Formação de trialometanos em uma estação de tratamento de água

Ricardo Andreola[1]*, Rosangela Bergamasco[1], Marcelino Luiz Gimenes[1], Benedito Prado Dias Filho[1] e Arcione Ferreira Constantino[2]

*[1]Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil. [2]Companhia de Saneamento do Paraná (Sanepar), Unidade Maringá, Maringá, Paraná, Brasil. * Autor para correspondência. e-mail: ricardoa@deq.uem.br*

RESUMO. Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA – United States Environmental Protection Agency) existe uma forte relação entre o câncer de bexiga, cólon e reto e a ingestão de água potável contendo trialometanos (TAMs). Estes compostos, em determinadas concentrações, são comprovadamente carcinogênicos para animais de laboratório (Singer, 1993). Como parte de um amplo estudo, que abrange desde a estação de tratamento de água passando pela rede de distribuição e finalizando nos reservatórios domiciliares, este trabalho tem como objetivo o estudo da formação de trialometanos na estação de tratamento, para verificar os níveis formados, bem como estudar a relação entre a quantidade de trialometanos com as quantidades de matéria orgânica ao longo de todo o processo. Estudos e análises foram realizados para dois períodos distintos: um período de estiagem e um período chuvoso. Os valores de trialometanos encontrados no período chuvoso foram bem maiores do que os encontrados para o período de estiagem.

Palavras-chave: tratamento de água de abastecimento, cloração, matéria orgânica, trialometanos, câncer.

ABSTRACT. *Trihalomethanes* formation in a water treatment plant. According to the United States Environmental Protection Agency (USEPA), there is a strong relationship between bladder, colon and rectal cancer and the ingestion of water treated with *trihalomethanes* (THM) present. These compounds are carcinogens to laboratory animals (Singer, 1993) in certain concentrations. The objective of this work is the study of the THM formation in the water treatment plant in order to verify the THM levels reached, as well as the behavior of THM formation based in the minimum and maximum quantities of organic matter present in the *in-natura* water. Results obtained for two distinct periods (rainy and dry) have demonstrated that the THM concentrations found during the rainy period were much higher than those found during the dry period.

Key words: treatment station, chlorination, organic matter, trihalomethanes, cancer.

Introdução

A presença de compostos orgânicos naturais (CONs) em águas de abastecimento tem ocasionado uma série de problemas na qualidade da água de abastecimento público. Entre eles, está a formação de compostos orgânicos halogenados, chamados de trialometanos (TAMs), em decorrência da reação entre os compostos orgânicos e o cloro livre presente na água tratada (USEPA, 1998; Zarpelon e Rodrigues, 2002).

Foi descoberto no início da década de 70, que o triclorometano (ou clorofórmio) e outros TAMs eram produzidos durante o processo de cloração da água (Ballar *et al.*, 1974). Em virtude da conclusão de um bioensaio sobre a carcinogenicidade do triclorometano (TCM), em ratos e camundongos, realizado pelo *National Cancer Institute*, este fato passou a constituir-se de grande importância a partir de então (Singer, 1993). Atualmente, acredita-se que existe uma forte relação entre o câncer de bexiga, cólon e reto e a ingestão de água tratada, na presença de TAMs (USEPA, 1998).

Os TAMs resultam de uma reação que pode ser descrita da seguinte forma (Symons *et al.*, 1981): Espécies previamente halogenadas + Cloro livre +

Matéria orgânica → TAMs + Subprodutos. Vários fatores como temperatura ambiente, pH do meio, concentração de cloro, características da matéria orgânica (também chamada de precursores dos TAMs) e outros, podem influenciar esta reação (Symons *et al.*, 1981). Os TAMs de aparecimento mais freqüente são o triclorometano (TCM), bromodiclorometano (BDCM), dibromoclorometano (DBCM) e o tribromometano (TBM). À soma algébrica da concentração dos quatro compostos citados anteriormente, denomina-se trialometanos totais (TAMt).

Dado a importância do conhecimento da concentração dos TAMs para a qualidade da água tratada, este trabalho tem por objetivo estudar a formação de TAMs na estação de tratamento de água, onde estão presentes em maiores quantidades os precursores de formação destes compostos.

Material e métodos

Para iniciar o estudo sobre a formação de TAMs, a estação de tratamento de água foi amplamente estudada e com base no fluxograma do processo, oito pontos de amostragem foram dispostos para a coleta de amostras de água.

As coletas e análises foram realizadas em dois períodos distintos: o período de estiagem, no qual compreende a menor carga de matéria orgânica presente no processo, e o período chuvoso, no qual compreende a maior carga de matéria orgânica. O objetivo desta divisão em períodos distintos foi o de comparar a influência da carga de matéria orgânica sobre a formação em TAMs, bem como analisar o comportamento das demais variáveis que influenciam na formação. Dessa forma, procurou-se encontrar os extremos mínimo e máximo na formação em TAMt, com base nas quantidades mínima e máxima de matéria orgânica presentes na estação de tratamento, na água *in-natura*. No período de estiagem, a amostra da água *in-natura* apresentou uma turbidez de 19,3 NTU (uma das mais baixas para o respectivo período) e, no período chuvoso, a amostra coletada apresentou uma turbidez de 850 NTU (uma das mais altas para o respectivo período).

