

“Cloraminas orgânicas uma solução para evitar a formação de trihalometanos no processo de desinfecção de águas para abastecimento público”

Autores:

Jorge Antônio Barros de Macêdo, D.Sc.

Departamento de Alimentos e Toxicologia
Faculdade de Farmácia e Bioquímica
Universidade Federal de Juiz de Fora

Nélio José de Andrade, D.Sc.

Departamento de Tecnologia de Alimentos
Universidade Federal de Viçosa

Júlio Maria Andrade de Araújo, Ph.D.

Departamento de Tecnologia de Alimentos
Universidade Federal de Viçosa

José Benício Paes Chaves, Ph.D.

Departamento de Tecnologia de Alimentos
Universidade Federal de Viçosa

Marco Túlio Coelho Silva, D.Sc.

Departamento de Tecnologia de Alimentos
Universidade Federal de Viçosa

Claúdio Pereira Jordão, Ph.D.

Departamento de Química
Universidade Federal de Viçosa

Currículo resumido:

Autor Principal: Jorge Antônio Barros de Macêdo *

- ➔ Bacharel em Química
- ➔ Especialização em Análise de Traços e Química Ambiental
- ➔ Magister Scientiae em Ciência e Tecnologia de Alimentos
Tese: ACQUA-SIST – Sistema Especialista para Controle e Tratamento de Água na Indústria de Alimentos
- ➔ Doctor Scientiae em Ciência e Tecnologia de Alimentos
Tese: Determinação de Trihalometanos em Águas de Abastecimento Público e de Indústria de Alimentos.

Endereço: Faculdade de Farmácia e Bioquímica
Universidade Federal de Juiz de Fora
Campus Universitário – Bairro: Martelos
36036-330 – Juiz de Fora - MG
Fone/fax: 0XX-32-229-3812 0XX-32-229-3801 / 0XX-32-229-3814
e-mail: jmacedo@fbio.ufjf.br e/ou j.macedo@nutecnet.com.br

Resumo

Avaliou-se a formação de trihalometanos (THM) após três processos de desinfecção da água conduzidos na estação de tratamento de água (ETA) de Poços D'Antas, em Juiz de Fora: pré-cloração com hipoclorito de sódio (HPCS), pós-cloração com HPCS e dicloroisocianurato de sódio (DCIS). As amostras foram coletadas na caixa de partida da ETA e num ponto da rede (Panificadora/IA). As concentrações de THM foram determinadas por cromatografia de fase gasosa em coluna capilar com procedimento de microextração em fase sólida (MEFS). Ocorreu a formação de THM na pré e na pós cloração com o HPCS, em níveis considerados relevantes nos dois pontos de amostragem. Na desinfecção da água com DCIS detectaram-se apenas traços de THM tanto na ETA como na IA, e o TCM não foi encontrado. Este trabalho confirma a viabilidade do uso do DCIS no processo de desinfecção na ETA e na IA, mas ressalta a necessidade da utilização de um produto com maior grau de pureza, já que foram detectadas substâncias desconhecidas.

Palavras chaves: Desinfecção, trihalometanos, cromatografia de fase gasosa, microextração em fase sólida (MEFS), cloraminas orgânicas

Abstract

The formation of trihalomethanes (THM) was evaluated after using three processes of water disinfection at Poços D'antas in Juiz de Fora water supply station (WSS): pre-chlorination with sodium hypochlorite (HPCS), post-chlorination with HPCS and dichlorisocyanurate (DCIS). Water samples were collected in a reservoir as well as in a site of the distribution net (Food Industry/FI). The concentrations of THM were measured by gas chromatography using a capillary column and microextraction in solid phase (SPME). It was observed the formation of THM in both pre and post-chlorination with HPCS, in high levels at the sampling sites. The disinfection of water with DCIS only traces of THM were detected for both WSS and FI, but TCM was not found. This work confirms the value of using DCIS in the disinfection of WSS and FI, but although it is better to use a product with high degree of purity, since were also detected unknown substances.

1- INTRODUÇÃO

No processo de desinfecção da água para o abastecimento público com produtos à base de cloro, há possibilidade de formação de substâncias cancerígenas. Tais substâncias são denominadas subprodutos da cloração, dentre elas destacam-se os trihalometanos (THM), que se originam das reações entre o cloro e as substâncias orgânicas, os ácidos húmicos e fúlvicos, presentes na água. O triclorometano (TCM), bromodiclorometano (BDCM), dibromoclorometano (DBCM) e tribromometano (TBM) são os principais compostos oriundos dessas reações.

Em água para abastecimento público as substâncias, como cloro gasoso e hipoclorito de sódio, têm sido largamente utilizadas no processo de desinfecção. Este uso está ligado ao baixo custo da matéria-prima e por sua solubilidade em água, o que facilita a aplicação. Em 1900, foi testado com sucesso o uso de um outro derivado clorado: o dióxido de cloro (AMBERGER e BAUMGÄRTNER, 1995; RITTMANN, 1997).

Na década de 70 surgem os chamados compostos clorados orgânicos, atualmente denominados “cloraminas orgânicas”, destacando-se o dicloroisocianurato de sódio e o ácido tricloro isocianúrico (ODLAUG e PFLUG, 1976; LEITÃO, 1976; BLATCHLEY III, 1994; BLATCHLEY III e XIE, 1995).

A partir de 1974, quando nos EUA estudos mostraram pela primeira vez a correlação positiva entre águas de abastecimento público e câncer, várias pesquisas foram desenvolvidas, das quais se destaca aquela realizada pela U.S. Environmental Protection Agency (EPA) em 113 estações de tratamento d'água (ETA). Trihalometanos foram encontrados em todas as ETA's que utilizavam derivados clorados nos processos de desinfecção (BELLAR et al., 1974; BUN et al., 1975; BALSTER e BORZELLECA, 1982; MELNICK, 1987; MELNICK, 1989).

Em 1979 a EPA estabeleceu 100 ug.L^{-1} (micrograma por litro) como a concentração máxima total de trihalometano (TTHM) em água para abastecimento público.

Com a divulgação a partir de 1982 da presença de THM em refrigerantes (ABDEL-RAHMAN, 1982; McNEAL et al., 1995) e da confirmação da correlação entre câncer e THM, alguns países adotaram um valor máximo para TTHM em águas de abastecimento público, sendo o Canadá 350 ug.L^{-1} , a Alemanha 25 ug.L^{-1} , a Holanda 75 ug.L^{-1} e a França 10 ug.L^{-1} . No Brasil, somente a partir de 1990, pela Portaria nº 36, de 19 de janeiro de 1990, do Ministério da Saúde, ficou estabelecido que o valor máximo permitido (VMP) é 100 ug.L^{-1} . Esta legislação ressalta ainda que este valor poderá ser revisto, em função de estudos toxicológicos em andamento.

A importância dos THM's em nível mundial prende-se ao fato de que, além de serem considerados carcinogênicos, são também indicadores da possível presença de outros compostos organoclorados (ácido acético clorado, haloacetoneitros, cloropicrin, clorofenóis, cloropropanonas), também resultantes do processo de cloração das águas e mais perigosos que os próprios THM's. Em função dos riscos, a EPA estabeleceu em dezembro de 1993 que 30 substâncias químicas são consideradas nocivas à saúde, dentre essas destacaram-se os THM's, cuja tolerância é zero (GRAY, 1994).

