

VITOR MANUEL LIBARDI

**IMPACTOS AMBIENTAIS NO RIO TURVO E SUA INFLUÊNCIA NA
FORMAÇÃO DE TRIALOMETANOS NA ÁGUA DE ABASTECIMENTO
URBANO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2019

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

Libardi, Vitor Manuel, 1991-
L694i Impactos ambientais no rio Turvo e sua influência na
2019 formação de trialometanos na água de abastecimento urbano /
Vitor Manuel Libardi. – Viçosa, MG, 2019.
xiv, 78 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Água - Abastecimento. 2. Água potável. 3. Água -
Qualidade. 4. Demanda bioquímica de oxigênio.
5. Cromatografia gasosa. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica. II. Título.

CDD 22 ed. 628.1

VITOR MANUEL LIBARDI

**IMPACTOS AMBIENTAIS NO RIO TURVO E SUA INFLUÊNCIA NA
FORMAÇÃO DE TRIALOMETANOS NA ÁGUA DE ABASTECIMENTO
URBANO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 21 de fevereiro de 2019.



Anna Isabel Guido Costa



André Fernando de Oliveira



Antônio Augusto Neves



Fernanda Fernandes Heleno
(Coorientadora)



Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz
(Orientadora)

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Química e Programa de Pós-Graduação em Agroquímica pela oportunidade e apoio;

Ao CNPq pelo apoio financeiro com a bolsa de fomento;

À Universidade Federal de Viçosa por todo o conhecimento aqui adquirido;

À professora Maria Eliana, a qual tem toda a minha admiração e respeito, pelo acolhimento, confiança, orientação, incentivo e disponibilidade, mesmo em período de férias;

À toda a equipe do LAQUA, particularmente aos companheiros diários de trabalho Alessandra, Aline, Jéssika, Layssa, Liany, Marcos, Mariane, Ricardo, Thaís e Verônica, além da ajuda em todos os trabalhos, a companhia e convivência tornaram esse processo mais leve e prazeroso;

À equipe do SAAE de Senador Firmino, especialmente a Fernanda, por todos os ensinamentos profissionais, apoio, colaboração e coorientação;

À equipe do Laboratório de Qualidade Ambiental, em especial Simão pela ajuda na realização dos experimentos e professor Alisson pela disponibilidade e coorientação;

Aos professores Antônio Augusto, André Fernando e Anna Isabel pelas contribuições, boa convivência e participação na banca;

Ao Henrique e Jones que sempre quando foi preciso transportaram os materiais entre Viçosa e Senador Firmino;

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, o meu muito obrigado.

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

A Deus pela vida, força e persistência ao longo dessa jornada;

Aos meus pais, Kaó e Carminha, mesmo com toda a distância física sempre se fizeram presentes e nunca mediram forças para me ver bem. O exemplo de vida, confiança, carinho, incentivo e apoio incondicional são fundamentais em tudo o que faço;

Ao meu irmão João Helio pelo carinho, companheirismo, proteção e diversão em todos os momentos;

Aos demais familiares por todo carinho, apoio e ajuda quando necessário;

Aos amigos em Viçosa e espalhados pelo mundo, que sempre estão junto seja por uma mensagem ou ligação, todas as ideias trocadas, palavras de incentivo compartilhadas e reuniões sociais, quando possível, trazem animo e impulsão a ir mais longe;

A todos os mestres e doutores pela contribuição na minha jornada acadêmica;

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente em minha formação pessoal e profissional.

O meu muito obrigado.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIACÕES.....	vii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	x
RESUMO.....	xi
ABSTRACT	xiii
1. INTRODUÇÃO GERAL.....	1
1.1. A cidade de Senador Firmino – MG	2
1.2. Matéria orgânica na água.....	3
1.3. Oxigênio dissolvido	5
1.4. Autodepuração de corpos hídricos.....	6
1.5. Tratamento convencional de água	7
1.6. Trialometanos	9
1.7. Determinação de trialometanos em água.....	10
2. OBJETIVOS.....	11
2.1. Objetivo geral	11
2.2. Objetivos específicos	11
3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	13
CAPÍTULO 1	21
RESUMO.....	21
ABSTRACT	22
1.1. INTRODUÇÃO	23
1.2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
1.2.1. Padrões analíticos	24
1.2.2. Método de extração de trialometanos da água	24
1.2.3. Análise cromatográfica.....	25
1.2.4. Escolha da fibra	25
1.2.5. Validação analítica.....	25
1.2.5.1. Seletividade.....	26
1.2.5.2. Linearidade.....	26
1.2.5.3. Limite de detecção e limite de quantificação	27
1.2.5.4. Precisão	27
1.2.5.5. Exatidão	28

1.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
1.3.1. Análise cromatográfica.....	28
1.3.2. Escolha da fibra	29
1.3.3. Validação Analítica	30
1.3.5.1. Seletividade.....	30
1.3.5.2. Linearidade.....	31
1.3.5.3. Precisão	34
1.3.5.4. Exatidão	35
1.3.5.5. Limite de detecção e limite de quantificação	35
1.3.6. Comparação com outros métodos de extração e análise de THM em água	36
1.4. CONCLUSÃO.....	37
1.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38
CAPÍTULO 2	40
RESUMO.....	40
ABSTRACT	42
2.1. INTRODUÇÃO	43
2.2. Materiais e métodos	44
2.2.1. Amostras de água.....	44
2.2.2. DBO	45
2.2.3. OD	46
2.2.4. Análise de THM	46
2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
2.4. CONCLUSÃO.....	52
2.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53
CAPÍTULO 3	55
RESUMO.....	55
ABSTRACT	56
3.1. INTRODUÇÃO	57
3.2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	58
3.2.1. Amostras de água.....	58
3.2.2. Caracterização da água bruta que chega na ETA	59
3.2.3. Método de extração de trihalometanos da água	59
3.2.4. Análise cromatográfica.....	60
3.2.5. Análise de outros subprodutos de desinfecção.....	60

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
3.3.1. Cor, pH, turbidez, cloro adicionado e residual e DBO da água crua que chega na ETA	62
3.3.2. Formação de THM.....	63
3.3.3. Correlação das características da água bruta que chega na ETA com a formação total de THM.....	67
3.3.4. Avaliação da formação de THM ao longo da rede de distribuição ...	68
3.3.5. Análise de outros subprodutos de desinfecção.....	72
3.4. CONCLUSÃO.....	73
3.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
CONSIDERAÇÕES FINAIS	79

LISTA DE ABREVIATÖES

%R – porcentagem de recuperação
ANOVA – análise de variância
ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BDCM – bromodiclorometano
CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente
CV – coeficiente de variação
DBCM – dibromoclorometano
DBO – demanda bioquímica de oxigênio
ETA – estação de tratamento de gua
GC/ECD – cromatografia gasosa com detector por captura de elétrons
ha – hectare
HS – headspace
LAQUA – Laboratório de Química Analítica
LD – limite de detecção

LLE – extração líquido-líquido
LQ – limite de quantificação

MG – Minas Gerais
MLLE – microextração líquido-líquido
MMQO – modelo dos mínimos quadrados ordinários
MMQP – modelo dos mínimos quadrados ponderados
OD – Oxigênio dissolvido
P&T – *purge and trap*
Rs – resolução (Rs)
SAAE – Serviço Autnomo de água e Esgoto
SPD – subprodutos de desinfecção
SPE – extração em fase sólida
SPME – microextração em fase sólida
SPME/HS – microextração em fase sólida no headspace
TBM – tribromometano
TCM – triclorometano

THM – trialometanos

t_r – tempo de retenção

uA – unidade de área

UV – ultravioleta

VMP – valor máximo permitido

α – seletividade

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Proposta de formação de clorofórmio a partir de grupos funcionais fenol e cetona (ARNOLD *et al.*, 2008).

Figura 2. Estrutura dos principais THM.

Figura 1.1. Cromatograma de THM extraídos de uma amostra de água fortificada na concentração de $1 \mu\text{g L}^{-1}$, usando SPME/HS com fibra DVB/CAR/PDMS.

Figura 1.2. Áreas relativas atribuídas aos THM em função do tipo de fibra utilizada na extração de amostras de água fortificadas com $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada THM.

Figura 1.3. A) Cromatograma de uma amostra de água isenta dos THM, submetida ao método de extração otimizado B) Cromatograma de uma amostra de água fortificada com os THM: TCM ($t_r = 1,85 \text{ min}$) , BDCM ($t_r = 2,20 \text{ min}$), DBCM ($t_r = 2,75 \text{ min}$) e TBM ($t_r = 3,40 \text{ min}$), na concentração de $1 \mu\text{g L}^{-1}$. Ambas, submetidas ao método de extração otimizado.

Figura 1.4. Gráficos de concentração $\mu\text{g L}^{-1}$ x Resposta do detector (Área do pico). A) TCM; B) BDCM; C) DBCM e D) TBM.

Figura 2.1. Variação da DBO medida em cada ponto ao longo do rio Turvo. A) 26/08/2018. B) 04/09/2018. C) 10/10/2018. D) 23/10/2018. E) 28/11/2018.

Figura 3.1. Concentração de THM total após a desinfecção na ETA. A) 26/08/2018. B) 04/09/2018. C) 10/10/2018. D) 23/10/2018. E) 28/11/2018.

Figura 3.2. Gráfico de intervalo de confiança de 95% de Tukey, na comparação dos THM totais nos pontos avaliados.

Figura 3.3. Gráfico de dispersão para avaliar o efeito da distância do ponto de coleta sobre a formação de THM.

Figura 3.4. Cromatograma obtido por GC/ECD empregando o método descrito por Xue e colaboradores (2017) (sessão 3.2.5.).

Figura 3.5. Cromatograma obtido por GC-MS empregando o método descrito por Xue e colaboradores (2017) (sessão 3.2.5.). A) CG Agilent (os picos que apareceram são referentes a gases atmosféricos como CO_2 e N_2 e compostos derivados da coluna. B) GC Shimadzu.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Fórmulas e nomes dos 10 THM.

Tabela 1.1. Variâncias dos valores de y para cada um dos níveis de concentração

Tabela 1.2. Valores de C calculados para cada THM

Tabela 1.3. Valores de a (intercepto), b (inclinação da curva), r (coeficiente de correlação) e r^2 (coeficiente de determinação) para cada curva analítica dos THM

Tabela 1.4. Repetibilidade, precisão intermediária e recuperação do método analítico para amostras de água fortificadas em 3 níveis de concentração

Tabela 1.5. Diferentes métodos de extração e análise de THM em água com respectivos limites de detecção e CV. Um comparativo com o atual trabalho

Tabela 2.1. Localização dos pontos de coleta de água ao longo do rio Turvo

Tabela 2.2. Valores de OD em diferentes dias de coleta

Tabela 2.3. Variação da DBO nos 10 pontos analisados ao longo do rio Turvo, durante 4 meses do ano de 2018

Tabela 2.4. OD e DBO da água do rio Turvo do período de 2012 a 2018, dados fornecidos pelo SAAE de Senador Firmino

Tabela 2.5. Classes das águas e parâmetros de enquadramento de OD e DBO (CONAMA, 2005)

Tabela 3.1. Cor, pH, turbidez, cloro residual, temperatura e DBO da água crua que chega na ETA

Tabela 3.2. DBO₅, cor, turbidez e pH de águas de classe 2 (CONAMA, 2005)

Tabela 3.3. THM a partir da água clorada na ETA

Tabela 3.4. Concentração de THM na água tratada de Senador Firmino, dados informados pelo SAAE de Senador Firmino

Tabela 3.5. Tabela de análise de variância na comparação dos THM totais nos pontos avaliados.

RESUMO

LIBARDI, Vitor Manuel, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2019. **Impactos ambientais no rio Turvo e sua influência na formação de trihalometanos na água de abastecimento urbano**. Orientadora: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz. Coorientadores: Fernanda Fernandes Heleno e Alisson Carraro Borges.

O objetivo desse trabalho foi investigar os impactos ambientais causados pela presença de matéria orgânica em águas e, conseqüentemente, como essas influenciam na produção de THM durante os processos de tratamento de água, para tal, o rio Turvo e a Estação de Tratamento de Água do Serviço Autônomo de Água e Esgoto da cidade de Senador Firmino – MG. foram usados como modelo para este estudo. Amostras de água do rio Turvo foram coletadas, sendo medidos o teor de oxigênio dissolvido e a demanda bioquímica de oxigênio pelo método Winkler modificado pela azida sódica. Os níveis de trihalometanos no rio Turvo e na água tratada também foram medidos, empregando a microextração em fase sólida no modo headspace (HS/SPME) com separação e detecção por cromatografia gasosa com detector por captura de elétrons (GC/ECD). O oxigênio dissolvido variou de 5,871 a 6,290 mg L⁻¹, enquanto a demanda bioquímica de oxigênio variou de 2,179 a 4,984 mg L⁻¹. Esses valores indicam que a água do rio Turvo é pouco poluída. Os parâmetros não variaram estatisticamente ao longo do rio e nem entre os dias no período avaliado, indicando que nenhuma carga poluidora alterou significativamente o estado de equilíbrio no qual o rio se encontrava. O método empregado para determinação de THM foi validado com base nos parâmetros de desempenho analítico seletividade, linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, precisão e exatidão segundo a resolução RDC N° 166, de 24 de julho de 2017 da ANVISA. O método apresentou seletividade para os compostos (clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano e bromofórmio) e comportamento linear na faixa de concentração estudada. O limite de detecção foi de 0,003 µg L⁻¹ e o limite de quantificação foi de 0,010 µg L⁻¹ para os quatro trihalometanos. Amostras de água foram coletadas na ETA antes e depois de cada etapa do tratamento (floculação, decantação, filtração e desinfecção), e em três pontos do sistema de distribuição da cidade. Como resultados, percebeu-se que a

formação de trialometanos ocorreu majoritariamente durante a etapa de desinfecção. Em todas as análises os níveis de trialometanos estiveram abaixo dos limites toleráveis, chegando a estar até 100 vezes abaixo do limite máximo permitido. Os níveis de trialometanos aumentaram no sistema de distribuição na medida que aumentava a distância do ponto de coleta ao tanque de desinfecção, entretanto o aumento não foi suficiente para tornar as amostras irregulares.

ABSTRACT

LIBARDI, Vitor Manuel, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2019. **Environmental impacts in the Turvo river and its influence on the trihalomethanes training in urban supply water.** Adviser: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz. Co-Advisers: Fernanda Fernandes Heleno and Alisson Carraro Borges.

The objective of this work was to investigate the environmental impacts caused by the presence of organic matter in waters and, consequently, how they influence the THM production during the water treatment processes, for this, the Turvo River and the Water Treatment Plant of the Autonomous Water and Sewage Service of the city of Senador Firmino - MG. were used as a model for this study. Water samples from the Turvo River were collected, and the dissolved oxygen content and biochemical oxygen demand were measured by the Winkler method modified by sodium azide. The trihalomethane levels in the Turvo River and the treated water were also measured using phase microextraction. solid headspace mode (HS / SPME) with separation and detection by electron capture detector (GC / ECD) gas chromatography. Dissolved oxygen ranged from 5,871 to 6,290 mg L⁻¹, while biochemical oxygen demand ranged from 2,179 to 4,984 mg L⁻¹. These values indicate that the Turvo river water is poorly polluted. The parameters did not vary statistically along the river nor between the days in the evaluated period, indicating that no polluting load significantly altered the equilibrium state in which the river was. The method used to determine THM was validated based on the parameters of analytical performance selectivity, linearity, detection limit, limit of quantification, precision and accuracy according to ANVISA Resolution RDC No. 166, of July 24, 2017. The method showed selectivity for the compounds (chloroform, bromodichloromethane, dibromochloromethane and bromoform) and linear behavior in the concentration range studied. The limit of detection was 0.003 µg L⁻¹ and the limit of quantitation was 0.010 µg L⁻¹ for the four trihalomethanes. Water samples were collected at the WTP before and after each treatment step (flocculation, decantation, filtration and disinfection), and at three points of the city's distribution system. As results, it was noticed that the formation of trihalomethanes occurred mainly during the disinfection step. In all analyzes the trihalomethane levels were below the tolerable limits, up to 100 times below the

maximum allowable limit. Trihalomethane levels increased in the distribution system as the distance from the collection point to the disinfection tank increased, however the increase was not sufficient to make the samples irregular.

1. INTRODUÇÃO GERAL

A água é um recurso natural limitado e essencial à vida, que possui papel significativo no desenvolvimento econômico e social de uma região. Entretanto, o aumento populacional, a urbanização, o crescimento industrial e de atividades agrícolas vêm afetando significativamente a quantidade e qualidade desse recurso (MHLONGO *et al.*, 2018).

A contaminação da água pode comprometer os ecossistemas naturais que apoiam a saúde humana, a biodiversidade e a produção de alimentos (SALEM *et al.*, 2012). O crescente declínio da qualidade da água em rios, lagos e águas subterrâneas tornou-se uma preocupação global (BEHMEL *et al.*, 2016).

Atividades antropogênicas são de grande contribuição com o declínio da qualidade das águas naturais. Nesse âmbito, a cidade de Senador Fimino, localizada no estado de Minas Gerais é uma cidade de pequeno porte. São desenvolvidas diferentes culturas agrícolas, diferentes atividades pecuárias como rebanhos bovinos, suínos e galináceos e atividade industrial de laticínio (IBGE, 2016). Lá, cerca de 50% dos domicílios não possuem sistema de esgoto sanitário adequado (IBGE, 2010). Essas atividades influenciam na qualidade de água principalmente em relação a matéria orgânica.

A quantidade de matéria orgânica presente nos meios hídricos é um importante parâmetro na avaliação da qualidade de água. Aspectos sazonais e relativos a atividades humanas são alguns dos fatores que contribuem com variações nos níveis de matéria orgânica presente na água (MINOR *et al.*, 2006).

Os parâmetros oxigênio dissolvido (OD) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO) são indicativos importantes que mensuram a poluição da água em relação a matéria orgânica. Esses dados são fundamentais para estimar a quantidade de efluentes que cada rio é capaz de receber sem que suas características naturais sejam prejudicadas, isto é, fornecem informações imprescindíveis sobre a autodepuração dos corpos hídricos (ANDRADE, 2010).

Grande quantidade de matéria orgânica presente na água pode surtir efeitos indesejáveis, como a proliferação de algas, morte/flutuação de peixes e deterioração da biodiversidade (ARTIFON *et al.*, 2019; HALLMANN *et al.*,

2019). Além do inconveniente da possibilidade de produção de subprodutos indesejados na etapa de desinfecção ao longo do tratamento de água. Uma das principais classes desses compostos são os trihalometanos (THM), que apresentam riscos potenciais cancerígenos (PLATIKANOV *et al.*, 2012), má formação fetal (SANTOS; GOUVEIA, 2011), e alterações em aminoácidos (MELO; SILVA, 2015). Diante disso, é de suma importância estudos visando identificar, qualificar e quantificar esses subprodutos resultantes da oxidação de matéria orgânica.

Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho foi monitorar, por quatro meses, os níveis de matéria orgânica e THM ao longo do Rio Turvo, na cidade de Senador Firmino – MG, buscando identificar os impactos causados pela população e pelo aporte de rejeitos de diversas fontes (laticínio, agropecuária, sanitários) nos níveis de matéria orgânica e THM da água. Também foi objetivo deste trabalho, monitorar os THM produzidos ao longo do tratamento de água da estação (ETA) do Serviço Autônomo de Água e Esgoto (SAAE) deste município, e, avaliar como os impactos causados ao rio influenciaram nos níveis de THM produzidos na ETA. A qualidade da água distribuída a população na cidade de Senador Firmino – MG, em função dos níveis de THM também foi monitorada. Foi investigado também se as características da água bruta, como pH, temperatura, DBO, cor e turbidez se correlacionam com a formação de THM.

1.1. A cidade de Senador Firmino – MG

Senador Firmino é um município brasileiro do estado de Minas Gerais. De acordo com o IBGE, o Censo 2010 apurou que a população era de 7320 habitantes. Atividades rural e industrial destacam-se no município. No setor industrial chama atenção a presença de uma indústria de laticínios. No setor agrícola, as principais culturas são: milho, feijão, café e cana-de-açúcar, sendo as áreas plantadas 330, 575, 212 e 212 ha, respectivamente (IBGE, 2016). Na pecuária os principais rebanhos são de bovinos (4671 cabeças), suínos (922 cabeças) e galináceos (145000 cabeças) (IBGE, 2016). Essas atividades estão diretamente ligadas às questões ambientais, uma vez que podem gerar despejos, resultando em deterioração da qualidade da água de rios, lagos e

reservatórios (LEE *et al.*, 2017; SPERLING, 2005). Outro ponto que também pode resultar na deterioração da qualidade das águas naturais do município são os domicílios sem esgoto sanitário adequado. Cerca de 50% dos domicílios da cidade de Senador Firmino não possuem sistema de esgoto sanitário adequado (IBGE, 2010).

