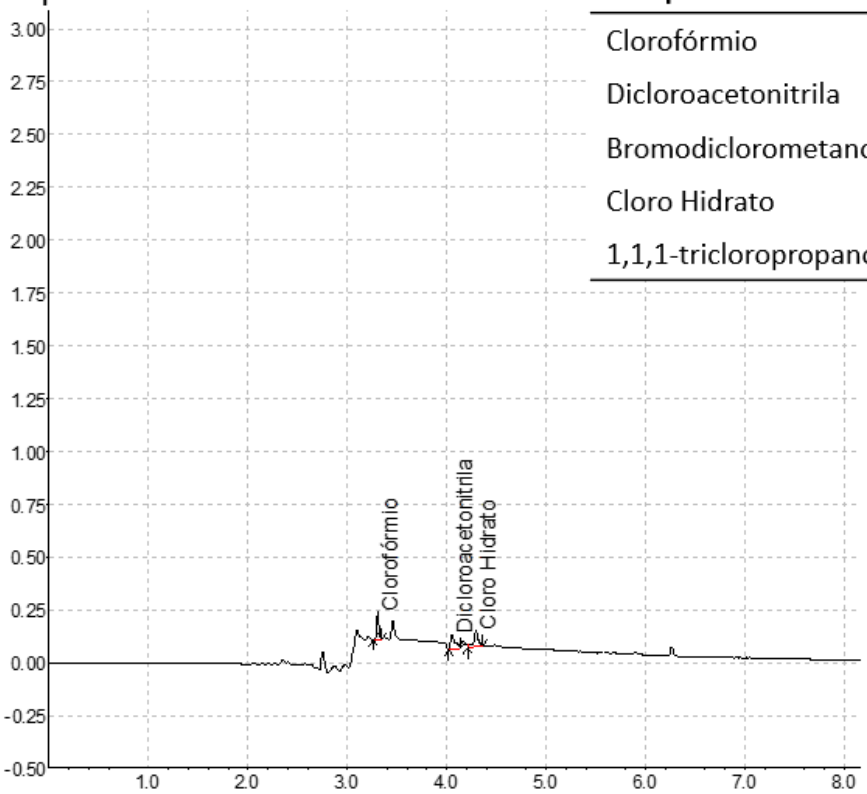
Água bruta



Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	<LD
Dicloroacetonitrila	4,08	<LD
Bromodiclorometano	4,19	<LD
Cloro Hidrato	4,32	<LD
1,1,1-tricloropropanona	5,44	<LD

