

# AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE TRIHALOMETANOS NA ÁGUA DESTINADA AO ABASTECIMENTO PÚBLICO NA CIDADE DE MARINGÁ-PARANÁ

Rebeca Manesco Paixão (UEM) rebeccapaixao@gmail.com  
Luiz Henrique Biscaia Ribeiro da Silva (UEM) luizhbiscaia@gmail.com  
Ricardo Andreola (UNICESUMAR) randreola25@uol.com.br

**Resumo:** Trihalometanos (THMs) são subprodutos da cloração e sua formação ocorre quando o cloro utilizado no tratamento da água, objetivando sua desinfecção, reage com a Matéria Orgânica Natural (MON) presente em águas naturais. Uma série de estudos epidemiológicos investigou a relação entre a exposição aos subprodutos da cloração e o câncer, entre eles: de bexiga, cólon e reto. Este trabalho teve como objetivo o estudo da detecção de níveis de THMs provenientes da cloração realizada pela Estação de Tratamento de Água (ETA) da Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR) e comparação dos resultados obtidos com os Valores Máximos Permissíveis (VMPs) estabelecidos pela Portaria MS n. 2914/2011. As amostras de água foram coletadas em 8 escolas da cidade de Maringá-Paraná, e foram submetidas a análise em cromatografia gasosa com detector por espectrometria de massa com concentrador purge-and-trap (CG-MS) para THM, além de: temperatura, pH, cloro residual e Compostos Orgânicos Naturais (CONs), seguindo a metodologia proposta pelo Standard Methods for the examination of Water and Wastewater. Verificou-se que apesar de haver o desconhecimento dos riscos reais que os subprodutos da cloração podem causar à saúde humana, os valores encontrados para THMs estão dentro do permitido pela legislação.

**Palavras-chave:** Tratamento de água; cloro; subprodutos da cloração; câncer.

## EVALUATION OF TRIHALOMETHANES CONTENT IN WATER DESTINED FOR PUBLIC SUPPLY SERVICE OF MARINGÁ – PARANA

**Abstract:** Trihalomethanes (THMs) are byproducts of chlorination and its formation occurs when the chlorine used in water treatment reacts with natural organic matter (NOM), which is present in natural waters, during the disinfection process. A number of epidemiological studies have been investigating the relationship between chlorination byproducts exposure and cancer, including bladder, colon and rectum cancer. The present study objective is to investigate the levels of THMs from the chlorination performed by the Water Treatment Station (WTS) of the Parana Sanitation Company (Sanepar), also to compare the results obtained with the Maximum Allowable Values (MAVs) established by the Ordinance MH n. 2914/2011. Water samples were collected in 8 schools of Maringá - Parana and analyzed through the gas chromatography method by the use of mass spectrometry detector with purge-and-trap concentrator (GC-MS) for THM. Furthermore, parameters such as temperature, pH, residual chlorine and Natural Organic Compounds (NOCs) were analyzed following the methodology proposed by the Standard Methods for the examination of Water and Wastewater. The study results show that although there is an ignorance of the real risks caused to human health by chlorination byproducts, the values found for THMs were within the allowed by law.

**Keywords:** Water treatment; chlorine; chlorination byproducts; cancer.

### 1. INTRODUÇÃO

No Brasil, segundo a Portaria MS n. 2914/2011 a qual dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, as águas devem ser submetidas a um processo de desinfecção para inativação de microrganismos patogênicos (BRASIL, 2011). Dentre os agentes químicos desinfetantes, o cloro é o mais difundido no tratamento de águas de abastecimento e residuárias em todo o planeta (BROWN et al., 2007; TELLES, 2013).