De cada ponto de amostragem foram feitas as seguintes análises: trialometanos totais (TAMt), por cromatografia gasosa com detector por espectrometria de massa com concentrador por *purge-and-trap*; compostos orgânicos naturais (CONs), por meio de leitura a 254 nm em espectrofotômetro UV-VIS; carbono orgânico total (COT), por meio de determinação com Kit da Hach para baixas concentrações; cloro residual (CLres), por método DPD em espectrofotômetro UV-VIS; pH; temperatura (T) e oxigênio dissolvido (OD), por meio de oxímetro digital.

Cálculo do tempo necessário para a água *in-natura* atingir os pontos de amostragem na estação de tratamento

Os oito pontos de amostragem foram tomados de modo a incluir todas as etapas do processo de tratamento, envolvendo também a planta antiga (sub-parte do processo global). As Figuras 1 e 2 ilustram os locais de amostragem. Para que as amostras coletadas ao longo dos oito pontos de amostragem fossem todas oriundas do mesmo volume de controle, inicialmente concebido da água *in-natura*, o tempo necessário para que a água do volume de controle atingisse cada um dos oito pontos de amostragem foi calculado. Tal procedimento permite observar as modificações ocorridas "com uma mesma porção de água" ao longo de todo o processo. Na Tabela 1 constam os resultados do tempo necessário que a água do volume de controle levou para atingir cada um dos oito pontos de amostragem. Na Tabela 2, tem-se os volumes dos equipamentos e tubulações necessários à realização dos cálculos destes tempos.

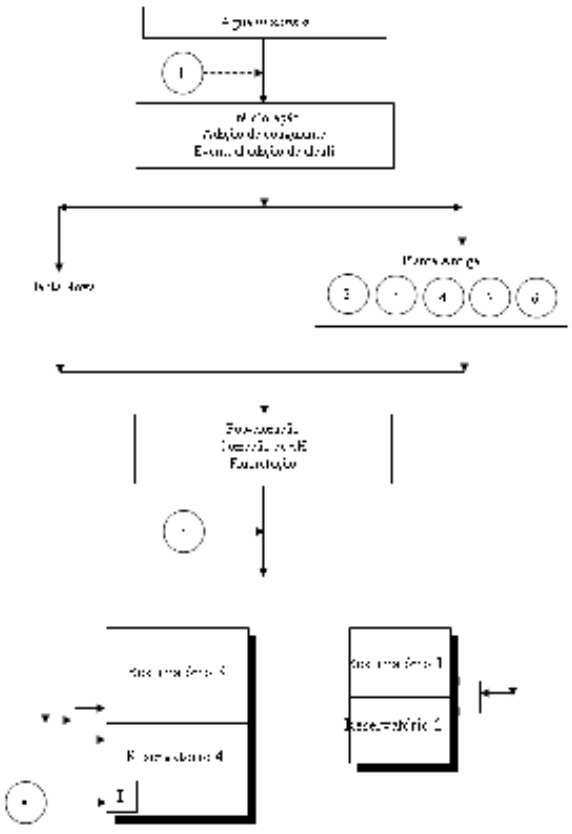

Figura 1. Esquema do sistema de tratamento com os oito pontos de amostragem, contendo a planta nova e a planta antiga.

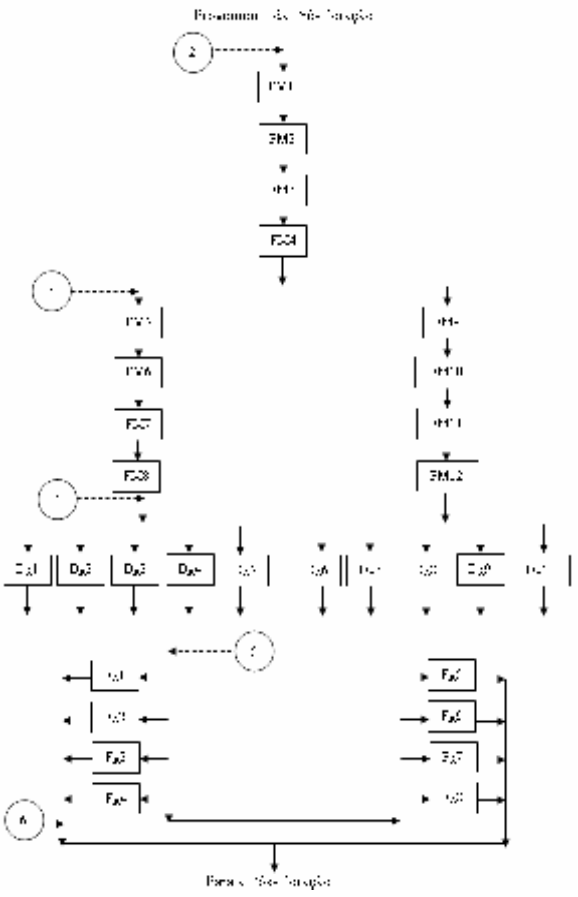

Figura 2. Fluxograma da planta antiga com detalhamento dos pontos de amostragem 2 a 6 (FM: floculador mecânico, D_A: decantador antigo, F_A: filtro antigo).

Tabela 1: Tempo para a coleta das amostras relativas a um mesmo volume de controle, ao longo dos oito pontos de amostragem.

Ponto de amostragem	Descrição do ponto de amostragem	Tempo
1	Água *in-natura*	0s
2	Água coagulada	1 min 40s
3	Água floculada 1	12 min 54s
4	Água floculada 2	29 min 9s
5	Água decantada	50 min 21s
6	Água filtrada	11 min 9s
7	Água após a pós-cloração e correção de pH	60s
8	Água dos reservatórios subterrâneos	8h 23 min

Tabela 2. Volume das tubulações e equipamentos utilizados no cálculo do tempo para a água atingir os pontos de amostragem.

