

# Estudo do potencial de formação de trihalometanos na lagoa de Extremoz (RN)

*Study of trihalomethanes potencial formation in Extremoz-RN pond*

Rafaela Ribeiro de Oliveira<sup>1\*</sup> , André Luis Calado Araújo<sup>1</sup> , Marco Antonio Calazans Duarte<sup>1</sup> 

## RESUMO

O potencial de formação de trihalometanos (PFTHM) é uma metodologia utilizada para avaliar a possibilidade de formação de subprodutos da desinfecção (SPD) por cloração durante o processo de tratamento da água. Trihalometanos (THM) são compostos organoclorados e representam a soma de clorofórmio, diclorobromometano, dibromoclorometano e bromofórmio, sendo a principal classe de SPD formados a partir da reação entre o cloro residual livre e a matéria orgânica natural (MON) presente na água bruta de mananciais de superfície. Esta pesquisa teve como objetivo avaliar o PFTHM resultante da aplicação de cloro na água bruta da lagoa de Extremoz, cuja tecnologia de tratamento utilizada é a filtração direta, seguida de desinfecção com cloro. Os resultados obtidos indicaram presença de matéria orgânica natural hidrofílica com predominância de ácidos fúlvicos na água bruta do manancial. A concentração média de TTHM<sub>4</sub> (4,22 mg.L<sup>-1</sup>) revelou que a água do manancial possui forte potencialidade para formação de compostos orgânicos halogenados. O clorofórmio representou cerca de 80% da concentração total de THM nos ensaios realizados. Foram observadas correlações fortes e significativas entre as variáveis dureza (R = 0,90 e p = 0,005) e cor aparente (R = -0,93 e p = 0,002) da água bruta, resultados que indicaram que íons Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> podem promover a formação de THM, assim como a cor aparente.

**Palavras-chave:** trihalometanos; subprodutos da desinfecção; tratamento de água; oxidação.

## ABSTRACT

Trihalomethanes formation potential (THMFP) has been used to evaluate the possibility of disinfection byproduct (DBP) formation by chlorination during the water treatment process. Trihalomethanes (THM) are organochlorine compounds and represents the sum of chloroform, dichlorobromomethane, dibromochloromethane, and bromoform, and is the main class of DBP formed from the reaction between free residual chlorine and natural organic matter (NOM) present in the source waters of surface fountains. This research evaluates the THMFP on the source water from the Extremoz Pond (Natal-RN, Brazil), which is treated by direct filtration followed by chlorine disinfection. Results indicated the presence on source water of hydrophilic natural organic matter with the predominance of fulvic acids. The mean concentration of TTHM<sub>4</sub> (4,22 mg.L<sup>-1</sup>) showed that the source water has a strong potential for halogenated organic compounds formation. Chloroform represented about 80% of the total THM concentration in the assays performed. Significant and strong correlations were observed between hardness (R = 0,90 and p = 0,005) and apparent color (R = -0,93 and p = 0,002) attesting that Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> ions can promote the formation of THM, as well as the apparent color.

**Keywords:** trihalomethanes; disinfection by-products; water treatment; oxidation.

## INTRODUÇÃO

Os trihalometanos (THM) são compostos orgânicos clorados e a principal classe de subprodutos formados durante a etapa da desinfecção no processo de tratamento da água bem como são considerados indicadores da presença de outros compostos orgânicos na água. No Brasil e em muitos países do mundo, as estações de tratamento de água (ETA) utilizam o cloro, em suas diversas formas, como pré-oxidante e desinfetante, tendo em vista a eficiência do processo de cloração na destruição de vírus e bactérias nocivas que elimina o risco sanitário e apresenta baixo custo, além de produzir residual estável (WHO, 2011). Contudo, a prática da cloração tem sido questionada do ponto de vista do risco químico, devido à

possibilidade de formação de compostos organo-halogenados na água potável (GUAY; RODRIGUEZ; SÉRODES, 2005; ROSALÉM *et al.*, 2013).

A formação de subprodutos da desinfecção (SPD) está associada, principalmente, à reação do cloro residual livre com a matéria orgânica natural (MON) presente nos mananciais, considerada o principal precursor e composta de ácidos húmicos e fúlvicos. A reação de formação inicia-se quando há o contato entre os percussores e o reagente (cloro) e pode continuar ocorrendo enquanto houver cloro livre disponível. Os principais SPD são THM, ácidos haloacéticos (HAAC), haloacetonas, hidrato de cloral e cloropicrina (LATIFOGLU, 2003; MEYER, 1994; WHO, 2000).

<sup>1</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte - Natal (RN), Brasil.

\*Autor correspondente: rafaelaribeiro.o@hotmail.com

Recebido: 26/06/2017 - Aceito: 12/02/2019 - Reg. ABES: 181889

Para a reação da MON com o cloro utilizado no tratamento, outros fatores — tais como pH, temperatura, concentração e propriedades naturais da matéria orgânica natural e tempo de contato com o cloro — podem influenciar na formação de SPD (MEYER, 1994; NIKOLAOU; KOSTOPOULOU; LEKKAS, 1999).