Devido às reações entre desinfetantes e Compostos Orgânicos Naturais (CONs) são formados os subprodutos da cloração, desde o início do tratamento, quando da existência de pré-cloração na Estação de Tratamento de Água (ETA) (ANDREOLA et al., 2005; MALLIAROU et al., 2005). Esta formação, depende de vários fatores, incluindo concentração de ácidos húmicos e fúlvicos, pH, temperatura, tempo de contato, dosagem de cloro e concentração de brometos (RODRÍGUEZ et al., 2007; NIEUWENHUIJSEN et al., 2010; CHOWDHURY, 2013). Dentre os subprodutos da cloração, destacam-se: trialometanos, ácidos haloacéticos, haloacetoneitrilas, halopicrinas, haloacetonas, haloaldeídos, entre outros (LEE et al., 2004; CHOW et al., 2005).

Os trialometanos (THMs) são o grupo mais significativo dos subprodutos da cloração, sendo que os trialometanos totais (THMt) correspondem a soma algébrica dos THMs mais encontrados na água tratada, a saber: triclorometano ( $\text{CHCl}_3$ ), bromodiclorometano ( $\text{CHBrCl}_2$ ), dibromoclorometano ( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ) e tribromometano ( $\text{CHBr}_3$ ), (RODRÍGUEZ et al., 2007; VIANA et al., 2008).

Segundo a *United States Environmental Protection Agency* (USEPA, 2008) desde a descoberta dos subprodutos da cloração em água potável em 1974, uma série de estudos epidemiológicos investigou a relação entre a exposição aos subprodutos da desinfecção e o câncer.

O *International Agency for Research on Cancer* (IARC, 2009) cita que os THMt podem causar: câncer de fígado, câncer de rim, consequências na reprodução, e consequências no sistema nervoso, de acordo com a classificação dada. Triclorometano (TCM), bromodiclorometano (BDCM) e tribromometano (TBM) possuem classificação 2B, ou seja, subprodutos da cloração *possivelmente* carcinogênicos ao ser humano, enquanto que dibromoclorometano (DBCM) possui classificação 2A, subproduto da cloração *provavelmente* carcinogênico ao ser humano.

Dada a importância do conhecimento destes subprodutos para a qualidade da água tratada, analisou-se a presença de trialometanos na água para consumo humano distribuída no município de Maringá-Paraná, uma vez que estes têm a maior proporção na relação dos subprodutos resultantes da cloração da água. Além de parâmetros físico-químicos de temperatura, pH, cloro residual e Compostos Orgânicos Naturais (CONs), afim de comparar os valores encontrados com os preconizados na legislação brasileira vigente, Portaria MS n. 2914/2011.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para análise da presença dos subprodutos da cloração, foram escolhidos pontos de amostragem na cidade de Maringá, para coleta das amostras de água em locais que potencializam sua formação (distantes da ETA), e onde a SANEPAR não têm a obrigatoriedade de analisá-los, com o propósito de detecção e quantificação de níveis, em pontos diferentes, distribuídos pela cidade, e enumerados de 1 a 8.

Considerou-se como importantes três fatores quando da escolha do local de amostragem: localização do reservatório, capacidade do reservatório e tempo de limpeza do reservatório. Quanto à localização do reservatório, o forro pode elevar a temperatura, potencializando a formação de THMs, da mesma forma como acontece em reservatórios de grande capacidade, onde o tempo de residência da água é elevado. Para o fator tempo de

limpeza do reservatório, quando esta não é realizada com uma frequência mínima de um ano, pode ocorrer o acúmulo de matéria orgânica, o que pode acarretar em uma alta probabilidade de elevadas concentrações de THMs.

De cada ponto de amostragem foram feitas as seguintes análises: trialometanos (THMs), por cromatografia gasosa com detector por espectrometria de massa com concentrador por purge-and-trap (CG-MS); Compostos Orgânicos Naturais (CONs), por meio de leitura a 254 nm em espectrofotômetro UV-VIS; cloro residual pelo método colorimétrico DPD; pH pelo método potenciométrico; e temperatura, com a utilização de um termômetro de mercúrio. Os métodos analíticos seguiram o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA; AWWA; WEF, 1998).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os valores de THMt correspondem à soma dos 4 trialometanos analisados: triclorometano, bromodichlorometano, dibromoclorometano e tribromometano, encontrados nas amostras de água tratada coletadas nas escolas de Maringá, e são mostrados na Figura 1.