Ponto de amostragem	Descrição do ponto de amostragem	Volume dos equipamentos e/ou tubulações (m^3)
1	Água *in-natura*	Ponto de partida
2	Água coagulada	79,65
3	Água floculada 1	464,50
4	Água floculada 2	524,78
5	Água decantada	906,30
6	Água filtrada	402,31
7	Água após a pós-cloração	47,7
8	Água do reservatório subterrâneo 4	6000,0

Resultados e discussão

Segundo Montgomery (1985), os compostos orgânicos naturais (CONs) advêm do húmus próprio da terra e é resultado da decomposição de matéria orgânica vegetal. No sistema de tratamento de água estes compostos são removidos de maneira a alcançar os padrões de qualidade de água requeridos, de acordo com Portaria 518 do Ministério da Saúde (Portaria 518 do MS, 2004). Na Figura 3 tem-se as medidas de absorbância para compostos orgânicos naturais (CONs) para os pontos de amostragem de 1 a 8, os quais representam o comportamento da remoção gradual de matéria orgânica na ETA, ao longo do processo de tratamento.

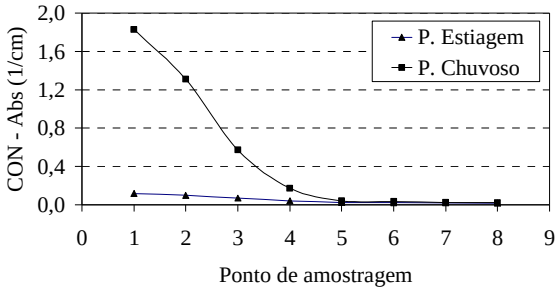

Figura 3. Análises de compostos orgânicos naturais (CONs) ao longo dos pontos de amostragem na ETA.

Por meio da Figura 3, pode-se perceber que a quantidade de matéria orgânica disponível para reagir com o cloro (adicionado antes do segundo e do sétimo ponto de amostragem) é gradativamente removida ao longo do tempo, tanto para o período de estiagem como o período chuvoso. Isto é resultado da remoção pelo processo de tratamento, em suas diferentes etapas.

No ponto 1, na Figura 3, tem-se o maior valor de matéria orgânica para o processo de tratamento, tanto para o período de estiagem quanto para o período chuvoso, que corresponde ao ponto de água bruta, recém-chegada do manancial de abastecimento (Rio Pirapó). Nota-se que a quantidade de matéria orgânica no ponto 1 para o período de estiagem é bem menor, quando comparada com o período chuvoso. No ponto 2 temos a análise de uma amostra de água após a pré-cloração.

A redução no nível em matéria orgânica neste ponto é resultado da oxidação da matéria orgânica pelo cloro e resultado da adição de agente coagulante (sulfato de alumínio), que já começa a agir a partir deste ponto, coagulando a matéria orgânica presente

(a adição de agente coagulante, pré-cloração e eventual adição de álcali, ocorrem no mesmo ponto).

As amostras floculadas são relativas aos pontos 3 e 4, nos quais a água passa por um conjunto de quatro floculadores (anterior ao ponto 3) e por mais quatro floculadores (anterior ao ponto 4). A redução observada é decorrente da aglutinação da matéria orgânica na forma de flocos.

A partir do ponto 5 observa-se que as curvas para os períodos de estiagem e chuvoso atingem um mesmo patamar. Visualmente, as amostras relativas ao ponto 5, para os dois períodos, praticamente já não continham sólidos em suspensão, saindo praticamente translúcidas da etapa de decantação. Dessa forma, quando a água passa para a etapa seguinte, tem-se uma espécie de "ajuste fino" através dos filtros, sendo que praticamente toda a matéria orgânica visualmente presente já havia sido removida pelas etapas anteriores. Na Tabela 3 tem-se os resultados de CONs em UV-254 nm obtidos pelos pesquisadores Garcia-Villanova *et al.* (1997).

Tabela 3. Valores de CONs em UV-254 nm para alguns pontos do sistema de tratamento de água da cidade de Salamanca/Espanha.

Matéria orgânica	Água bruta	Decantadores	Filtros	Água pós-clorada
UV-254 (1/cm)	0,120	0,029	0,029	0,039

Fonte: Garcia-Villanova *et al.* (1997).

Comparando os dados da Tabela 3 com os da Figura 3 percebe-se que, apesar do aumento em matéria orgânica nos dados de Garcia-Villanova *et al.* (1997), dos filtros para a água pós-clorada, os valores são próximos aos obtidos para o período de estiagem, na Figura 3. Vale ressaltar que no trabalho de Garcia-Villanova *et al.* (1997) os pesquisadores realizaram as coletas das amostras somente no período de estiagem.

Na Figura 4, têm-se os resultados da análise de carbono orgânico total (COT) ao longo dos pontos de amostragem na ETA. Para a análise de COT foram escolhidos cinco pontos para analisar o comportamento da remoção da matéria orgânica pelo sistema. A análise foi realizada somente nos pontos onde havia remoção direta da matéria orgânica. Estas análises correspondem aos pontos 1, 3, 4, 5 e 6, conforme consta na Figura 4.