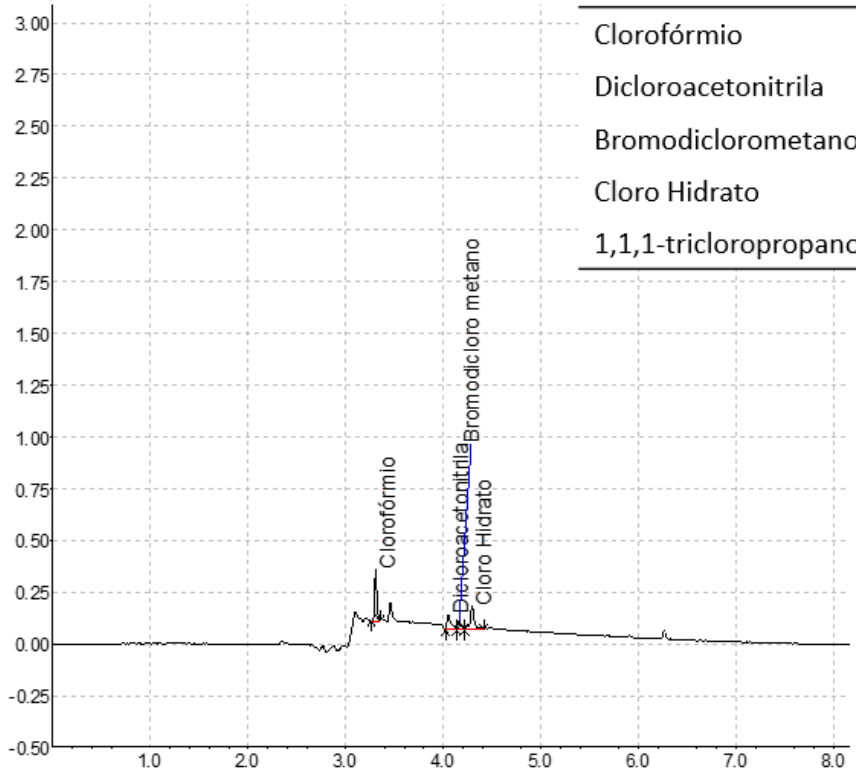
j. Cromatogramas de Novembro/2021

pH 6



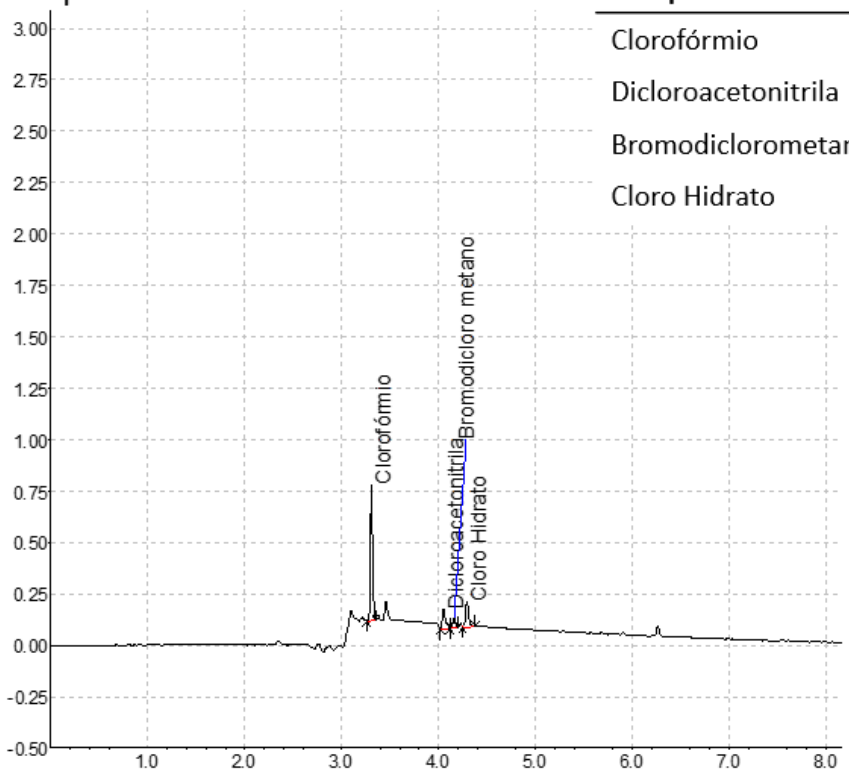
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	36,5
Dicloroacetonitrila	4,08	36,5
Bromodiclorometano	4,19	33,0
Cloro Hidrato	4,32	<LD
1,1,1-tricloropropanona	5,44	<LD

pH 7



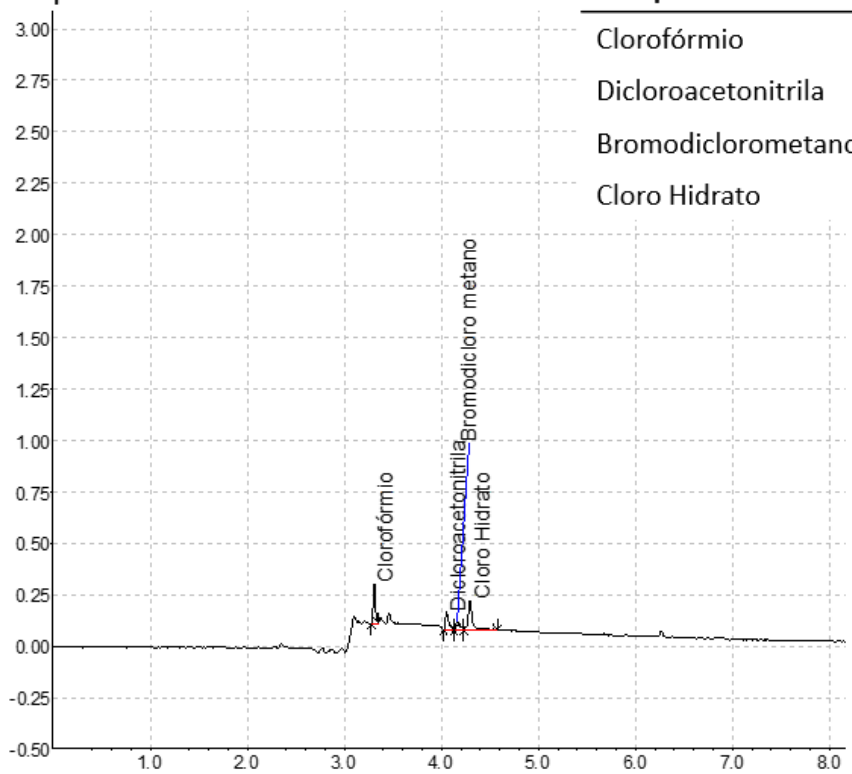
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	36,2
Dicloroacetonitrila	4,08	20,4
Bromodiclorometano	4,19	<LD
Cloro Hidrato	4,32	32,3
1,1,1-tricloropropanona	5,44	<LD

pH 8



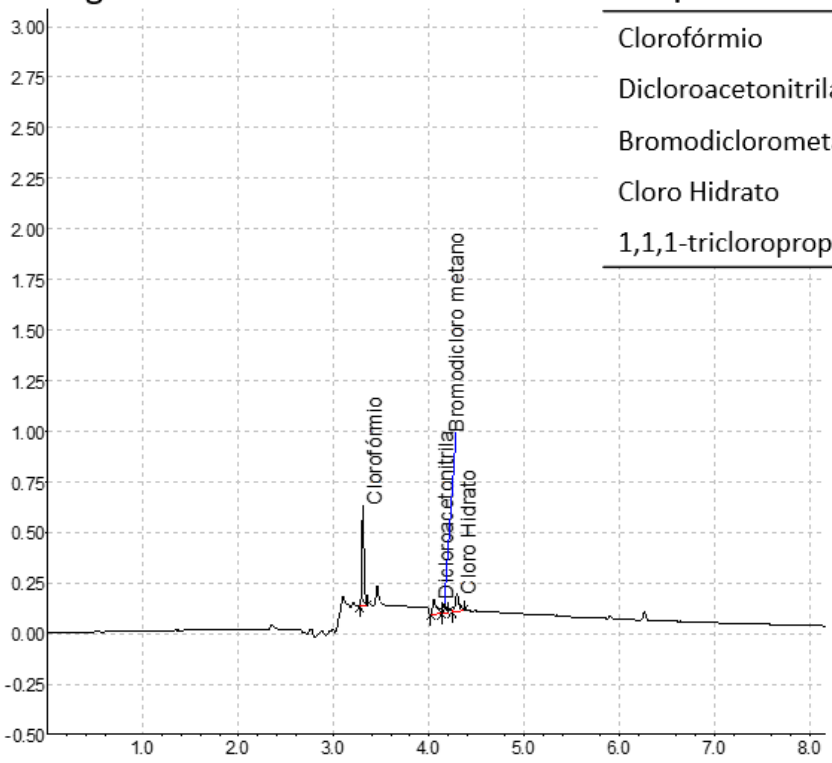
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	61,8
Dicloroacetonitrila	4,08	13,7
Bromodiclorometano	4,19	<LD
Cloro Hidrato	4,32	16,5