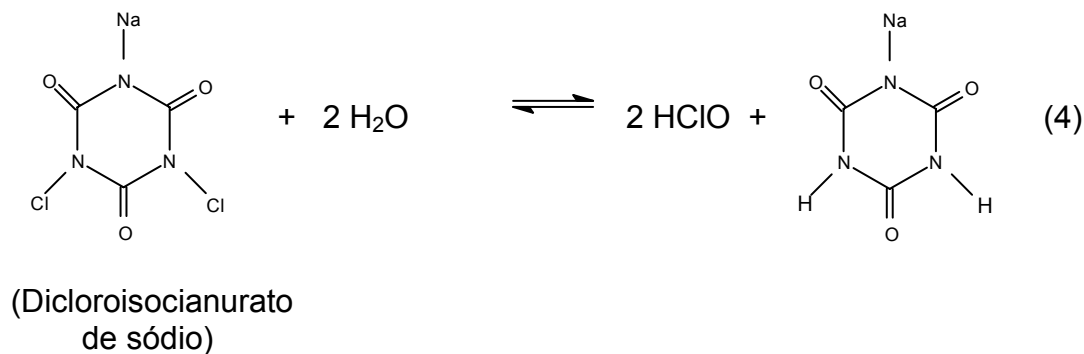
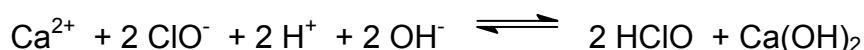
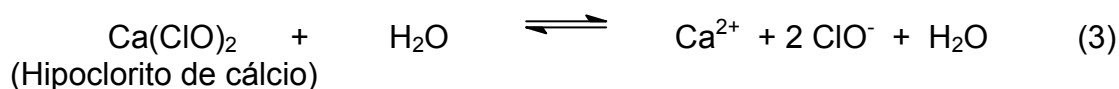
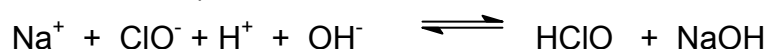
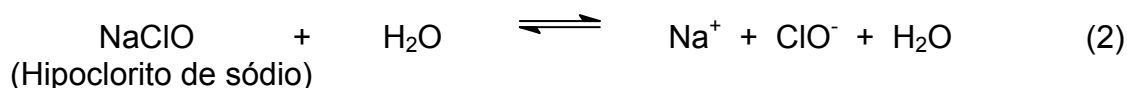
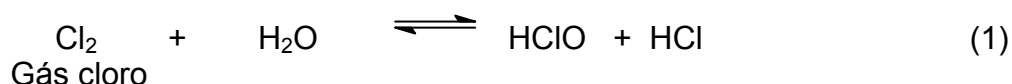
Dada a carência de informações e de pesquisas nesta área no Brasil e sua importância para a saúde pública, este trabalho teve o objetivo de avaliar a formação de trihalometanos em sistema de abastecimento público (MACÊDO, 1997),

utilizando-se o processo de pré-cloração com hipoclorito de sódio (HPCS) e pós-cloração com hipoclorito de sódio e com dicloroisocianurato de sódio (DCIS).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

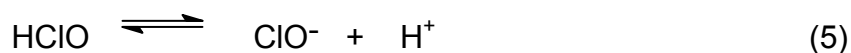
2.1. Reações do cloro na água

A hidrólise dos principais derivados clorados é representada pelas equações 1, 2, 3 e 4 (DYCHDALA, 1977; TCHOBANOGLOUS e BURTON, 1991; BLOCK, 1991; MEYER, 1994; MARRIOT, 1995; ANDRADE e MACÊDO, 1996).

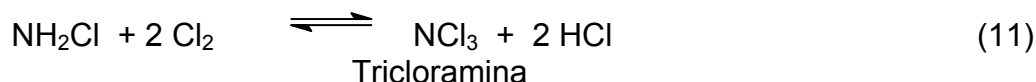
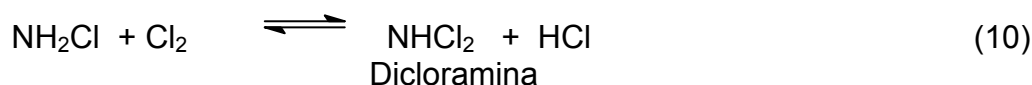
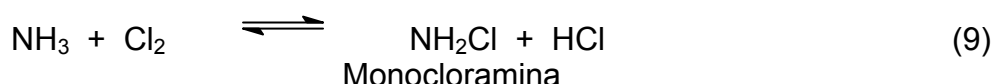
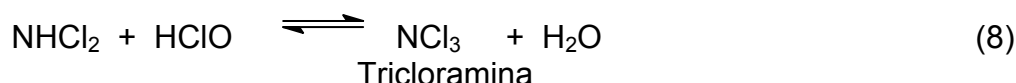
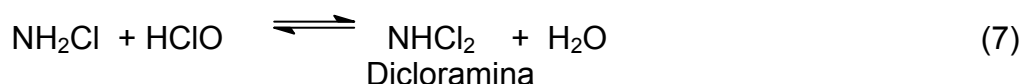
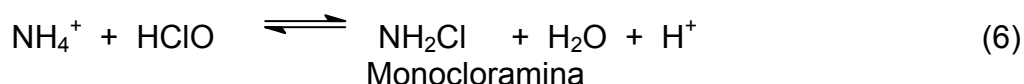


A ação oxidante e sanificante dos derivados clorados é controlada pelo ácido hipocloroso (HClO), que é um produto resultante da hidrólise da substância clorada (equações 1,2,3 e 4).

O ácido hipocloroso é um ácido fraco, cuja constante de dissociação (pKa), a 30°C, é $3,18 \times 10^{-8}$ e que em solução aquosa se dissocia para formar o íon hidrogênio e o íon hipoclorito (equação 5).

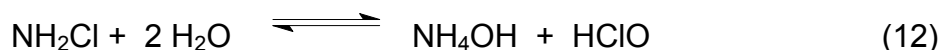


Portanto, os compostos clorados são mais efetivos em valores de pH baixos quando a presença de ácido hipocloroso é dominante. Se amônia ou compostos amoniacais estão presentes na água, quando adiciona-se um derivado clorado são formados compostos, denominados cloraminas inorgânicas. Estes compostos são resultantes da reação da amônia com o ácido hipocloroso, equações 6 a 11 (YOON e JENSEN, 1995; MEYER, 1994; TCHOBANOGLIOUS e BURTON, 1991; CARSWELL et al., 1977; JOHNSON e JENSEN, 1983).



A monocloramina e a dicloramina têm ação bactericida inferior ao HClO, ao contrário da tricloramina. Em pH 8,5 o HClO tem pelo menos poder bactericida 25 vezes maior que as cloraminas inorgânicas.

A dicloramina apresenta, em certos casos, ação três vezes maior que a monocloramina. A maior ação bactericida é explicada pela baixa constante de hidrólise da monocloramina formando pouca quantidade de HClO, conforme equação 12, apresentada a seguir (RICHTER e AZEVEDO NETTO, 1991; SANTOS FILHO, 1985; CARSWELL et al., 1977).



2.2. O processo de cloração nas estações de tratamento de água (ETA)

Quando um derivado clorado é adicionado à água ocorre, em primeiro lugar, a reação de oxidação da matéria orgânica, que recebe o nome de “demanda de cloro”.

Satisfeita a demanda, o derivado clorado reage com a amônia, formando as cloraminas inorgânicas, que são denominadas de “cloro residual combinado”. Após a formação das cloraminas, tem-se a presença do chamado “cloro residual livre”, que é constituído do ácido hipocloroso e do íon hipoclorito.

O cloro residual total (CRT) é a soma das concentrações do cloro residual livre (CRL) e do cloro residual combinado (CRC).

Há basicamente três métodos de aplicação de cloro: a cloração simples, a amônia cloração e a cloração ao “break-point” ou “ponto de quebra”.

Na cloração simples não existe a preocupação de satisfazer a demanda, simplesmente aplica-se o derivado clorado, que ao fim de determinado tempo de contato o residual esteja entre 0,1 e 0,2 mg.L⁻¹, que é considerado suficiente para garantia da qualidade microbiológica da água (RICHTER e AZEVEDO NETTO, 1991).