No ponto 1, onde tem-se a análise da água bruta, observa-se o maior valor de matéria orgânica. O ponto 3 corresponde à passagem da água pelo primeiro conjunto de floculadores (quatro no total), e o ponto 4 corresponde à passagem pelo segundo conjunto de floculadores (por mais quatro). A redução observada é resultado da oxidação da matéria orgânica provocada pela pré-cloração e pela remoção do sistema de tratamento. No ponto 5, a água é proveniente do conjunto de decantadores e, no ponto 6, do conjunto de filtros. Similarmente à tendência observada para a análise de CONs, a quantidade de matéria orgânica diminui ao longo dos pontos de amostragem, atingindo quase o mesmo valor no ponto 6, quando comparados os valores de COT para os períodos de estiagem e chuvoso.

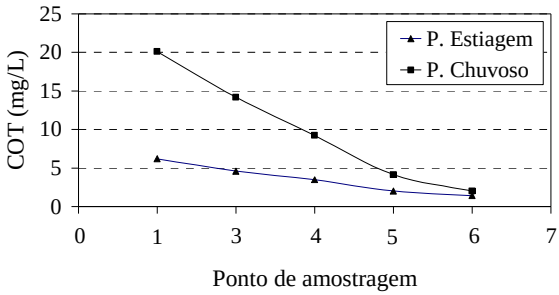

Figura 4. Análises de carbono orgânico total (COT) ao longo dos pontos de amostragem na ETA.

Na Figura 5, observa-se os resultados para a análise de cloro residual ao longo dos pontos de amostragem. Como pode-se verificar, a concentração de cloro residual ao longo do processo aumenta com o tempo. O ponto 1, na Figura 5, corresponde à amostra de água *in-natura*. O ponto 2, corresponde à uma amostra retirada após a pré-cloração. Neste ponto, a água já recebeu a primeira carga de cloro, e este valor de concentração se situa próximo a 0,8 mg/L para o período de estiagem e 0,2 mg/L para o período chuvoso.

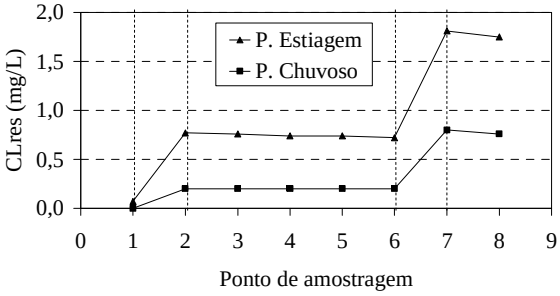

Figura 5. Análises de cloro residual (CLres) ao longo dos pontos de amostragem na ETA.

Este valor de concentração no ponto 2 para o período de estiagem, assim como para o período chuvoso, permanecem praticamente constantes até o ponto 6, onde devido à pós-cloração, anterior ao ponto 7, o valor de cloro residual sobe a aproximadamente 1,80 mg/L para o período de estiagem e 0,80 mg/L para o período chuvoso. No

ponto 8, tem-se a análise de uma água que permaneceu no reservatório subterrâneo n. 4 por um período aproximado de 8 horas, o que ocasiona um pequeno decréscimo na concentração de cloro residual para ambos os períodos.

Apesar da carga de cloro aplicada para o período chuvoso ser maior (Tabela 4) que a aplicada para o período de estiagem, os resultados mostram que em todos os pontos de amostragem os valores de cloro residual para o período chuvoso permanecem abaixo dos valores para o período de estiagem. Isto indica que houve um consumo maior de cloro no período chuvoso, mesmo com uma carga de cloro aplicada maior do que no período de estiagem. Isto possivelmente é devido à oxidação da maior carga de matéria orgânica. Em vista disto, é esperado uma maior formação de TAMs para o período chuvoso do que para o período de estiagem. A Tabela 4 mostra as cargas de produtos químicos aplicados nos períodos de estiagem e chuvoso.

Tabela 4. Cargas de produtos químicos aplicados no processo de tratamento para os períodos de estiagem e chuvoso.

Quantidade de produto químico	P. Estiagem	P. Chuvoso
Pré-cloração (kg Cl_2/m^3 água aduzida)	$1{,}75\ 10^{-3}$	$1{,}06\ 10^{-3}$
Pós-cloração (kg Cl_2/m^3 água aduzida)	$0{,}81\ 10^{-3}$	$2{,}38\ 10^{-3}$
Total cloro (kg Cl_2/m^3 água aduzida)	$2{,}56\ 10^{-3}$	$3{,}44\ 10^{-3}$
Cal hidratada (kg cal/m^3 água aduzida)	0,0	$1{,}19\ 10^{-2}$

O reservatório subterrâneo, além de servir como um tanque de armazenamento também assume a função de fazer com que água permaneça em contato com cloro, por um período mínimo de 30 minutos segundo a Portaria 518 do Ministério da Saúde (2004), antes que seja levada à rede. É neste período que efetivamente ocorre a desinfecção da água. Com base no tempo de residência de aproximadamente 8h, calculado para a água no reservatório nº4, pode-se inferir que a desinfecção foi satisfatória.

Segundo a Portaria nº 518 do Ministério da Saúde (2004), na saída da ETA, a água deve conter um teor mínimo de cloro residual livre de 0,5 mg/L, após ter permanecido em contato com o cloro por um período mínimo de 30 minutos, nos reservatórios de contato. Pela Figura 5 percebe-se que os valores de cloro residual de saída da água após os reservatórios de contato estão bem acima do valor estabelecido pela Portaria nº 518, tanto para o período de estiagem como o período chuvoso.