A investigação quanto à presença de SPD em águas de abastecimento submetidas à etapa de cloração é uma questão importante, uma vez que, além de esses compostos serem considerados potencialmente cancerígenos, também foram associados a problemas mutagênicos. No Brasil, diante da necessidade de controle dos SPD, a Portaria de Consolidação MS/GM nº 5/2017 — anexo XX — define a frequência mínima trimestral para análise das concentrações de THM nos sistemas de abastecimento que utilizam águas captadas de mananciais superficiais, tendo como valor máximo permitido (VMP) a concentração de 0,1 mg.L<sup>-1</sup> para THM. Outros países adotam limites de referência inferiores, como 25 µg.L<sup>-1</sup> na Alemanha, 75 µg.L<sup>-1</sup> na Holanda, 10 µg.L<sup>-1</sup> na França e 80 µg.L<sup>-1</sup> nos Estados Unidos. Além de THM, a legislação brasileira define também VMP para HAAC de 0,08 mg.L<sup>-1</sup> (BRASIL, 2017; GUAY; RODRIGUEZ; SÉRODES, 2005; RODRIGUEZ *et al.*, 2007).

Os THM normalmente formados em águas são as espécies bromadas e cloradas, das quais as principais são clorofórmio ou triclorometano (CHCl<sub>3</sub>), diclorobromometano (CHCl<sub>2</sub>Br), dibromoclorometano (CHClBr<sub>2</sub>) e bromofórmio ou tribromoetano (CHBr<sub>3</sub>), e a soma desses quatro compostos é denominada de THM totais (LATIFOGLU, 2003).

Em escala real, na maioria das ETA, os SPD não são devidamente avaliados desde a captação de água bruta, passando por todas as etapas de tratamento até a rede de distribuição. Por esse motivo, faz-se necessária uma investigação sobre a caracterização qualitativa e quantitativa de subprodutos da oxidação, utilizando THM como indicadores dos compostos gerados em ETA (DUARTE, 2011).

No estado do Rio Grande do Norte, até o presente trabalho não existiam estudos sobre as condições dos mananciais que são utilizados para fins de abastecimento e, diante desse cenário, o objetivo desta pesquisa foi avaliar o potencial de formação dos trihalometanos (PFTHM) resultante da aplicação de cloro na água bruta da lagoa de Extremoz, importante manancial do Rio Grande do Norte, pois é o responsável pelo fornecimento de água potável para cerca de 300 mil habitantes da zona norte da cidade do Natal.

## METODOLOGIA

### Caracterização da área de estudo

A pesquisa foi realizada com a água bruta proveniente da lagoa de Extremoz, localizada no município de Extremoz (5°42'20"S e 35°18'26"O), a aproximadamente 15 km do município do Natal (RN). Ela está inserida na bacia hidrográfica do rio Doce, recebendo descargas ao sul do Rio Guagiru e ao norte do Rio Mudo. Possui capacidade de 11.019.525 m<sup>3</sup>

em 3,59 km<sup>2</sup> de área, com profundidade média de 4,0 m. O manancial é responsável pelo fornecimento de água para cerca de 300 mil habitantes da cidade do Natal (RN) (JERÔNIMO; SOUZA, 2013; NATAL, 2009).

O manancial sofre diversas influências, principalmente por estar localizado próximo à região metropolitana do Natal e por estar cercado de prédios residenciais, hotéis, indústrias (Distrito Industrial do Natal) e granjas, atividades que comprometem a qualidade de suas águas (JOUBERT *et al.*, 2002).

### Caracterização da água bruta

As amostras de água foram coletadas na chegada da ETA Extremoz, de acordo com as orientações da American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) e Water Environment Federation (WEF) (2012) e da United States Environmental Protection Agency (USEPA, 1995). As coletas compreenderam o período de agosto a outubro de 2016. A ETA Extremoz está em operação desde 1992 a cargo da Companhia de Águas e Esgotos do Estado do Rio Grande do Norte (CAERN) e tem capacidade de 500 L.s<sup>-1</sup>.

A caracterização da água, quanto aos parâmetros físico-químicos foi realizada por meio dos ensaios descritos na Tabela 1.

Os parâmetros escolhidos para a avaliação da água bruta representam as variáveis envolvidas direta e/ou indiretamente na formação de SPD/subproduto da oxidação (SPO) da água.

Cor aparente/verdadeira, absorvância específica a 254 nm, carbono orgânico total (COT)/carbono orgânico dissolvido (COD) e absorvância da radiação ultravioleta específica (SUVA, do inglês *specific ultraviolet absorbance*) representam a indicação de constituintes orgânicos na água, ou, como comumente são chamados, precursores para a formação de subprodutos.

Especificamente COT e COD quantificam, de forma indireta, a presença de matéria orgânica na água. Por outro lado, SUVA consiste na razão entre a absorvância medida no comprimento de onda de 54 nm em m<sup>-1</sup> e a concentração de COD em mg.L<sup>-1</sup>, conforme Equação 1 (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

$$\text{SUVA [L.(mg.m)}^{-1}] = 100 \text{ (cm.m)}^{-1} [\text{UV}_{254\text{nm}} \text{ (cm}^{-1}) / \text{COD (mg.L}^{-1})] \quad (1)$$

Em que:

SUVA = *specific ultraviolet absorbance*;

UV = ultravioleta;

COD = carbono orgânico dissolvido.