1.2. Matéria orgânica na água

Os sistemas aquáticos são considerados um dos maiores reservatórios de carbono ativo da Terra, sendo que boa parte do carbono presente nos sistemas hídricos está na forma de carbono orgânico dissolvido (HANSEL *et al.*, 2009). Essa quantidade de matéria orgânica possui grande importância no ciclo do carbono além de estar relacionada com os níveis de CO₂ na atmosfera, aquecimento global e mudanças climáticas (FRIEDLINGSTEIN *et al.*, 2001). Essa matéria orgânica pode ser de origem natural ou originada de atividades antropogênicas.

A matéria orgânica natural é um importante constituinte das águas superficiais. Formada por uma mistura complexa de materiais orgânicos aquáticos que se originam de produtos de decomposição de plantas terrestres e subprodutos de algas, bactérias e plantas na própria água (SILLANPAA, 2014), suas características variam de acordo com a localização geográfica (FABRIS *et al.*, 2008), estação do ano (WEI *et al.*, 2008) e origem da fonte de água (OWEN *et al.*, 1995).

Geração de resíduos rurais, domésticos e industriais e deposição em meios hídricos constituem uma outra fonte de matéria orgânica na água. Geralmente, essa se apresenta como uma matriz complexa de contaminantes orgânicos, contém compostos fenólicos residuais, derivados do benzeno, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e compostos heterocíclicos contendo nitrogênio, oxigênio e enxofre (ZHANG *et al.*, 2015). O aumento de seus níveis afeta tanto o sistema aquático quanto o terrestre e requer mais esforço no tratamento de água em relação a remoção da matéria orgânica dissolvida (YANG *et al.*, 2017).

Existem várias preocupações ambientais associadas ao aumento dos níveis de matéria orgânica na água. Alta concentração de matéria orgânica pode alterar a cor das águas naturais e, em seguida, impedir que a radiação do sol penetre para alcançar ecossistemas mais profundos. O excesso de matéria orgânica também pode aumentar a biodisponibilidade de poluentes ou tornar as águas naturais mais ácidas (MIERLE; INGRAM, 1991). Também está ligada a problemas de eutrofização aquática devido à sua biodisponibilidade ao fitoplâncton (INAMDAR *et al.*, 2012), além de afetar o comportamento ambiental de microcontaminantes inorgânicos e orgânicos, devido à capacidade de complexação e propriedades interativas destes (HASSETT, 2006). Ademais, em corpos d'água usados para plantas de tratamento de água potável, a matéria orgânica é considerada um precursor de subprodutos de desinfecção, como THM, que podem por em risco a saúde humana, em consequência da carcinogenicidade e mutagenicidade desses compostos (HUANG *et al.*, 2018).

A matéria orgânica presente em sistemas aquáticos pode ser quantificada por análises como carbono orgânico total, carbono orgânico dissolvido, DBO e demanda química de oxigênio (KRASNER *et al.*, 2009; MICHAEL-KORDATOU *et al.*, 2015), enquanto análises espectrais como a absorvância UV 254 nm (WERT *et al.*, 2009), absorvância UV específica (SUVA)¹ (HUA; RECKHOW, 2007; WEISHAAR *et al.*, 2003) e fluorescência (GERRITY *et al.*, 2012; LI *et al.*, 2019) podem ser utilizados para caracterização da matéria orgânica.

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) classifica as águas de acordo com as condições e parâmetros dos corpos d'água. Em relação à matéria orgânica, tem-se a DBO como parâmetro para enquadramento do corpo d'água em alguma das classes. A DBO é definida como a quantidade de OD necessária para que organismos aeróbios oxidem a matéria orgânica disponível em uma amostra de água, à determinada temperatura, durante um período de tempo específico (geralmente 20 °C por 5 dias) (CHAPMAN, 1992). Em outras palavras, o parâmetro DBO é uma medida

¹ SUVA: Relação da concentração de carbono orgânico dissolvido com a absorvância da amostra submetida a uma fonte de comprimento de onda igual a 254 nm. É um parâmetro operacional que indica a natureza da composição da matéria orgânica presente na água (WEISHAAR *et al.*, 2003).

aproximada da quantidade de matéria orgânica, degradável bioquimicamente, presente em uma amostra de água (ABYANEH, 2014).

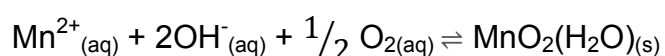
1.3. Oxigênio dissolvido

OD é a concentração de oxigênio (O₂) contido na água, sendo essencial para todas as formas de vida aquática. O oxigênio é obtido, por um sistema aquático, devido à absorção do gás na interface água – ar e como produto de atividades fotossintéticas de algas e plantas (SHRIWASTAV *et al.*, 2017).

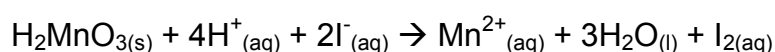
O OD é um dos principais parâmetros relativos a qualidade da água pois o oxigênio é o agente oxidante mais disponível e tem função fundamental nas atividades metabólicas e na saúde ecológica dos ecossistemas aquáticos (MADER *et al.*, 2017).

Em condições de baixo oxigênio, os excrementos e restos de peixes desempenham um papel importante na deterioração da qualidade da água. Um estado de baixa concentração de OD resulta em um grande número de substâncias tóxicas na água. Exposição prolongadas a concentrações abaixo de 2 mg L⁻¹ podem levar à morte a maioria dos organismos aquáticos (XU *et al.*, 2017).

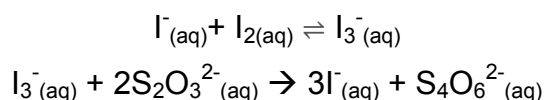
A concentração de OD geralmente é medida por meio de uma titulação iodométrica chamada “Método de Winkler”. O método de Winkler é baseado na fixação quantitativa do oxigênio dissolvido como di-ihidroxi(oso) de manganês [MnO₂(H₂O) ou H₂MnO₃] em um meio fortemente alcalino, de acordo com as seguintes reações (GADARG, 2010):



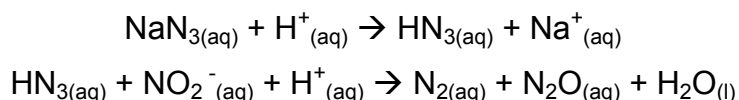
Posteriormente, o meio é acidificado e os precipitados se dissolvem para oxidar o iodeto previamente adicionado em excesso na solução, resultando em iodo molecular na quantidade estequiometricamente proporcional à do oxigênio originalmente dissolvido na amostra, como segue:



O iodo reage com o excesso de iodeto para formar o complexo tri-iodeto, que é então titulado com uma solução de tiosulfato:



Na presença de nitrito o iodeto livre é oxidado a iodo, diminuindo a formação de tri-iodeto, levando a um resultado abaixo do real. Para eliminar esse problema foi desenvolvido o método de Winkler modificado pela azida sódica. O princípio do método não muda em relação ao método de Winkler. A solução de azida sódica é utilizada para a remoção da interferência de nitritos conforme as reações (BAIRD; BRIDGEWATER, 2017):



1.4. Autodepuração de corpos hídricos

Em virtude da crescente poluição dos rios, faz-se hoje imperativo a busca de maiores esforços para o controle dessa poluição. Uma das formas de se controlar essa poluição é justamente estudar e conhecer a capacidade de autodepuração de cada corpo hídrico, estimando a quantidade de efluentes que cada rio é capaz de receber sem que suas características naturais sejam prejudicadas. Dependendo do nível de poluição dos rios, o processo de autodepuração pode ser bastante eficiente na melhoria da qualidade d'água (ANDRADE, 2010).

A autodepuração é um processo natural, no qual cargas poluidoras, de origem orgânica, lançadas em um corpo d'água são neutralizadas. De acordo com Sperling (2018), a autodepuração pode ser entendida como um fenômeno de sucessão ecológica, em que o restabelecimento do equilíbrio no meio aquático, ou seja, a busca pelo estágio inicial encontrado antes do lançamento de efluentes é realizada por mecanismos essencialmente naturais.

A autodepuração é decorrente da associação de vários processos de natureza física (diluição, sedimentação e reaeração atmosférica), química e biológica (oxidação e decomposição) (HYNES, 1970; SPERLING, 2018).

A capacidade de autodepuração está estritamente relacionada com as características do rio, como a descarga de resíduos, vazão, carga de sedimentos e presença de seres vivos nos rios. Quando a quantidade total de poluentes está além da capacidade de autodepuração do rio, o rio estará

poluído. A autodepuração é um índice para estimar o nível da poluição do rio (TIAN, 2011).

O coeficiente de autodepuração de um rio é obtido por modelos numéricos, geralmente constituídos por equações diferenciais ordinárias, que levam medições de DBO em diferentes instantes de tempo e a vazão do rio (SPERLING, 2005). O modelo precursor desse tipo de cálculo é o modelo de Streeter-Phelps (1925), aplicado em 1925 em um estudo sobre o Rio Ohio para avaliar as ações tomadas no controle da poluição do rio. Desde então, usando o modelo de Streeter-Phelps como princípio básico, vários outros modelos vêm sendo desenvolvidos e aplicados com sucesso como o QUAL2K (CHAPRA *et al.*, 2003) e o CORIWAQ (NGUYEU *et al.*, 2018).

1.5. Tratamento convencional de água

Para que a água bruta esteja apta para consumo humano é necessária uma etapa de tratamento da água, adequando suas características ao padrão de potabilidade vigente, estabelecido no Brasil pela Portaria de Consolidação nº 5, de 03 de outubro de 2017. O tratamento, basicamente consiste na remoção de partículas em suspensão e das espécies químicas em solução, presentes na água bruta. A maioria das ETA's nacionais, utiliza o sistema tradicional de tratamento, que consiste em operações de coagulação, floculação, decantação, filtração, correção de pH e desinfecção (DI BERNARDO, 2003).

Os principais objetivos da etapa de desinfecção são controlar doenças de veiculação hídrica e inativar organismos patogênicos na potabilização das águas. O cloro (Cl₂) é o principal desinfetante químico utilizado na desinfecção para a produção de água potável. As principais vantagens do uso do cloro são baixo custo, ação bacteriana e efeito residual (DANIEL, 2001). Quando o cloro é adicionado a água, deve-se analisar o sistema do ácido hipocloroso (HClO, pKa = 7,53) e como suas espécies são distribuídas. (DEGRÉMONT, 1979):



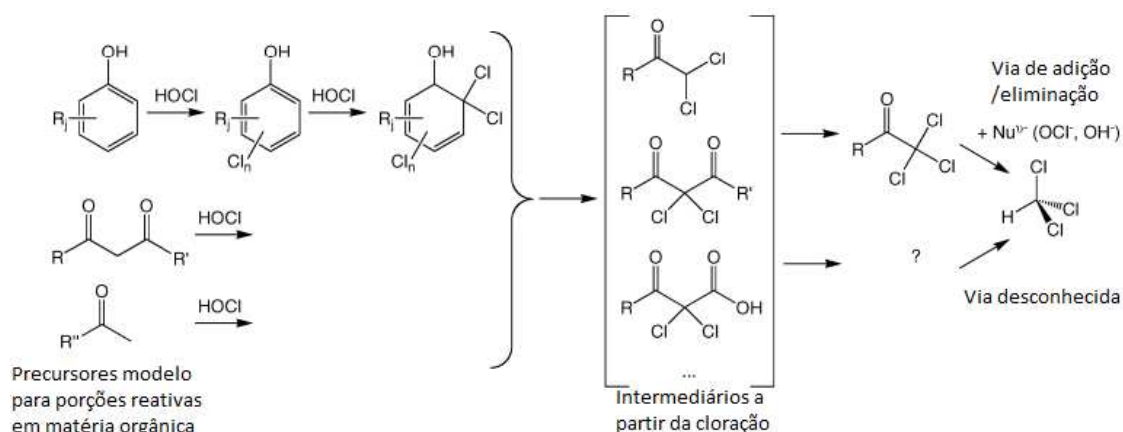
A ação desinfetante e oxidante do cloro é controlada pelo ácido hipocloroso, um ácido fraco (MEYER, 1994). O pH do meio interfere na

dissociação. Em solução aquosa e valores de pH inferiores a 6, a dissociação do ácido hipocloroso é fraca, sendo predominante a forma não dissociada (HClO). Em soluções de pH menor que 2, a forma predominante é o Cl₂. A forma ClO⁻ predomina em pH 10. Em meios onde o pH varia de 6 a 8, há uma mistura das espécies (HClO e ClO⁻) (DEGRÉMONT, 1979).

Após a oxidação da matéria orgânica presente na água, o cloro existente na água sob as formas de ácido hipocloroso e de íon hipoclorito é definido como cloro residual livre (OPAS, 1987; ROSSIN, 1987).

Entretanto, essas reações de desinfecção apresentam aspectos negativos, principalmente, referentes à produção de subprodutos indesejáveis, resultantes das reações entre a matéria orgânica e as espécies do cloro (que foi adicionado). As principais classes dos subprodutos de desinfecção (SPD) são os, ácidos haloacéticos, haloacetonitrilas e THM, entre outros (VAN BREMEM, 1984).

Os THM substancialmente são formados pela reação do halogênio com derivados do húmus, que são chamados de substâncias húmicas e fúlvicas. A química do aparecimento dos THM nas águas não está bem esclarecida, pois o conhecimento sobre a complexidade e características das substâncias húmicas e fúlvicas é limitado bem como às diversas maneiras possíveis de reação (ARNOLD *et al.*, 2008; DU *et al.*, 2016). Atualmente, os trabalhos são desenvolvidos na tentativa de elucidar a formação de THM a partir de determinados grupos funcionais. Por exemplo, o estudo de Arnold e colaboradores (2008) que propuseram rotas para a formação de THM a partir



de grupos funcionais fenol e cetona conforme mostrado na Figura 1.

Figura 1. Proposta de formação de clorofórmio a partir de grupos funcionais fenol e cetona (ARNOLD *et al.*, 2008).

A formação dos SPD depende, principalmente, do tipo de desinfetante, da qualidade da água, da sequência de tratamento, do tempo de contato e de fatores ambientais como alcalinidade, pH, temperatura, força iônica e catalisadores naturais (DANIEL, 2001).

1.6. Trialometanos

Os THM são compostos orgânicos derivados do metano (CH_4), cuja molécula tem três, de seus quatro átomos de hidrogênio, substituídos por átomos de halogêneos (cloro, bromo e iodo). Esses três átomos podem ser substituídos por uma só espécie ou por espécies diferentes dos halogênios (PATRICK *et al.*, 2011). Os THM clorados e bromados são considerados os principais THM, a Figura 2 mostra representações de suas estruturas e a

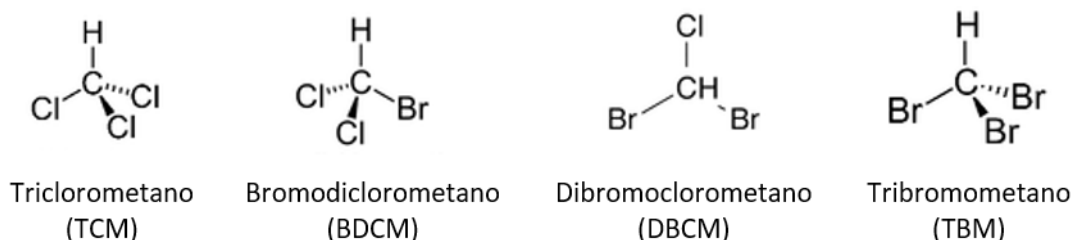


Tabela 3 contém as fórmulas e denominações dos 10 THM.

Figura 2. Estrutura dos principais THM.

Tabela 1. Fórmulas e nomes dos 10 THM.

Fórmula química	Denominações
1. CHCl_3	Triclorometano, Clorofórmio
2. CHBrCl_2	Bromodichlorometano
3. CHBr_2Cl	Dibromoclorometano
4. CHBr_3	Tribromometano, Bromofórmio
5. CHCl_2I	Dicloroiodometano
6. CHClBrI	Bromocloroiodometano
7. CHClI_2	Clorodiiiodometano
8. CHBr_2I	Dibromoiodometano
9. CHBrI_2	Bromodiiiodometano
10. CHI_3	Triiodometano, Iodofórmio

Vários fatores contribuem para a formação dos THM. Quanto maior a temperatura e o pH da água, mais favorecida é a produção de THM. Quando há presença de íons brometos na água, esses são oxidados a ácido hipobromoso, que reage com a matéria orgânica formando THM bromados (USEPA, 1999).

Li e colaboradores (2019) avaliaram como parâmetros como concentração de matéria orgânica, pH, concentração de cloro e temperatura influenciam na formação de THM durante a cloração. Foi observado que quanto maior a concentração de matéria orgânica dissolvida na água, maior é a presença de precursores orgânicos de subprodutos de desinfecção, o que contribui para a formação de mais THM. Aumentando a concentração de cloro de $0,7 \text{ mg L}^{-1}$ para $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ a concentração de THM aumentou de $4,97 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para $32,01 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

THM são classificados como mutagênicos e genotóxicos, confirmando sua toxicidade para os seres humanos e a vida aquática (ZHANG *et al.*, 2013). A exposição à THM resulta em efeitos adversos para os sistemas reprodutivo e urinário bem como cânceres no sistema digestivo (RICHARDSON *et al.*, 2007; NIEUWENHUIJSEN *et al.*, 2009; GRELLIER *et al.*, 2010).

1.7. Determinação de trialometanos em água

A determinação de THM em matrizes aquosas é realizada principalmente por cromatografia gasosa empregando detectores como por captura de elétrons ou por espectrometria de massas. Nessas análises, na maioria das vezes é necessária uma etapa de preparo de amostras, visando isolar e concentrar os analitos a níveis adequados, e, também, obter um nível de limpeza da amostra que não comprometa o resultado da análise ou o aparelho utilizado (MITRA, 2004).

Entre os métodos de extração utilizados na determinação de THM podem ser citados a extração líquido-líquido (USEPA - method 551.1, 1995; POSTIGO *et al.*, 2017), microextração em fase líquida (TOR; AYDIN, 2006; MONTESINOS; GALLEGU, 2012), purge and trap (RUIZ-BEVIA *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2019), extração em fase sólida (ROUMIGUIÈRES *et al.*, 2018) e

microextração em fase sólida (SPME) (CARLOS *et al.*, 2010; MAIA *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2018).

Das várias técnicas analíticas para determinação dos THM a considerada mais popular é a purge and trap que foi aperfeiçoada pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA). Outra técnica muito popular é a extração líquido-líquido que também é indicada pela USEPA, além de ser considerada uma técnica simples e barata (MITRA, 2004). Porém analisando recentes publicações nas diversas bases de dados, percebe-se o aumento do uso da técnica de SPME no headspace (HS) (SPME/HS) nesse tipo de análise. Essa popularização, vem ocorrendo, principalmente, devido às vantagens que a técnica apresenta para análises de compostos voláteis como rapidez, simplicidade, boa sensibilidade, ausência do uso de solventes e combinação de concentração e clean-up em um único instrumento (GRAFIT *et al.*, 2018).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Investigar os impactos ambientais, relacionados à matéria orgânica, causados por possíveis fontes de contaminação ao longo do Rio Turvo na cidade de Senador Firmino – MG e, conseqüentemente, como eles influenciam na produção de THM, durante o tratamento de água na ETA.

2.2. Objetivos específicos

- Validar um método de SPME/HS para determinação de THM em água por cromatografia gasosa;
- Monitorar os teores de OD e matéria orgânica (DBO) ao longo do rio Turvo, localizado no município de Senador Firmino - MG;
- Monitorar as características (cor, pH, turbidez e temperatura) dá água que chega à ETA;
- Monitorar os níveis de THM produzidos na ETA e avaliar a formação de THM ao longo da rede de abastecimento de água do município;

- Investigar as correlações dos resultados de DBO, pH, temperatura, cor, turbidez e dosagem de cloro com a formação de THM;
- Investigar se há presença de outros produtos de desinfecção por meio de análises por cromatografia gasosa com detector por espectrometria de massas.

3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABYANEH, H. Z. Evaluation of multivariate linear regression and artificial neural networks in prediction of water quality parameters. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 12, n. 1, p. 40, 2014.

ANDRADE, L. N. Autodepuração dos corpos d'água. **Revista da Biologia**, v. 5, p. 16-20, 2010.