Se o conceito da cloração simples for mal aplicado em águas poluídas, o cloro não apresentará efeito bactericida adequado, já que o derivado clorado será rapidamente consumido.

A amônia-cloração corresponde à adição de amônia e do derivado clorado simultaneamente. É o processo utilizado em águas que contêm matéria orgânica na forma de fenóis, evitando a formação dos chamados clorofenóis, que são responsáveis por odores e sabores. A escolha deste processo baseia-se no menor poder oxidante das cloraminas, bem como na sua maior estabilidade, conseguindo manter um residual na rede de distribuição, evitando contaminações no interior das canalizações (RICHTER e AZEVEDO NETTO, 1991; SANTOS FILHO, 1985).

Já a cloração ao “break-point” ocorre sob condições controladas, adicionando cloro até que a demanda seja satisfeita. O cloro continua a ser adicionado até que os compostos cloro-nitrogenados (cloraminas) também sejam oxidados, pois estes compostos são os responsáveis por sabor e odor característicos dos derivados clorados.

O ponto em que o cloro adicionado libera somente HClO e ClO⁻, com a finalidade somente de desinfecção, é denominado ponto de quebra ou “break-point” (SANTOS FILHO, 1985; TCHOBANOGLOUS e BURTON, 1991).

O processo de desinfecção com a cloração ao “break point” pode ser aplicado na pré-cloração ou na pós-cloração (Figura 1). Na pré-cloração a adição do derivado clorado faz-se antes de qualquer tratamento, ou seja, logo após a captação da água do manancial. Na pós-cloração o derivado clorado é aplicado após o processo de filtração, neste caso o consumo de cloro é menor, pois grande quantidade de matéria orgânica é retirada pelo processo de clarificação (sedimentação com agentes floculantes), reduzindo a demanda de cloro.

A Portaria 36 do Ministério da Saúde (BRASIL, 1990), que regulamenta as normas e os padrões de potabilidade da água destinada ao consumo humano, especifica como concentração mínima de CRL em qualquer ponto da rede de distribuição o valor de 0,2 mg.L⁻¹. No entanto, esta portaria não estabelece o valor máximo permitido (VMP) para o CRL, acima do qual a água não é considerada potável.

A Organização Mundial de Saúde (OMS), na revisão dos valores-guia para água potável em 1993, indica 5 mg.L⁻¹ para CRT como o valor considerado não perigoso para a saúde, ressaltando, ainda, que para ocorrer a desinfecção efetiva o residual de cloro livre deverá ser maior que 0,5 mg.L⁻¹, após 30 minutos de contato, a pH < 8,0 (GRAY, 1994).

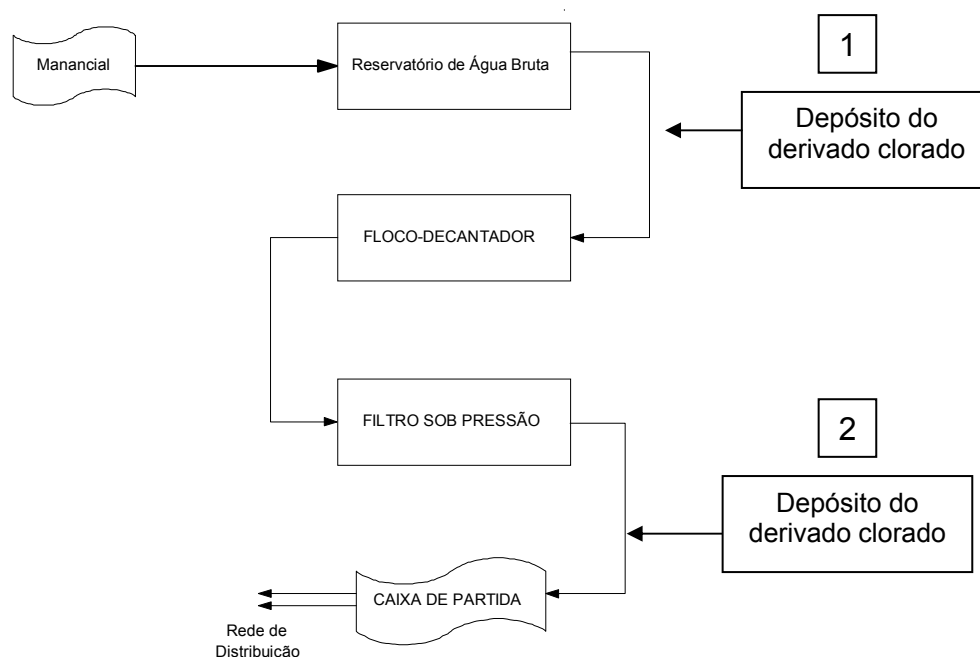
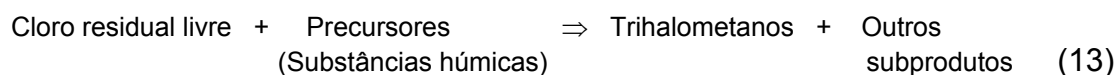


Figura 1 - Esquema da pré-cloração (1) e pós-cloração (2).

2.3. Formação de trihalometanos

A formação de trihalometanos durante o processo de cloração ocorre em razão das reações do cloro livre às substâncias húmicas naturalmente presentes nos mananciais que são resultantes da degradação de vegetais. A formação é representada esquematicamente pela equação 13 (CARSWELL et al., 1977; PERRY, 1982).



As Figuras 2 e 3, apresentam as fórmulas estruturais dos principais trihalometanos possíveis de serem encontrados nas águas de ETA's que utilizam no processo de desinfecção derivados clorados (SYMONS et al., 1981; SYMONS, 1976).

No Brasil, em pesquisa realizada em São Paulo pela Companhia de Saneamento Básico (SABESP), no período de 1985-1988, chegou-se à conclusão de que dos dez possíveis compostos formados pela combinação dos átomos de C, H, Br, I e Cl apenas quatro ocorrem de modo significativo: o triclorometano (TCM),

bromodiclorometano (BDCM), dibromoclorometano (DBCM) e o tribromometano (TBM) (Figuras 2 e 3).

Em aproximadamente 70% das ETA's, o TCM representa 80% da concentração total de trihalometano (TTHM). Entretanto, o tribromometano é raramente detectado, e o dibromoclorometano nunca contribuiu com mais de 3% (RUOCCO JÚNIOR et al., 1981; MACÊDO et al., 1983; SANTOS, 1988).

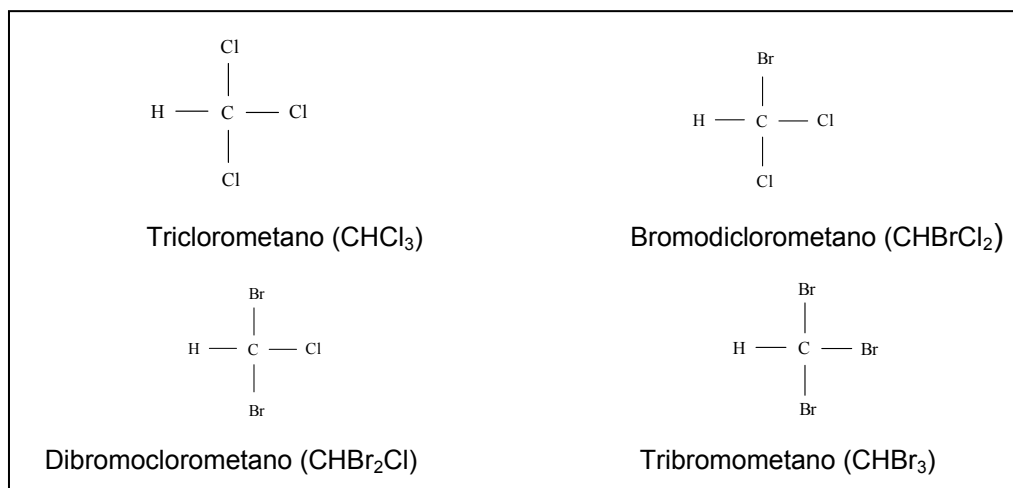


Figura 2 – Trihalometanos que ocorrem de modo mais freqüente em águas de abastecimento público.