### Potencial de formação dos trihalometanos

As análises cromatográficas para a determinação de THM foram realizadas utilizando um cromatógrafo a gás (CG) da marca Thermo Scientific, modelo Trace CG Ultra NPD/ECD, com detector de captura de elétrons (ECD). O método utilizado tanto para a extração, quanto

para a análise de THM foi baseado no procedimento descrito pela metodologia USEPA 551.1 (1995).

As condições analíticas do método adequadas para o equipamento utilizado foram: temperatura do injetor de 230°C; fluxo de injeção de 60 mL.min<sup>-1</sup>; temperatura do detector de 290°C; coluna Varian, VF-1ms, com 30 m × 0,25 mm e 0,25 mm de filme; tipo de injetor Splitless. Para a extração, foi utilizado o solvente pentano grau *high performance liquid chromatography* HPLC/UV pesticida (Macron Fine Chemicals).

A potencialidade de formação de THM na água bruta da lagoa de Extremoz foi mensurada com base no método APHA, AWWA e WEF 5710 (2012) e determinada pela diferença entre a concentração final de trihalometanos totais (TTHM<sub>t</sub>) e a concentração inicial (TTHM<sub>0</sub>), denominada de PFTHM, uma vez que as concentrações iniciais de THM foram próximas a 0.

O PFTHM da água da lagoa de Extremoz foi determinado inicialmente por meio de ensaios com variações de doses de cloro que garantissem um residual de cloro livre entre 3,0 e 5,0 mg.L<sup>-1</sup> após sete dias de reação. Foram testadas doses de 5,0; 10,0; 15,0; 17,5; 20,0; e 30,0 mg.L<sup>-1</sup> de cloro, as quais resultaram residuais de 0,1; 0,4; 2,7; 3,8; 5,8; e 13,0 mg.L<sup>-1</sup> Cl<sub>2</sub>, respectivamente.

O cloro residual livre foi medido por meio do método APHA, AWWA e WEF 4500-Cl<sup>-</sup> (2012) adaptado (método N,N-Dietil-1,4-Fenilenodiamina (DPD) colorimétrico), utilizando espectrofotômetro de UV/VIS (DR 5000, HACH). Ao fim do tempo de reação, as amostras foram transferidas para frascos com volume de 60 mL, contendo a preservação indicada no método de análise de THM. Imediatamente os frascos eram fechados e armazenados a uma temperatura de 4 ± 2°C, até o momento de proceder a análise.

Uma vez que a metodologia determina que sejam quantificadas as concentrações preliminares de THM, a água bruta, sem adição de

nenhum reagente químico utilizado no processo de tratamento, foi caracterizada quanto às concentrações desses compostos, cujo resultado foi utilizado para o cálculo do PFTHM.

### Tratamento estatístico dos dados

Para os resultados obtidos nos ensaios físico-químicos da água bruta e no PFTHM, foram calculados os principais parâmetros da estatística descritiva — médias aritméticas, máximo, mínimo e desvio padrão — e indicadas as dispersões ocorridas por meio dos intervalos entre os valores mínimos e máximos.

O teste de correlação de Pearson foi realizado como forma de evidenciar as relações existentes entre as variáveis físico-químicas e o PFTHM. O tratamento dos dados foi realizado utilizando o software Oring, versão 8.0. As correlações foram definidas como fracas (0,00 < R < 0,39), moderadas (0,40 < R < 0,69) e fortes (0,70 < R < 1,00).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização físico-química da água bruta

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos do monitoramento dos parâmetros de qualidade da água bruta realizados com amostras da lagoa de Extremoz no período de agosto a outubro de 2016.

Como forma de prevenção e redução da formação de SPD, a USEPA (1999) recomenda que os valores para SUVA não sejam superiores a 2 L.(mg.m)<sup>-1</sup>. Os resultados demonstraram que, durante o período estudado, apenas 27% dos valores se encontraram abaixo do recomendado pela USEPA (1999).

De acordo com Edzwald e Van Benschoten (1990), os resultados de SUVA indicam que a água da lagoa de Extremoz possui, principalmente,

**Tabela 1** - Descrição dos métodos utilizados nos ensaios físico-químicos.

Parâmetro	Metodologia	Equipamento
UV <sub>254nm</sub>	APHA, AWWA e WEF 5910	Espectrofotômetro de UV/VIS, Cary 50, Varian
Cor aparente Cor verdadeira	APHA, AWWA e WEF 2120	Colorímetro portátil DM-COR, Digimed
Temperatura	APHA, AWWA e WEF 2550 B	Termômetro digital, Instrutemp
pH	APHA, AWWA e WEF 4500-H <sup>+</sup> B	pHmetro, Inolab level 2, WTW
Dureza	APHA, AWWA e WEF 2340 B	Espectrômetro de absorção atômica, AA 6800, Shimadzu
Carbono orgânico total Carbono orgânico dissolvido	APHA, AWWA e WEF 5310	Analizador de carbono orgânico total (TOC)/TNb Mult N/C, Analytkjena
Oxigênio dissolvido	APHA, AWWA e WEF 4500-O	Titulométrico
Condutividade elétrica	APHA, AWWA e WEF 2510	Conduvímeter, Inolab Level 2, WTW
Amônia	APHA, AWWA e WEF 4500-NH <sub>3</sub> D	pHmetro, Orion 4 Star, Thermo Corporation
Alcalinidade	APHA, AWWA e WEF 2320	Titulométrico
Turbidez	APHA, AWWA e WEF 2130 B	Turbidímetro portátil, 2100Q, HACH