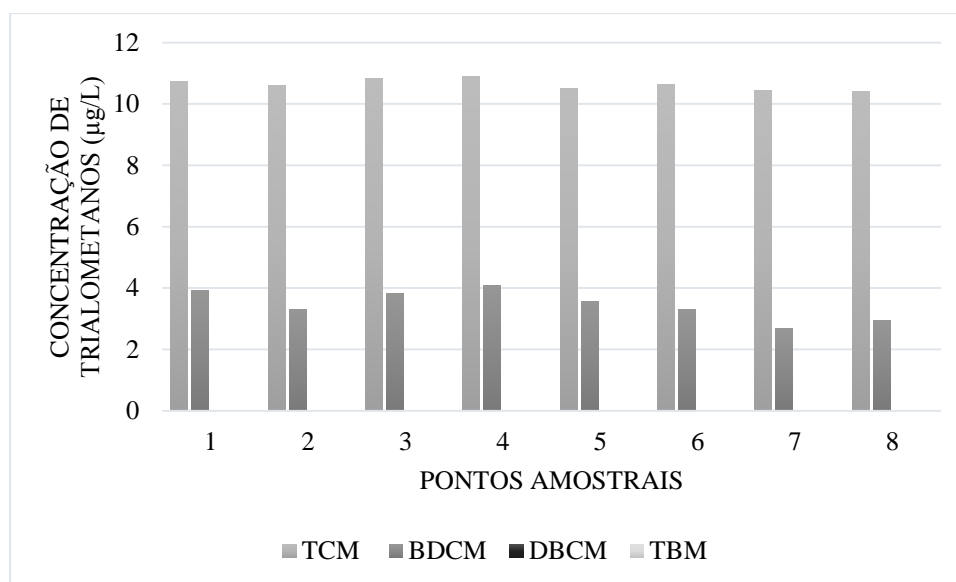


Figura 1 - Concentrações de trialometanos na água tratada dos pontos amostrais.

Como pode ser observado, dentre os THMt quantificados, o triclorometano, ou popularmente conhecido como clorofórmio, foi o que apresentou maior concentração, representando a porcentagem média de 75% dos THMt encontrados nos pontos amostrais. Depois deste subproduto, a maior contribuição para os THMt foi do bromodichlorometano, com a porcentagem média de 25%. Dibromoclorometano e tribromometano não foram quantificados devido as suas concentrações estarem abaixo do limite de detecção técnica (0,1 µg/L). A média encontrada de THMt para os 8 pontos amostrais foi de 14,07 µg/L.

A elevada concentração de clorofórmio na água tratada pode ser explicada pelo maior teor de cloro residual na água devido ao processo de cloração utilizado na ETA e à provável baixa concentração de bromo na água, uma vez que o elemento cloro, é mais eletronegativo que o bromo, tendendo assim, a ser mais reativo. Singer (1994) comenta que em águas cuja concentração de brometos é elevada, é possível a formação de maiores quantidades de espécies bromadas, como o bromofórmio.

Em um estudo conduzido por Paschoalato *et al.* (2008), o clorofórmio foi o THM que apresentou as maiores concentrações, atingindo a porcentagem média de 95%, demonstrando assim, a quase ausência do íon brometo na água tratada destinada a abastecimento público.

Contemplando que o limite aceitável para THMt, de acordo com a legislação vigente brasileira, a Portaria MS n. 2914/2011, é de 100 µg/L, as concentrações obtidas neste trabalho correspondem ao exigido.

### 3.1 Fatores que influenciam na formação de trialometanos

São vários os fatores que interferem na formação dos subprodutos da cloração, como: tempo de contato, temperatura, pH, concentração de brometo, características e concentrações dos precursores e dosagem de cloro e residual livre.

Na Tabela 1, pode-se observar os valores encontrados para os parâmetros físico-químicos analisados neste trabalho, de CONs, cloro residual, pH e temperatura.