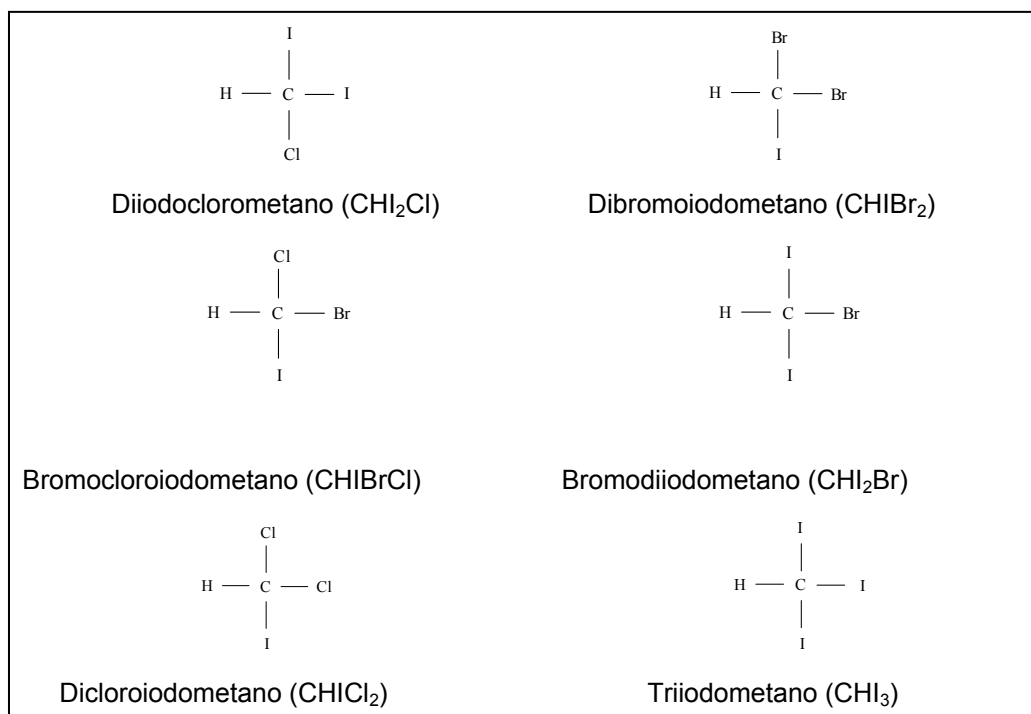


Figura 3 – Trihalometanos que ocorrem de modo menos freqüente em águas de abastecimento público.

2.4. Análise de THM por cromatografia de fase gasosa utilizando-se micro-extração em fase sólida (MEFS)

A microextração por fase sólida (MEFS) tem sido indicada como o processo que reduz o tempo de preparo da amostra, elimina os erros da extração líquido-líquido e os erros provenientes de injeção, já que este processo não utiliza solvente. A agulha é levada diretamente ao septo de injeção do cromatógrafo. Além destas vantagens, apresenta limite de detecção na ordem de 15 ppt (parte por trilhão) (ARTHUR et al., 1992; SUPELCO, 1995a; SUPELCO, 1991).

O MEFS é um sistema constituído por uma haste de aço inoxidável com a ponta recoberta por uma fibra (fase sólida) protegida por uma capa de aço (agulha) inoxidável que permite a exposição da fibra, de maneira manual utilizando-se um suporte metálico denominado "holder" ou de maneira automática (ARTHUR et al., 1992).

O tipo de fibra a ser utilizado depende do peso molecular e da polaridade dos compostos a serem extraídos. Compostos de baixo peso molecular ou compostos voláteis, como os THM, são extraídos pela fibra 100 µm polidimetilsiloxano (PDMS) (SUPELCO, 1994a; SUPELCO, 1994b).

Para análise de compostos clorados a U.S. Environmental Protection Agency (EPA) indica o processo de imersão da agulha na amostra de água (SUPELCO, 1995c; SUPELCO, 1995b; SUPELCO, 1991).

A exposição da fibra dentro da amostra de água permite a adsorção dos compostos organoclorados pelo polidimetilsiloxano. O tempo de adsorção é definido em função de referências bibliográficas e da realização de experimento preliminar. Este tempo, em geral, varia de dois a vinte minutos (ARTHUR et al., 1992; SUPELCO, 1994b). Já o processo de dessorção ocorre após a exposição da fibra dentro do septo de injeção. Este tempo também é definido com base em referências bibliográficas e em experimento preliminar. O tempo de extração para organoclorados, segundo referências bibliográficas, varia de um a cinco minutos (SUPELCO, 1995c; SUPELCO, 1994a; SUPELCO, 1995b).

Existem vários métodos para a avaliação quantitativa na cromatografia de fase gasosa, dentre esses destaca-se o método de padrão interno, que corrige variações da quantidade adsorvida pela fibra de polidimetilsiloxano, pois tanto o padrão interno como os THM serão igualmente afetados pela variação da área (ARAÚJO, 1995).

Na utilização deste método, torna-se necessária a escolha de uma substância cujas características químicas sejam semelhantes às dos componentes a serem analisados. Seu tempo de retenção deverá estar situado em uma faixa diferente daquela dos compostos a serem analisados.

3. MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi realizado no Laboratório de Cromatografia do Departamento de Tecnologia de Alimentos da UFV.

3.1. Amostras de água

3.1.1. Amostras da estação de tratamento (ETA)

Amostras de água foram coletadas na ETA, situada no bairro Poço D'Antas, em Juiz de Fora-MG, que utiliza como manancial duas represas intercomunicantes e em níveis diferentes.

A ETA é compacta, constituída por três floco-decantadores com capacidade nominal de 11 L.s^{-1} por decantador; três filtros sob pressão constituídos de camadas de pedregulho e areia, com taxa de filtração de $475 \text{ m}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}$.

A ETA de Poço D'Antas abastece os bairros de Lourdes, Tiguera e Santo Antônio, com volume aduzido de $2.850 \text{ m}^3/24 \text{ h}$, com 1.339 economias (hidrômetros), abastecendo uma população aproximada de 7.000 pessoas.

Nesta ETA se utiliza a solução de sulfato de alumínio ferroso líquido como agente coagulante e como auxiliar de coagulação e na correção do pH utiliza-se o Ca(OH)_2 .

A água é fluoretada por meio do sistema de cones, com fluossilicato de sódio. A ETA de Poço D'Antas apresenta flexibilidade operacional, podendo utilizar o HPCL (hipoclorito de sódio) na pré ou pós-cloração. O DCIS (dicloroisocianurato de sódio) é aplicado somente na pós-cloração.

A pré-cloração com DCIS não é realizada, pois o custo da operação onera o preço final da água para o consumidor.

Essas amostras foram transportadas aos laboratórios em frascos mantidos em caixa de isopor até o momento de se efetuarem as análises físico-químicas.

3.2.2. Análise quantitativa e qualitativa dos trihalometanos (THM)

Para quantificar as concentrações de THM nas amostras utilizou-se a cromatografia de fase gasosa, com o método da adição do padrão interno (PI) (ARAÚJO, 1995).