pH 9



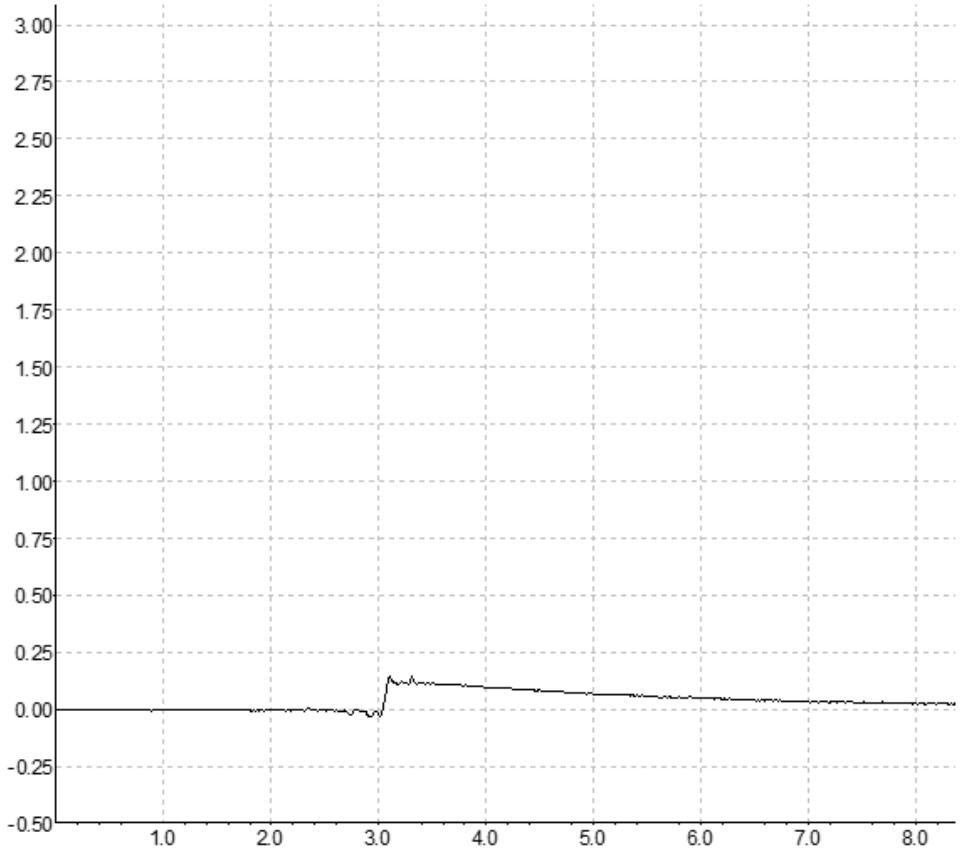
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	28,4
Dicloroacetonitrila	4,08	21,4
Bromodiclorometano	4,19	11,3
Cloro Hidrato	4,32	38,9

Água bruta



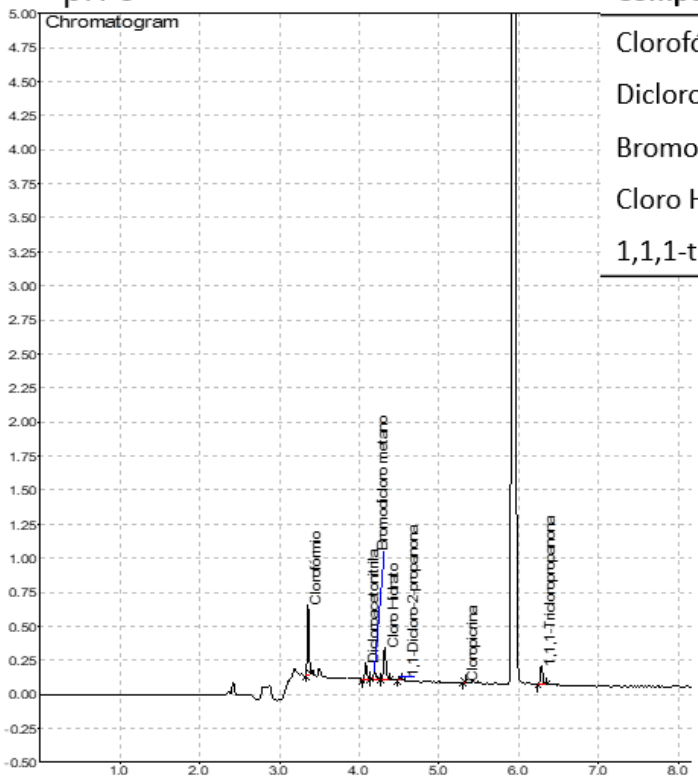
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	50
Dicloroacetonitrila	4,08	15
Bromodiclorometano	4,19	7,6
Cloro Hidrato	4,32	13
1,1,1-tricloropropanona	5,44	<LD