Fato a ser observado, é que a concentração de cloro começa a diminuir já após o ponto 7. Porém, mesmo após um tempo máximo de 8 horas de permanência no reservatório subterrâneo número 4 este valor de concentração não diminui consideravelmente (1,75 mg/L para o período de estiagem e 0,76 mg/L para o período chuvoso).

Na Figura 6 são apresentados os resultados da análise de pH nos diferentes pontos de amostragem do processo. Pode-se perceber que o comportamento nos pontos de amostragem para o valor do pH, tem uma dependência direta com valores de cloro residual nos respectivos pontos. Quando o cloro entra em contato com a água, há formação de ácido clorídrico, que está presente na forma de íons H^+ e Cl^-, e ácido hipocloroso (HOCl) que rapidamente se dissocia em íons H^+ e íons hipoclorito OCl^-. Assim, quando da adição de cloro, o meio tende a adquirir um caráter ácido e com isto há uma diminuição no valor do pH.

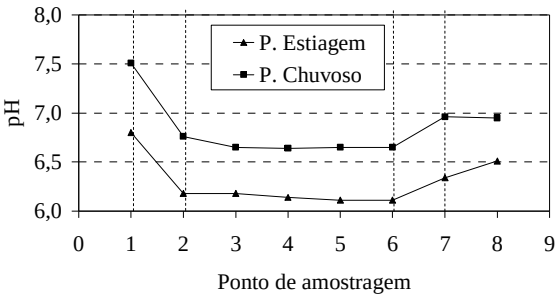

Figura 6. Medidas de pH ao longo dos pontos de amostragem na ETA.

No ponto 1 da Figura 6, os valores de pH observados são os da água *in-natura* vinda do manancial de abastecimento. Pode-se perceber que para o período de estiagem o valor do pH da água *in-natura* é menor do que o valor para o período chuvoso. No ponto 2 a amostra colhida é oriunda após a primeira carga de cloro (pré-cloração) ter sido aplicada. Os valores de pH neste ponto diminuem em conseqüência do caráter ácido adquirido pelo meio e permanecem aproximadamente constantes até o ponto 6. Anterior ao ponto 7, ocorrem simultaneamente a pós-cloração e a correção final de pH. Do ponto 7 ao ponto 8 nota-se um pequeno aumento no valor do pH para o período de estiagem. Este aumento se verifica em conseqüência da diminuição no valor do cloro residual, como ilustrado na Figura 5 para os mesmos pontos.

Na Tabela 5 apresenta-se as medidas de pH obtidas pelos pesquisadores Garcia-Villanova *et al.* (1997), bem como as cargas de cloro aplicadas no processo de tratamento na cidade de Salamanca/Espanha. Estes valores de pH são relativos a uma água *in-natura* com teor de matéria orgânica, através de análise de UV-254 nm, quantificado em 0,120 cm^{-1}, que para o presente caso se caracteriza como uma água relativa a um período de estiagem.

Tabela 5. Medidas de pH e cargas de cloro para alguns pontos de amostragem do sistema de tratamento de água da cidade de Salamanca/Espanha.

Variável	Água bruta	Decantadores	Filtros	Pós-clorada
pH	7,60	6,70	6,80	7,40
Pré-cloração (kg Cl_2/m^3 água)	2,29 10^{-3}	-	-	-
Pós-cloração (kg Cl_2/m^3 água)	-	-	-	1,50 10^{-3}
Total cloro (kg Cl_2/m^3 água)	-	-	-	3,79 10^{-3}

Fonte. Garcia-Villanova *et al.* (1997).

Os valores finais de pH da água produzida são um pouco diferentes (ponto 8 na Figura 6, período de estiagem, e água pós-clorada na Tabela 5). Na legislação brasileira, segundo a Portaria 518 do Ministério da Saúde (2004), a água que sai do sistema de tratamento pode ter o pH situado na faixa de 6,0 a 9,5, o que se constitui em uma faixa bastante grande. Tanto para o período de estiagem como para o período chuvoso, os valores estão dentro da faixa estabelecida. Já com relação às cargas de cloro aplicadas o valor total de cloro aplicado no sistema de tratamento na cidade de Salamanca/Espanha, através da Tabela 5, é maior (2,29 10^{-3} + 1,50 10^{-3} = 3,79 10^{-3} kg Cl_2/m^3 água) que o valor total aplicado na cidade de Maringá (2,56 10^{-3} kg Cl_2/m^3 água) pela Tabela 4, para o período de estiagem.

Na Figura 7 são apresentadas as medidas de temperatura ao longo do processo.

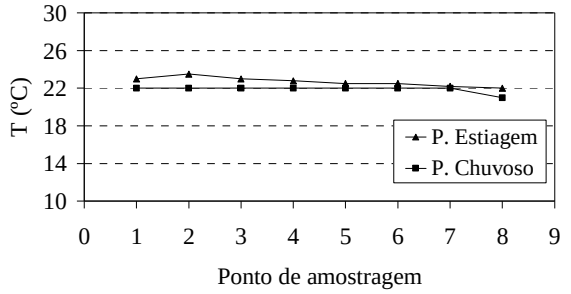

Figura 7. Medidas de temperatura (T) ao longo dos pontos de amostragem na ETA.