Foi preparada uma solução do PI (diclorometano - DCM) grau cromatográfico MERCK, com pureza mínima de 99,5%. Para isso, adicionaram-se 10 μL (microlitro) do PI em balão volumétrico de 25 mL, completando o volume com metanol grau cromatográfico Merck, com pureza mínima de 99,8%. Esta solução contém $0,398 \text{ ug}$ de DCM. μL^{-1} de metanol.

A solução-padrão de THM foi preparada a partir de uma mistura de padrões que continha bromodiclorometano (BDCM), dibromoclorometano (DBCM), tribrometano (TBM) e triclorometano (TCM) (SUPELCO, 1995d). A concentração de cada padrão na mistura foi de aproximadamente 200 ug.mL^{-1} (Tabela 1). Assim,

adicionaram-se 4 uL da mistura de padrões e 4 uL do PI em balão volumétrico de 25 mL e completou-se o volume com a água da ETA sem cloro residual total (CRT).

Tabela 1 - Características dos padrões de trihalometanos - SUPELCO

Trihalometanos	Porcentagem de pureza	Concentração Analítica (ug.mL ⁻¹)	Desvio-padrão (±)
Bromodiclorometano	96,7	195,0	5,9
Dibromoclorometano	97,9	196,8	5,3
Tribromometano	99,0	201,0	2,3
Triclorometano	98,8	195,3	3,6

Fonte: SUPELCO, 1995d.

As amostras de água da ETA-Poços D'Antas e da panificadora foram adicionadas em balão volumétrico de 25 mL que já continha 4 uL do PI e completou-se o volume com a água a ser analisada.

Para extração dos THM e do PI das amostras foi utilizado o procedimento de microextração em fase sólida (MEFS) com fase estacionária polydimethylsiloxane, 100 um (micrometro). Condicionou-se a MEFS à temperatura de 230°C por uma hora e utilizou-se o tempo de cinco minutos para extração (SUPELCO, 1995a; SUPELCO, 1995b; SUPELCO, 1995c; SUPELCO, 1995e; SUPELCO, 1991; HUANG, et al., 1997; PAGE e LACROIX, 1997).

A desorção dos THM e PI baseou-se em referências bibliográficas (SUPELCO, 1995e; SUPELCO, 1991; PAGE e LACROIX, 1993; PAGE e LACROIX, 1997) e em experimentação inicial, e concluiu-se que o tempo de seis minutos foi suficiente para a completa dessorção dos THM e PI.

O cromatógrafo utilizado foi o da marca Hewlett Packard, modelo 5080A, sob as seguintes condições cromatográficas:

- Coluna capilar: VocolTM - 60 m x 0,53 mm DI, filme de 3,0 µm.
- Temperatura da coluna: Isoterma de 50°C.
- Gás de arraste: H₂, 4,2 mL/min.
- Pressão na cabeça da coluna: 10,5 psi.
- Detector: FID, 250°C.
- Injetor: 220°C, "Splitless".
- Aquisição de dados: ChemStation-HP, com software HP-3365 series II - versão A.03.21.

A coleta de amostras foi repetida por três vezes para cada um dos processos de desinfecção: i) pré-cloração com hipoclorito de sódio (HPCS); ii) pós-cloração com HPCS; e iii) pós-cloração com dicloroisocianurato de sódio (DCIS).

Cada processo de desinfecção, citado anteriormente, foi utilizado na ETA por sete dias. Dentro deste prazo e com uma diferença de 24 horas entre cada amostragem, na caixa de partida da ETA e na Panificadora (IA), coletaram-se amostras de água, em frascos de um litro. Estas amostras ficavam armazenadas no frasco de coleta por 24 horas, à temperatura ambiente. Após este período, foram realizadas análises de THM.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A água, que recebeu o tratamento de pré-cloração com HPCS e cujas amostras foram coletadas na ETA, apresentou concentrações de TCM que variaram entre 46,72 e 145,24 ug.L^{-1} , com média de 107,93 ug.L^{-1} . Já as concentrações de BDCM encontravam-se entre 8,24 e 11,64 ug.L^{-1} , com média de 9,59 ug.L^{-1} (Figura 4).

Quando o tratamento foi pós-cloração com HPCS e as amostras foram coletadas na ETA, as concentrações de TCM situaram-se entre 46,64 e 50,84 ug.L^{-1} , com média de 48,97 ug.L^{-1} . Já as concentrações de BDCM, de 4,97 a 11,18 ug.L^{-1} , com média de 7,70 ug.L^{-1} (Figura 5).

Verifica-se, portanto, que as concentrações mais elevadas foram detectadas quando o processo de desinfecção utilizado foi o da pré-cloração. A concentração total de trihalometano (TTHM) atingiu 117,52 ug.L^{-1} , acima do valor recomendado pela legislação vigente, 100 ug.L^{-1} (BRASIL, 1990). Este resultado pode ser considerado previsível, já que a pré-cloração é efetuada antes da decantação e da filtração, etapas do tratamento convencional da água. Nestas condições a água pode apresentar elevado conteúdo de substâncias húmicas.

Por outro lado, coincidentemente, o experimento usando-se pré-cloração com HPCS foi conduzido, após ocorrerem chuvas na região, dois dias antes da amostragem, conforme informações do Departamento de Geociências da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF). Os níveis de precipitação pluviométrica passam do valor 0 mm no final do mês de fevereiro para 129,6 mm nos dias iniciais do mês de março. As chuvas provocam maior arraste de substâncias húmicas para dentro do manancial, aumentando a possibilidade do contato do hipoclorito de sódio (HPCS) com os precursores dos trihalometanos (SANTOS, 1988).

A água coletada na panificadora (IA), representando uma indústria de alimentos e cujo processo de desinfecção na ETA foi a pré-cloração com HPCS, continha concentrações de TCM entre 87,08 e 344,48 ug.L^{-1} , com a média no valor de 209,55 ug.L^{-1} e concentrações de BDCM assumindo valores que variaram de 9,77 a 13,11 ug.L^{-1} , com média de 11,39 ug.L^{-1} , Figura 4. Assim, a concentração média do total de trihalometano (TTHM) foi de 220,94 ug.L^{-1} , bem acima do valor encontrado na ETA, ou seja, 117,52 ug.L^{-1} . O maior tempo de contato do cloro existente na água com substâncias húmicas nas tubulações que transportam água entre a ETA e o reservatório da panificadora explica esse aumento nos teores do triclorometano (SANTOS, 1988).

As análises da água coletada na panificadora (IA), mas sendo a pós-cloração com HPCS o processo de desinfecção efetuado na ETA, mostraram concentrações de TCM entre 49,64 e 77,56 ug.L^{-1} , com média de 65,32 ug.L^{-1} , e de BDCM entre 8,06 e 9,19 ug.L^{-1} , com média de 8,69 ug.L^{-1} , Figura 5.

Como era de se esperar, a concentração de TTHM encontrada para o processo de pós-cloração, valor médio de 74,01 ug.L^{-1} , é inferior àquela determinada quando o processo de desinfecção da água foi a pré-cloração, valor médio de 220,94 ug.L^{-1} .

Este fato pode ser justificado, pois no período em que a pós-cloração foi o processo de desinfecção da água utilizado na ETA não ocorreu precipitação pluviométrica intensa na região, conforme informações do Departamento de Geociências da UFJF. A precipitação pluviométrica foi de 10 mm no dia anterior à

coleta. Por outro lado, sabe-se que o processo de coagulação reduz de maneira significativa o material húmico, que é precursor da formação de THM (BATALHA, 1979; SANTOS, 1988).