Água bruta sem cloro



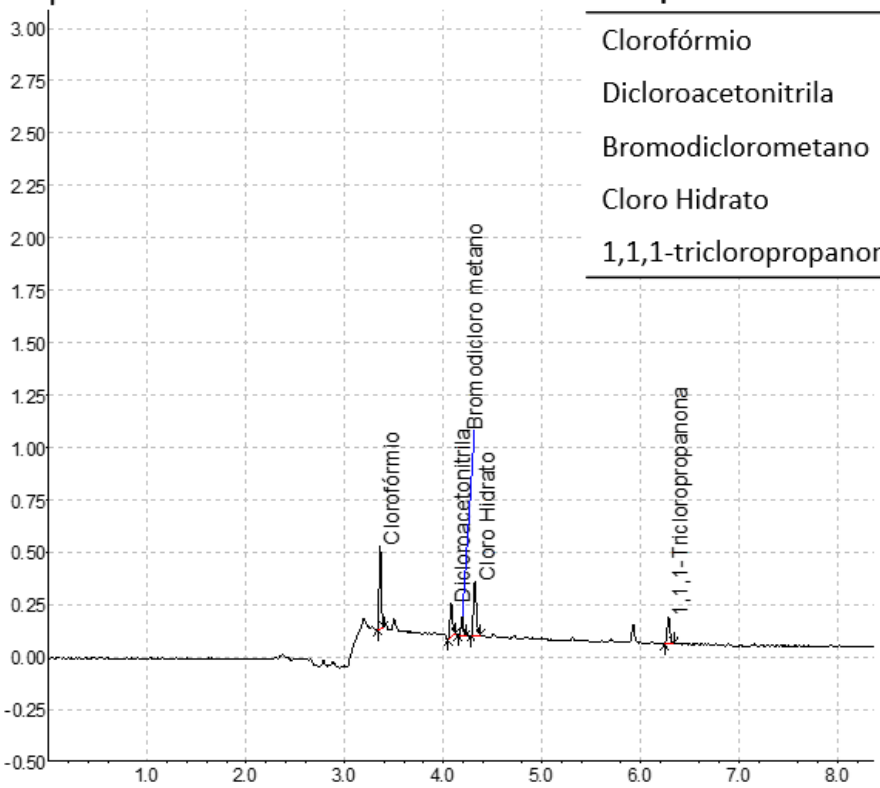
k. Cromatogramas de Dezembro/2021

pH 6



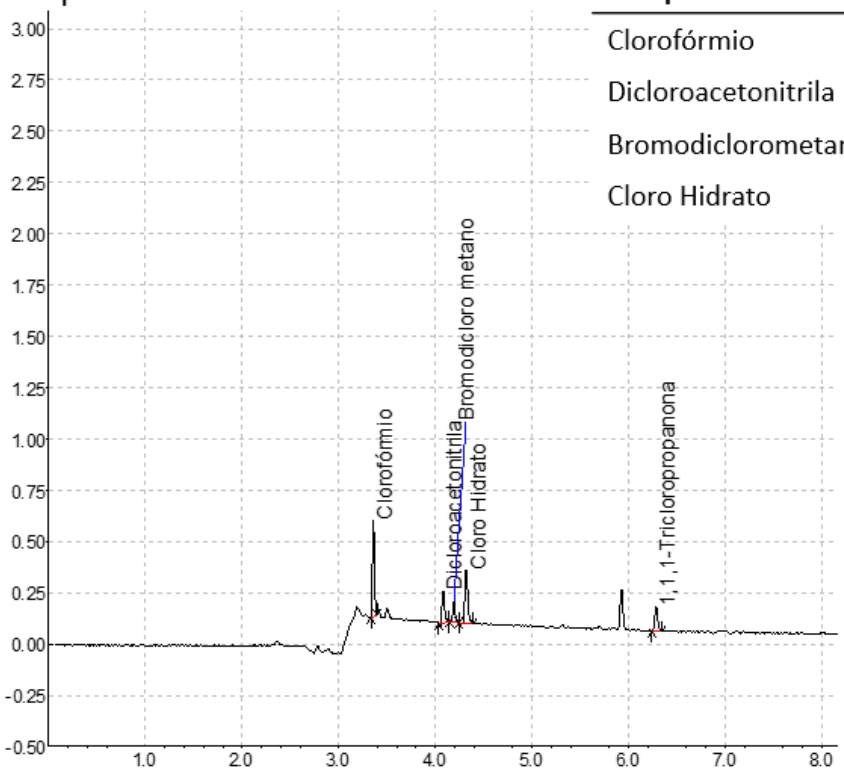
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	10,6
Dicloroacetonitrila	4,08	10,6
Bromodiclorometano	4,19	5,2
Cloro Hidrato	4,32	23,8
1,1,1-tricloropropanona	5,44	13,6