Na Figura 7 as medidas de temperatura oscilaram entre 21 e 24ºC, tendo uma média de 22,7ºC, para o período de estiagem e 21,9ºC para o período chuvoso. Segundo Zarpelon e Rodrigues (2002) a cada 10ºC de incremento na temperatura, a taxa de formação de TAMs duplica, ou seja, o efeito da temperatura sobre a velocidade de reação de formação é tal que quanto maior a temperatura, maior é a taxa de reação.

Na Figura 8 têm-se os resultados das análises de oxigênio dissolvido ao longo dos pontos de amostragem. Observa-se na Figura 8 que em todos os pontos os valores mantiveram-se aproximadamente constantes, oscilando numa faixa de 4,0 a 5,0 mg/L, em torno de uma média de 4,7 mg/L para o período de estiagem e 4,4 mg/L para o período chuvoso. A análise de oxigênio dissolvido auxilia no entendimento de que, microorganismos e bactérias ao utilizarem oxigênio dissolvido para se reproduzir contribuem para o aumento da quantidade de matéria orgânica para a reação com o cloro. Nos resultados obtidos não se observou uma variação significativa dessa variável ao longo do sistema de tratamento. Desse fato, pode-se inferir que a atividade microbiológica na ETA não é significativa para acarretar em aumento considerável na formação de TAMs, através da reação entre a matéria orgânica microbiológica presente e o cloro.

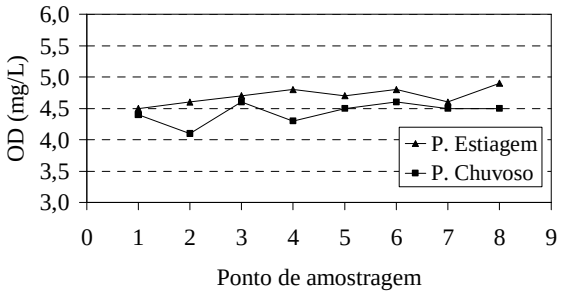

Figura 8. Medidas de oxigênio dissolvido (OD) ao longo dos pontos de amostragem na ETA.

Na Figura 9 têm-se os resultados para a análise de trialometanos totais (TAMt), ao longo dos pontos de amostragem. Pode-se perceber, por meio da Figura 9, que a formação de trialometanos na ETA se dá de maneira progressiva ao longo dos pontos de amostragem. Para ambos períodos estudados, no ponto 1 como ainda não há cloro em contato com a água, não existe a formação de TAMs. Na tendência para o período de estiagem, no ponto 2, já há cloro mas ainda não houve tempo para que a formação ocorresse. No ponto 3, observa-se o início da formação, que continua progressivamente até o ponto 8.

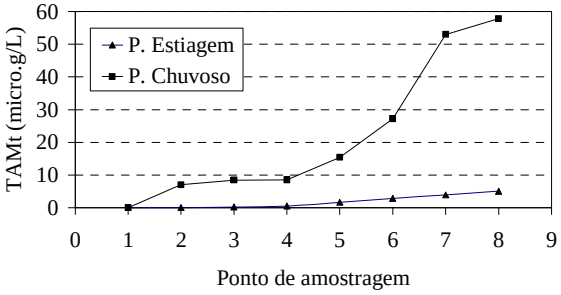

Figura 9. Análises de trialometanos totais (TAMt) ao longo dos pontos de amostragem na ETA.

Desta forma, nota-se que apesar da reação ser descrita na literatura como uma reação lenta, a formação no período de estiagem já se inicia, mesmo que em baixos níveis, a partir do próprio sistema de tratamento, atingindo um patamar de aproximadamente 5 μg/L no ponto 8. No período chuvoso, pode-se perceber que a formação de trialometanos é bem mais acentuada, tendo início já partir do ponto 2. O maior nível alcançado se dá no ponto 8, onde se tem aproximadamente o valor de 57 μg/L. Este valor é bem superior ao valor obtido para o período de estiagem e pode ser entendido como resultado da combinação entre uma elevada quantidade de matéria orgânica presente associado a uma elevada carga de cloro.

Fato importante a ser observado é que os valores obtidos de TAMt para os dois períodos, são valores de extremos, e que na maior parte do tempo de operação da estação de tratamento, os valores de TAMt de saída, possivelmente, estarão situados entre estes dois limites.

A tendência de alteração no valor de TAMt é aumentar lenta e gradativamente, devido às quantidades de cloro residual disponíveis na rede e da quantidade de matéria orgânica não retida pelo sistema de tratamento, oriunda do manancial de abastecimento, que também é enviada à rede.

Na Tabela 6 são apresentados os resultados de TAMt obtidos pelos pesquisadores Garcia-Villanova *et al.* (1997) como uma média de 11 análises em cada ponto em TAMt. As 11 coletas foram realizadas no período compreendido entre fevereiro a julho de 1991.

Tabela 6. Valores médios de TAMt (de um total de 11 análises) para alguns pontos do sistema de tratamento de água da cidade de Salamanca/Espanha.

Variável	Decantadores	Filtros	Água pós-clorada
TAMt (μg/L)	11,5	11,5	14,5

Fonte. Garcia-Villanova *et al.* (1997).

Os valores de TAMt reportados pelos pesquisadores Garcia-Villanova *et al.* (1997), ao contrário das outras análises reportadas e tomadas para comparação (UV-254, cloro residual e pH), são valores médios, e por conseguinte, englobam uma certa faixa de composição da água em termos de compostos orgânicos naturais. Através das análises de CONs da água bruta reportada pelos pesquisadores, respectivas aos dados de TAMt, e através da média destas análises em CONs (0,131 cm^{-1}), os dados de TAMt podem ser enquadrados ou equiparados a um período de estiagem.