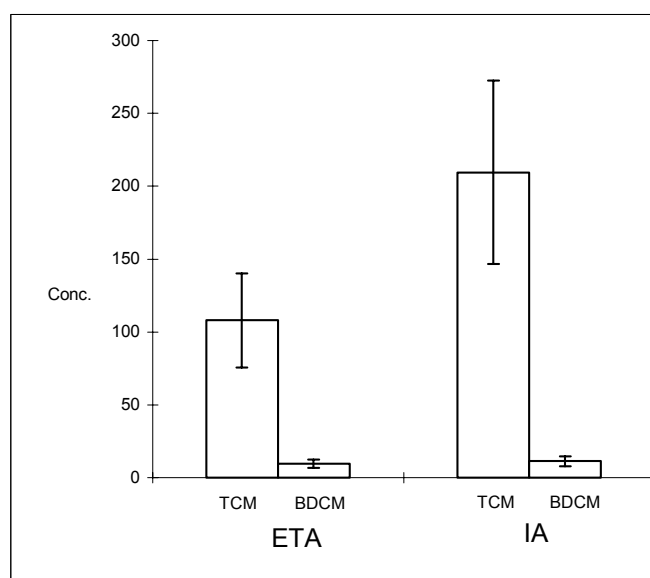
Verifica-se ainda pelos resultados que o TCM é o trihalometano que mais contribui para o total de trihalometano (TTHM), contribuição esta acima de 80%, e semelhante aos resultados da pesquisa realizada em nove ETAs do Estado de São Paulo (RUOCCO JÚNIOR et al., 1981).

De acordo com RUOCCO JÚNIOR et al. (1981), os valores de BDCM variaram de 5 a 25% após tratamento convencional de água para abastecimento público. No entanto, neste trabalho detectaram-se valores que contribuíram com 8 e 13% da concentração do TTHM na água amostrada na ETA, nos processos de pré e pós-cloração, respectivamente. Já para as águas coletadas na panificadora, os índices percentuais foram de 5 e 12% na pré e pós-cloração, respectivamente.

Ressalta-se ainda que no trabalho citado acima, realizado no Estado de São Paulo em nove ETAS, não se detectou o TBM (tribromometano), enquanto o DBCM (dibromoclorometano) contribuiu em seis ETAS com menos de 3% da concentração do TTHM.

As Figuras 6 e 7 apresentam os cromatogramas das amostras de água da ETA, pré e pós-cloradas com HPCS, respectivamente, cujos picos mostram a presença de TCM e BDCM.

Os resultados do teste "t" indicaram que em aproximadamente 91% das amostragens, na pré-cloração com HPCS, o nível de TCM será maior na IA do que na ETA e que com relação ao BDCM este nível de diferença aumentou em cerca de 98% das vezes.



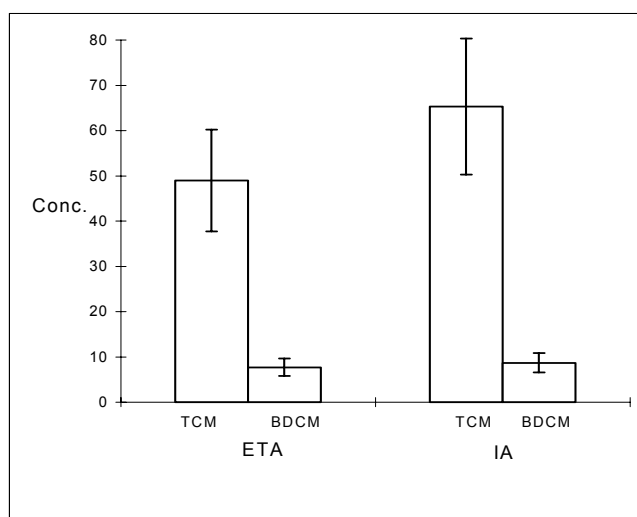
TCM = triclorometano. BDCM = bromodiclorometano.

ETA = estação de tratamento de água.

IA = indústria de alimentos.

Conc. = concentração (ug.L⁻¹).

Figura 4 - Concentrações médias de TCM e BDCM em águas coletadas na ETA e IA, após desinfecção da água na ETA com HPCS na pré-cloração.



TCM = triclorometano. BDCM = bromodiclorometano.

ETA = estação de tratamento de água.

IA = indústria de alimentos.

Conc. = concentração (ug.L⁻¹).

Figura 5 - Concentrações médias de TCM e BDCM em águas coletadas na ETA e IA, após desinfecção da água na ETA com HPCS na pós-cloração.

No que se refere ao processo de pós-cloração da água, avaliou-se o dicloroisocianurato de sódio (DCIS) como alternativa ao uso do HPCS. Verifica-se, pela superposição de cromatogramas (Figuras 8 e 9), que apenas traços de trihalometanos são detectados; por exemplo, foram detectados traços de bromodiclorometano (BDCM) nas águas coletadas na ETA e de bromodiclorometano, dibromoclorometano (DBCM) e tribromometano (TBM) na água amostrada na panificadora.

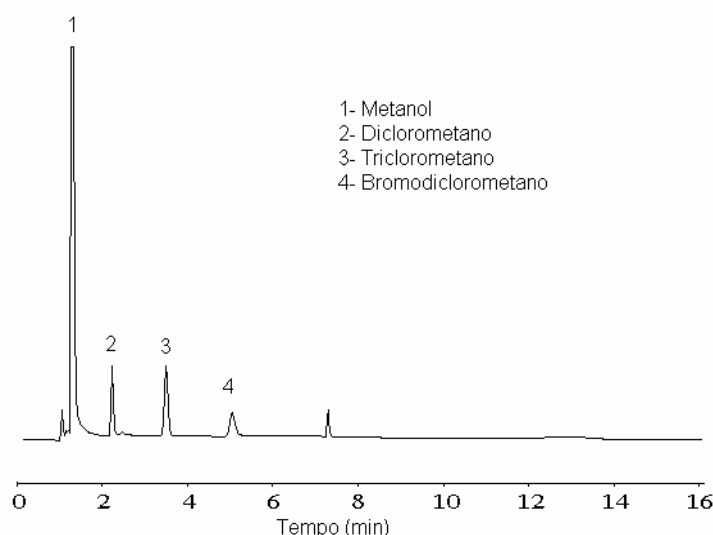


Figura 6 - Cromatograma da amostra de água da ETA, pré-clorada com HPCS.

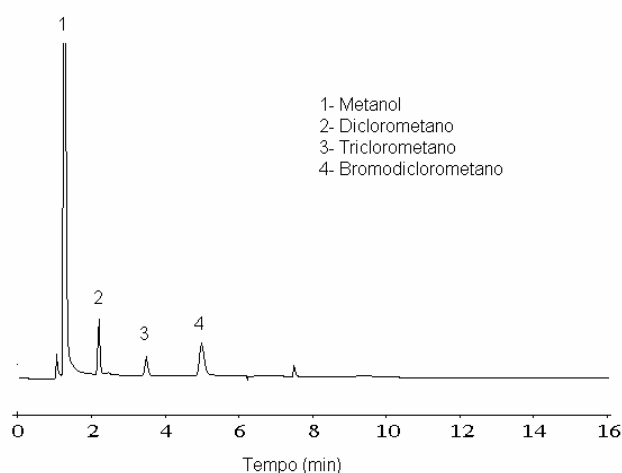
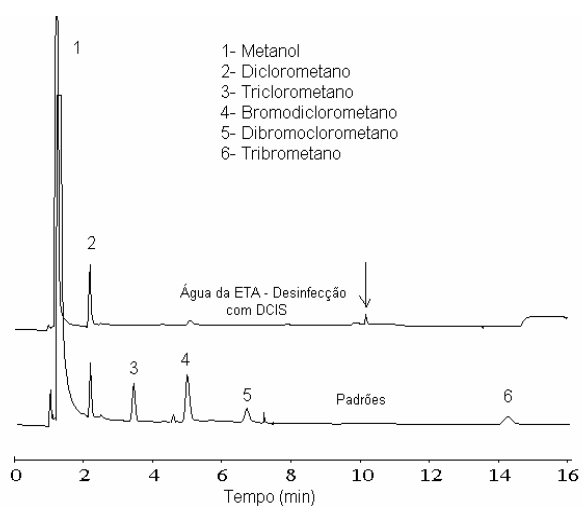
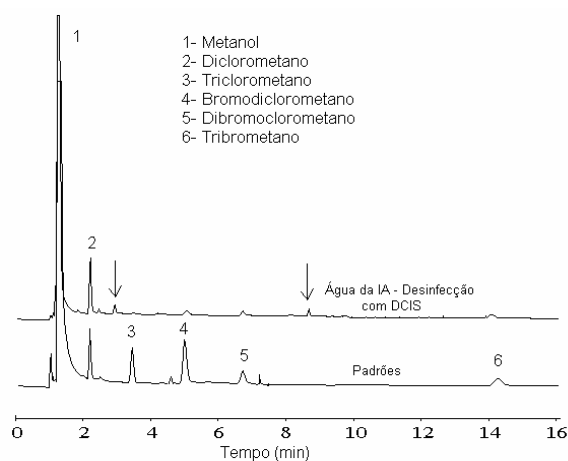