ARNOLD, W. A.; BOLOTIN, J.; GUNTEN, U. V.; HOFSTETTER, T. B. Evaluation of functional groups responsible for chloroform formation during water chlorination using compound specific isotope analysis. **Environmental science & technology**, v. 42, n. 21, p. 7778-7785, 2008.

ARTIFON, V.; ZANARDI-LAMARDO, E.; FILLMANN, G. Aquatic organic matter: Classification and interaction with organic microcontaminants. **Science of The Total Environment**, v. 649, p. 1620-1635, 2019.

BAIRD, R.; BRIDGEWATER, L. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 23rd edition. Washington, D.C.: American Public Health Association, 2017.

BEHMEL, S.; DAMOUR, M.; LUDWIG, R.; RODRIGUEZ, M. J. Water quality monitoring strategies — A review and future perspectives. **Science of the Total Environment**, v. 571, p. 1312–1329, 2016.

CARLOS, E. A. NEVES, A. A. REIS, C. DE QUEIROZ, M. E. L. R. Determinação simultânea de trihalometanos e agrotóxicos em água por cromatografia gasosa. **Química Nova**, v. 34, p. 272–278, 2010.

CHAPMAN, D. V. **Water quality assessments: a guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring**. CRC Press, 1992.

CHAPRA, S. C.; PELLETIER, G. J. QUAL2K: A Modeling Framework for Simulating River and Stream Water Quality. **Documentation and Users Manual**. Civil and Environmental Engineering Dept., Tufts University, Medford, MA, 2003.

DANIEL, L. A. **Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável**. Rio de Janeiro – Projeto PROSAB, 2001. 156p.

DEGRÉMONT, 1979. **Water Treatment Handbook**. New York: John Wiley & Sons.

DI BERNARDO, L. **Tratamento de água para abastecimento por filtração direta**. Rio de Janeiro - Projeto PROSAB, 2003. 498p.

DU, T.; WANG, Y.; YANG, X.; WANG, W.; GUO, H.; XIONG, X.; GAO, R.; WULI X.; ADELEYE, A. S.; LI, Y. Mechanisms and kinetics study on the trihalomethanes formation with carbon nanoparticle precursors. **Chemosphere**, v. 154, p. 391-397, 2016.

FABRIS, R.; CHOW, C.W.K.; DRIKAS, M.; EIKEBROKK, B. Comparison of NOM character in selected Australian and Norwegian drinking Waters. **Water Research**, v. 42, p. 4188-4196, 2008.

FRIEDLINGSTEIN, P.; BOPP L.; CIAIS, P.; DUFRESNE, J. P.; FAIRHEAD L.; LETREUT H.; MONFRAY, P.; ORR, J. Positive feedback between future climate change and the carbon cycle. **Geophysical Research Letters**, v. 28, n. 8, p. 1543-1546, 2001.

GADAG, R. V. **Engineering Chemistry**. IK International Pvt Ltd, 2010.

GERRITY, D.; GAMAGE, S.; JONES, D.; KORSHIN, G. V.; LEE, Y.; PISARENKO, A.; TRENHOLM, R. A.; GUNTEN, U. V.; WERT, E. C.; SNYDER, S. A. Development of surrogate correlation models to predict trace organic contaminant oxidation and microbial inactivation during ozonation. **Water research**, v. 46, n. 19, p. 6257-6272, 2012.

GRAFIT, A.; MULLER, D.; KIMCHI, S.; AVISSAR, Y. Y. (2018). Development of a Solid-phase microextraction (SPME) Fiber protector and its application in flammable liquid residues analysis. **Forensic science international**, v. 292, p. 138-147, 2018.

GRELLIER, J.; BENNETT, J.; PATELAROU, E.; SMITH, R. B.; TOLEDANO, M. B.; RUSHTON, L.; BRIGGS, D. J.; NIEUWENHUIJSEN, M. J.; Exposure to disinfection by-products, fetal growth, and prematurity: a systematic review and meta-analysis. **Epidemiology**, v. 23, p. 300-313, 2010.

HALLMANN, E.; ROZPARA, E.; SŁOWIANEK, M.; LESZCZYŃSKA, J. The effect of organic and conventional farm management on the allergenic potency

and bioactive compounds status of apricots (*Prunus armeniaca* L.). **Food chemistry**, v. 279, p. 171-178, 2019.

HANSELL, D. A.; CARLSON, C. A.; REPETA, D. J.; SCHLITZER, R. Dissolved organic matter in the ocean: A controversy stimulates new insights. **Oceanography**, v. 22, n. 4, p. 202-211, 2009.

HASSETT, J. P. Dissolved natural organic matter as a microreactor. **Science**, v. 311, n. 5768, p. 1723-1724, 2006.

HUA, G.; RECKHOW, D. A.; Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants. **Water Research**, v. 41, n. 8, p. 1667-1678, 2007.

HUANG, Y.; LI, H.; ZHOU, Q.; LI, A.; SHUANG, C.; XIAN, Q.; XU, B.; PAND, Y. New phenolic halogenated disinfection byproducts in simulated chlorinated drinking water: Identification, decomposition, and control by ozone-activated carbon treatment. **Water research**, v. 146, p. 298-306, 2018.

HYNES, H. B. N. **The Ecology of Running Waters**. University of Toronto Press, 1970.

IBGE. Ministério do Planejamento, Desenvolvimento e Gestão, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2010.

IBGE. Pesquisa Pecuária Municipal. (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). 2016.

IBGE. Produção Agrícola Municipal. (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística) 2016.

INAMDAR, S.; FINGER, N.; SINGH, S.; MITCHELL, M.; LEVIA, D.; BAIS, H.; SCOTT, D.; MCHALE, P. Dissolved organic matter (DOM) concentration and quality in a forested mid-Atlantic watershed, USA. **Biogeochemistry**, v. 108, n. 1-3, p. 55-76, 2012.

KRASNER, S. W.; WESTERHOFF, P.; CHEN, B.; RITTMANN, B. E.; NAM, S. N.; AMY, G. Impact of wastewater treatment processes on organic carbon, organic nitrogen, and DBP precursors in effluent organic matter. **Environmental science & technology**, v. 43, n. 8, p. 2911-2918, 2009.

LEE, I.; HWANG, H.; LEE, J.; YU, N.; YUN, J.; KIM, H. Modeling approach to evaluation of environmental impacts on river water quality: A case study with Galing River, Kuantan, Pahang, Malaysia. **Ecological Modelling**, v. 353, p. 167–173, 2017.

LI, C.; LIN, Q.; DONG, F.; LI, Y.; LUO, F.; ZHANG, K. Formation of iodinated trihalomethanes during chlorination of amino acid in waters. **Chemosphere**, v. 217, p. 355-363, 2019.

MADER, M., SCHMIDT, C., VAN GELDERN, R., & BARTH, J. A. Dissolved oxygen in water and its stable isotope effects: a review. **Chemical Geology**, v. 473, p. 10-21, 2017.

MAIA, R.; CORREIA, M.; PEREIRA, I. M. B.; BELEZA, V. M. Optimization of HS-SPME analytical conditions using factorial design for trihalomethanes determination in swimming pool water samples. **Microchemical Journal**, v. 112, p. 164-171, 2014.

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

MHLONGO, S.; MATIVENGA, P. T.; MARNEWICK, A. Water quality in a mining and water-stressed region. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 446–456, 2018.

MICHAEL-KORDATOU, I.; MICHAEL, C.; DUAN, X.; HE, X.; DIONYSIOU, D. D.; MILLS, M. A.; FATTA-KASSINOS, D. Dissolved effluent organic matter: characteristics and potential implications in wastewater treatment and reuse applications. **Water research**, v. 77, p. 213-248, 2015.

MIERLE, G.; INGRAM, R. The role of humic substances in the mobilization of mercury from watersheds. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 56, n. 1, p. 349–357, 1991.

MINOR, E. C.; SIMJOUW, J. P.; MULHOLLAND, M. R. Seasonal variations in dissolved organic carbon concentrations and characteristics in a shallow coastal bay. **Marine Chemistry**, v. 101, n. 3–4, p. 166–179, 2006.

MITRA, S (Ed.). **Sample preparation techniques in analytical chemistry**. John Wiley & Sons, 2004.

MONTESINOS, I.; GALLEGO, M. Solvent-minimized extraction for determining halonitromethanes and trihalomethanes in water. **Journal of Chromatography A**, v. 1248, p. 1-8, 2012.

NGUYEN, T. T.; KEUPERS, I.; WILLEMS, P. Conceptual river water quality model with flexible model structure. **Environmental Modelling & Software**, v. 104, p. 102-117, 2018.

NIEUWENHUIJSEN, M. J.; MARTINEZ, D.; GRELLIER, J.; BENNETT, J.; BEST, N.; ISZATT, N.; VRIJHEID, M.; TOLEDANO, M. B. Chlorination disinfection by-products in drinking water and congenital anomalies: review and meta-analyses. **Environmental Health Perspectives**, v. 117, n. 10, p. 1486-1493, 2009.

OPAS (Organización Panamericana de la Salud). **Guías para la Calidad del Agua Potable**. Volumes I, II e III. Ginebra: Opas, 1987.

OWEN, D. M.; AMY, G. L.; CHOWDHURY, Z. K.; PAODE, R.; MCCOY, G.; VISCOSIL, K. NOM characterization and treatability. **Journal-American Water Works Association**, v. 87, n. 1, p. 46-63, 1995.

PATRICK L. B.; WILLIAM A. A. **Water Chemistry: An introduction to the chemistry of natural and engineered aquatic systems**. Oxford University Press, 2011. 809p.

PLATIKANOV, S.; MARTÍN, J.; TAULER, R. Linear and non-linear chemometric modeling of THM formation in Barcelona's water treatment plant. **Science of the Total Environment**, v. 432, p. 365–374, 2012.

POSTIGO, C.; RICHARDSON, S. D.; BARCELÓ, D. Formation of iodo-trihalomethanes, iodo-haloacetic acids, and haloacetaldehydes during chlorination and chloramination of iodine containing waters in laboratory controlled reactions. **Journal of Environmental Sciences**, v. 58, p. 127-134, 2017.

RICHARDSON, S. D.; PLEWA, M. J.; WAGNER, E. D.; SCHOENY, R.; DEMARINI, D. M. Occurrence , genotoxicity , and carcinogenicity of regulated

and emerging disinfection by-products in drinking water : A review and roadmap for research. **Mutation Research/Reviews in Mutation Research**, v. 636, p. 178–242, 2007.

ROSSIN, A. C. **Desinfecção. Técnica de Abastecimento e Tratamento de Água**. v. 2, São Paulo: CETESB/ASCETESB, 1987.

ROUMIGUIÈRES, A.; KINANI, A.; BOUCHONNET, S.; KINANI, S. Development and validation of a multiclass method for the determination of organohalogen disinfectant by-products in water samples using solid phase extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1579, p. 89-98, 2018.

RUIZ-BEVIA, F.; FERNANDEZ-TORRES, M. J.; BLASCO-ALEMANY, M. P. Purge efficiency in the determination of trihalomethanes in water by purge-and-trap gas chromatography. **Analytica chimica acta**, v. 632, n. 2, p. 304-314, 2009.

SALEM, M. G.; EL-AWADY, M. H.; AMIN, E. Enhanced removal of dissolved iron and manganese from nonconventional water resources in delta district, Egypt. **Energy Procedia**, v. 18, p. 983–993, 2012.

SANTOS, S. M.; GOUVEIA, N. Presença de trihalometanos na água e efeitos adversos na gravidez. **Revista Brasileira de Epidemiologia**, v. 14, p. 106-119, 2011.

SHRIWASTAV, A.; SUDARSAN, G.; BOSE, P.; TARE, V. A modified Winkler's method for determination of dissolved oxygen concentration in water: Dependence of method accuracy on sample volume. **Measurement**, v. 106, p. 190-195, 2017.

SILLANPÄÄ, M. **Natural Organic Matter in Water: Characterization and Treatment Methods**. Butterworth-Heinemann, 2014.

SILVA B. H. L.; MELO, M. A. B. Trihalometanos em água potável e riscos de câncer: simulação usando potencial de interação e transformações de Bäcklund. **Química Nova**, v. 38, n. 3, p. 309-315, 2015.

SPERLING, V. M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 4 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 2018.

SPERLING, V. M. **Princípio do tratamento biológico de águas residuárias**. 3.ed. Belo Horizonte: UFMG, 2005.

STREETER, H. W.; PHELPS, E. B. Public health bulletin 146. **US Public Health Service, Washington, DC**, 1925.

TIAN, S. WANG, Z. SHANG, H. Study on the self-purification of Juma River. **Procedia Environmental Sciences**, v. 11, p. 1328–1333, 2011.

TOR, A.; AYDIN, M. E. Application of liquid-phase microextraction to the analysis of trihalomethanes in water. **Analytica Chimica Acta**, v. 575, n. 1, p. 138-143, 2006.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Alternative Disinfectants and Oxidants.Guidance Manual, 1999.

USEPA METHOD 551.1, Rev. 1.0, US Environmental Protection Agency (USEPA), Cincinnati, OH, 1995.

VAN BREMEM, J. Water Quality. International Course in Sanitary Engineering. Delft: IHE/International Institute for Infrastructural, **Hydraulic and Environmental Engineering**. 1984.

WEI, Q. S.; FENG, C. H.; WANG, D. S.; SHI, B. Y.; ZHANG, L. T.; WEI, Q.; TANG, H. X. Seasonal variations of chemical and physical characteristics of dissolved organic matter and trihalomethane precursors in a reservoir: a case study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 2, p. 257-264, 2008.

WEISHAAR, J. L.; AIKEN, G. R.; BERGAMASCHI, B. A.; FRAM, M. S.; FUJII, R.; MOPPER, K. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. **Environmental science & technology**, v. 37, n. 20, p. 4702-4708, 2003.

WERT, E C.; ROSARIO-ORTIZ, FERNANDO L.; SNYDER, SHANE A. Using ultraviolet absorbance and color to assess pharmaceutical oxidation during ozonation of wastewater. **Environmental science & technology**, v. 43, n. 13, p. 4858-4863, 2009.

XU, L.; LIU, S.; LI, D. Prediction of water temperature in prawn cultures based on a mechanism model optimized by an improved artificial bee colony. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 140, p. 397–408, 2017.

YANG, W.; HE, C.; WANG, X.; ZHANG, Y.; CHENG, Z.; DAI, B.; ZHANG, L. Dissolved organic matter (DOM) removal from bio-treated coking wastewater using a new polymeric adsorbent modified with dimethylamino groups. **Bioresource technology**, v. 241, p. 82-87, 2017.

ZHANG, B.; XU, G.; LI, L.; WANG, X.; LI, N.; ZHAO, R. S.; LIN, J. Facile fabrication of MIL-96 as coating fiber for solid-phase microextraction of trihalomethanes and halonitromethanes in water samples. **Chemical Engineering Journal**. v. 350, p. 240-247, 2018.

ZHANG, F., WEI, C., HU, Y., & WU, H. Zinc ferrite catalysts for ozonation of aqueous organic contaminants: phenol and bio-treated coking wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 156, p. 625-635, 2015.

ZHANG, F.; WANG, Y.; CHU, Y.; GAO, B.; YUE, Q.; YANG, Z.; LI, Q. Reduction of organic matter and trihalomethane formation potential in reclaimed water from treated municipal wastewater by coagulation and adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 696–703, 2013.

CAPÍTULO 1: Adaptação e validação analítica do método de extração e análise de trihalometanos em água por SPME/HS-GC/ECD

RESUMO

Neste trabalho foi validado um método de extração e análise de trihalometanos em amostras aquosas por SPME/HS-GC/ECD. Antes de validar o método foram realizados alguns testes preliminares para selecionar dentre as fibras DVB/CAR/PDMS, PDMS e DVB/PDMS qual apresentaria maior eficiência na extração de trihalometanos em amostra de água. A fibra que apresentou maior eficiência foi a DVB/CAR/PDMS. Após a escolha da fibra o método foi validado com base nos parâmetros de desempenho analítico seletividade, linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, precisão e exatidão segundo a resolução RDC N° 166, de 24 de julho de 2017 da ANVISA. O método apresentou conformidade com as exigências da ANVISA e, portanto, é adequado para extração e análise dos trihalometanos clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano e bromofórmio em amostras aquosas.

ABSTRACT

In this work a method of extracting and analyzing trihalomethanes in aqueous samples by SPME/HS / GC/ECD was validated. Before validating the method, some preliminary tests were performed to select among the DVB / CAR / PDMS, PDMS and DVB / PDMS fibers which would present greater efficiency in the extraction of trihalomethanes in a water sample. The most efficient fiber was DVB / CAR / PDMS. After the choice of fiber, the method was validated based on the parameters of analytical performance, selectivity, linearity, limit of detection, limit of quantification, precision and accuracy according to Resolution RDC N° 166, of July 24, 2017 of ANVISA. The method complies with ANVISA requirements and is therefore suitable for extraction and analysis of the trihalomethanes chloroform, bromodichloromethane, dibromochloromethane and bromoform in aqueous samples.

1.1. INTRODUÇÃO

A cromatografia gasosa seguida de detecção por captura de elétrons (GC/ECD) é amplamente utilizada na determinação de THM. De maneira geral, esse tipo de técnica requer uma etapa de preparo de amostra, cujo objetivo é a extração e pré-concentração dos analitos de interesse. Essa etapa é a mais trabalhosa e demorada, como também, a principal fonte de erro do método analítico. Entretanto, essa etapa também é responsável por melhorar a seletividade, sensibilidade, confiabilidade, precisão e reprodutibilidade da análise (PAVÓN *et al.*, 2008).

Técnicas de HS têm sido amplamente utilizadas, como preparo de amostra, na determinação de THM em amostras de água. Dentre essas técnicas, a mais utilizada é a SPME/HS (MAIA *et al.*, 2014; CARLOS *et al.*, 2010), na qual uma fibra de sílica fundida coberta com um material de revestimento polimérico é utilizada para extração e pré-concentração dos analitos. A fibra é introduzida e exposta no HS de um frasco contendo a amostra. Após determinado tempo, a fibra com os analitos adsorvidos é retirada do frasco e introduzida no injetor do cromatógrafo a gás, onde os analitos são transferidos para a coluna cromatográfica por dessorção térmica (GRAFIT *et al.*, 2018). Como vantagens, essa técnica permite a análise de compostos voláteis sem interferência de compostos não voláteis da matriz, além de não exigir o uso de solventes orgânicos (MERKLE *et al.*, 2015).

Carlos e colaboradores (2010) otimizaram um método de extração e análise simultânea de THM e agrotóxicos por SPME/HS-GC/ECD. Foram determinadas as melhores condições de extração em relação à adição de sal (Na_2HPO_4), a temperatura e tempo da extração. Esse método pode ser adaptado e usado na determinação de THM em amostras aquosas, no entanto antes da utilização, deve-se validar o método para garantir a confiabilidade das informações geradas.

A ANVISA (2017) define validação como a avaliação sistemática de um método por meio de ensaios experimentais de modo a confirmar e fornecer evidências objetivas de que os requisitos específicos para seu uso pretendido são atendidos.

Os experimentos para validação de um método devem ser conduzidos de acordo com a sua finalidade e, geralmente, seletividade, linearidade e faixa de aplicação, precisão, exatidão, limite de detecção e quantificação são os parâmetros analíticos a serem considerados para a validação. Estes termos são conhecidos como parâmetros de desempenho analítico (ANVISA, 2017; RIBANI *et al.*, 2004).

Nesse trabalho buscou-se validar um método de SPME/HS-GC/ECD para extração e análise de THM em amostras aquosas conforme os parâmetros de desempenho analítico seletividade, linearidade e faixa de aplicação, precisão, exatidão, limite de detecção e quantificação.

1.2. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Química Analítica – LAQUA da Universidade Federal de Viçosa.

1.2.1. Padrões analíticos

Foram utilizados padrões analíticos dos THM clorofórmio (TCM), bromodiclorometano (BDCM), dibromoclorometano (DBCM) e bromofórmio (TBM) (Mix de Calibração Trialometanos 2000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ em metanol, Sigma-Aldrich). A partir do mix de calibração foi preparada uma solução estoque com os quatro compostos na concentração de 17 mg L^{-1} . A partir dessa solução, foram preparadas soluções nas concentrações de 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 500 $\mu\text{g L}^{-1}$. Todas as soluções foram preparadas em metanol (Vetec, álcool metílico UV/HPLC - espectroscópico) e armazenadas em frascos de vidro âmbar em freezer na temperatura de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

1.2.2. Método de extração de trialometanos da água

O método de SPME/HS foi adaptado do método proposto por Carlos e colaboradores (2010) para extração de THM e agrotóxicos de água. O método adaptado consiste na exposição de uma fibra 50/30 μm DVB/CarboxenTM/PDMS (Supelco) por 5 minutos, na fração de HS de um

frasco âmbar de HS de 42 mL contendo 22 mL de amostra aquosa. Durante o tempo de exposição da fibra, o frasco fica em banho termostático com temperatura controlada de 30 °C. Após o tempo de adsorção de analitos na fibra, a mesma foi retirada e levada para dessorção térmica dos analitos em GC/ECD.