pH 7



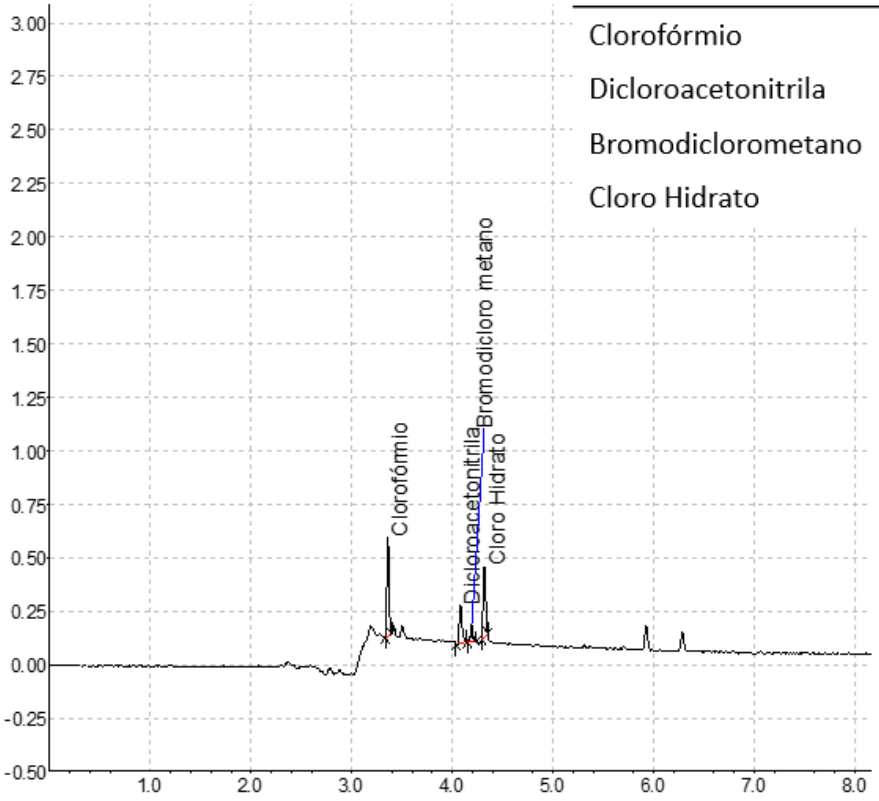
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	32,2
Dicloroacetonitrila	4,08	16,1
Bromodiclorometano	4,19	<LD
Cloro Hidrato	4,32	29,4
1,1,1-tricloropropanona	5,44	14,3

pH 8



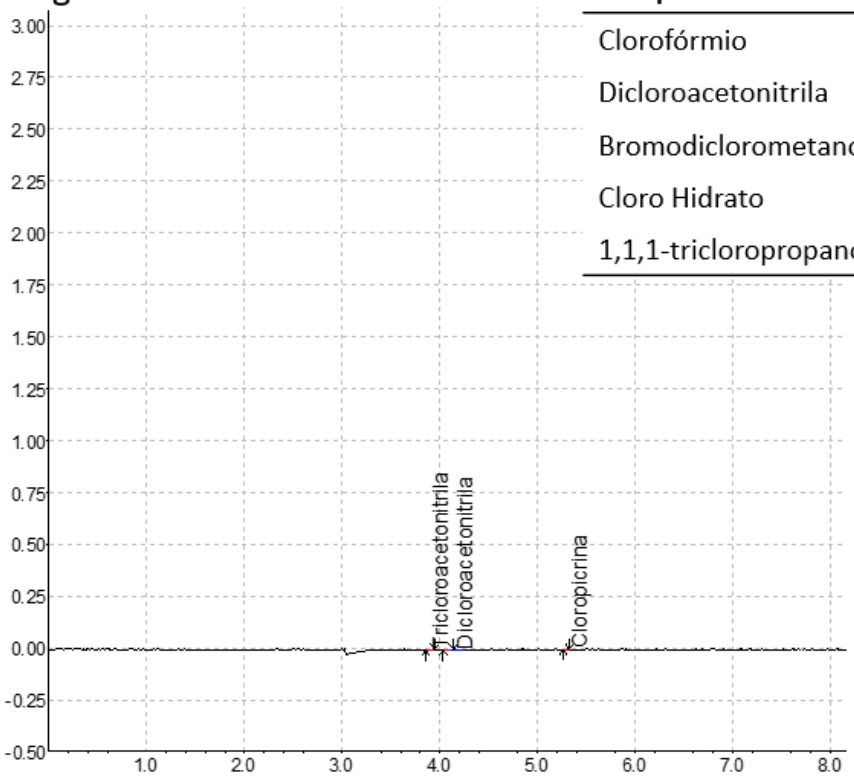
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	35,9
Dicloroacetonitrila	4,08	14,2
Bromodiclorometano	4,19	<LD
Cloro Hidrato	4,32	28,2