Dessa forma, comparando o valor de TAMt da água produzida (pós clorada) da Tabela 6 (14,5 μg/L) verifica-se que este valor é bem maior quando comparado com o valor de TAMt da água produzida, para o período de estiagem da Figura 7 (aproximadamente 5 μg/L). Fato que também deve ser observado, são os valores médios resultantes das 11 análises, para as cargas de cloro, da pré-cloração (2,66 10^{-3} kg Cl_2/m^3) e da pós-cloração (1,67 kg Cl_2/m^3) para as análises de TAMt da Tabela 6, cuja soma (4,33 10^{-3} kg Cl_2/m^3) é maior que a soma da pré e pós-cloração para o período de estiagem (2,56 10^{-3} kg Cl_2/m^3), para a cidade de Maringá. Estes maiores valores de carga de cloro estão de acordo com o maior valor de TAMt da água produzida (pós-clorada) da cidade de Salamanca/Espanha, no período considerado de fevereiro a julho, em comparação com o valor de TAMt da água produzida, para o período de estiagem, da cidade de Maringá. As mais altas cargas de cloro aplicadas tal como na cidade de Salamanca/Espanha, apresentam uma significante contribuição na formação de TAMt.

Na Figura 10 tem-se a discriminação para os compostos que constituem a soma TAMt para o período de estiagem, sendo: BDCM (bromodiclorometano), TCM (triclorometano), DBCM (dibromoclorometano) e TBM (tribromometano).

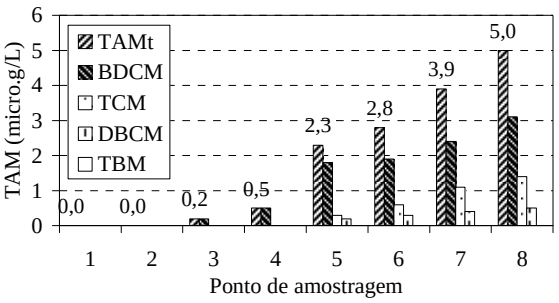

Figura 10. Discriminação para os compostos constituintes da soma de TAMt, para o período de estiagem.

Por meio da Figura 10 pode-se perceber que as parcelas de cada composto (BDCM, TCM, DBCM e TBM) na soma total para a concentração de TAMt, aumentam de concentração progressivamente do ponto 2 ao ponto 8. Em todas as parcelas, o composto de maior concentração é o BDCM enquanto que o de menor concentração detectado, é o DBCM. Da literatura (Symons *et al.*, 1981; Fernícola e Azevedo, 1984; Tominaga e Mídio, 1999), tem-se que o TCM é o composto que aparece em maior concentração, quando comparado com o BDCM. Entretanto, obteve-se que para o período de estiagem, a concentração de BDCM superou a

concentração de TCM, na soma total.

Isso pode ser explicado no sentido de que o cloro no momento do ataque à estrutura húmica foi reativo o suficiente para ocupar somente duas, das três posições possíveis, na estrutura dos TAMs. Da Tabela Periódica tem-se que o elemento cloro é mais eletronegativo que o bromo e, por isso, tende a ser mais reativo. Contudo a literatura também cita que a reação de formação de TAMs é uma reação lenta, o que pode ter proporcionado ao átomo de bromo permanecer na estrutura, até o momento em que cada posição fosse definitivamente ocupada por um átomo de cloro.

A origem mais provável de onde o elemento bromo esteja vindo é do manancial de abastecimento, pois o processo não emprega compostos com o elemento bromo. Dessa forma haveria uma competição pelas posições adjacentes ao carbono central na estrutura dos TAMs, onde lentamente o cloro tenderia a levar vantagem sobre o bromo. O ataque na estrutura se daria com dois fins: o de quebrar as ligações covalentes, desfazendo a estrutura dos CONs como um todo e reduzindo-a a estrutura dos TAMs (e demais sub-produtos) como o de tomar o lugar nas posições onde bromo se encontraria. Isto provavelmente levaria certo tempo para acontecer e dependeria também da quantidade de cloro que ataca a estrutura, já que o cloro teria duas funções dentro da estrutura e estaria concorrendo com ninguém menos que seu sucessor imediato, na escala de reatividade química.

Na Figura 11 tem-se a discriminação da soma total TAMt para o período chuvoso.

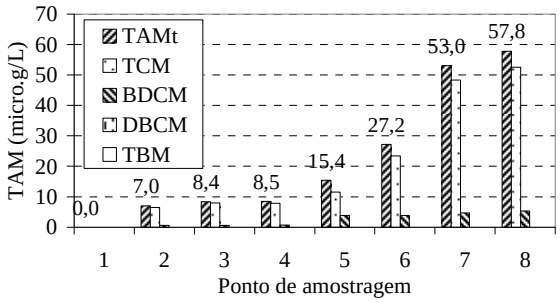

Figura 11. Parcelas constituintes da soma TAMt, para o período chuvoso.

Para o período chuvoso, somente dois compostos aparecem que são o TCM e BDCM. Ao contrário do que obteve-se para o período de estiagem, no período chuvoso o composto que aparece em maior concentração é o TCM, sendo seguido pelo BDCM.