1.2.3. Análise cromatográfica

A análise cromatográfica foi realizada em um cromatógrafo a gás Shimadzu GC-2014, com detector por captura de elétrons, no modo de injeção manual com razão de split 1:5.

A separação cromatográfica dos analitos foi realizada em coluna capilar HP-5 (Agilent Technologies) de fase estacionária composta de 5% difenil e 95% dimetilpolissiloxano (30 m x 0,25 mm, 0,1 µm de espessura), sendo o gás de arraste nitrogênio SS (Air Products, 99,999% de pureza), a um fluxo de 1,2 mL min⁻¹. As temperaturas do injetor e detector foram 200 e 300 °C, respectivamente. A seguinte programação de temperatura foi utilizada para separação dos THM: temperatura inicial de 45 °C por 2 min e logo após uma taxa de aquecimento de 40 °C min⁻¹ até 100 °C, sendo esta temperatura mantida por mais 2 min. O tempo total da análise foi de 5,38 min.

1.2.4. Escolha da fibra

Optou-se por avaliar a eficiência de extração do método usando três diferentes fibras. Amostras isentas dos THM em estudo foram fortificadas na concentração de 1 µg L⁻¹ e submetidas ao processo de extração e análise. Foi escolhida a fibra que apresentou maior resposta cromatográfica.

As fibras estudadas foram 50/30 µm DVB/CarboxenTM/PDMS ou DVB/CAR/PDMS (Supelco), 100 µm PDMS (Supelco) e 65 µm DVB/PDMS (Supelco).

1.2.5. Validação analítica

O método de extração e análise SPME/HS-GC/ECD para determinação de THM em amostras de água foi validado com base nos parâmetros de desempenho analítico seletividade, linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, precisão e exatidão segundo a resolução RDC N° 166, de 24 de julho de 2017 da ANVISA (ANVISA 2017). Foi escolhida essa resolução pois é difícil encontrar material de referência para amostras ambientais e, por mais que a matriz não seja complexa, os níveis de concentração são baixos, o que permite usar o determinado guia como referência.

1.2.5.1. Seletividade

A seletividade do método foi avaliada pela comparação dos cromatogramas de amostras de água isentas dos THM com os cromatogramas de amostras fortificadas com os THM na concentração de $1 \mu\text{g L}^{-1}$. Para obtenção desses cromatogramas, as amostras foram submetidas ao procedimento de extração e análise SPME/HS-GC/ECD otimizado.

1.2.5.2. Linearidade

A linearidade foi verificada de acordo com o Guia Para Tratamento Estatístico da Validação Analítica (ANVISA 2017). Para isso, amostras isentas dos THM em estudo foram fortificadas em 7 níveis de concentração (0,01; 0,05; 0,10; 0,25; 0,50; 0,75 e $1,00 \mu\text{g L}^{-1}$) e, em triplicatas, submetidas ao processo de extração e análise SPME/HS-GC/ECD. Os dados foram utilizados para construção de curvas analíticas relacionando a concentração de cada composto com a respectiva resposta cromatográfica (área). Para a estimativa da equação da reta, foi realizada uma análise de variância (ANOVA) dos valores de y para cada um dos níveis de concentração seguida de aplicação do teste de Cochran, onde a hipótese nula é que as variâncias fossem todas iguais e a hipótese alternativa é que pelo menos uma das variâncias fosse diferente das outras. Esse teste permite definir, entre o modelo dos mínimos quadrados ordinários (MMQO) e o modelo dos mínimos quadrados ponderados (MMQP), qual fornece a melhor equação de reta para cálculos dos valores esperados da regressão.

As análises estatísticas dos dados foram feitas usando os softwares OriginPro 8 e Excel do Microsoft Office Professional Plus 2016.

1.2.5.3. Limite de detecção e limite de quantificação

Os limites de detecção foram determinados pelo método da relação sinal-ruído. Para determinar a relação sinal-ruído, foi feita a comparação entre a medição dos sinais de amostras de água em baixas concentrações conhecidas dos compostos em estudo e um branco. Foi estabelecida a concentração mínima na qual cada substância pôde ser facilmente detectada. A relação sinal ruído foi na proporção de 3:1 para a estimativa dos limites de detecção.

Os mesmos critérios usados para determinar os limites de detecção foram utilizados para determinar o limite de quantificação, entretanto, a relação sinal ruído foi na proporção de 10:1.

1.2.5.4. Precisão

A precisão do método de extração e análise SPME/HS/CG-ECD foi verificada com relação aos parâmetros repetitividade e precisão intermediária. (ANVISA, 2017)

Amostras fortificadas em 3 diferentes concentrações (0,05; 0,10 e 1,00 $\mu\text{g L}^{-1}$) foram submetidas, em triplicata ao método de extração e análise SPME/HS/CG-ECD. Estas amostras foram analisadas no mesmo dia, pelo mesmo analista, empregando o mesmo equipamento. O coeficiente de variação (CV) foi determinado para cada nível, definindo assim a repetitividade do método.

A precisão intermediária consistiu na avaliação do CV de triplicatas de amostras fortificadas em 3 níveis de concentração (0,05; 0,10 e 1,00 $\mu\text{g L}^{-1}$) e submetidas ao método em 3 dias distintos e não consecutivos. As análises foram feitas pelo mesmo analista, empregando os mesmos equipamentos em dias diferentes.

1.2.5.5. Exatidão

Dentre as maneiras de avaliar a exatidão de um método tem-se os ensaios de recuperação relativa (ANVISA, 2017).

Os ensaios de recuperação relativa foram realizados em amostras de água fortificadas em diferentes níveis (0,05; 0,10 e 1,00 µg L⁻¹) para cada um dos THM em estudo. Essas amostras foram submetidas ao método de extração SPME/HS e analisadas por GC/ECD. A exatidão foi avaliada pela porcentagem de recuperação (%R) conforme a equação 1, empregando uma curva analítica preparada nas mesmas condições.

$$\%R = \frac{C_e \times 100}{C_t} \text{ (Equação 1)}$$

Em que:

C_e = média das concentrações relativas obtidas através das equações de reta de cada analito;

C_t = Concentração em que as amostras foram fortificadas.

1.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.3.1. Análise cromatográfica

Os cromatogramas foram obtidos após a submissão de amostras ao método de extração e análise SPME/HS-GC/ECD, conforme descrito nos itens 2.2. e 2.3. Os compostos foram identificados comparando os tempos de retenção em solução padrão com o tempo de retenção de amostras fortificadas e submetidas ao método, sabendo que a ordem de eluição dos compostos é TCM, BDCM, DBCM e TBM. Um cromatograma obtido com a fibra DVB/CAR/PDMS 50/30 µm é apresentado na Figura 1.1.

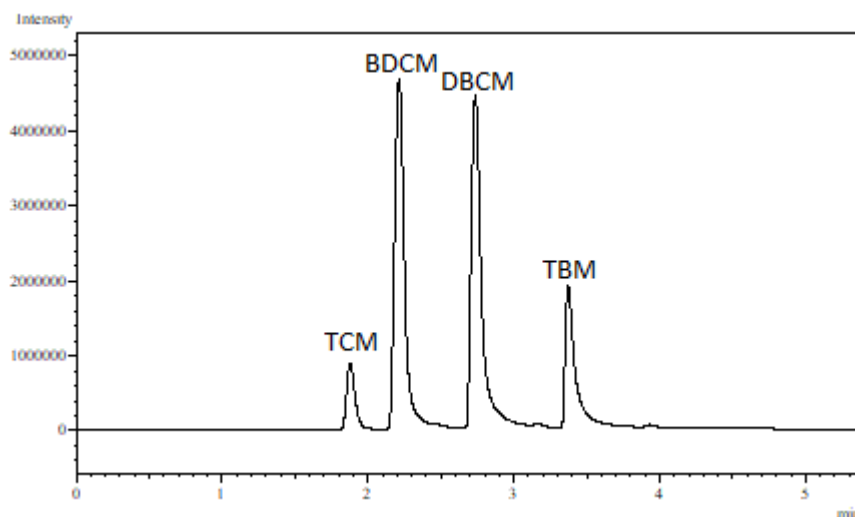


Figura 1.1. Cromatograma de THM extraídos de uma amostra de água fortificada na concentração de $1 \mu\text{g L}^{-1}$, usando SPME/HS com fibra DVB/CAR/PDMS.

Os tempos de retenção para cada THM foram: TCM ($t_r = 1,85 \text{ min}$), BDCM ($t_r = 2,20 \text{ min}$), DBCM ($t_r = 2,75 \text{ min}$) e TBM ($t_r = 3,40 \text{ min}$).

1.3.2. Escolha da fibra

Inicialmente, foi feito um estudo a fim de verificar a fibra que apresentasse maior eficiência de extração dos THM em amostras de água. O experimento foi realizado em triplicada e as áreas dos picos normalizadas obtidas com cada fibra, estão apresentadas na Figura 1.2. Para cada composto a maior área obtida foi considerada 100%.

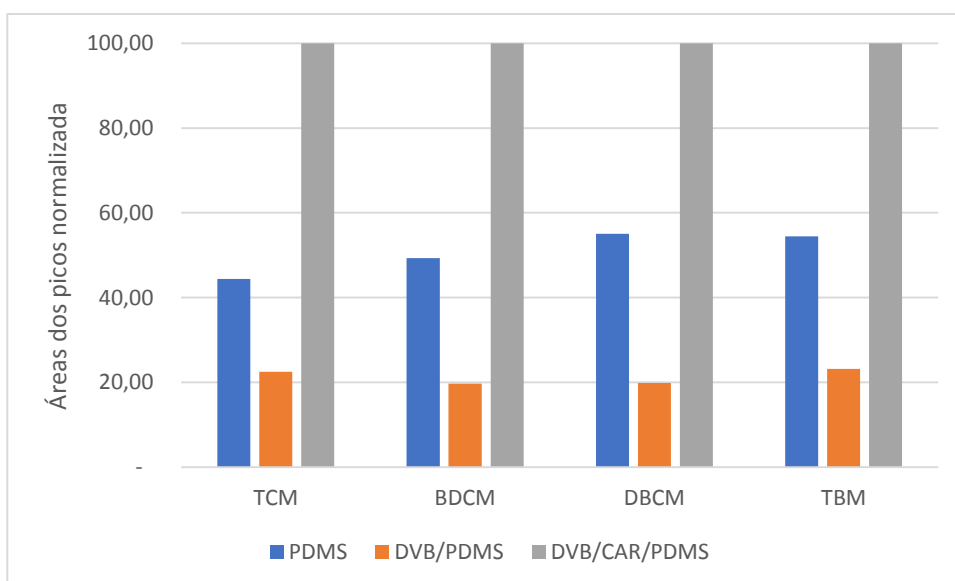


Figura 1.2. Áreas relativas atribuídas aos THM em função do tipo de fibra utilizada na extração de amostras de água fortificadas com $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada THM.

A sensibilidade de um método de microextração está diretamente ligada à escolha adequada da fibra e depende da natureza química do composto de interesse. Como observado na Figura 1.2, pode ser estabelecida a ordem DVB/CAR/PDMS > PDMS > DVB/PDMS em termos de melhor extração.

Essa observação pode ser explicada, principalmente, devido à presença da fase porosa carboxen, que tende a ser melhor na retenção de pequenos analitos e também aumenta ligeiramente o grau de polaridade da fibra (AGUIRRE-GONZÁLEZ *et al.*, 2011; KATAOKA *et al.*, 2000), o que favoreceu o processo de extração de THM, apresentando maior eficiência em comparação com as outras fibras.

No entanto, a versatilidade dos diferentes tipos de fibra também pode ser encontrada na literatura. Delveaux Junior e colaboradores (2017) ao desenvolver um método SPME/HS-GC/ECD para extração e análise de THM em amostras de peixe também avaliaram o revestimento da fibra que apresentasse maior eficiência para extração e obtiveram resultado similar. A fibra DVB/CAR/PDMS 50/30 μm apresentou maior eficiência de extração do que fibras PDMS 100 μm e DVB/PDMS 65 μm . Em alguns casos, também foi proposta a fibra PDMS para a análise de THM por HS -SPME (CARLOS *et al.*, 2010). Essa fibra não é a mais indicada para esse tipo de análise pois apresenta maior seletividade para compostos não polares (AGUIRRE-GONZÁLEZ *et al.*, 2011).

1.3.3. Validação Analítica

Para avaliar o desempenho do método analítico, foram avaliados os parâmetros seletividade, linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, precisão e exatidão, segundo a ANVISA (ANVISA, 2017).

1.3.5.1. Seletividade

Para avaliar a seletividade do método, foram comparados os cromatogramas de amostras de água isentas dos THM (amostras de água mineral da marca Bonafont) (Figura 1.3A) com os cromatogramas de amostras fortificadas com os THM em estudo (Figura 1.3B).

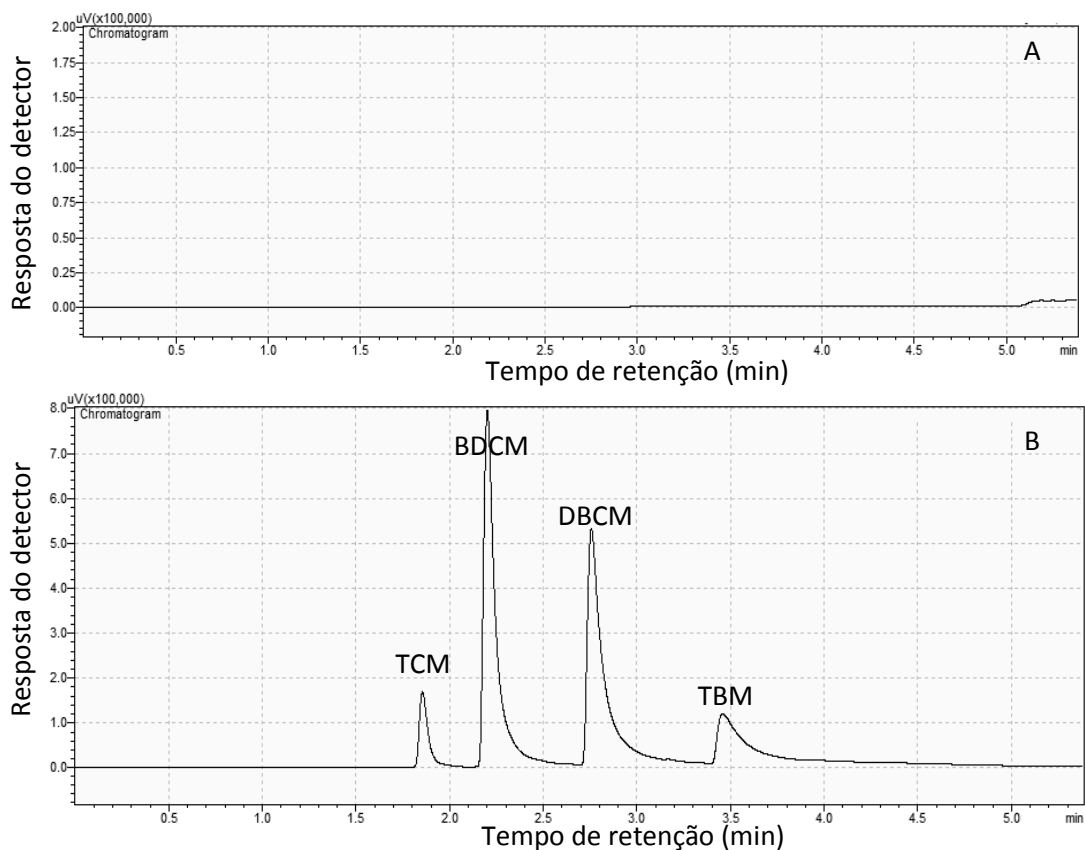


Figura 1.3. A) Cromatograma de uma amostra de água isenta dos THM, submetida ao método de extração otimizado B) Cromatograma de uma amostra de água fortificada com os THM: TCM ($t_r = 1,85$ min) , BDCM ($t_r = 2,20$ min), DBCM ($t_r = 2,75$ min) e TBM ($t_r = 3,40$ min), na concentração de $1 \mu\text{g L}^{-1}$. Ambas, submetidas ao método de extração otimizado.

A amostra de água não apresentou picos de interferentes nos tempos de retenção dos THM analisados, o que caracteriza a seletividade do método.

1.3.5.2. Linearidade

A linearidade é a capacidade de um método de gerar respostas analíticas diretamente proporcionais à concentração do analito, nesse caso, a resposta analítica é a área do pico cromatográfico.

Inicialmente, foi gerado um gráfico de concentração (0,01; 0,05; 0,10; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00 $\mu\text{g L}^{-1}$) x resposta do detector (área do pico cromatográfico), para cada THM em estudo, isto é, uma curva analítica de cada composto, conforme Figura 1.4.

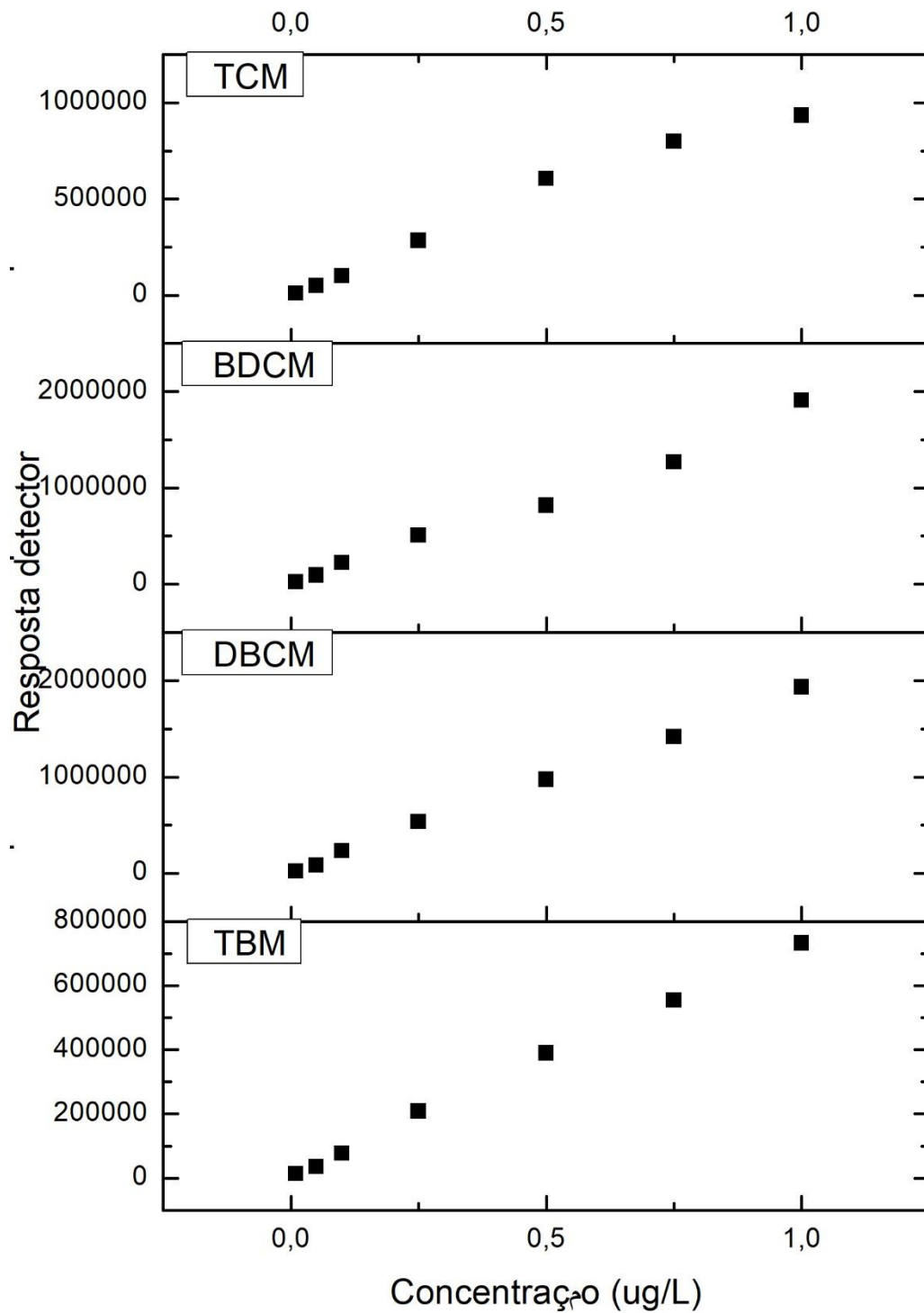


Figura 1.4. Gráficos de concentração $\mu\text{g L}^{-1}$ x Resposta do detector (Área do pico). A) TCM; B) BDCM; C) DBCM e D) TBM.