Tabela 1 - Temperatura da água tratada nos pontos amostrais.

Pontos	CONs (cm <sup>-1</sup> )	Cloro residual (mg/L)	pH	T (°C)
1	0,016	0,4	7,32	21,5
2	0,016	0,7	7,06	22
3	0,017	0,4	7,33	22,5
4	0,017	0,3	7,39	24,5
5	0,019	0,2	7,39	22
6	0,016	0,3	7,41	23
7	0,017	0,2	7,3	22
8	0,016	0,6	7,4	24,5

Um estudo conduzido por Rodriguez *et al.* (2004) em Quebec, Canadá, demonstrou a influência direta da temperatura na formação de THMt. Segundo os autores, a cidade de Quebec possui mudanças climáticas muito significativas, com invernos longos e frios e verões curtos e quentes. No verão, devido as altas temperaturas que a água tratada atingiu, foi relatada a formação de THMt cinco vezes maior do que no inverno. Assim, a influência da temperatura esta relacionada à maior formação de THMs, pontualmente, de acordo com o aumento da temperatura.

A média para a temperatura encontrada neste trabalho foi de 22,15 °C, valor próximo ao encontrado pelos autores Andreola *et al.* (2005), de 21,7 °C, também na cidade de Maringá. Observa-se que não houve variação significativa na temperatura de um ponto de coleta para outro.

A formação dos THMs acontece em duas etapas. Na primeira etapa, a cinética é favorecida pela presença da forma não ionizada de HOCl em pH ácido, enquanto que na segunda etapa, ocorre uma hidrólise catalítica em meio básico, favorecida pelo pH mais alto (RODRÍGUEZ *et al.*, 2007).

A partir da Tabela 1, percebe-se que em todos os pontos amostrais, o pH situou-se neutro, com média de 7,3, e com valores próximos ao encontrado pelos autores Dion-Fortier *et al.* (2009), com média de 7,37 em um estudo conduzido na cidade de Quebec. Os valores

encontrados no presente estudo estão dentro do exigido pela Portaria MS n. 2914/2011. A mesma recomenda que a água de abastecimento público deve possuir pH mantido na faixa de 6,0 a 9,5.

Quanto maior a dosagem de cloro, maior será a formação de THM, e o cloro livre tem maior poder de formação de THM do que o cloro combinado (MEYER, 1994; PÁDUA *et al.*, 2007; YE *et al.*, 2014). Ainda, a Organização Mundial da Saúde considera que para uma desinfecção satisfatória, 0,5 mg/L de cloro residual livre é suficiente, porém não são observados efeitos nocivos no caso de concentrações que cheguem a 5 mg/L (TOMINAGA e MIDIO, 1999).

Para o parâmetro cloro residual, a Portaria MS n. 2914/2011 considera que é obrigatório a manutenção de 0,2 a 2 mg/L em toda a extensão do sistema de distribuição, contemplando a rede e o reservatório. Assim, os valores encontrados para este parâmetro estão de acordo com a legislação vigente, sendo que a média nas 8 escolas foi de 0,38 mg/L. Houve escolas com menores valores, como a escola 4 e a 6, que apresentaram a concentração mínima obrigatória de 0,2 mg/L de cloro residual livre e escolas com valores mais elevados, como a escola 2, a qual apresentou a concentração de 0,7 mg/L.

Um estudo realizado por Budziak e Carasek (2007) detectou que a formação de THMs foi afetada pela fonte de abastecimento do sistema público em Florianópolis, sendo que verificou-se uma maior quantidade de THMs em água tratada proveniente da captação do recurso em um manancial com grandes quantidades de algas, que aumentam a concentração de matéria orgânica no meio. No presente trabalho, a análise do conteúdo em compostos orgânicos naturais presentes na água tratada, foi realizada por meio de uma medida indireta de CONs por absorvância em  $\text{cm}^{-1}$ .