UV<sub>254nm</sub>: absorvância a 254 nm; pH: potencial hidrogeniônico; APHA: American Public Health Association; AWWA: American Water Works Association; WEF: Water Environment Federation.

matéria orgânica de origem não húmica, tendo em vista que os valores obtidos se encontram abaixo de  $4,0 \text{ L} \cdot (\text{mg} \cdot \text{m})^{-1}$ . Esse resultado indicou também que o COD é composto, em sua maior parte, de características menos aromáticas e com menor peso molecular, quando comparado com águas com valores de SUVA mais elevados. Segundo Piccolo (2002), MON possui características relativamente hidrofílicas, ou seja, a matéria orgânica é basicamente composta de ácidos fúlvicos.

Duarte (1999) verificou níveis de fósforo total ( $104 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ), nitrogênio total ( $339 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) e clorofila a ( $40 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ), no ponto de captação da CAERN no manancial, que podem estar associados ao valor médio de  $6,53 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de COT encontrado.

O pH, no que diz respeito à etapa de desinfecção, é uma variável importante em sistemas de tratamento de água por influenciar diretamente na concentração das diversas espécies químicas existentes na água, além de estar associado a outras propriedades, como a cor verdadeira (LENZI; FAVERO; LUCHESE, 2012).

Durante o período da pesquisa, o pH apresentou pequena faixa de variação (mínimo de 7,25 e máximo de 7,50). Pesquisas anteriormente realizadas nesse manancial verificaram valores entre 6,8 e 7,8, frequentes em lagos da região que recebem contribuições de águas superficiais, principalmente em função da geologia da bacia hidrográfica, que compreende solos calcários e areno-argilosos (DUARTE, 1999).

Os resultados de condutividade elétrica foram registrados na faixa de 261 a  $283 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , valores próximos aos mensurados por Duarte (1999) e Cirne (2014), que obtiveram resultados variando entre 303 a 446 e 346 a  $388 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

Embora a cor verdadeira seja um indicador da presença de matéria orgânica na água, a Resolução CONAMA nº 357/2005 estabelece o

limite de  $75 \text{ mg Pt-Co} \cdot \text{L}^{-1}$  para águas de classe 2. Os resultados obtidos para a água bruta variaram de 17 a  $23 \text{ mg Pt-Co} \cdot \text{L}^{-1}$ , o que está abaixo do limite estabelecido pela legislação de classificação dos corpos de água e pelas diretrizes ambientais para o seu enquadramento.

Apesar de a turbidez ser uma variável de natureza organoléptica, águas naturais com elevados valores desse parâmetro podem conter microrganismos patogênicos, tais como cistos de giárdia e *Cryptosporidium parvum* (LOPES *et al.*, 2011). Além disso, valores superiores a 5 uNT podem comprometer a etapa de desinfecção da água, pois os microrganismos tendem a se associar às partículas da matéria orgânica em suspensão, dificultando a ação do desinfetante (LENZI; FAVERO; LUCHESE, 2012). No período estudado, a turbidez da água bruta da lagoa de Extremoz variou de 1,43 a 1,77 uNT.

Dados obtidos por Duarte (1999) indicaram que a água da lagoa de Extremoz tem cor aparente com predominância sobre a turbidez, por causa, principalmente, do fitoplâncton e da matéria orgânica dissolvida presente no manancial, fato que ainda pode ser observado nos dias atuais.

As concentrações dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  responsáveis pela dureza da água se mantiveram estáveis durante o período da pesquisa. O resultado médio foi de  $47,34 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ , o que classifica a água do manancial, segundo Richter (2009), como mole ou branda ( $< 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ ), valores também constatados por Duarte (1999), que obteve resultados mínimos de dureza na ordem de  $26 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ .

O resultado médio da alcalinidade obtido para o período estudado foi de  $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ . Valores de dureza superiores ao de alcalinidade indicam que há uma parcela desta não carbonatada e associada a outros íons, como cloretos e sulfatos (RICHTER, 2009).

**Tabela 2** - Características físico-químicas da água bruta da lagoa de Extremoz, no período de agosto a outubro de 2016.