Para definir qual modelo (MMQP ou MMQO) deve ser aplicado para a obtenção da equação que pretende prever os resultados de y a partir de qualquer valor de x , fez-se uma análise de variância dos valores de y para cada valor de x . A variância foi calculada da seguinte maneira:

$$S_{y_i}^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{j=1}^m (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$$

Onde: j representa o j -ésimo resultado para o conjunto de réplicas i ; m representa o número réplicas para a resposta analítica y em cada ponto. Ou seja, j variou de 1 a 7 (7 pontos da curva) e $m = 3$ (análises realizadas em triplicatas). As variâncias são apresentadas na Tabela 1.1.

Tabela 1.1. Variâncias dos valores de y para cada um dos níveis de concentração

Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Variância			
	TCM	BDCM	DBCM	TBM
0,01	2,36E+06	3,11E+06	7,06E+06	7,23E+04
0,05	9,54E+07	9,44E+07	3,57E+07	1,62E+07
0,10	2,65E+07	1,09E+08	1,15E+08	7,66E+06
0,25	3,12E+09	5,02E+08	1,60E+09	7,49E+08
0,50	7,65E+09	3,51E+09	2,01E+09	6,00E+09
0,75	4,09E+08	1,07E+10	2,68E+10	3,89E+08
1,00	1,17E+10	6,21E+09	2,20E+10	9,14E+09

Para determinar se a variância de y pode ser considerada constante, foi aplicado o teste de Cochran. A hipótese nula (H_0) é que as variâncias sejam todas iguais e a hipótese alternativa (H_1) é que pelo menos uma das variâncias seja diferente das outras. Para isso a estatística testada foi:

$$C = \frac{S_{y_{max}}^2}{\sum_i^n S_{y_i}^2} = \frac{\text{maior varância em } y}{\text{soma de todas as variâncias em } y}$$

Os valores obtidos para C estão na Tabela 1.2. O valor C crítico ao nível de significância de 5% para 7 pontos analisados em triplicata é de 0,561. Se $C < C_{\text{crítico}}$, aceita-se a hipótese nula (dados homocedásticos). Se $C \geq C_{\text{crítico}}$, rejeita-se a hipótese nula (dados heterocedásticos).

Tabela 1.2. Valores de C calculados para cada THM

C			
TCM	BDCM	DBCM	TBM
0,509	0,507	0,510	0,560

Como em todos os casos $C < C_{\text{crítico}}$, pode ser utilizado o MMQO, ou seja, entende-se que o fator de ponderação é igual a 1 e a equação de reta pode ser representada de modo $y = a + bx$. Os valores de a (intercepto) e b (inclinação da reta) estão na Tabela 1.3.

Tabela 1.3. Valores de a (intercepto), b (inclinação da curva), r (coeficiente de correlação) e r^2 (coeficiente de determinação) para cada curva analítica dos THM

THM	a	b	r	r^2
TCM	-38731,3	1457610	0,9950	0,9901
BDCM	-15581,2	1903450	0,9977	0,9954
DBCM	-40363,6	2244710	0,9969	0,9938
TBM	-6930,82	887352,1	0,9988	0,9977

A ANVISA (2017) determina que o valor para o coeficiente de correlação (r) para uma curva analítica esteja acima de 0,9900. Como pode ser verificado na Tabela 1.4, todos os valores de r satisfazem a exigência.

1.3.5.3. Precisão

Segundo a ANVISA (2017) a precisão deve avaliar a proximidade entre os resultados obtidos por meio de ensaios com amostras preparadas conforme descrito no método analítico a ser validado. No presente trabalho a precisão foi expressa em termos de repetibilidade e da precisão intermediária, sendo esses critérios expressos em termos do CV. De acordo com Ribani e colaboradores (2004), são aceitos CV de até 20%. Os resultados são apresentados na Tabela 1.4.

Tabela 1.4. Repetibilidade, precisão intermediária e recuperação do método analítico para amostras de água fortificadas em 3 níveis de concentração

THM	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	%R	Repetibilidade (%CV)	precisão intermediária (%CV)
TCM	0,05	87,50	1,80	18,4
	0,10	89,60	3,00	5,90
	1,00	72,20	4,00	3,70
BDCM	0,05	103,2	11,3	10,7

	0,10	109,8	3,80	15,9
	1,00	102,5	3,10	10,0
DBCM	0,05	115,8	1,00	8,80
	0,10	104,7	3,40	11,4
	1,00	104,6	4,70	6,30
TBM	0,05	118,5	4,90	10,7
	0,10	99,70	2,30	12,1
	1,00	102,5	5,60	7,00

Os CVs para repetibilidade e precisão intermediária variaram de 1,8 – 11,3% e 3,7 e 18,4% respectivamente. Esses valores estão dentro do limite aceitável de 20%, o que demonstra boa precisão do método em diferentes concentrações da faixa de trabalho.

1.3.5.4. Exatidão

Segundo a ANVISA (2017) a exatidão de um método analítico deve ser obtida por meio do grau de concordância entre os resultados individuais do método em estudo em relação a um valor aceito como verdadeiro. De acordo com Ribani e colaboradores (2004), a porcentagem de recuperação deve ficar na faixa de 70 a 120% (MUNCH, 1995). As porcentagens de recuperação relativa (%R) obtidas pela extração e análise de cada um dos analitos presentes nas amostras de água estão apresentados na Tabela 1.4.

Em alguns casos a recuperação relativa foi bem próxima a 100%, como 99,7 e 102,5%. No entanto a recuperação relativa variou de 72,2 a 118,5%. Esses valores estão dentro da faixa aceitável de 70 a 120%. Portanto o método analítico apresenta boa exatidão, sendo adequado para extração e análise dos THM TCM, BDCM, DBCM e TBM em amostras de água.

1.3.5.5. Limite de detecção e limite de quantificação

Os limites de detecção foram estimados pelo método visual da relação sinal-ruído. Nos cromatogramas, quando marcados como picos, os ruídos apresentavam área da ordem de dezenas ou centenas uA. Porém, para melhor visualização, foi considerado como ruído qualquer pico cuja área fosse menor que 1000 uA. Portanto, foi considerado como limite de detecção a menor concentração de cada THM que apresentasse a proporção da relação sinal –

ruído de 3:1, ou seja, área ≥ 3000 uA e não apresentasse nenhuma dificuldade na visualização e integração do pico.

O limite de quantificação foi estimado de maneira análoga, mas considerando a proporção da relação sinal – ruído de 10:1.

Para determinar a concentração dos THM que geravam um sinal da ordem requerida, amostras de água em baixas concentrações conhecidas dos THM foram submetidas ao método de extração e análise. Foram obtidos limites de detecção iguais para todos os THM em estudo e iguais a $3,0 \text{ ng L}^{-1}$ e limites de quantificação iguais a $10,0 \text{ ng L}^{-1}$. O método foi capaz de detectar concentrações de TCM, BDCM, DBCM e TBM muito menores do que a ordem de grandeza do limite máximo permitido, pela Portaria de Consolidação Nº 5 do Ministério da Saúde de 03 de outubro de 2017, destes em água, que é concentração total de THM (soma das concentrações de TCM, BDCM, DBCM e TBM) igual a $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

1.3.6. Comparação com outros métodos de extração e análise de THM em água

Analisando a literatura científica, há muitos relatos de diferentes métodos para determinação de THM em água. A Tabela 1.5 contém um comparativo de alguns métodos de determinação que diferem na etapa de extração dos analitos.

Tabela 1.5. Diferentes métodos de extração e análise de THM em água com respectivos limites de detecção e CV. Um comparativo com o atual trabalho

Autores	Método de extração	Método de análise	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	%CV
Presente trabalho	HS-SPME	GC/ECD	0,003	<12
Montesinos & Gallego (2012)	LLE	GC-MS	0,02 – 0,05	<7
Montesinos & Gallego (2012)	MLLE	GC-MS	0,006 – 0,02	<7
Roumiguères e colaboradores (2018)	SPE	GC-MS	0,001 – 0,03	<13
Cardador & Gallego (2017)*	HS estático	GC-MS	0,06 - 0,1	<7
Li e colaboradores (2019)	P&T	GC/ECD	0,01	NI
Carlos e colaboradores (2011)	HS-SPME	GC/ECD	0,03 - 0,15	<11

LLE: Extração líquido-líquido. MLLE: Micro extração líquido-líquido. SPE: Extração em fase sólida P&T: Purge and trap. LD: Limite de detecção. NI: Não informado.

*A extração foi realizada em produtos à base de carne, não amostras aquosas como as outras técnicas analisadas.

Como pode ser observado na Tabela 1.7, mesmo variando os métodos de extração e detecção dos THM da água, os limites de detecção não variam tanto e, para todos os métodos citados, são suficientes para analisar estes compostos com valores de concentração muito abaixo do limite máximo permitido.

Embora a separação cromatográfica e detecção também sejam muito realizadas em GC-MS, GC/ECD é muito indicado e utilizado na maioria das análises de THM em água. O ECD é altamente sensível para compostos halogenados e geralmente fornece bons limites de detecção e quantificação nesse tipo de determinação (PAVÓN *et al.*, 2008).

Quanto ao preparo de amostra, tradicionalmente, a extração líquido-líquido é muito utilizada, mas, recentemente, vem sendo substituída por outras técnicas, principalmente técnicas no HS. Entre essas técnicas, vem chamando muito a atenção o uso de SPME especialmente por fornecer melhores limites de detecção, dispensar o uso de solventes e pela possibilidade de acoplamento on-line no sistema cromatográfico (GRAFIT *et al.*, 2018).

1.4. CONCLUSÃO

A fibra com revestimento de DVB/CAR/PDMS 50/30 µm apresentou melhor eficiência de extração de trialometanos em amostras de água do que fibras revestidas de PDMS 100 µm e DVB/PDMS 65 µm.

A técnica de microextração em fase sólida foi validada para a determinação dos trialometanos clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano e bromofórmio em água por cromatografia gasosa com detector por captura de elétrons e se mostrou seletiva, com valores suficientes de precisão (CV < 19%) e exatidão (72 < %R < 119). Apresentou linearidade na faixa de trabalho e foi capaz de detectar os trialometanos em concentrações mais de 700 vezes mais baixas que o permitido pela legislação. Portanto o método analítico pode ser utilizado na determinação de trialometanos em amostras aquosas.

1.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Guia para tratamento estatístico da validação analítica, 2017.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Validação de métodos analíticos. Diário Oficial da União, nº 141, 25 jul. 2017.

AGUIRRE-GONZÁLEZ, M.; TABORDA-OCAMPO, G.; DUSSAN-LUBERT, C.; NERIN, C.; ROSERO-MOREANO, M. Optimization of the HS-SPME technique by using response surface methodology for evaluating chlorine disinfection by-products by gc in drinking water. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 12, p. 2330-2336, 2011.

CARDADOR, M. J.; GALLEGO, M. Simultaneous determination of 14 disinfection by-products in meat products using microwave-assisted extraction and static headspace coupled to gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1509, p. 9-15, 2017.

CARLOS, E. A. NEVES, A. A. REIS, C. DE QUEIROZ, M. E. L. R. Determinação simultânea de trihalometanos e agrotóxicos em água por cromatografia gasosa. **Química Nova**, v. 34, p. 272–278, 2010.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. Fundamentos de cromatografia. In: **Fundamentos de cromatografia**. 2006.

DELVEAUX JUNIOR, N. A.; DE QUEIROZ, M. E. L. R.; NEVES, A. A.; OLIVEIRA, A. F.; DA SILVA, M. R.; FARONI, L. R.; HELENO, F. F. Headspace solid phase microextraction-gas chromatography for the determination of trihalomethanes in fish. **Microchemical Journal**, v. 133, p. 539-544, 2017.

GRAFIT, A.; MULLER, D.; KIMCHI, S.; AVISSAR, Y. Y. Development of a Solid-phase microextraction (SPME) Fiber protector and its application in flammable liquid residues analysis. **Forensic science international**, v. 292, p. 138-147, 2018.

KATAOKA, H.; LORD, H. L.; PAWLISZYN, J. Applications of solid-phase microextraction in food analysis. **Journal of chromatography A**, v. 880, p. 35-62, 2000.

LI, C.; LIN, Q.; DONG, F.; LI, Y.; LUO, F.; ZHANG, K. Formation of iodinated trihalomethanes during chlorination of amino acid in waters. **Chemosphere**, v. 217, p. 355-363, 2019.

MAIA, R.; CORREIA, M.; PEREIRA, I. M. B.; BELEZA, V. M. Optimization of HS-SPME analytical conditions using factorial design for trihalomethanes determination in swimming pool water samples. **Microchemical Journal**, v. 112, p. 164-171, 2014.

MERKLE, S.; KLEEBERG, K.; FRITSCHKE, J. Recent developments and applications of solid phase microextraction (SPME) in food and environmental analysis—a review. **Chromatography**, v. 2, n. 3, p. 293-381, 2015.

MONTESINOS, I.; GALLEGRO, M. Solvent-minimized extraction for determining halonitromethanes and trihalomethanes in water. **Journal of Chromatography A**, v. 1248, p. 1-8, 2012.

MUNCH, D. J. (USEPA, Office of Water) and D.P. Hautman (International Consultants, Inc.) - **Method 551.1**, (1995)

No, Portaria. 5, de 03 de outubro de 2017; Ministério da Saúde: Brasília, Brasil, 2017.

PAVÓN, J. L. P.; MARTÍN, S. H.; PINTO, C. G.; CORDERO, B. M. Determination of trihalomethanes in water samples: a review. **Analytica Chimica Acta**, v. 629(1-2), p. 6-23, 2008.

RIBANI, M., BOTTOLI, C. B. G., COLLINS, C. H., JARDIM, I. C. S. F., & MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química nova**, v. 27, p. 771-780, 2004.

ROUMIGUIÈRES, A.; KINANI, A.; BOUCHONNET, S.; KINANI, S. Development and validation of a multiclass method for the determination of organohalogen disinfectant by-products in water samples using solid phase extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1579, p. 89-98, 2018.

CAPÍTULO 2: Impactos ambientais no rio Turvo

RESUMO

Geração de despejos de atividades rurais e industriais, como a agricultura, pecuária e laticínio da cidade de Senador Firmino - MG, resultam em deterioração da qualidade das águas naturais. Domicílios sem esgoto sanitário adequado também podem resultar na deterioração da qualidade das águas, cerca de 50% dos domicílios de Senador Firmino estão nessa condição. Esses despejos estão diretamente ligados a quantidade de matéria orgânica presente nos meios hídricos, que é um parâmetro importante na avaliação da qualidade de água e pode ser determinada através de ensaios de demanda bioquímica de oxigênio (DBO). Nesse contexto, buscou-se avaliar o oxigênio dissolvido (OD) nas águas naturais do Rio Turvo, na cidade de Senador Firmino, afim de determinar a DBO ao longo do mesmo. Também foram avaliados os trihalometanos clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano e bromofórmio. Estatisticamente foi comprovado que a DBO não variou ao longo do rio, sendo impossível detectar alguma fonte poluidora de grande impacto no rio. Os valores de OD e DBO indicam que o rio é pouco poluído e, a quantidade total de poluentes está abaixo da capacidade de autodepuração do rio Turvo, sendo assim, possível dispensar a necessidade da quantificação do fenômeno de autodepuração. Em relação a OD e DBO, a água do rio Turvo é enquadrada na classe 2 das águas do CONAMA. Águas dessa classe podem ser destinadas, entre outros, ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional. Dos THM analisados, apenas o clorofórmio foi detectado em concentrações abaixo do limite de quantificação.

ABSTRACT

Generation of effluents of rural and industrial activities, such as agriculture, livestock and dairy products from the city of Senador Firmino - MG, result in deterioration of the quality of natural waters. Households without adequate sanitary sewage can also result in deterioration of water quality, about 50% of Senador Firmino households are in this condition. These dumps are directly linked to the amount of organic matter present in the water resources, which is an important parameter in the evaluation of water quality and can be determined through biochemical oxygen demand (BOD) tests. In this context, the aim was to evaluate the dissolved oxygen (OD) in the natural waters of Rio Turvo, in the city of Senador Firmino, in order to determine the BOD throughout it. Trihalomethanes chloroform, bromodichloromethane, dibromochloromethane and bromoform were also evaluated. Statistically, it was verified that BOD did not vary along the river, and it was impossible to detect any source of pollution that had a great impact on the river. The values of OD and BOD indicate that the river is poorly polluted and the total amount of pollutants is below the self-purification capacity of the river Turvo, thus, it is possible to dispense with the need to quantify the autodepuration phenomenon. In relation to OD and BOD, the water of the Turvo river is classified in class 2 of CONAMA waters. Waters of this class may be destined, among others, to the supply for human consumption, after conventional treatment. Of the THMs analyzed, only chloroform was detected at concentrations below the limit of quantification.

2.1. INTRODUÇÃO

Junto com a expansão econômica global e o desenvolvimento industrial, inevitavelmente também ocorreu o aumento da poluição ambiental. A poluição ambiental é definida como a introdução, na natureza, de substâncias nocivas à saúde humana, aos outros animais e ao próprio ambiente, que altera de forma significativa o equilíbrio dos ecossistemas (KNIGHT *et al.*, 2000).

Nos sistemas aquáticos a poluição por poluentes orgânicos tornou-se uma questão importante e exige o acompanhamento freqüente da qualidade de amostras ambientais (FIANKO *et al.*, 2010). Existem várias preocupações ambientais associadas ao aumento dos níveis de matéria orgânica na água. Alta concentração de matéria orgânica pode alterar a cor das águas naturais e, em seguida, impedir que a radiação do sol penetre para alcançar ecossistemas mais profundos. O excesso de matéria orgânica também pode aumentar a biodisponibilidade de poluentes ou tornar as águas naturais mais ácidas (MIERLE; INGRAM, 1991). Também está ligada a problemas de eutrofização aquática devido à sua biodisponibilidade ao fitoplâncton (INAMDAR *et al.*, 2012), além de afetar comportamentos ambientais de microcontaminantes inorgânicos e orgânicos devido à sua capacidade de complexação e propriedades interativas (HASSETT, 2006). Ademais, em corpos d'água usados para plantas de água potável, a matéria orgânica é considerada um precursor de subprodutos de desinfecção, pondo em risco a saúde humana em função da carcinogenicidade e mutagenicidade desses compostos (HUANG *et al.*, 2018).

A demanda bioquímica de oxigênio (DBO) é um dos parâmetros mais utilizados para determinar a presença de poluentes orgânicos em sistemas aquáticos. A DBO foi selecionada em 1908 como um indicador da poluição orgânica dos rios pela Comissão Real do Reino Unido sobre a poluição dos rios. Posteriormente, este parâmetro foi adotado pelo Comitê de Métodos Padrão da Associação Americana de Saúde Pública em 1936 como um indicador de referência quantitativa de matéria orgânica em meios hídricos (ALPHA, 1986). Ainda hoje, este parâmetro é usado para avaliar a qualidade de águas (MOHTAR *et al.*, 2019).

O teste de DBO tem por objetivo, determinar a quantidade de oxigênio consumido por microrganismos aeróbios presentes na amostra e assim, relacionar com a quantidade de matéria orgânica de natureza biodegradável. O método usualmente empregado para a determinação da DBO é o da diluição, incubação por um período de 5 dias a 20 °C, com a determinação dos níveis iniciais e finais da concentração de oxigênio através do Winkler modificado pela azida sódica (BAIRD; BRIDGEWATER, 2017).

Um rio que é utilizado como planta de água potável na cidade de Senador Firmino, MG, é o rio Turvo. O rio Turvo nasce na serra da Mantiqueira a uma altitude de aproximadamente 840 metros, no município de Ubá e desemboca no rio Xopotó no município de Senador Firmino, próximo ao limite com o município de Presidente Bernardes. Em seu percurso, atravessa a zona urbana do município de Senador Firmino (IBGE, 1999)

Até chegar ao ponto de captação da estação de tratamento de água (ETA), o rio Turvo pode receber matéria orgânica oriunda do aporte de rejeitos de diversas fontes (população urbana e rural, agricultura, pecuária, laticínios instalados na região, etc.), que podem causar impactos nos níveis de matéria orgânica da água. Devido à importância da avaliação do parâmetro DBO em sistemas hídricos, nesse trabalho buscou-se avaliar a DBO ao longo do rio Turvo na cidade de Senador Firmino – MG, por um período de quatro meses, visando investigar os impactos ambientais no rio Turvo em relação à quantidade de matéria orgânica. Também foi determinado os níveis de THM nas águas naturais do rio.