pH 9



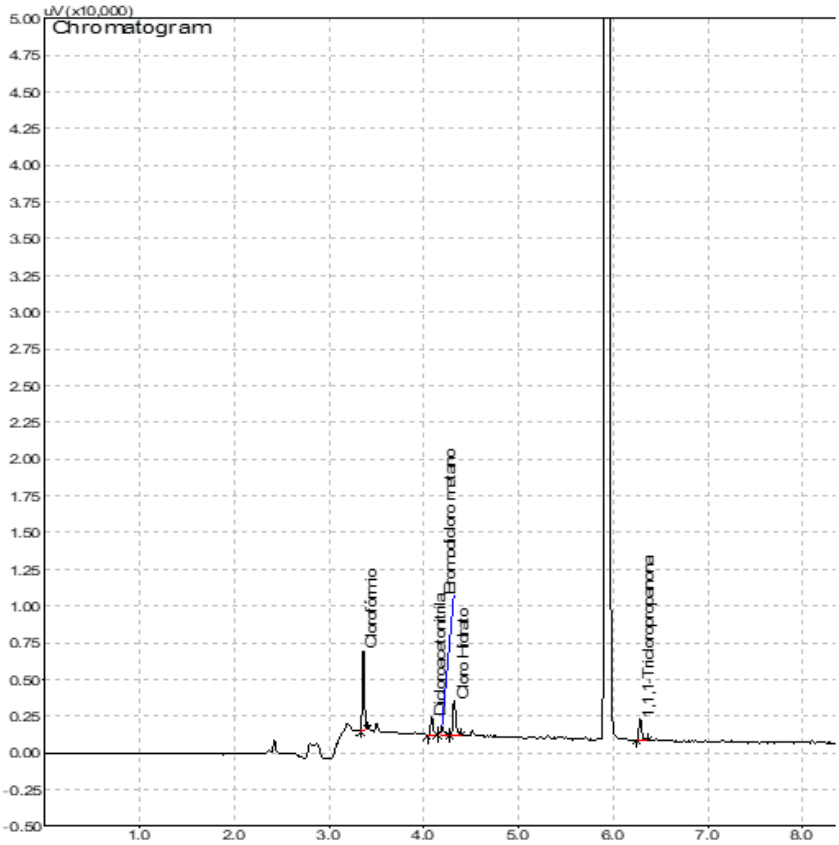
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	39,6
Dicloroacetonitrila	4,08	18,3
Bromodiclorometano	4,19	<LD
Cloro Hidrato	4,32	34,4

Água bruta



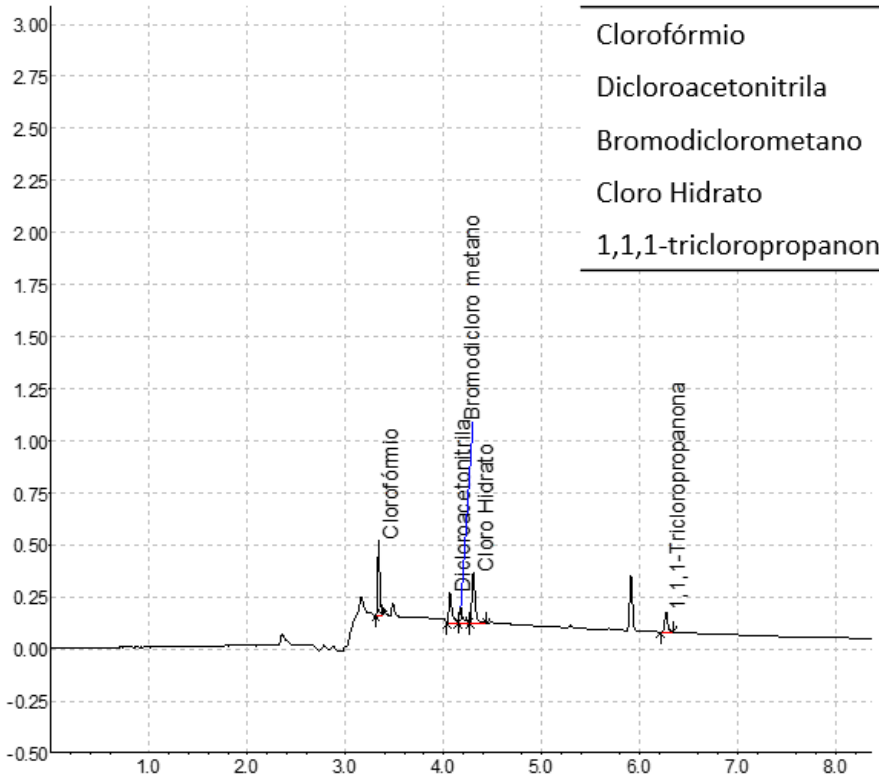
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	<LD
Dicloroacetonitrila	4,08	16,8
Bromodiclorometano	4,19	<LD
Cloro Hidrato	4,32	<LD
1,1,1-tricloropropanona	5,44	<LD