Parâmetros	n	Média	Mínimo	Máximo	Desvio padrão
Alcalinidade ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ )	11	40,00	38,64	42,43	1,44
Amônia ( $\text{mg NH}_3 \cdot \text{N} \cdot \text{L}^{-1}$ )	10	0,24	0,10	0,35	0,08
COD ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	11	5,28	4,76	5,64	0,28
Condutividade ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	11	268	261	283	7,88
Cor aparente (uH)	7	20	17	23	2
Cor verdadeira (uH)	7	11	10	12	1
COT ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	11	6,53	5,61	6,96	0,40
Dureza ( $\text{mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ )	11	47,34	40,87	54,50	4,75
Oxigênio dissolvido ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ O}_2$ )	11	6,01	5,29	6,57	0,37
pH	11	7,41	7,25	7,50	0,07
SUVA [ $\text{L} \cdot (\text{mg} \cdot \text{m})^{-1}$ ]	11	2,31	1,83	3,72	0,51
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	9	27,2	26,5	27,5	0,50
Turbidez (uNT)	7	1,54	1,43	1,77	0,12
$\text{UV}^{254}_{254\text{nm}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	11	0,1226	0,0968	0,2056	0,0290

COD: carbono orgânico dissolvido; COT: carbono orgânico total; pH: potencial hidrogeniônico; SUVA: *specific ultraviolet absorbance* (absorbância específica na região do ultravioleta);  $\text{UV}^{254}_{254\text{nm}}$ : absorbância a 254 nm; uNT: unidade nefelométrica de turbidez; uH: unidade de Hazen equivalente a  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Pt-Co}$ .

Com relação à amônia, os valores encontrados variaram de 0,10 a 0,35 mg.L<sup>-1</sup> NH<sub>3</sub>-N e indicaram a baixa probabilidade da formação de cloraminas durante a etapa de desinfecção, já que, mesmo antes do tratamento, os resultados já se encontravam abaixo do VMP estabelecidos pela Portaria de Consolidação MS/GM nº 5/2017, anexo XX (1,5 mg.L<sup>-1</sup> NH<sub>3</sub>-N).

O oxigênio dissolvido representa um parâmetro que está relacionado diretamente com a quantidade e a natureza de matéria orgânica presente no corpo aquático. A concentração média de 6,01 mg.L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub> verificada durante a pesquisa se enquadra no limite estabelecido para classe 1 segundo a Resolução CONAMA nº 357/2005 (superiores a 6 mg.L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>).

### Potencial de formação dos trihalometanos

Os teste iniciais relacionados ao PFTHM indicaram o uso de uma dose de cloro de 17,5 mg.L<sup>-1</sup>, a qual produziu um residual de cloro livre de 3,8 mg.L<sup>-1</sup>, dentro da faixa estabelecida pela metodologia APHA, AWWA e WEF 5710 (2012). Os resultados apresentados correspondem ao PFTHM, já que as concentrações de TTHM<sub>0</sub> na água bruta foram próximas a 0.

Os resultados dos ensaios experimentais do PFTHM para o período estudado corresponderam à concentração média de 4,22 mg.L<sup>-1</sup>, com concentrações máxima de 4,69 mg.L<sup>-1</sup> e mínima de 3,48 mg.L<sup>-1</sup>. A Figura 1 apresenta as concentrações, por parâmetro, que compõem os THM.

No limite de detecção da análise cromatográfica realizada, o clorofórmio foi o analito que apresentou valor mais elevado, com concentração média de 3,41 mg.L<sup>-1</sup> e desvio padrão de 0,41 mg.L<sup>-1</sup>. A concentração média para diclorobromometano foi 0,70 mg.L<sup>-1</sup>, com desvio padrão de 0,09 mg.L<sup>-1</sup>, e a concentração média para dibromoclorometano foi de 0,11 mg.L<sup>-1</sup>, com desvio padrão de 0,01 mg.L<sup>-1</sup>. Quanto às concentrações de bromofórmio, estas não puderam ser quantificadas, pois apresentaram-se abaixo do limite de quantificação (LQ) do método utilizado.

O tempo de contato do cloro com a MON presente nas águas é uma das variáveis associadas à formação de THM. A Figura 2 mostra a evolução das concentrações de THM a cada 24 horas a partir do início do ensaio, finalizado ao completar 168 horas.

Considerando que a concentração de THM atinge o total de 100% quando finalizadas 168 horas de reação, os resultados obtidos demonstraram que, transcorridas 96 horas, a concentração de THM atingiu, aproximadamente, 95% do total (3,38 mg.L<sup>-1</sup>), o que divergiu dos resultados obtidos por Richter (2009), uma vez que a concentração de THM atingiu 96% do total após decorridas 72 horas.

As variações das concentrações de THM foram praticamente inalteradas a partir de 120 horas de reação. A exemplo disso, a concentração de 3,51 mg.L<sup>-1</sup> variou apenas 0,03 mg.L<sup>-1</sup> ao atingir 144 horas e 0,01 mg.L<sup>-1</sup> após 168 horas, com concentração igual a 3,56 mg.L<sup>-1</sup>.

Quanto à avaliação individual de cada parâmetro que compõe os THM, observou-se que 80,9% dos THM formados consistiram no clorofórmio, 16,4% representaram o diclorobromometano e 2,7%, o dibromoclorometano. Os resultados foram semelhantes aos relacionados à água distribuída na cidade de Campinas (SP) obtidos por Pardo (1996), que identificou a formação de cerca de 63,89 a 85% de clorofórmio, indicando, dessa forma, a preponderância da formação de THM em detrimento das demais espécies.