2.2. Materiais e métodos

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Qualidade Ambiental – LQA e no Laboratório de Química Analítica – LAQUA, ambos da Universidade Federal de Viçosa.

2.2.1. Amostras de água

Foram utilizadas amostras de água superficial coletadas em dez diferentes pontos, ao longo do Rio Turvo, que permitissem identificar possíveis

fontes de contaminação. A localização de cada ponto é apresentada na Tabela 2.1. As amostras foram coletadas por 4 meses, totalizando 5 coletas.

Tabela 2.1. Localização dos pontos de coleta de água ao longo do rio Turvo

Ponto	Latitude	Longitude
R1	20°56'51.04"	43°03'10.82"
R2	20°55'51.78"	43°04'03.41"
R3	20°55'13.51"	43°04'25.87"
R4	20°55'20.28"	43°05'03.96"
R5	20°55'25.59"	43°05'43.38"
R6	20°54'51.99"	43°05'52.63"
R7	20°54'25.73"	43°05'45.33"
R8	20°53'14.39"	43°05'47.86"
R9	20°52'07.08"	43°05'55.91"
R10	20°50'35.26"	43°07'13.93"

As amostras foram coletadas, usando um balde de plástico de 500 mL, e, transferidas para garrafas plásticas translúcidas de 300 mL. As garrafas contendo as amostras de água eram então armazenadas em uma caixa de isopor contendo bolsas térmicas congeladas, para garantir que a temperatura de armazenamento fosse menor ou igual a 4 °C. As coletas eram realizadas no período vespertino, em Senador Firmino, e no dia seguinte, no período matutino, iniciavam-se as análises no LQA.

2.2.2. DBO

Para determinar a DBO foi utilizado método Winkler modificado pela azida sódica (BAIRD; BRIDGEWATER, 2017).

100 mL de amostra foram adicionados a um frasco de DBO (de volume variado) sendo seu volume completado com “água de diluição” (água destilada saturada com ar e adicionada de nutrientes [sulfato de magnésio 0,0225 g L⁻¹, cloreto de cálcio 0,0275 g L⁻¹, cloreto férrico 0,000025 g L⁻¹ e tampão fosfato de pH = 7,2]) evitando a formação de bolhas e turbulências. Esta mistura foi então

levada à incubação a 20 °C por 5 dias. Após este período, a concentração de oxigênio dissolvido (OD) da amostra foi medida por meio do método Winkler modificado pela azida sódica.

Por se tratarem de amostras limpas, o OD inicial era medido em uma mistura de todas as amostras de água do rio por meio do método Winkler modificado pela azida sódica. O valor encontrado de OD servia como OD inicial para todas as amostras no cálculo da DBO.

O cálculo da DBO foi feito da seguinte forma:

$$DBO_5 \text{ (mg L}^{-1}\text{)} = (OD_I - OD_F) / P$$

Em que: OD_I = concentração de OD inicial (mg L⁻¹);

OD_F = concentração de OD final (mg L⁻¹);

P = fração volumétrica da amostra utilizada: $V_{\text{amostra}}/V_{\text{frasco}}$.

2.2.3. OD

O OD foi medido por meio do método de Winkler modificado pela azida sódica (BAIRD; BRIDGEWATER, 2017). No frasco de DBO contendo a amostra, foram adicionados 1 mL de sulfato manganoso e 1 mL da solução de azida, o frasco foi então fechado e misturado por inversão. Nesta etapa era formado um precipitado de cor marrom. Adicionava-se ao frasco, então, 1 mL de ácido sulfúrico concentrado. O frasco era novamente fechado e misturado por inversão até completa dissolução do precipitado marrom. Por fim, 50 mL de amostra eram transferidos a um Erlenmeyer e titulados com tiosulfato de sódio ($c = 0,0065 \text{ mol L}^{-1}$) previamente padronizado ($f = 1,008$).

Foi utilizada a seguinte equação para os cálculos de OD:

$$OD \text{ (mg L}^{-1}\text{)} = (V_T \times C_T \times f \times 8000) / V_{\text{am}}$$

Onde: V_T = Volume de tiosulfato de sódio gasto na titulação;

C_T = Concentração da solução de tiosulfato de sódio;

f = Fator de correção da solução de tiosulfato de sódio;

V_{AM} = Volume de amostra.

2.2.4. Análise de THM

Os níveis de THM nas águas naturais do rio Turvo foram determinados. Amostras foram coletadas nos pontos indicados na sessão 2.2.1. em frascos de headspace de 42 mL, contendo aproximadamente 2,2 mg de tiosulfato de sódio para neutralizar o cloro residual. Os frascos eram completamente cheios com as amostras de água, de modo que não houvessem bolhas de ar no interior do frasco.

Os frascos contendo as amostras de água eram então armazenados em uma caixa de isopor contendo bolsas térmicas congeladas, para garantir que a temperatura de armazenamento fosse menor ou igual a 4 °C e transportadas ao Laboratório de Química Analítica do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa (LAQUA/DEQ/UFV), onde eram armazenadas em geladeira (4 °C) até que as análises fossem realizadas. As coletas eram realizadas no período vespertino, em Senador Firmino, e no dia seguinte, no período matutino, eram transportadas para Viçosa.

O processo de extração e análise seguiu o método adaptado de Carlos e colaboradores (2010) como descrito nas sessões 1.2.2. e 1.2.3. do Capítulo 1.

2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de oxigênio dissolvido e DBO foram obtidos após a titulação iodométrica do método de Winkler modificado pela azida sódica, conforme descrito nos itens 2.2. e 2.3. Os ensaios foram realizados em duplicata. e os resultados dos valores de OD das misturas de todas as amostras de água se encontram na Tabela 2.2.

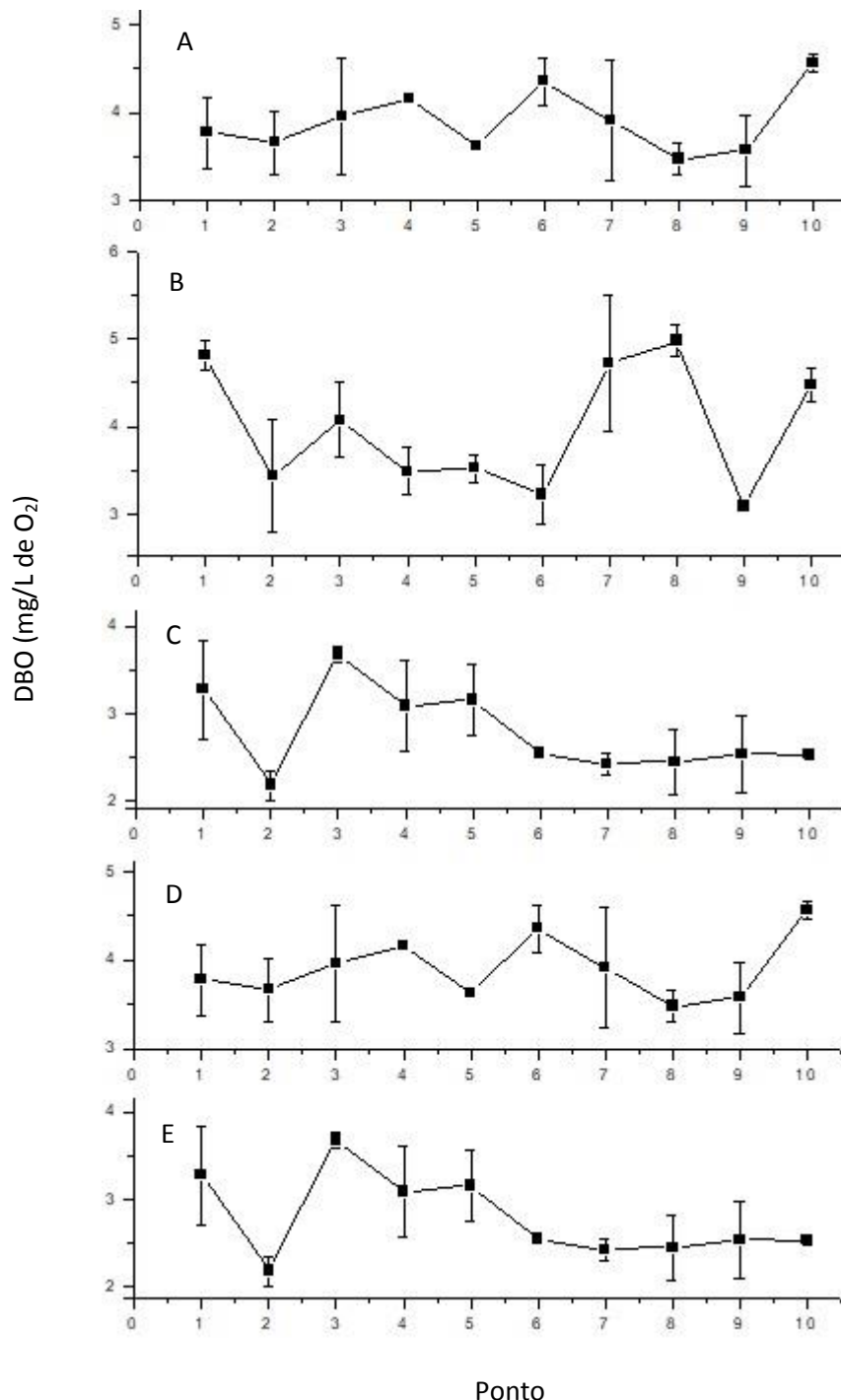
Tabela 2.2. Valores de OD em diferentes dias de coleta

Coleta	OD (mg L ⁻¹ O ₂)
16/08/2018	5,98
04/09/2018	5,87
10/10/2018	6,18
23/10/2018	6,29
28/11/2018	6,08

Nos dias analisados, a concentração OD na água do rio Turvo variou de 5,871 a 6,290 mg L⁻¹. O oxigênio dissolvido é vital para os seres aquáticos aeróbios e é o principal parâmetro de caracterização dos efeitos da poluição das águas por despejos orgânicos, principalmente associados com esgoto

doméstico e material orgânico de origem sanitária antrópica. As medidas desse parâmetro, nesse curso d'água, indicaram boa oxigenação.

Tendo posse dos valores de OD iniciais e após o período de incubação das amostras (5 dias, 20 °C), foram obtidos os valores de DBO para cada



ponto analisado, conforme descrito nos itens 2.2.2. e 2.2.3. A Tabela 2.3. contém os resultados das análises de DBO, que também são mostrados na Figura 2.1.

Figura 2.1. Variação da DBO medida em cada ponto ao longo do rio Turvo. A) 26/08/2018. B) 04/09/2018. C) 10/10/2018. D) 23/10/2018. E) 28/11/2018.

Tabela 2.3. Variação da DBO nos 10 pontos analisados ao longo do rio Turvo, durante 4 meses do ano de 2018

Ponto	DBO ₅ (mg L ⁻¹ O ₂) ± DP				
	26/08/2018	04/09/2018	10/10/2018	23/10/2018	28/11/2018
1	3,77 ± 0,40	4,81 ± 0,16	3,73 ± 0,58	3,35 ± 0,57	3,97 ± 0,08
2	3,66 ± 0,37	3,43 ± 0,65	2,67 ± 0,33	2,17 ± 0,17	3,38 ± 0,37
3	3,96 ± 0,67	4,07 ± 0,43	2,45 ± 0,11	3,67 ± 0,08	3,68 ± 0,64
4	4,16 ± 0,04	3,48 ± 0,27	3,16 ± 0,09	3,08 ± 0,51	3,88 ± 0,07
5	3,62 ± 0,04	3,52 ± 0,16	3,62 ± 0,44	3,15 ± 0,41	3,12 ± 0,18
6	4,35 ± 0,27	3,22 ± 0,35	2,54 ± 0,52	2,54 ± 0,02	4,07 ± 0,28
7	3,90 ± 0,69	4,72 ± 0,78	4,57 ± 0,02	2,42 ± 0,13	3,13 ± 0,15
8	3,46 ± 0,17	4,98 ± 0,17	2,23 ± 0,36	2,44 ± 0,37	3,19 ± 0,17
9	3,56 ± 0,41	3,08 ± 0,03	3,30 ± 0,16	2,53 ± 0,44	3,28 ± 0,43
10	4,56 ± 0,10	4,47 ± 0,18	2,78 ± 0,31	2,53 ± 0,06	4,27 ± 0,08
Média ± DPR	3,90 ± 0,46	3,97 ± 0,68	3,06 ± 0,58	2,83 ± 0,47	3,60 ± 0,46

O maior valor de DBO encontrado foi de 4,98 mg de O₂ L⁻¹ para amostra colhida no ponto 8 no dia 04/09/2018. Enquanto o menor valor foi de 2,17 mg de O₂ L⁻¹ para amostra colhida no ponto 2 no dia 23/10/2018. Nos dias 26/08/2018, 04/09/2018, 10/10/2018, 23/10/2018 e 28/11/2018 os valores médios de DBO ao longo do rio foram de 3,90, 3,97, 3,06, 2,83 e 3,60 (mg L⁻¹ O₂). Resultados similares podem ser observados nas análises anuais realizadas pelo Serviço Autônomo de Água e Esgoto (SAAE) da cidade de Senador Firmino (Tabela 2.4) e também no trabalho de DRUMOND (2016). Avaliando o índice de qualidade da água da bacia hidrográfica do rio Xopotó, rio do qual o rio Turvo é um afluente, DRUMOND (2016) realizou uma coleta em abril e outra em julho de 2015, de água superficial do rio Turvo, na cidade de Senador Firmino, e obteve resultados de DBO de 3 e 5 mg L⁻¹, respectivamente.

Tabela 2.4. OD e DBO da água do rio Turvo do período de 2012 a 2018, dados fornecidos pelo SAAE de Senador Firmino

Data (mês/ano)	OD (mg L ⁻¹)	DBO (mg L ⁻¹)
----------------	--------------------------	---------------------------

mai/12	6	< 3
out/12	6	< 3
mai/13	NI	<2
out/13	6	3,43
set/14	6	2,3
set/15	6,2	<2
jul/16	5,4	2
out/17	4,1	4,47
dez/18	5,1	2

NI: Não informado. Fonte: SAAE Senador Firmino

Para avaliar os resultados de DBO encontrados, foi utilizado o software Minitab 18. Foram realizados testes de igualdade de variâncias, ao nível de significância de 5%, com o objetivo de observar se as diferenças entre os resultados de DBO são estatisticamente significativas. Foram avaliados se as diferenças de DBO entre os pontos em cada dia são significativas, e, se as diferenças de DBO entre os dias são significativas.

Inicialmente foi aplicado o teste de Ryar-Joiner para verificar se os dados seguem distribuição normal. Esse teste é semelhante ao teste de normalidade Shapiro-Wilk. Em todos os casos o valor-P é maior que o nível de significância de 0,05. Portanto, aceita-se a hipótese de que os dados são distribuídos normalmente, isto é, grande parte dos valores fica em torno de um valor médio.

Para verificar se as diferenças de DBO entre os pontos de coleta em cada dia são significativas foram aplicados testes de igualdade de variâncias (ANOVA) – Teste de Bartlett com nível de significância de 5%. Este teste é indicado quando os dados seguem distribuição normal. O menor valor-p foi 0,138 enquanto maior foi 0,656, em todos os casos, valor-p > 0,05, portanto aceita-se a hipótese de que as diferenças não são estatisticamente significativas, ou seja, a DBO pode ser considerada estatisticamente igual ao longo do rio Turvo em todos os dias analisados.

Para avaliar se as diferenças de DBO entre os dias de coleta são significativas, o mesmo teste foi aplicado. O valor-p = 0,198 > 0,05 = α diz que a hipótese de que as diferenças não são estatisticamente significativas deve ser aceita, ou seja, a DBO não variou, estatisticamente, nos dias analisados.

Esses resultados mostram que a quantidade de matéria orgânica, degradável bioquimicamente, não variou ao longo do rio Turvo e foi

estatisticamente igual no período analisado. Isso indica que nenhuma descarga de resíduo do rio Turvo alterou o estado de equilíbrio em que o rio se encontrava. Os valores de DBO encontrados para o rio Turvo podem ser considerados baixos. Esse fato associado a boa oxigenação indica que a água é pouco poluída em relação a matéria orgânica, uma vez que águas pouco poluídas apresentam baixa DBO e alto teor de OD (SPERLING, 2018).

Como as medidas de matéria orgânica foram estatisticamente iguais ao longo do rio e a água considerada pouco poluída, obtém-se informações a respeito da capacidade de autodepuração do rio Turvo. Isto é, a quantidade total de poluentes está abaixo da capacidade de autodepuração do rio. Com isso, segundo SPERLING (2018), não há necessidade da quantificação do fenômeno de autodepuração, uma vez que a quantificação e a compreensão do fenômeno de autodepuração são de extrema necessidade quando se busca controlar o lançamento de cargas de efluentes que estejam acima da capacidade de assimilação do corpo hídrico.

Não foi possível identificar nenhuma fonte poluidora significativa do rio Turvo devido às igualdades estatísticas obtidas. Já que, pelos resultados dos testes de igualdade de variância, as variações na DBO podem ser consideradas devido ao acaso.

Quanto a classe das águas, no Brasil o CONAMA classifica as águas de acordo com as condições e parâmetros dos corpos d'água. A Tabela 2.5 contém as classes das águas e os parâmetros de enquadramento de OD e DBO.

Tabela 2.5. Classes das águas e parâmetros de enquadramento de OD e DBO (CONAMA, 2005)

Parâmetro	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4
DBO ₅ (mg L ⁻¹ O ₂)	≤ 3	≤ 5	≤ 10	NI
OD (mg L ⁻¹ O ₂)	≥ 6	≥ 5	≥ 4	≥ 2

NI: Não informado.

Com base nos valores de OD contidos na Tabela 2.2 e DBO₅ contidos na Tabela 2.3, a água do rio Turvo pode ser classificada como água da classe 2, em relação aos parâmetros OD e DBO₅. Segundo o CONAMA (2005) as águas de classe 2 podem ser destinadas ao abastecimento para consumo

humano, após tratamento convencional; à proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA no 274, de 2000; à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto e à aquicultura e à atividade de pesca.

Em relação aos THM, em todas as análises foi detectado a presença de clorofórmio na água do rio, entretanto abaixo do limite de quantificação. Nenhum outro THM foi detectado nas amostras. O clorofórmio é o THM mais abundante na atmosfera e é comumente encontrado em águas naturais na faixa de concentração de ng L^{-1} . Sua origem pode ser de atividades antropogênicas como fábricas de produtos químicos e fábricas de papel e celulose ou como resultado de desinfecção de águas em ETA e reações do cloro residual da água tratada com outras substâncias presentes nos meios hídricos (ZAINUDIN et al., 2018).

2.4. CONCLUSÃO

As medidas de OD indicaram boa oxigenação da água do rio Turvo. Isso associado aos baixos valores de DBO indicaram que a água é pouco poluída e podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional.

Em nenhum ponto de coleta houve variação significativa na estimativa dos níveis de matéria orgânica, em nenhum momento do período analisado, indicando que por mais que o rio receba despejos de variadas fontes, nenhuma destas se caracteriza como fonte poluidora significativa.

Foi constatada a presença de clorofórmio na água do rio Turvo em todos os pontos de análise. No entanto, a concentração deste THM foi menor do que 10 ng L^{-1} e portanto, a água superficial do rio não é considerada contaminada em relação aos THM.

2.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

«*Carta do Brasil SF-23-X-B-IV-4 Senador Firmino*»(JPG). Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) 1999. Consultado em 18 de dezembro de 2018.

APHA, **Standard Methods for the Examination of Waters and Wastewater**, 16th ed., American Public Health Association, Washington, DC, 1986.

CARLOS, E. A. NEVES, A. A. REIS, C. DE QUEIROZ, M. E. L. R. Determinação simultânea de trihalometanos e agrotóxicos em água por cromatografia gasosa. **Química Nova**, v. 34, p. 272–278, 2010.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005.