Neste caso, para o período chuvoso, onde a quantidade de cloro utilizada é bem maior do que a utilizada para o período de estiagem, o ataque do cloro estaria ocorrendo em maior quantidade quando comparado com o período de estiagem, o que possivelmente, estaria contribuido para uma maior formação na concentração de TCM.

Conclusão

As análises de matéria orgânica mostram que o sistema de tratamento remove quase que integralmente toda a quantidade em compostos orgânicos naturais e em carbono orgânico total que adentram ao sistema de tratamento, através da água *in-natura*. Porém, certa quantidade passa pelo sistema de tratamento e é enviada para a rede de distribuição.

Apesar da carga de cloro aplicada para o período chuvoso ser maior que a aplicada para o período de estiagem, os resultados mostram que em todos os pontos de amostragem, houve um consumo maior de cloro no período chuvoso, devido, possivelmente, à oxidação da maior carga de matéria orgânica presente. Concordando com este fato, os valores de concentração de TAMt para o período chuvoso foram bem maiores do que para o período de estiagem.

Os valores de saída de concentração de cloro residual, após os reservatórios de contato, encontram-se bem acima do valor mínimo estabelecido pela Portaria nº 518 do Ministério da Saúde (2004), que é de 0,5 mg/L. Isto por um lado garante a concentração mínima exigível na rede, mas por outro, proporciona uma maior formação em TAMs.

Se por um lado o pH da água de saída da ETA é baixo (abaixo de 7,0 para ambos os períodos estudados) como conseqüência de uma quantidade de cloro acima de 0,5 mg/L na água (quantidade mínima segundo a Portaria 518 na saída da ETA), por outro, a população que mora próxima à estação de tratamento pode ser penalizada sentindo forte gosto e odor em conseqüência da reação do cloro com a tubulação de ferro-fundido (que praticamente circunda toda a ETA).

Com base nas médias de temperatura obtidas para os dois períodos não é possível inferir uma conclusão sobre a formação de TAMs com base na tendência observada, pois os valores observados são muito próximos entre si.

Em relação às análises de oxigênio dissolvido, observou-se não haver uma variação significativa dessa variável ao longo do sistema de tratamento. Desse fato, pode-se inferir que a atividade microbiológica na ETA não é significativa para acarretar em um aumento considerável na formação de TAMt através da reação entre a matéria orgânica

microbiológica presente e o cloro.

Os maiores valores de TAMt na saída do sistema de tratamento para o período chuvoso podem ser entendidos como resultado da combinação entre uma elevada quantidade de matéria orgânica presente associado a uma elevada carga de cloro, também disponível.

A projeção na tendência para alteração no valor de TAMt, a partir da ETA, é aumentar gradativamente, devido às quantidades de cloro residual disponíveis na rede e matéria orgânica oriunda do manancial de abastecimento, que passa diretamente para a rede. Desse contexto, pode-se concluir que a tendência é o aumento lento e progressivo em TAMt na água, até a residência do usuário.

Nomenclatura

BDCM: bromodiclorometano, μg/L
CLres: cloro residual, mg/L
CONs: compostos orgânicos naturais, 1/cm (absorbância)
COT: carbono orgânico total, mg/L
D_A: decantador antigo
DBCM: dibromoclorometano, μg/L
ETA: estação de tratamento de água
FM: floculador mecânico
OD: oxigênio dissolvido, mg/L
T: temperatura, ºC
TAMs: trialometanos
TAMt: trialometanos totais, μg/L
TBM: tribromometano, μg/L
TCM: triclorometano, μg/L

Referências

BALLAR, T.A. *et al*. The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters, *J. Am. Water Works Assoc.*, Denver, v. 66, n. 12, p. 703-6, 1974.

FERNÍCOLA, N.A.G.G.; AZEVEDO, F.A. Water levels of trihalomethanes (THM) in four different supply systems from São Paulo, (Brazil). *J. Environ Health,* Denver, v. 46, p. 187-188, 1984.

GARCIA-VILLANOVA, R.J. *et al*. Formation, evolution and modeling of trihalomethanes in the drinking water of a town: I. At the Municipal Treatment Utilities. *Water Res,* Kidlington, v. 31, n. 6, p. 1299-1308, 1997.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria n. 518 de 25 de março de 2004. *Diário Oficial da União*, Brasília, mar. 2004.

MONTGOMERY, J. *Water treatment:* principles and design, New York: John Wiley & Sons, 1985.

SINGER, P.C. Formation and characterization of disinfection by-products. *In*: CRAUN GF. (Ed.). *Safety of water disinfection:* balancing chemical and microbial risks. Washington, D.C.: Ilsi Press, p. 201-219, 1993.

SYMONS, J.M. *et al*. Treatment techniques for controlling trihalomethanes in drinking water. Cincinnati: EPA. p. 10-22. [EPA/600/2-81/156], 1981.

TOMINAGA, M.Y.; MÍDIO, A.F. Exposição humana a trialometanos presentes em água tratada, *Rev. Saúde Pública,* São Paulo, v. 33 n. 4, p. 413-21, 1999.

USEPA-ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1998. Stage 1 Disinfectants and Disinfection Byproducts Rule (Stage 1 DBPR), 63 FR 69390, December 16, v. 63, n. 241.

ZARPELON, A.; RODRIGUES, E.M. Os trialometanos na água de consumo humano, *Rev. Tec. Sanepar,* São Paulo, n. 17, Jan-Jun., 2002.

Received on August 09, 2005.
Accepted on December 16, 2005.