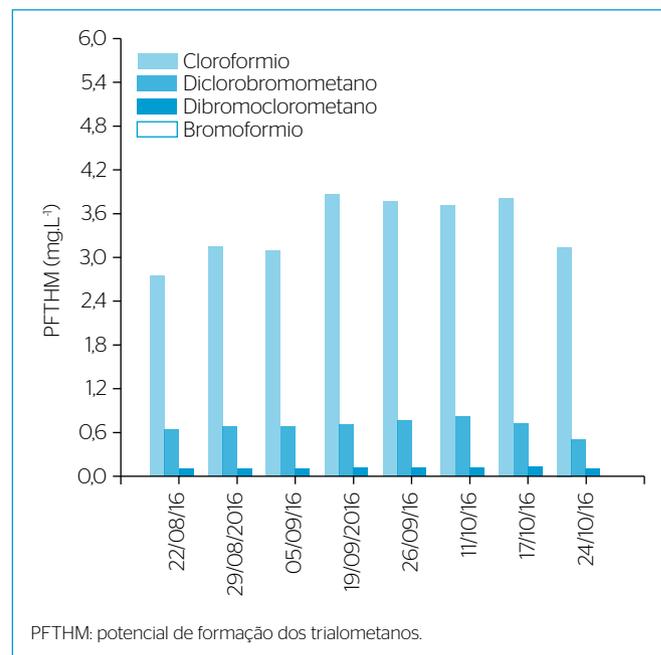


Figura 1 - Resultados do estudo do potencial de formação dos trihalometanos obtidos por análise cromatográfica na água bruta da lagoa de Extremoz.

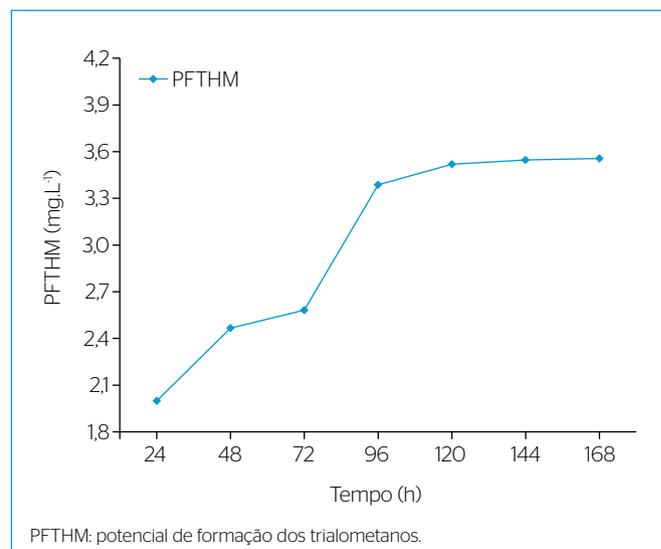


Figura 2 - Processo de formação de trihalometanos em função do tempo de contato na água bruta da lagoa de Extremoz.

Os resultados de PFTHM indicaram que a água da lagoa de Extremoz apresenta forte potencialidade de formação de SPD, pois os THM, de acordo com Latifoglu (2003), são utilizados como indicadores da presença de outros compostos orgânicos nas águas.

Em comparação com o VMP da Portaria de Consolidação MS/GM nº 5/2017, anexo XX, o valor médio encontrado de PFTHM foi 42 vezes maior que o VMP para água potável (0,1 mg.L<sup>-1</sup>). No entanto, os resultados não devem ser associados à qualidade da água obtida no processo de tratamento da água da ETA Extremoz, mas devem ser considerados como alertas para o sistema de abastecimento de água, bem como uma necessidade de previsão e controle da formação de SPD/SPO na operação da ETA.

### Correlação entre o potencial de formação dos trihalometanos e parâmetros físico-químicos

A Tabela 3 apresenta os coeficientes de correlação de Pearson (R) entre as variáveis físico-químicas monitoradas e o PFTHM, utilizados, ao invés do coeficiente linear (R<sup>2</sup>), para diferenciar as correlações positivas e negativas.

Entre os resultados obtidos, o maior valor foi registrado para a dureza, com R = 0,90 — esse valor indica forte correlação positiva, ou seja, a formação de THM é diretamente proporcional ao aumento da dureza da água. De acordo com estudo realizado por Navalon, Alvaro e Garcia (2009), os íons Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> podem contribuir para o aumento da formação de THM; essa constatação foi verificada por

**Tabela 3** – Coeficientes de correlação de Pearson (R) das variáveis físico-químicas e o potencial de formação dos trihalometanos na água bruta da lagoa de Extremoz.

Variável	R
Alcalinidade	0,03
Amônia	-0,22
COD	0,58
Condutividade	0,69
Cor aparente	-0,93
Cor verdadeira	-0,23
COT	0,25
Dureza	0,90
OD	0,11
pH	0,33
SUVA	0,05
Temperatura	0,50
Turbidez	0,39
UV <sup>70</sup> <sub>254nm</sub>	0,15

COD: carbono orgânico dissolvido; COT: carbono orgânico total; OD: oxigênio dissolvido; pH: potencial hidrogeniônico; SUVA: *specific ultraviolet absorbance* (absorbância específica na região do ultravioleta); UV<sup>70</sup><sub>254nm</sub>: absorvância a 254 nm.