CUNHA, J. C. S.; BARROS FILHO, R. G.; SILVA, R. P.; SANTOS, I. G. A.; RODRIGUES, G. G. Benthic macrofauna and the limnological parameters of a first-order stream in Atlantic Forest of Brazilian Northeast. **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 26, n. 1, 2014

ESTEVES, FA. 2011. **Fundamentos de limnologia**. Rio de Janeiro: Interciência. 226 p.

FIANKO, J. R.; LOWOR, S. T.; DONKOR, A.; YEBOAH, P. O. Nutrient chemistry of the Densu River in Ghana. **The Environmentalist**, v. 30, n. 2, p. 145-152, 2010.

FULAN, J. A.; DAVANSO, R. C. S.; HENRY, R. 2009. A variação nictemeral das variáveis físicas e químicas da água influencia a abundância dos macroinvertebrados aquáticos. **Revista Brasileira de Biociências**, vol. 7, no. 2, p. 150-154.

HASSETT, J. P. Dissolved natural organic matter as a microreactor. **Science**, v. 311, n. 5768, p. 1723-1724, 2006.

HUANG, Y.; LI, H.; ZHOU, Q.; LI, A.; SHUANG, C.; XIAN, Q.; XU, B.; PAND, Y. New phenolic halogenated disinfection byproducts in simulated chlorinated drinking water: Identification, decomposition, and control by ozone-activated carbon treatment. **Water research**, v. 146, p. 298-306, 2018.

INAMDAR, S.; FINGER, N.; SINGH, S.; MITCHELL, M.; LEVIA, D.; BAIS, H.; SCOTT, D.; MCHALE, P. Dissolved organic matter (DOM) concentration and

quality in a forested mid-Atlantic watershed, USA. **Biogeochemistry**, v. 108, n. 1-3, p. 55-76, 2012.

KNIGHT, R.L.; PAYNE JR. V.W.E.; BORER, R.E.; CLARKE, J.R.A.; PRIES, J.H. Constructed wetlands for livestock wastewater treatment. **Ecological Engineering**, v.15, p. 41–55, 2000.

MIERLE, G.; INGRAM, R. The role of humic substances in the mobilization of mercury from watersheds. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 56, n. 1, p. 349–357, 1991.

MOHTAR, W. H. M. W.; MAULUD, K. N. A.; MUHAMMAD, N. S.; SHARIL, S.; YASEEN, Z. M. Spatial and temporal risk-quotient-based river assessment for water resources management. **Environmental Pollution**, 2019.

SPERLING, V. M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 2 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 1996.

BAIRD, R.; BRIDGEWATER, L. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 23rd edition. Washington, D.C.: American Public Health Association, 2017.

SURIANO, M. T.; FONSECA-GESSNER, A. A.; ROQUE, F. O.; FROEHLICH, C. G. Choice of macroinvertebrates metrics to evaluate stream conditions in Atlantic Forest, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 175, p. 87-101, 2011.

ZAINUDIN, F. M.; HASAN, H. A.; ABDULLAH, S. R. S. An overview of the technology used to remove trihalomethane (THM), trihalomethane precursors, and trihalomethane formation potential (THMFP) from water and wastewater. **Journal of industrial and engineering chemistry**, v. 57, p. 1-14, 2018.

CAPÍTULO 3: Formação de trialometanos na água de abastecimento urbano de Senador Firmino – MG

RESUMO

Variações nos níveis de matéria orgânica que chegam a uma estação de tratamento de água (ETA) podem comprometer a qualidade da água tratada devido a produção de trialometanos (THM). Buscando avaliar como características da água bruta que chega a uma ETA de uma cidade de pequeno porte afetam nos níveis de THM formados no tratamento de água, esse trabalho monitorou por 4 meses cor, pH, turbidez, temperatura e DBO da água bruta que chegava a ETA de Senador Firmino e os THM formados no tratamento. A produção de THM não apresentou diferença significativa no período estudado, impossibilitando a correlação dos seus níveis com as características da água bruta. O clorofórmio foi detectado em todas as amostras de água, entretanto a produção substancial dos THM ocorreu na etapa de desinfecção. Esses continuaram sendo produzidos até os pontos de distribuição da rede. Em todos os casos, a quantidade formada foi menor do que o limite máximo permitido.

ABSTRACT

Changes in organic matter levels that reach a water treatment plant (ETA) can compromise the quality of the treated water due to the production of trihalomethanes (THM). In order to evaluate the characteristics of the raw water that arrives at an ETA of a small city affect the levels of THM formed in the treatment of water, this work monitored for 4 months color, pH, turbidity, temperature and BOD gives crude water that reached Senator Firmino ETA and the THM trained in the treatment. The THM production did not present a significant difference in the studied period, making it impossible to correlate their levels with the characteristics of the raw water. Chloroform was detected in all water samples, however the substantial production of THM occurred in the disinfection step. These continued to be produced up to the distribution points of the network. In all cases, the amount formed was less than the maximum allowable limit.

3.1. INTRODUÇÃO

Para garantir a qualidade e prevenir doenças transmitidas pela água, a desinfecção com cloro é hoje o método mais utilizado nas ETA's. Apesar dos benefícios, o cloro ao reagir com a matéria orgânica presente na água produz vários subprodutos de desinfecção que são associados a efeitos adversos à saúde humana (KUMARI *et al.*, 2015).

Há relatos de mais de mil subprodutos de desinfecção clorados (PAN *et al.*, 2014), entre eles, as principais classes são os, ácidos haloacéticos, haloacetanilidas e trihalometanos (THM) (MARMO, 2005). Os THM são classificados como mutagênicos e genotóxicos, confirmando sua toxicidade para os seres humanos e a vida aquática (ZHANG *et al.*, 2013). A exposição à THM resulta em efeitos adversos para os sistemas reprodutivo e urinário bem como cânceres no sistema digestivo (RICHARDSON *et al.*, 2007; NIEUWENHUIJSEN *et al.*, 2009; GRELLIER *et al.*, 2010).

Em geral, altas concentrações de THM estão correlacionadas com altas dosagens de cloro na ETA, altas concentrações de matéria orgânica, principalmente substâncias húmicas, alta temperatura, pH elevado e altas concentrações de íons brometo na água que chega a ETA (SADIQ; RODRIGUEZ, 2004; Brown *et al.*, 2011).

Como esses compostos são tóxicos, no Brasil o Ministério da Saúde por meio da Portaria de Consolidação Nº 5 (2017) adota 100 µg de THM total L⁻¹, como limite máximo permitido em águas. Isto é, a soma das concentrações de triclorometano (clorofórmio) - TCM, bromodiclorometano - BDCM, dibromoclorometano - DBCM e tribromometano (bromofórmio) – TBM, não deve exceder esse limite. Para conseguir monitorar esses compostos e atender esse limite é necessário técnicas de extração e análise de THM cada vez mais sensíveis.

A cromatografia gasosa com detector por captura de elétrons (GC/ECD) é muito indicada e utilizada na maioria das análises de THM em água. O ECD é altamente sensível para compostos halogenados e geralmente fornece bons limites de detecção e quantificação nesse tipo de determinação (PAVÓN *et al.*, 2008).

Quanto ao preparo de amostra, tradicionalmente, a extração líquido-líquido é muito utilizada para determinação de THM, mas, recentemente, vem sendo substituída por outras técnicas, principalmente técnicas que analisam os compostos no headspace (HS). Entre essas técnicas, vem chamando muito a atenção a microextração em fase sólida no HS (SPME/HS) especialmente por fornecer melhores limites de detecção, dispensar o uso de solventes e pela possibilidade de acoplamento on-line ao sistema cromatográfico (GRAFIT *et al.*, 2018).

Nesse contexto, o presente trabalho buscou avaliar a formação de THM durante o tratamento de água em uma estação e investigar como características da água bruta (DBO, pH, temperatura, cor, turbidez) que chega a ETA influenciam nesta formação de THM. A ETA de Senador Firmino, MG. foi utilizada como ETA modelo neste estudo.

3.2. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Química Analítica – LAQUA da Universidade Federal de Viçosa.

3.2.1. Amostras de água

Foram coletadas várias amostras de água, desde a água bruta que chegava na ETA, até a água tratada e pronta para distribuição, coletando amostra após cada etapa do tratamento. Foram recolhidas amostras de água bruta (P1) após a floculação (P2), decantação (P3), filtração (P4 e P5, pois a ETA possui dois filtros) e desinfecção (P6). Para avaliar se os THM continuavam sendo formados após a desinfecção, amostras foram coletadas do tanque de distribuição da ETA (P7) e em três pontos do sistema de distribuição: próximo ao hospital (P8), no reservatório Boa Vista (P9) e no reservatório de Córrego dos Farias (P10). As distâncias dos pontos 7, 8, 9 e 10 ao ponto 6 são de aproximadamente 110, 354, 2517 e 3018 metros, respectivamente.

As amostras foram coletadas em frascos de HS de 42 mL contendo aproximadamente 2,2 mg de tiosulfato de sódio para neutralizar o cloro

residual. Os frascos eram completamente cheios com as amostras de água, de modo que não houvessem bolhas de ar no interior do frasco.

Os frascos contendo as amostras de água eram então armazenados em uma caixa de isopor contendo bolsas térmicas congeladas, para garantir que a temperatura de armazenamento fosse menor ou igual a 4 °C e transportadas ao Laboratório de Química Analítica do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa (LAQUA/DEQ/UFV), onde eram armazenadas em geladeira (4 °C) até que as análises fossem realizadas. As coletas eram realizadas no período vespertino, em Senador Firmino, e no dia seguinte, no período matutino, eram transportadas para Viçosa. As análises eram realizadas em no máximo 24 h após a coleta.

3.2.2. Caracterização da água bruta que chega na ETA

Os parâmetros cor, pH, turbidez, temperatura e residual de cloro foram determinados no próprio Laboratório da ETA de Senador Firmino - MG. Seguindo orientações da Funasa (2013), o pH foi determinado com pHmetro PoliControl pH-250. A cor foi medida em aparelho AquaColor cor PoliControl. A turbidez foi determinada em turbidímetro AP2000 W PoliControl e o cloro residual em AquaColor Cloro FE PoliControl.

A DBO foi medida, no Laboratório de Qualidade Ambiental (LQA-UFV) de acordo com as seções 2.2. e 2.3. do Capítulo 2 deste trabalho.

3.2.3. Método de extração de trihalometanos da água

O método de SPME/HS foi adaptado do método proposto por Carlos e colaboradores (2010) para extração de THM e agrotóxicos de água. Esse método consiste em retirar do frasco contendo a amostra (42 mL), 20 mL de água, ficando este sistema com 22 mL de água e 20 mL de espaço vazio, correspondendo ao HS. Esse frasco é colocado em banho termostaticado com temperatura controlada de 30 °C. Uma fibra 50/30 µm DVB/CarboxenTM/PDMS (Supelco) é exposta por 5 min no HS. Após o tempo de sorção dos analitos na

fibra, a mesma é removida e levada para dessorção térmica dos analitos no GC/ECD.

3.2.4. Análise cromatográfica

A análise cromatográfica foi realizada em um cromatógrafo a gás Shimadzu GC-2014, com detector por captura de elétrons, no modo de injeção manual, com razão de split 1:5.

A separação cromatográfica dos analitos foi realizada em coluna capilar HP-5 (Agilent Technologies) de fase estacionária composta de 5% difenil e 95% dimetilpolissiloxano (30 m x 0,25 mm, 0,1 μm de espessura de filme), sendo o gás de arraste nitrogênio SS (Air Products, 99,999% de pureza), a um fluxo de 1,2 mL min^{-1} . As temperaturas do injetor e detector foram 200 e 300 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. A seguinte programação de temperatura foi utilizada para separação dos THM: temperatura inicial de 45 $^{\circ}\text{C}$ por 2 min e logo após uma rampa de aquecimento de 40 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 100 $^{\circ}\text{C}$, sendo esta temperatura mantida por mais 2 min.

A identificação dos analitos foi realizada por comparação dos tempos de retenção dos picos dos analitos encontrados nas amostras com os tempos de retenção dos picos dos padrões de uma solução padrão de THM.

Para a realização da análise quantitativa foi usado o método de superposição de matriz. Amostras de água isentas dos THM foram fortificadas, com os padrões, em concentrações conhecidas, e, submetidas ao método de extração e análise SPME/HS-GC/ECD. Relacionando as áreas dos picos correspondentes aos compostos em estudo e as concentrações conhecidas, construiu-se a curva analítica para cada composto.

3.2.5. Análise de outros subprodutos de desinfecção

Para avaliar a presença de outros subprodutos de desinfecção, um método de SPME/HS/GC-MS descrito por Xue e colaboradores (2017), para determinação de 10 THM em amostras aquosas (CHCl_3 , CHCl_2I , CHBr_2Cl , CHBr_3 , CHBrClI , CHClI_2 , CHBrI_2 , CHBrCl_2 , CHBr_2I e CHI_3) foi aplicado em amostras de água da ETA de Senador Firmino, MG.

Um frasco de HS de 20 mL, contendo 10 mL de água tratada da ETA foi agitado, com barra magnética, a temperatura constante de 23 °C por 30 minutos. Decorrido o tempo de agitação, uma fibra 100 µm PDMS foi exposta por 5 minutos, na fração de headspace do frasco. A fibra foi levada para dessorção térmica em GC-MS, sem razão de split.

As análises cromatográficas foram realizadas em cromatógrafo a gás Agilent GC 7820A, com detector por espectrometria de massas *single quadrupole* (5977B MDS), no modo de injeção manual. E em cromatógrafo a gás Shimadzu GCMS QP2020.

No GC Agilent, a separação cromatográfica dos analitos foi realizada em coluna capilar HP-5MS (Hexis) de fase estacionária composta de 5% difenil e 95% dimetilpolissiloxano (30 m x 0,25 mm, 0,25 µm de espessura), sendo o gás de arraste hélio (Air Products, 99,999% de pureza), a um fluxo de 1,2 mL min⁻¹. As temperaturas do injetor e detector são 200 e 300 °C, respectivamente.

No GC Shimadzu, a separação cromatográfica dos analitos foi realizada em coluna capilar ZB-5 (Phenomex) de fase estacionária composta de 5% difenil e 95% dimetilpolissiloxano (30 m x 0,25 mm, 0,10 µm de espessura), sendo o gás de arraste hélio (Air Products, 99,999% de pureza), a um fluxo de 1,2 mL min⁻¹. As temperaturas do injetor e detector são 200 e 300 °C, respectivamente.

A seguinte programação de temperatura foi utilizada para separação dos THM: temperatura inicial de 40 °C por 2 min e logo após uma rampa de aquecimento de 20 °C min⁻¹ até 150 °C, sendo esta temperatura mantida por mais 2 min, seguida de uma rampa de aquecimento de 20 °C min⁻¹ até 250 °C, sendo esta temperatura mantida por mais 0,5 min (XUE *et al.*, 2017)

O monitoramento foi no modo TIC (faixa de massas de 20 a 550 m/z) e a identificação dos analitos foi realizada por busca de similaridade na biblioteca espectral.

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O tratamento estatístico dos resultados foi realizado com o software Minitab 18.

3.3.1. Cor, pH, turbidez, cloro adicionado e residual e DBO da água crua que chega na ETA

Os parâmetros cor, pH, turbidez e cloro residual foram medidos no próprio laboratório da ETA de Senador Firmino. A análise de DBO foi realizada no Laboratório de Qualidade Ambiental (LQA) da Universidade Federal de Viçosa. Os dados são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Cor, pH, turbidez, cloro residual, temperatura e DBO da água crua que chega na ETA

Coleta	DBO ₅ (mg L ⁻¹)	Cl ₂ Res (mg L ⁻¹)	Cor (mg Pt L ⁻¹)	Turbidez (UNT)	pH	T (°C)
16/08/2018	2,404	0,56	81,6	12,9	6,78	19,2
04/09/2018	3,387	1,06	88,6	14,6	7,04	21,2
10/10/2018	2,638	0,67	69,6	12,5	6,91	23,6
23/10/2018	2,445	1,17	79,1	14,8	6,90	22,9
28/11/2018	2,908	0,68	99,4	12,8	6,69	24,3

Cl₂ Ad: Dosagem de cloro adicionada. Cl₂ Res: Dosagem de cloro residual.

Em relação a DBO₅, cor, turbidez e pH a água bruta que chega na ETA de Senador Firmino pode ser classificada, de acordo com o CONAMA (2005), como água de classe 2. Esses parâmetros de enquadramento estão na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. DBO₅, cor, turbidez e pH de águas de classe 2 (CONAMA, 2005)

DBO ₅ (mg L ⁻¹ O ₂)	Cor _{Verdadeira} (mg Pt L ⁻¹)	Turbidez (UNT)	pH
≤ 5	≤ 75	≤ 100	6,00 - 9,00

Nota-se que o parâmetro cor mostrado na Tabela 3.1 não se encaixa no requerido pelo CONAMA, entretanto, o parâmetro cor do CONAMA se refere a cor verdadeira, isto é, cor da amostra de água sem turbidez. Na ETA, após decantação, os valores de cor verdadeira não excedem 30 mg Pt L⁻¹, satisfazendo assim, a exigência. Portanto a água bruta que chegou na ETA nos dias avaliados pode ser considerada água de classe 2, segundo o CONAMA.

De acordo com o CONAMA (2005) as águas de classe 2 podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional; à proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho e conforme Resolução CONAMA no 274, de 2000; também podem ser destinadas à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto e à aquicultura e à atividade de pesca.

3.3.2. Formação de THM

As determinações de THM foram realizadas em duplicata. Em todos os dias de coleta foram detectados níveis de TCM na água bruta, porém em níveis abaixo do limite de quantificação do método, que é de $0,010 \mu\text{g L}^{-1}$. Esses níveis permaneceram constantes até a etapa de desinfecção. Os outros THM não foram detectados na água bruta. Nas Amostras coletadas em 16/08/2018; 04/09/2018 e 28/11/2018 foi possível detectar o BDCM a partir do ponto 3 (água decantada), mas os níveis permaneceram abaixo do limite de quantificação ($0,010 \mu\text{g L}^{-1}$) até a desinfecção. Os THM DBCM e TBM se presentes nas amostras, estavam em níveis menores que o limite de detecção até a desinfecção. Em estudo investigativo com THM, ZAINUNDIN e colaboradores (2018) constataram que o TCM é comumente encontrado em águas naturais na ordem de ng L^{-1} , enquanto a quantidade dos outros é, na maioria das vezes, insignificante. A Tabela 3.3 e a Figura 3.1 apresentam os resultados dos THM a partir da etapa de desinfecção (ponto 6).

Tabela 3.3. THM a partir da água clorada na ETA

		16/08/2018				
	Ponto	TCM	BDCM	DBCm	TBM	THM T
	P6	0,11	0,11	0,04	<LQ	0,26
	P7	0,22	0,34	0,08	<LQ	0,64
	P8	0,19	0,42	0,07	<LQ	0,67
	P9	0,27	0,49	0,10	<LQ	0,86
	P10	0,31	0,52	0,10	<LQ	0,94
		04/09/2018				
	Ponto	TCM	BDCM	DBCm	TBM	THM T
	P6	0,18	0,18	0,04	<LQ	0,40
	P7	0,25	0,16	0,04	<LQ	0,45
	P8	0,22	0,29	0,04	<LQ	0,56
	P9	0,26	0,36	0,06	<LQ	0,68
	P10	0,31	0,44	0,08	<LQ	0,84
		10/10/2018				
	Ponto	TCM	BDCM	DBCm	TBM	THM T
THM ($\mu\text{g L}^{-1}$)	P6	0,13	0,16	0,04	<LQ	0,29
	P7	0,22	0,14	0,07	<LQ	0,36
	P8	0,16	0,26	0,07	<LQ	0,42
	P9	0,27	0,43	0,09	<LQ	0,70
	P10	0,31	0,51	0,10	<LQ	0,82
			23/10/2018			
	Ponto	TCM	BDCM	DBCm	TBM	THM T
	P6	0,11	0,11	0,06	<LQ	0,28
	P7	0,20	0,10	0,05	<LQ	0,36
	P8	0,15	0,39	0,04	<LQ	0,58
	P9	0,32	0,43	0,07	<LQ	0,82
	P10	0,38	0,50	0,08	<LQ	0,97
		28/11/2018				
	Ponto	TCM	BDCM	DBCm	TBM	THM T
	P6	0,15	0,17	0,04	<LQ	0,36
	P7	0,40	0,55	0,12	<LQ	1,06
	P8	0,55	0,45	0,08	<LQ	1,08
	P9	0,44	0,95	0,12	<LQ	1,52
	P10	0,46	0,98	0,13	<LQ	1,58

<LQ: Abaixo do limite de quantificação. THM T: Concentração total de THM.