De acordo com os resultados observados (Tabela 1), verifica-se que existe uma carga muito baixa de CONs, em termos de absorção no UV-VIS a 254 nm. Metade dos valores corresponderam a  $0,016 \text{ cm}^{-1}$ , sendo que o maior valor observado foi para o ponto 5, correspondendo a  $0,019 \text{ cm}^{-1}$ . Mamba *et al.* (2009), realizaram um estudo na ETA de Midval na África do Sul, onde detectaram a presença de  $0,6 \text{ cm}^{-1}$  de CONs na rede de distribuição, o que indica que os baixos níveis encontrados neste trabalho podem ser explicados pela mínima concentração de CONs na água destinada a abastecimento público, ou seja, o sistema de tratamento de água adotado pela SANEPAR remove grande quantidade de CONs e o restante é enviado à rede de distribuição, chegando à caixa d'água das escolas de Maringá.

#### 4. CONCLUSÃO

Dos resultados encontrados no presente estudo, conclui-se que:

- Nos pontos amostrais deste estudo, encontrou-se uma baixa concentração de THMs na água tratada proveniente de abastecimento público da SANEPAR, sendo que o valor máximo observado foi de  $14,98 \mu\text{g/L}$ , bem abaixo do VMP de  $100 \mu\text{g/L}$  estabelecido pela atual legislação, a Portaria MS n. 2914/2011.
- Dentre os quatro trihalometanos quantificados, o clorofórmio, subproduto possivelmente carcinogênico ao ser humano (IARC, 2009), foi o que apresentou maiores concentrações, representando a porcentagem de 75% dos THMs encontrados, sendo que a maior concentração para este subproduto foi de  $10,888 \mu\text{g/L}$ . Essa maior

porcentagem, também sugere uma mínima presença de espécies bromadas na água do manancial de captação.

- Os valores para CONs e cloro residual livre, em geral, foram baixos, quando comparados com resultados de estudos em condições similares. E, para cloro residual livre não foram encontradas concentrações abaixo de 0,2 mg/L, como prescreve a Portaria MS n. 2914/2011.
- THMs são apenas alguns dos subprodutos da cloração existentes e o seu controle na água de abastecimento público pode auxiliar na redução de níveis de outros subprodutos, como ácidos haloacéticos.
- Dado a existência de indicações na literatura de que THMs podem ser nocivos à saúde humana, comprovados por testes de laboratório, sugere-se a realização de estudos toxicológicos na área de estudo em questão.
- Também sugere-se o estabelecimento de VMPs para THMs específicos, ao invés da regulação apenas de THMt, como ocorre na legislação brasileira, uma vez que THMs podem apresentar efeitos adversos diferenciados à saúde humana.

## REFERÊNCIAS

ANDREOLA, R.; BERGAMASCO, R.; GIMENES, M. L.; DIAS FILHO, B. P.; CONSTANTINO, A. F. Formação de trihalometanos em uma estação de tratamento de água. **Acta Scientiarum Technology**, v.27, p.133-141, 2005.

APHA; AWWA; WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20. ed. Washington: APHA, 1998.

BRASIL. **Portaria MS nº 2914**, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da União, Brasília, 2011.

BROWN, M. A.; MILLER, S.; EMMER, G. L. On-line purge and trap gas chromatography for monitoring of trihalomethanes in drinking water distribution systems. **Analytica Chimica Acta**, v.592, p.154-161, 2007.

BUDZIAK, D.; CARASEK, E. Determination of trihalomethanes in drinking water from three different water sources in Florianopolis-Brazil using purge and trap and gas chromatography. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.18, n.4, p.741-747, 2007.

CHOW, A. T.; GAO, S.; DAHLGREN, R. A.; Physical and chemical fractionation of dissolved organic matter and trihalomethane precursors: A review. **Journal of water supply research technology-Aqua**, v.54, p.475-507, 2005.

CHOWDHURY, S. Trihalomethanes in drinking water: Effect of natural organic matter distribution. **Water SA**, v.39, n.1, p.1-7, 2013.