Água bruta sem cloro



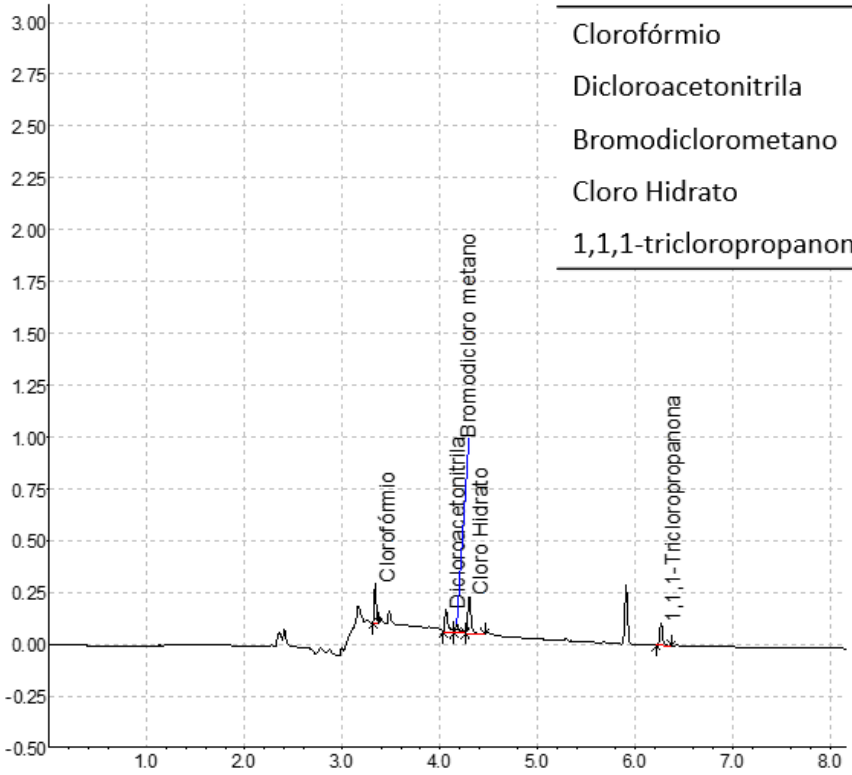
l. Cromatogramas de Janeiro/2022

pH 6



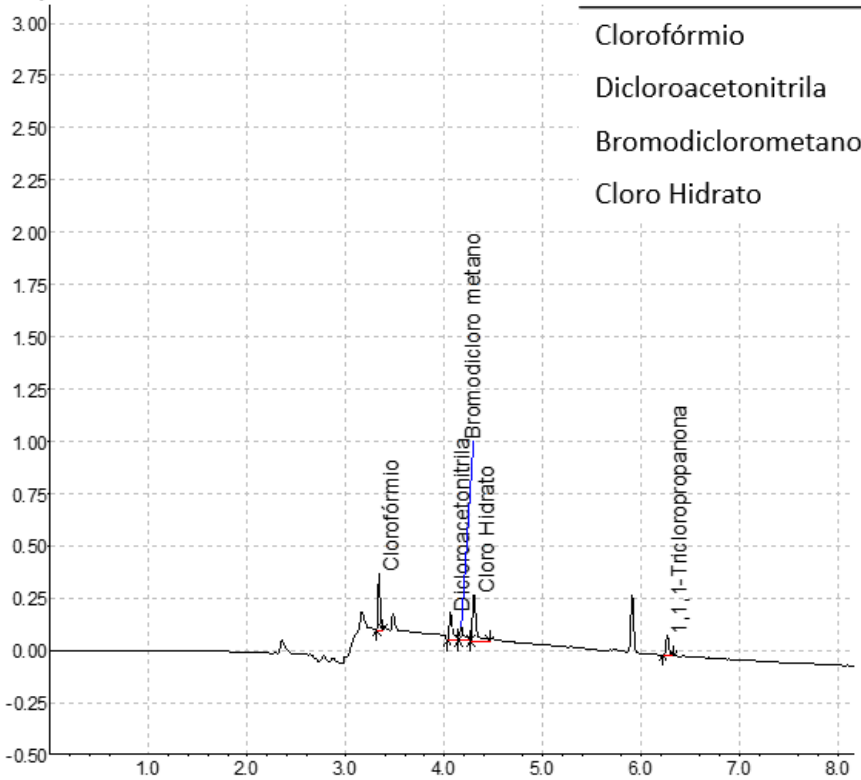
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	19,9
Dicloroacetonitrila	4,08	19,9
Bromodiclorometano	4,19	9,2
Cloro Hidrato	4,32	31,5
1,1,1-tricloropropanona	5,44	17,6

pH 7



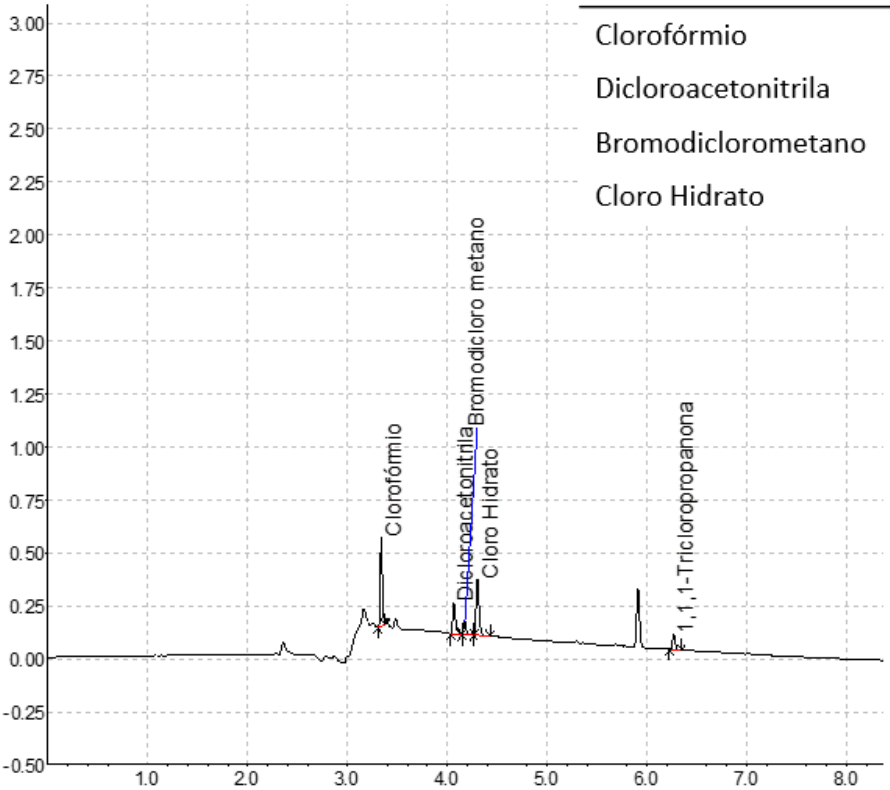
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	23,7
Dicloroacetonitrila	4,08	19,5
Bromodiclorometano	4,19	<LD
Cloro Hidrato	4,32	33,3
1,1,1-tricloropropanona	5,44	11,5