esses autores por meio de estudo realizado no qual foram utilizadas soluções preparadas em laboratório com concentrações conhecidas de COD, Mg<sup>2+</sup> e Ca<sup>2+</sup> e água bruta proveniente do rio Turia, localizado na cidade de Valência, leste da Espanha, considerando apenas os experimentos realizados com a água bruta, e compararam a evolução no aumento da concentração de THM a partir das suas características naturais (145 mg.L<sup>-1</sup> Ca<sup>2+</sup> e 37 mg.L<sup>-1</sup> Mg<sup>2+</sup>) com a mesma água acrescida de concentrações adicionais os íons. Os autores verificaram que, com a adição de 60 e 100 mg.L<sup>-1</sup> de Ca<sup>2+</sup>, ocorreu aumento de 13,9 e 34,0 µg.L<sup>-1</sup> de THM, respectivamente. A adição das concentrações de 30 e 60 mg.L<sup>-1</sup> de Mg<sup>2+</sup> resultaram em aumentos de 24,7 e 50,7 µg.L<sup>-1</sup> nas concentrações de THM, respectivamente. Constataram também que o aumento das concentrações individuais dos THM ocorre devido aos analitos CHCl<sub>3</sub> e CHBrCl<sub>2</sub> em detrimento do CHBr<sub>2</sub>Cl e CHBr<sub>3</sub>. Portanto, a presença dos íons de cálcio e magnésio, responsáveis pela dureza das águas naturais, pode favorecer a reação de formação de THM.

Estudos realizados por Hua, Reckhow e Abusallout (2015), Yang *et al.* (2015) e Golea *et al.* (2017) destacaram os parâmetros SUVA, COD, UV<sub>254nm</sub> e cor como bons indicadores da formação de SPD. Os resultados obtidos indicaram uma forte correlação com cor aparente (R = -0,93), que, embora negativa, indicou apenas que a formação de PFTHM é inversamente proporcional à cor aparente da água.

Os resultados da correlação do PFTHM com os parâmetros UV<sub>254nm</sub> e SUVA demonstraram uma baixa correlação (R = 0,15 e R = 0,05, respectivamente), a qual está relacionada às características da matéria orgânica presente, tipicamente hidrofílica. Essa característica sugere que os THM são formados a partir de diversos percussores, incluindo os compostos absorventes e não absorventes de radiação UV específica (HUA; RECKHO; ABUSALLOUT, 2015).

O COD apresentou correlação moderada quanto ao PFTHM (R = 0,58), podendo ser considerado um indicador razoável para a formação de SPD, conforme verificado por Golea *et al.* (2017), que obteve coeficiente R = 0,82.

A correlação entre temperatura e PFTHM obtida foi considerada moderada (R = 0,50). A temperatura é um parâmetro diretamente associado com a cinética de reação para a formação de THM, já que temperaturas elevadas tendem a consumir mais rapidamente o cloro adicionado à água, havendo a necessidade de adição de concentrações extras para manter o nível de cloro residual recomendado pela legislação, dessa forma contribuindo para a formação de SPD.

À exceção da condutividade elétrica (R = 0,69), que apresentou correlação moderada, os parâmetros alcalinidade, amônia, cor verdadeira, oxigênio dissolvido (OD), pH e turbidez apresentaram correlações fracas com o PFTHM.

## CONCLUSÃO

O tempo de reação do cloro com a MON contribuiu diretamente para a formação de THM.

Entre os THM, o clorofórmio apresentou maiores concentrações, seguido de diclorobromometano e dibromoclorometano.

As correlações fortes e significativas da dureza e da cor aparente com o PFTHM indicaram que essas variáveis podem ser utilizadas como indicadores do potencial de formação de THM.

Os precursores monitorados mostraram a presença de matéria orgânica não húmica com características hidrofílicas que corresponderam à

preponderância de ácidos fúlvicos. As concentrações de PFTHM indicaram que a água da lagoa de Extremoz apresenta uma forte potencialidade para a formação de THM e, conseqüentemente, de outros SPD, em função da alta concentração quantificada.

Os resultados devem ser considerados como um alerta para o operador do sistema de abastecimento de água. Assim, sugerem-se a implementação de um plano de controle operacional da ETA e o monitoramento da qualidade da água distribuída com foco nos precursores, nas concentrações de THM e nas alternativas tecnológicas para a remoção desses compostos.