DION-FORTIER, A.; RODRIGUEZ, M. J.; SÉRODES, J.; PROULX, F. Impact of water stagnation in residential cold and hot water plumbing on concentrations of trihalomethanes and haloacetic acids. **Water Research**, v.43, p.3057-3066, 2009.

IARC - International Agency for Research on Cancer. **Overall evaluations of carcinogenicity to humans – List of all agents, mixtures and exposures evaluated to date**. WHO: 2009. Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr>>. Acesso em: 06 abr. 2014.

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

MALLIAROU, E.; COLLINS, C.; GRAHAM, N.; NIEUWENHUIJSEN, M. J. Haloacetic acids in drinking water in the United Kingdom. **Water Research**, v.39, p.2722-2730, 2005.

MAMBA, B. B.; KRAUSE, R. W.; MATSEBULA, B.; HAARHOFF, J. Monitoring natural organic matter and disinfection by-products at different stages in two South African water treatment plants. **Water SA**, v.35, n.1, p.121-127, 2009.

MEYER, S. T. O Uso de Cloro na Desinfecção de Águas, a Formação de Trihalometanos e os riscos Potenciais à Saúde Pública. **Cadernos de Saúde Pública**, v.1, n.10, p.99-110, 1994.

NIEUWENHUIJSEN, M. J.; MARTINEZ, D.; GRELLIER, J.; BENNET, J.; BEST, N.; ISZATT, N.; VRIJHEID, M.; TOLEDANO, M. B. Chlorination disinfection by-products in drinking water and congenital anomalies: review and meta-analyses. **Ciência & saúde coletiva**, v.15, p.3109-3123, 2010.

PÁDUA, V. L.; AZEVEDO, S. M. F. O.; FERREIRA, A. C. S.; VIEIRA, F. M. A. C.; AVELINO, F. F.; BRAGA, F. M. G.; LEMOS, L.; SALES, M. V.; ANDRADE, M. I. R.; JIMENEZ, P. C.; ARAÚJO, J. C.; FREIRE, R. E.; AMORIM, R. N. **Potenciais fatores de risco à saúde decorrentes da presença de subprodutos de cloração na água utilizada para consumo humano**. Brasília: Funasa, 2007. 127 p.

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

RODRIGUEZ, M. J.; SÉRODES, J. B.; LEVALLOIS, P. Behavior of trihalomethanes and haloacetic acids in a drinking water distribution system. **Water Research**, v.38, p. 4367–4382, 2004.

RODRÍGUEZ, M. J.; RODRÍGUEZ, G.; SÉRODES, J. B.; SADIQ, R. Subproductos de la desinfección del agua potable: formación, aspectos sanitarios y reglamentación. **Interciencia**, v.32, n.11, p.749-756, 2007.

SINGER, P. C. Control of disinfection by-products in drinking water. **Journal of Environmental Engineering**, v.120, n.4, p.727-744, 1994.

TELLES, D. D. **Ciclo Ambiental da Água: Da chuva à gestão**. São Paulo: Edgar Blücher, 2013. 504 p.

TOMINAGA, M.; MIDIO, A. F. Exposição humana a trihalometanos presentes. **Revista de Saúde Pública**, v.33, n.4, p.413-421, 1999.

USEPA. **Disinfection byproduct health effects**. US Environmental Protection Agency, 2008. Disponível em: <<http://www.epa.gov>>. Acesso em: 16 out. 2013.

VIANA, R. B.; CAVALCANTE, R. M.; BRAGA, F. M. G.; VIANA, A. B.; ARAUJO, J. C.; NASCIMENTO, R. F.; PIMENTEL, A. S. Risk assessment of trihalomethanes from tap water in Fortaleza. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.151, p.317-325, 2008.

YE, T.; XU, B.; WANG, Z.; ZHANG, T-Y.; HU, C-Y.; LIN, L.; XIA, S-J.; GAO, N-Y. Comparison of iodinated trihalomethanes formation during aqueous chlor(am)ination of different iodinated X-ray contrast media compounds in the presence of natural organic matter. **Water Research**, v.66, p.390-398, 2014.