pH 8



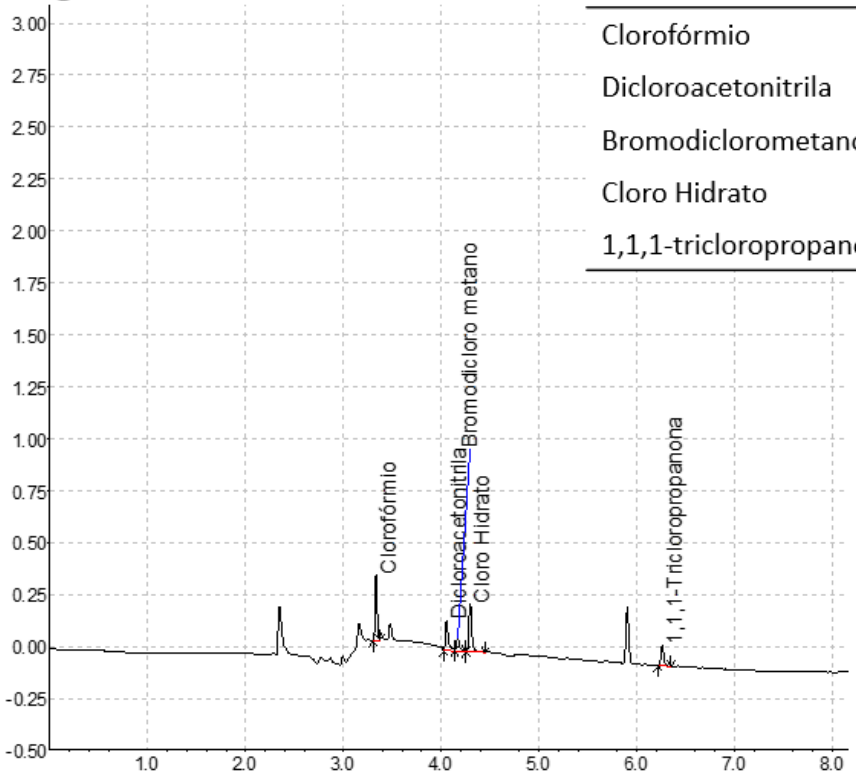
Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	15,7
Dicloroacetonitrila	4,08	17,7
Bromodiclorometano	4,19	<LD
Cloro Hidrato	4,32	31,8

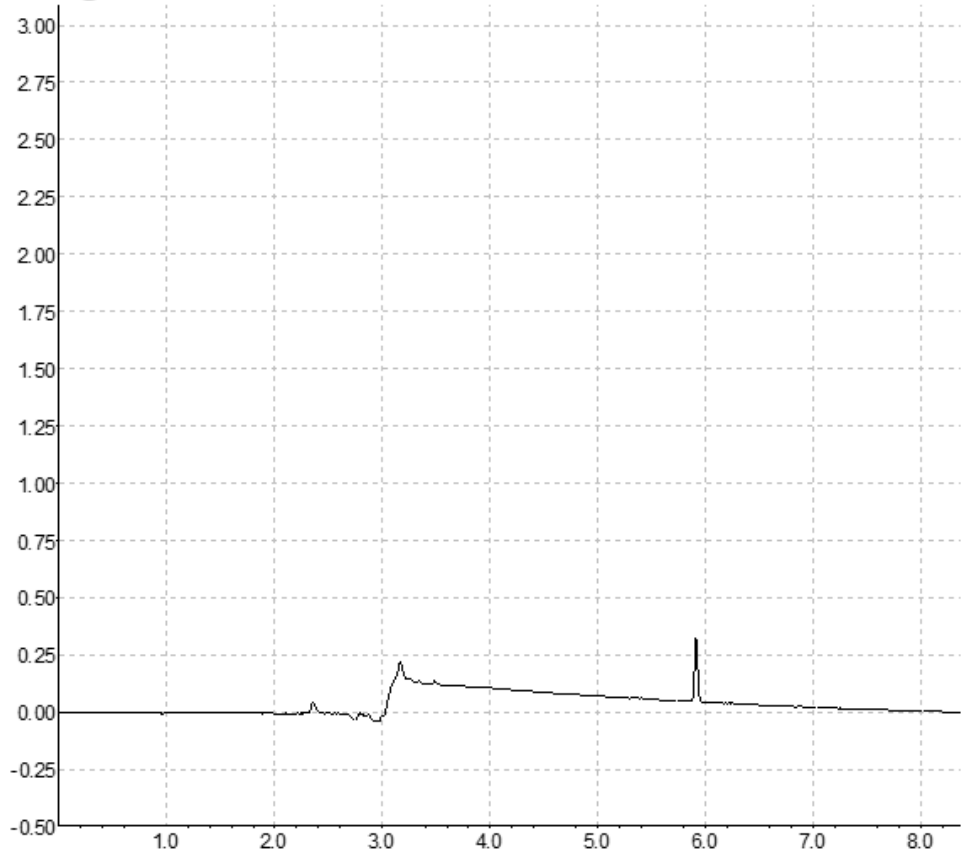
pH 9



Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	30,3
Dicloroacetonitrila	4,08	17,8
Bromodiclorometano	4,19	<LD
Cloro Hidrato	4,32	31,3

Água bruta



Composto	TR	Conc.
Clorofórmio	3,34	26,5
Dicloroacetonitrila	4,08	17,2
Bromodiclorometano	4,19	8,2
Cloro Hidrato	4,32	27,8
1,1,1-tricloropropanona	5,44	11

Água bruta sem cloro