Figura 7 - Cromatograma da amostra de água da ETA, pós-clorada com HPCS.



ETA = Estação de tratamento de água.
DCIS = Dicloroisocianurato de sódio.

Figura 8 - Superposição dos padrões e de uma amostra da água da ETA, quando o processo de desinfecção foi realizado com DCIS.



IA = Indústria de alimento.
DCIS = Dicloroisocianurato de sódio.

Figura 9 - Superposição dos padrões e de uma amostra da água da IA, quando o processo de desinfecção foi realizado com DCIS.

O uso de cloraminas orgânicas, nas quais se inclui o DCIS, vem se expandindo nos últimos anos como um substituto dos compostos clorados inorgânicos, como o HPCS. Uma das vantagens do uso desses compostos orgânicos é sua pequena reatividade com substâncias húmicas presentes nas águas, resultando em menor concentração de THM. Além disso, são de fácil manuseio, mais estáveis ao armazenamento e também em soluções aquosas, liberando lentamente o ácido hipocloroso (HClO).

Essas informações e os resultados encontrados neste trabalho sugerem a viabilidade de se aplicar o DCIS no processo de pós-cloração da água. Ressalta-se, no entanto, que picos de substâncias desconhecidas, a níveis de traços, foram detectados quando da utilização do DCIS no processo de pós-cloração. Tais picos estão indicados nas Figuras 8 e 9 por setas.

Pode-se explicar a origem desses picos por meio de três hipóteses: i) presença dos chamados “coadjuvantes” na formulação de produtos comerciais, tais formulações pertencem às indústrias, e são patenteadas e consideradas segredos industriais (LEVER INDUSTRIAL, 1992a; LEVER INDUSTRIAL, 1992b; PLURON, 1994; BAYER, 1996; ACUAPURA, 1996); ii) substâncias contaminantes do produto comercial, originárias do seu processo químico de obtenção; e iii) subprodutos da cloração, como os derivados de ácido acético clorado, haloacetonitrilos, cloral hidratado, cloropicrin, clorofenóis e cloropropanonas. Todos estes subprodutos estão incluídos nas diretrizes de água potável em 1993 pela Organização Mundial de Saúde (GRAY 1994).

Sem dúvida, a ocorrência desses picos merece atenção especial, pois podem ser originários de substâncias carcinogênicas, mais perigosas do que os próprios THM.

5. CONCLUSÃO

Os resultados experimentais do presente trabalho permitem concluir que a desinfecção da água por meio da pré-cloração, com derivado clorado de origem inorgânica, como o hipoclorito de sódio (HPCS), pode ser inviável para águas, apresentando conteúdo elevado de substâncias húmicas. As concentrações de trihalometanos (THM) podem atingir valores inaceitáveis, como ocorreu nesta pesquisa. Nesse caso, a concentração média do total de trihalometano (TTHM) foi de 117,52 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Sugere-se que este processo de desinfecção não seja utilizado pelas estações de tratamento de água (ETA).

A pós-cloração com HPCS originou menores concentrações de TTHM (média de 56,67 $\mu\text{g.L}^{-1}$). Esse valor, embora atenda à legislação vigente (BRASIL, 1990), pode ser considerado relevante à saúde pública. Os resultados mostram ainda a importância das demais etapas do tratamento convencional da água – floculação, decantação e filtração no controle da formação dos THM, já que o tratamento mais eficiente diminui a presença de substâncias precursoras (ácidos húmicos e fúlvicos).

As concentrações de trihalometanos encontradas nas amostras de água coletadas na indústria alimentícia, uma panificadora (IA), foram maiores do que as determinadas nas amostras da ETA, independentemente do processo de desinfecção utilizado. Assim, neste ponto da rede as concentrações de TTHM atingiram valores de 220,94 e 74,01 $\mu\text{g.L}^{-1}$ quando a desinfecção foi efetuada por meio da pré e pós-cloração com HPCS, respectivamente.

Resultados do teste de t mostraram que as concentrações de triclorometano (TCM) foram maiores no ponto da IA em cerca de 90% das amostragens, independentemente do processo de desinfecção utilizado (pré ou pós-cloração com HPCS). O TCM foi o trihalometano que contribuiu com cerca de 80% dos TTHM.

O uso do dicloroisocianurato de sódio (DCIS), uma cloramina orgânica, mostrou-se viável na desinfecção da água. Por ser menos reativo com substâncias húmicas, a presença do TCM não foi detectada e apenas a níveis de traços identificou-se bromodiclorometano (BDCM) na ETA. Já nas amostras coletadas na IA detectou-se o BDCM, dibromoclorometano (DBCM) e tribromometano (TBM).

Provavelmente, as concentrações em níveis de traços foram originárias da possível presença de bromo como contaminante do DCIS ou dos coadjuvantes que entram na composição deste produto comercial.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-RAHMAN, M. S. The presence of trihalomethanes in soft drinks. **Journal of Applied Toxicology**, v.2, n.3, p.165-166, 1982.

AMBERGER, K., BAUMGÄRTNER, B. Generation and metering of chlorine dioxide in drinking water and industrial water treatment applications. **Wägen + Dosieren**, v.1, p.1-8, 1995.

ANDRADE, N. J., MACÊDO, J. A. B. **Higienização na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1996. 182p.

ACUAPURA. **Clorin, O purificador de água**. Rio de Janeiro: 1996. (Folder)

ARAÚJO, J. M. A. **Química de alimentos - teoria e prática**. Viçosa: UFV, Imprensa Universitária, 1995. 335p.

ARTHUR, C. L., POTTER, D. W., BUCHHOLZ, K.D. et al. Solid-phase microextraction for the direct analysis of water: theory and practice. **The Magazine of Separation Science**, v.10, n.9, p.656-661, Sept. 1992.

BALSTER, R. L., BORZELLECA, J. F. Behavioral toxicity of trihalomethane contaminants of drinking water in mice. **Environmental Health Perspectives**, v.46, p.127-136, 1982.

BATALHA, B. L. A presença do clorofórmio e outros trihalometanos na água de consumo humano. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA AMBIENTAL, 10, 1979, Manaus. **Anais....**Manaus: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES, 1979. p.1-45.