## REFERÊNCIAS

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). (2012) *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 22. ed. Washington, D.C.: American Public Health Association.
- BRASIL. (2005) Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília, Seção 1, p. 58.
- BRASIL. (2017) 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. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília, Seção 1, p. 360.
- CIRNE, J.R.R. (2014) *Influência da granulometria e taxas de filtração no tratamento de água utilizando dupla filtração*. 106f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D.B. (2005) *Métodos e técnicas de tratamento de água*. 2. ed. São Paulo: Rima.
- DUARTE, M.A.C. (1999) *Utilização dos índices do estado trófico (IET) e de qualidade da água (IQA) na caracterização limnológica e sanitária das Lagoas de Bonfim, Extremoz e Jiqui- RN*. 156f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal da Paraíba, Paraíba.
- DUARTE, M.A.C. (2011) *Tratamento de água para consumo humano de reservatório eutrofizado através de pré e interoxidação, adsorção em carvão ativado e dupla filtração*. 318f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos.
- EDZWALD, J.K.; VAN BENSCHOTEN, J.E. (1990) Aluminum coagulation of natural organic matter. In: HAHN, H.H.; KLUTE, R. (orgs.). *Chemical water and wastewater treatment*. Madrid: Springer-Verlag, p. 341-359.
- GOLEA, D.M.; UPTON, A.; JARVIS, P.; MOORE, G.; SUTHERLAND, S.; PARSONS, S.A.; JUDD, S.J. (2017) THM and HAA formation from NOM in raw and treated surface waters. *Water Research*, v. 112, p. 226-235. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.051>
- GUAY, C.; RODRIGUEZ, M.; SÉRODES, J. (2005) Using ozonation and chloramination to reduce the formation of trihalomethanes and haloacetic acids in drinking water. *Desalination*, Quebec, v. 176, n. 1-3, p. 229-240. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.10.015>
- HUA, G.; RECKHOW, D.A.; ABUSALLOUT, I. (2015) Correlation between SUVA and DBP formation during chlorination and chloramination of NOM fractions from different sources. *Chemosphere*, v. 130, p. 82-89. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.039>
- JERÔNIMO, C.E.M.; SOUZA, F.R.S. (2013) Determinação do índice de qualidade da água da Lagoa de Extremoz-RN: série temporal e correlação a índices pluviométricos. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, v. 10, n. 10, p. 2219-2232. <http://dx.doi.org/10.5902/223611707888>
- JOUBERT, C.P.P.; MELO, J.L.S.; BEZERRA, M.A.; OLIVEIRA, M.R. (2002) Variação de parâmetros físico-químicos ao longo da Lagoa de Extremoz. In: SIMPÓSIO ÍTALO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 4., 2002, Vitória. *Anais... Vitória: Os Desafios Ambientais da Globalização*.
- LATIFOGLU, A. (2003) Formation of trihalomethanes by the disinfection of drinking water. *Indoor and Built Environment*, Ankara, v. 12, n. 6, p. 413-417. <https://doi.org/10.1177%2F1420326X03037000>
- LENZI, E.; FAVERO, L.O.B.; LUCHESE, E.B. (2012) *Introdução a química da água: ciência, vida e sobrevivência*. Rio de Janeiro: LTC.
- LOPES, A.M.M.B.; CERQUEIRA, D.A.; MARTINS, F.C.; PÁDUA, V.L. (2011) Ocorrência de oocistos de *Cryptosporidium spp.* e cistos de *Giardia sp.* e sua associação com *Escherichia coli*, *Enterococcus spp.* indicadores bacteriológicos e turbidez em um reservatório tropical. *Revista DAE*, São Paulo, n. 185, p. 18-28. <https://doi.org/10.4322/dae.2014.068>

- MEYER, S.T. (1994) O uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. *Cadernos de Saúde Pública*, Rio de Janeiro, v. 10, n. 1, p. 99-110. <http://dx.doi.org/10.1590/S0102-311X1994000100011>
- NATAL. (2009) Secretaria Municipal de Meio Ambiente e Urbanismo. *Natal em dados 2009*. Natal: SEMURB.
- NAVALON, S.; ALVARO, M.; GARCIA, H. (2009) Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> present in hard waters enhance trihalomethane formation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 169, n. 1-3, p. 901-906. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.031>
- NIKOLAOU, A.D.; KOSTOPOULOU, M.N.; LEKKAS, T.D. (1999) Organic by-products of drinking water chlorination. *Global Nest Journal*, Grécia, v. 1, n. 3, p. 143-156. <https://doi.org/10.30955/gnj.000111>
- PARDO, S.D.A. (1996) *Avaliação do potencial de formação de trihalometanos em sistemas de abastecimento de água*. 139f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- PICCOLO, A. (2002) The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. *Advances in Agronomy*, v. 75, p. 57-134. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(02\)75003-7](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(02)75003-7)
- RICHTER, C. A. (2009) *Água: métodos e tecnologia de tratamento*. São Paulo: Blucher.
- RODRIGUEZ, M.J.; SÉRODES, J.B.; LEVALLOIS, P.; PROULX, F. (2007) Chlorinated disinfection by-products in drinking water according to source, treatment, season, and distribution location. *Journal of Environmental Engineering and Science*, v.6, n. 4, p.355-365. <https://doi.org/10.1139/s06-055>
- ROSALÉM, S.F.; AGRIZZI, A.D.; CARDOSO, M.C.M.C.; COELHO, E.R.C. (2013) Avaliação de trihalometanos formados na etapa de pré-oxidação com cloro e permanganato de potássio em água de abastecimento. *Revista DAE*, São Paulo, n. 191, p. 54-59. <https://doi.org/10.4322/dae.2014.100>
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). (1995) *EPA 551.1: Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection*. Ohio: USEPA.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). (1999) *Alternative disinfectants and oxidants guidance manual*. Estados Unidos: USEPA.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). (2000) *Environmental health criteria 216: disinfectants and disinfectant by-products*. Genebra: WHO.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). (2011) *Guidelines for drinking-water quality*. 4. ed. Genebra: WHO.
- YANG, L.; KIM, D.; UZUN, H.; KARANFIL, T.; HUR, J. (2015) Assessing trihalomethanes (THMs) and N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation potentials in drinking water treatment plants using fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis. *Chemosphere*, v. 121, p. 84-91. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.11.033>