BAYER. **Aquatabs - Linha higiene Bayer**. São Paulo: 1996. (Folder)

- BELLAR, T.A., LICHTENBERG, J. J., KRONER, R. C. The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters. **Journal American Water Works Association**, v.66, n.12; p.703-706, Dec. 1974
- BLATCHLEY III, E. R., XIE, Y. Disinfection and antimicrobial processes. **Water Environment Research**, v.67, n.4, p.475-481, 1995
- BLATCHLEY III, E. R., Disinfection and antimicrobial processes. **Water Environment Research**, v.66, n.4, p.361-368, 1994.
- BLOCK, S. S. (Ed.) **Disinfection sterilization and preservation**, 4.ed. Philadelphia: Lea e Febiger, 1991. 1162p.
- BRASIL. Leis, decretos, etc... Portaria n 36, de 19 de janeiro de 1990, Normas e padrão de potabilidade da água destinada ao consumo humano. **Diário Oficial** [da República Federativa do Brasil], Brasília, v.128, n.16, p.1651-1654, 23 jan. 1990. Seção 1.
- BUN, W. W., HAAS, B. B., DEANE, E. R. et al. Formation of trihalomethanes by chlorination of surface water, **Environmental Letters**, v.10, n.3, p.205-213, 1975.
- CARSWELL, J. K., CLARK, M. R., DORSEY, P. et al. Ozone, chlorine dioxide and chloramines as alternatives to chlorine for disinfection of drinking water. In: CONFERENCE ON WATER CHLORINATION: Environmental Impact and Health Effects, 2, 1977, Gatlinburg. **Anais....** Gatlinburg: Office of Research and Development U. S. Environmental Protection Agency - EPA, 1977. p.1-84.
- DYCHDALA, G. R. - Chlorine and chlorine compounds. In: BLOCH, S. S. (Ed.) **Disinfection, sterilization and preservation**, 2.ed. Philadelphia: Lea & Febiger, 1977. p. 167-195.
- GRAY, N. F. **Calidad del agua potable**. Zaragoza: Acribia, 1994. 365p.
- HUANG, S., TING, C. Y., LIN, C. Determination of haloethers in water by solid-phase microextraction. **Journal of Chromatography A**, v.769, p-239-246, 1997.
- JOHNSON, J. D., JENSEN, J. THM and toxicity formation - routes, rates and precursors. In: AWWA SEMINAR PROCEEDINGS - STRATEGIES FOR THE CONTROL OF TRIHALOMETHANES, 1983, Las Vegas. **Anais....** Las Vegas: American Waters Works Association - AWWA, 1983. p.1-21.
- LEITÃO, M. F. F. **Controle de sanificação na indústria de alimentos**. Campinas: ITAL, 1976. 71p.(Instruções Técnicas, 11).
- LEVER INDUSTRIAL. **Sumaclor - Detergente desinfetante à base de cloro orgânico**. São Paulo: 1992a. (Folder)
- LEVER INDUSTRIAL. **Sumaveg - Desinfetante clorado para verduras e frutas**. São Paulo: 1992b. (Folder)

MACÊDO, L. H. H., NOGUTI, M., ABE, H. Y. Estudos dos trihalometanos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA AMBIENTAL, 12, 1983, Balneário de Camboriú, **Anais...** Balneário de Camboriú- SC: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária, 1983. p.1-20.

MACÊDO, J. A. B., **Determinação de Trihalometanos em Águas de Abastecimento Público e Indústria de Alimentos.** Viçosa, MG. 90p. Dissertação (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, 1997.

MAcNEAL, T. P., HOLLIFIELD, H. C., DIACHENKO, G. W., Survey of trihalomethanes and other volatile chemical contaminants in processed foods by purge-and-trap capillary gas chromatography with mass selective detection. **Journal of AOAC International**, v.78, n.2, p.391-397, 1995.

MARRIOT, N. G. **Principles of food microbiology.** New York: Chapman & Hall, 1995. 421p.

MELNICK, R. L. **Toxicology and carcinogenesis studies or bromodichloromethane.** Washington, D.C.: U.S. Department of Health and Human Services, 1987. 182p.

MELNICK, R. L. **Toxicology and carcinogenesis studies or tribromomethane (bromofórmio).** Washington, D.C.: U.S. Department of Health and Human Services, 1989. 194p.

MEYER, S. T. O uso do cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. **Caderno Saúde Pública**, v.10, n.1, p.99-110, Jan/mar. 1994.

ODLAUG, T. E., PFLUG, I. J. Sporidical properties of chlorine compounds: applicability to cooling water for canned foods. **J. Milk Food Technol.** v.39, n.7, p.493-498, 1976.

PAGE, B. D., LACROIX, G. Application of solid-phase microextraction to the headspace gas chromatographic analysis of halogenated volatiles in selected foods. **Journal of Chromatography**, v.648, p.199-211, 1993.

PAGE, B. D., LACROIX, G. Application of solid-phase microextraction to the headspace gas chromatographic analysis of semi-volatile organochlorine contaminants in aqueous matrices. **Journal of Chromatography A**, v.757, p-173-182, 1997.

PERRY, R. Aspects of the chemistry and analysis of substances of concern in the water cycle. In: **POLLUTION: causes, effects and control.** London: Roy M. Harrison. 1982. p.33-50.

PLURON, 7888- **Produto germicida para higienização de vegetais**, 1994.

RICHTER, C. A., AZEVEDO NETTO, J. M. **Tratamento de água**. São Paulo: Edgard Blucher, 1991. 332p.

RITTMANN, D. "Can you have cake and eat it too" with chlorine dioxide ? **WATER/Engineering & Management**, v. 4, p.30-35, Apr. 1997.

RUOCCO JÚNIOR, J., SUZIKI, M., AIBA, C. J. Trihalometanos em águas para consumo humano, incidência e estudos de potencial de formação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 11, 1981, Fortaleza. **Anais.....** Fortaleza: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES, 1981. p.2-29.

SANTOS, C. L. **O controle de trihalometanos (THM) nas águas de abastecimento público**. São Paulo: USP, 1988. 217p. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública). Universidade de São Paulo, 1988.

SANTOS FILHO, D. F. S. **Tecnologia de tratamento de água**. São Paulo: Nobel, 1985. 251p.

SUPELCO. **Solid phase microextraction fiber assemblies**. Bellefonte: 1995a.

SUPELCO. **Solid phase microextraction of volatile compounds in US EPA Method 524.2**. Bellefonte: 1995b. (Application note, 11)

SUPELCO. **Fast analysis of volatile organic compounds by solid phase microextraction/capillary GC**. Bellefonte: 1995c. (Application note, 56)

SUPELCO. **Certificate of analysis**. Bellefonte: 1995d. (Folder)

SUPELCO. **Solid phase microextraction: solventless sample preparation for monitoring flavor and fragrance compounds by capillary gas chromatography**, Bellefonte: 1995e. (Bulletin, 869)

SUPELCO. **EPA Procedures for water pollution analyses - capillary methods GC**, Bellefonte: 1991. (Bulletin, 872b)

SUPELCO. **Fast screening for chlorinated pesticides by solid phase microextraction/capillary GC**, Bellefonte, 1994a.

SUPELCO. **Polyacrilate film fiber for solid phase microextraction of polar semivolatiles from water**, Bellefonte, 1994b.

SYMONS, J. M., STEVENS, A. A., CLARK, R. M. et al., **Treatment techniques for controlling trihalomethanes in drinking water**. Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, 1981. 289p.

SYMONS, J. M. **Interim treatment guide for the control of chloroform and other trihalomethanes**. Cincinnati: Office of Research and Development, 49p. 1976.

TCHOBANOGLIOUS, G., BURTON, F. L. **Wastewater engineering - treatment, disposal and reuse**. 3.ed. New York: McGraw Hill, 1991. 1335p.

YOON, J., JENSEN, J. N. Chlorine transfer from inorganic monochloramine in chlorinated wastewater. **Water Environment Research**, v.67, n.5., p.842-847. July/Aug. 1995.