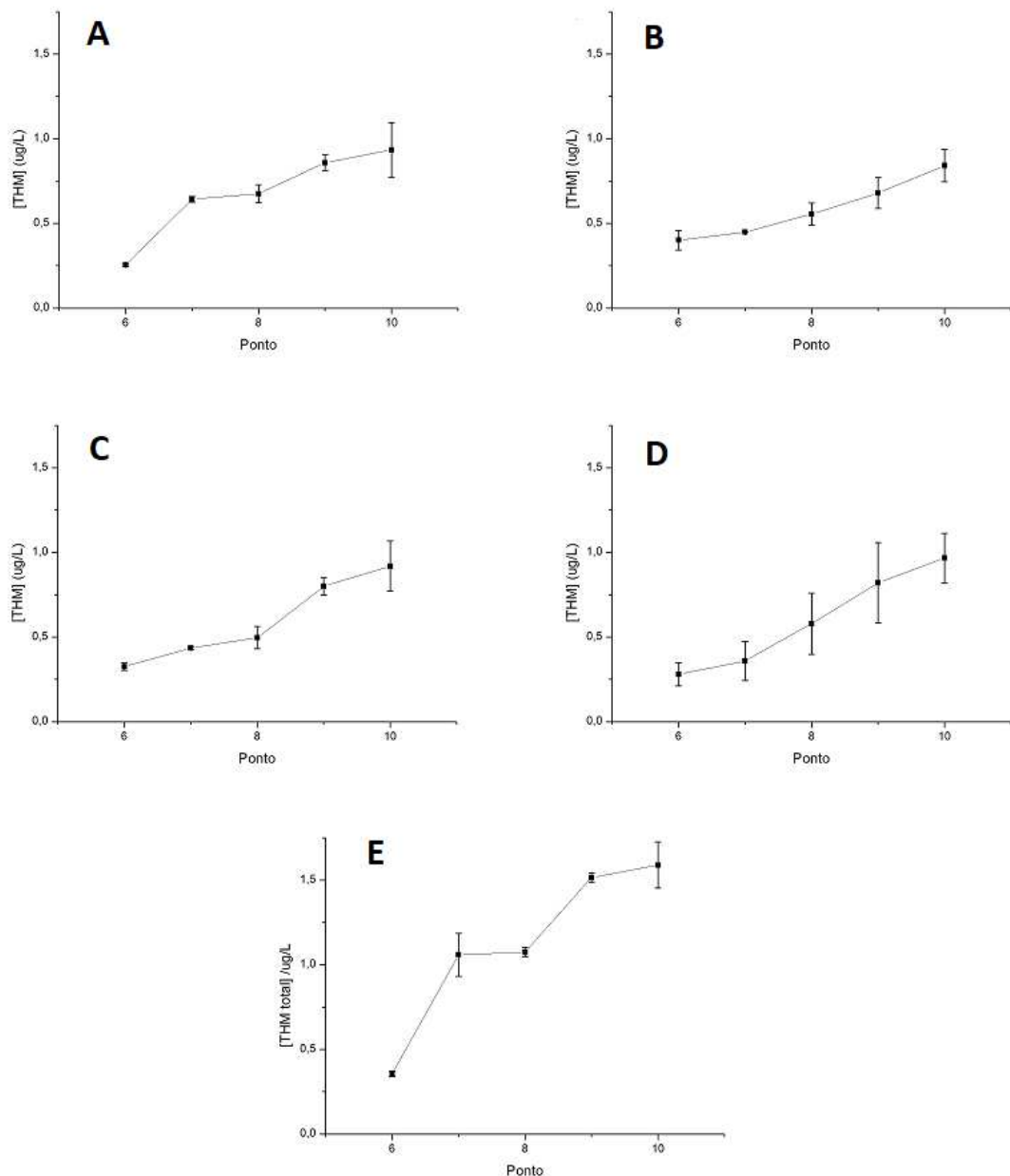


Figura 3.1. Concentração de THM total após a desinfecção na ETA. A) 26/08/2018. B) 04/09/2018. C) 10/10/2018. D) 23/10/2018. E) 28/11/2018.

Os THM são formados na etapa de desinfecção e continuam sendo produzidos até os pontos de distribuição da rede. Rodriguez e colaboradores (2001) já demonstraram que as concentrações de THM tendem a aumentar em função do espaço, até estabilizar nas extremidades do sistema de distribuição. Isso ocorre, pois, a água clorada permanece com cloro residual que continua

reagindo com a matéria orgânica presente nos sistemas de distribuição de água, mesmo que em baixas concentrações.

Os resultados indicam que os THM TCM e BDCM são os THM formados com mais abundância. Porém em pontos de distribuição mais distantes da ETA, o BDCM se sobressai aos outros THM, tendo maiores concentrações até mesmo que o TCM. O TBM é o THM que tem a produção menos favorecida durante a cloração, em todos os casos permaneceu em concentração inferior ao limite de quantificação. Em um estudo sobre a cinética de formação de THM, Chowdhury e colaboradores (2009) constataram que na presença de íons brometo na água a produção de BDCM é a mais favorecida e este THM tende a apresentar maiores concentrações que os outros. Além disso, também constataram que o TBM é o THM menos produzido em desinfecção por cloração e na maioria das vezes seus níveis permanecem abaixo do limite de detecção ou do limite de quantificação do método.

No entanto, as reações entre o cloro e a matéria orgânica são muito complexas e incertas, sendo difícil presumir sobre a formação de THM. Percebe-se isso pelos modelos matemáticos existentes, que se apresentam de forma empírica, incluindo muitas constantes sem significado físico (TSAGKARI; SLOAN, 2018).

Em estudo sobre a formação de THM, Bach e colaboradores (2015) observaram que na ausência de brometos na água, a formação de THM bromados é insignificante. De acordo com a Tabela 3.3, na ETA de Senador Firmino há formação de THM bromados, o que indica que a água bruta do rio Turvo contém brometos pois, durante o tratamento de água não é utilizado nenhum produto com esse elemento. A presença de brometo em água doce pode ser explicada pela atividade natural de intrusão de água do mar ou por atividades antrópicas como descarga de fraturamento hidráulico (método de extração de combustíveis líquidos e gasosos do subsolo), usinas a carvão e efluentes industriais ou de águas residuais (MAGAZINOVIC *et al.*, 2004).

No mais, em todas as semanas analisadas, tanto após a desinfecção quanto ao longo do sistema de distribuição, os níveis de THM total foram bem abaixo do limite máximo permitido ($100 \mu\text{g L}^{-1}$), indicando que o tratamento de água na ETA de Senador Firmino está em conformidade com as normas vigentes para esse parâmetro.

Desde 2012 o SAAE disponibiliza dados de análises de THM na água tratada do município. Esses dados estão mostrados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Concentração de THM na água tratada de Senador Firmino, dados informados pelo SAAE de Senador Firmino

Data (mês/ano)	THM totais ($\mu\text{g L}^{-1}$)
mai/12	< 200
ago/12	< 200
out/12	< 200
mai/13	< 200
ago/13	< 10
nov/13	< 10
set/14	< 10
set/15	< 10
jul/16	< 4
out/17	< 4
dez/18	< 4

Em todas as análises realizadas os níveis de THM se encontravam dentro do limite máximo permitido, entretando o limite de detecção dos métodos não foram suficientes para quantificar os THM nos níveis em que são produzidos, apenas garantir a qualidade da água. Neste trabalho foi possível realizar a quantificação exata dos níveis de THM e todos eles ficaram abaixo do que era indicado nas análises do SAAE.

3.3.3. Correlação das características da água bruta que chega na ETA com a formação total de THM

Um dos objetivos do trabalho é buscar correlações entre características da água bruta que chega na ETA com a formação de THM. Entretando, antes de realizar essas análises é preciso verificar se os níveis de THM formados na desinfecção variaram nos períodos de coleta.

Para isso, inicialmente foi aplicado o teste de Ryar-Joiner para verificar se os dados seguem distribuição normal. Esse teste é semelhante ao teste de normalidade Shapiro-Wilk. O valor-p ($>0,100$) é maior que o nível de significância de 0,05. Portanto, aceita-se a hipótese de que os dados são distribuídos normalmente, isto é, grande parte dos valores fica em torno de um valor médio. Para verificar se as diferenças de THM totais entre os dias de

análise são significativas foi aplicado teste de igualdade de variâncias (ANOVA) – Teste de Bartlett com nível de significância de 5%. Este teste é indicado quando os dados seguem distribuição normal.

O valor-p foi 0,511, como valor-p > 0,05, aceita-se a hipótese de que as diferenças não são estatisticamente significativas, ou seja, a quantidade de THM totais, formada na desinfecção, pode ser considerada estatisticamente igual em todos os dias avaliados.

Deste modo, como as variações nos valores de THM totais formados na desinfecção podem ser consideradas devido ao acaso, não há como fazer correlações das características da água bruta com os THM formados na desinfecção.

3.3.4. Avaliação da formação de THM ao longo da rede de distribuição

Inicialmente foi avaliado se há diferença estatística significativa nas concentrações obtidas para os THM totais entre os pontos analisados. Para isso foi aplicado teste de igualdade de variâncias (ANOVA) – Teste de Bartlett com nível de significância de 5%. O resultado é o gráfico de ANOVA representado na Figura 3.3. O valor-p foi de 0,001. Esse valor é menor que o nível de significância, portanto rejeita-se a hipótese de que as diferenças não são estatisticamente significativas, ou seja, a quantidade de THM totais variou ao longo da rede de distribuição.

Para avaliar melhor essas diferenças, foi executado um teste de comparação múltipla de Tukey (5%) para verificar quais médias dos pontos de coleta de amostra são diferentes. Nessa ANOVA para um fator, a concentração de THM é a resposta, e o ponto de coleta é o fator. As distâncias de cada ponto de coleta ao tanque de contato, onde ocorre a desinfecção, são diferentes, portanto, quanto maior a distância que a água clorada percorre no sistema de distribuição, maior é o tempo de reação de formação de THM. O resultado do teste de Tukey é apresentado na Figura 3.2. na forma do gráfico de intervalo de confiança de 95% de Tukey com a tabela de análise de variância.

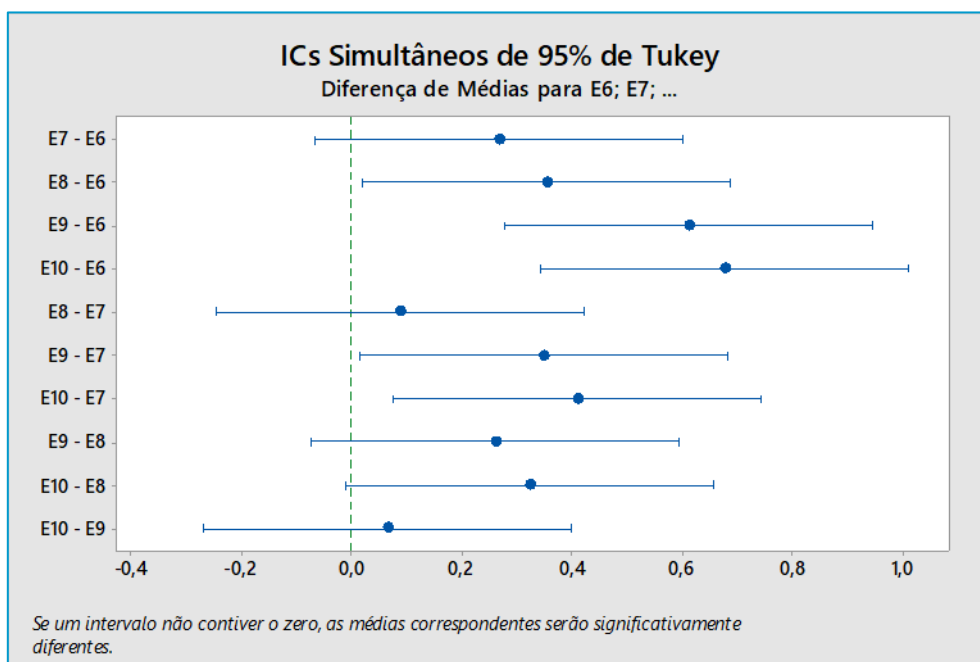


Figura 3.2. Gráfico de intervalo de confiança de 95% de Tukey, na comparação dos THM totais nos pontos avaliados.

Tabela 3.5. Tabela de análise de variância na comparação dos THM totais nos pontos avaliados.

Fonte	GL	SQ	QM	Valor F	Valor – p
Fator	4	2,988	0,74697	10,85	0,000
Erro	45	3,090	0,06884		
Total	49	6,086			

Com um α 0,05, o valor-p (0,0000) na tabela análise de variância fornece evidência suficiente para concluir que as concentrações de THM médias para pelo menos dois dos pontos de coleta são significativamente diferentes. Analisando a Figura 3.2., percebe-se que as médias das concentrações de THM dos pontos 8, 9 e 10 diferem significativamente da média da concentração de THM produzida na desinfecção do ponto 6. Portanto é possível investigar a correlação da distância do ponto de coleta com a concentração de THM. Neste caso, a distância do ponto está estritamente relacionada com o tempo de

reação de formação de THM, que continua a ocorrer na água após o tanque de desinfecção.

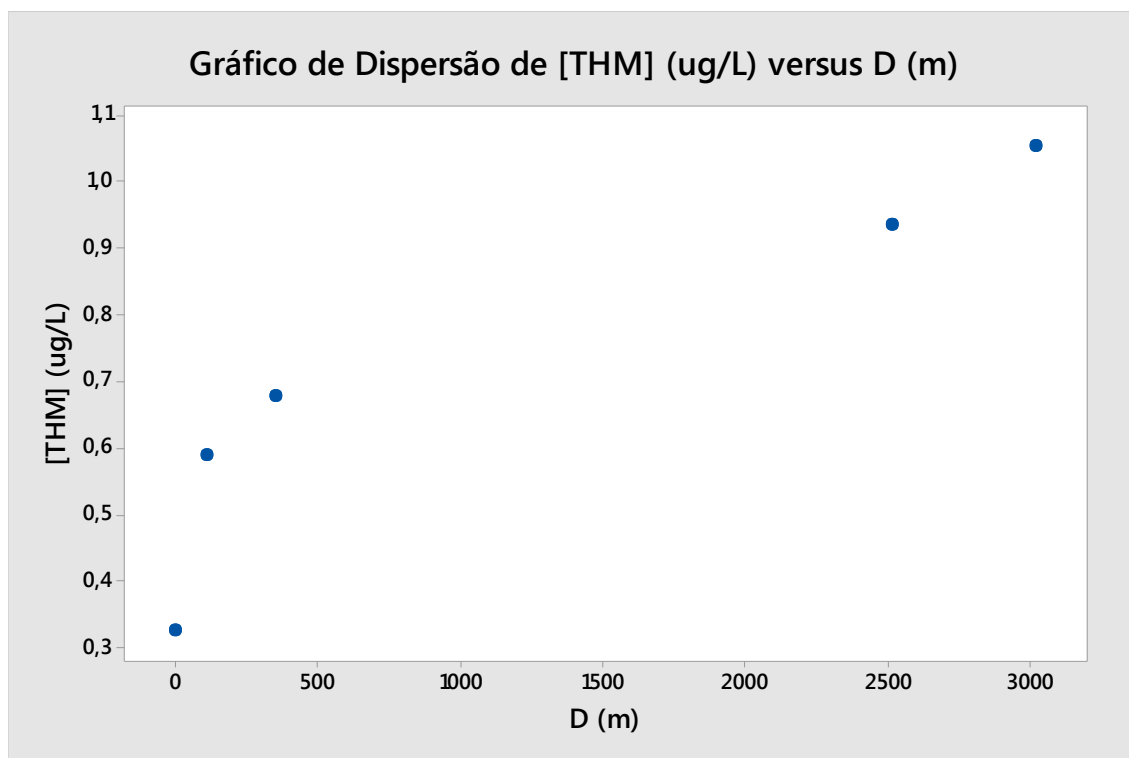
Não é adequado concluir que as mudanças em uma variável causam mudanças em outra variável com base apenas na correlação. Somente experimentos adequadamente controlados permitem que se determine se uma relação é causal, principalmente quando se trata de reações complexas como a reação do cloro com a matéria orgânica durante a desinfecção. Portanto foi determinado se há correlação linear estatisticamente significativa entre esses fatores e se a relação é positiva ou negativa e moderada ou grande. Para isso foi utilizado o software de tratamento de dados Minitab 18 para obter os valores de correlação de Pearson (0,924) e os valor – p (0,025).

O resultado do teste de correlação de Pearson é interpretados da seguinte maneira:

Valor - $p \leq \alpha$: a correlação é estatisticamente significativa: Se o valor p for menor ou igual ao nível de significância, é possível concluir que a correlação é diferente de 0.

Valor - $p > \alpha$: a correlação não é estatisticamente significativa: Se o valor de p for maior do que o nível de significância, não é possível concluir que a correlação é diferente de 0.

O valor – p obtido foi de 0,025. Esse valor é menor que o nível de significância e portanto há correlação linear entre a distância do ponto de coleta (tempo de contato) e concentração de THM. Para avaliar melhor como eles se relacionam, foi plotado um gráfico de dispersão da distância do ponto em



função da concentração total de THM (Figura 3.3).

Figura 3.3. Gráfico de dispersão para avaliar o efeito da distância do ponto de coleta sobre a formação de THM.

A Figura 3.2 indica que a distância percorrida pela água após a cloração (tempo de contato do cloro com a água) e concentração total de THM tem relação positiva, isto é, conforme uma variável aumenta, a outra também aumenta. O valor da correlação de Pearson é de 0,925, o que indica que há uma forte relação linear entre as variáveis.

Vale ressaltar que as variáveis tendem a mover-se na mesma direção relativa, mas não necessariamente a uma taxa constante.

Na literatura há relatos que confirmam esse resultado. Em análises de THM ao longo de sistemas de distribuição de água Scheili e colaboradores (2015), Amarasooriya e colaboradores (2018) e Delpla e colaboradores (2018) também observaram que a concentração de THM tende a aumentar quanto

maior a distância entre o ponto de captação e o tanque de contato, onde ocorre a cloração e a concentração de cloro residual tende a diminuir, pois este, continua participando da reação de produção de THM e vai sendo consumido.

3.3.5. Análise de outros subprodutos de desinfecção

O objetivo dessa análise, em que o método descrito por Xue e colaboradores (2017) foi aplicado, foi tentar detectar outros THM, além dos 4 em estudo ou algum outro subproduto de desinfecção. Inicialmente, 3 amostras de água tratada do tanque de distribuição da ETA foram analisadas no GC/ECD que é altamente sensível para compostos halogenados. Um cromatograma desta análise é representado na Figura 3.4.

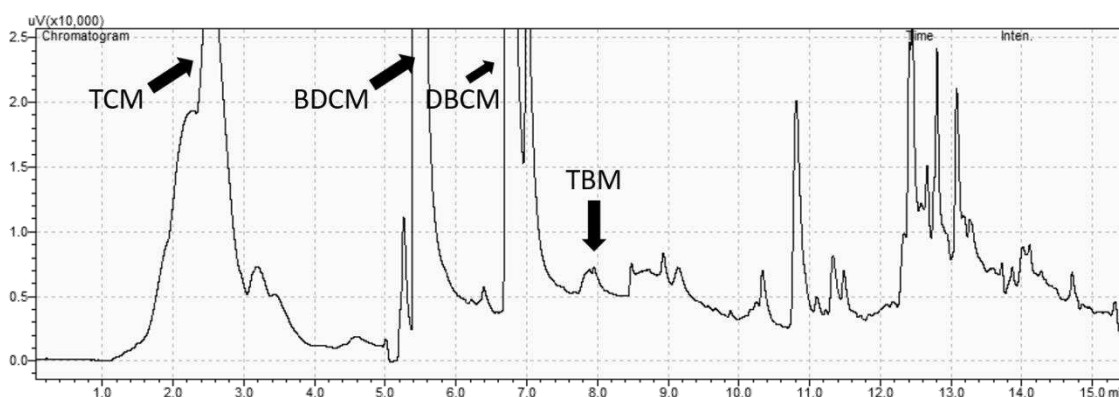


Figura 3.4. Cromatograma obtido por GC/ECD empregando o método descrito por Xue e colaboradores (2017) (sessão 3.2.5.).

Para identificar os picos dos THM em estudo, amostras de água isentas dos THM em estudo foram fortificadas com os mesmos e submetidas ao método de extração e análise. Os outros picos do cromatograma da Figura 2 não apareceram em corridas de amostra branco, que não passou por processo de desinfecção, nem em corrida branco da fibra.

Após constatar que há mais compostos voláteis nas amostras de água tratada além dos 4 THM em estudo. O método foi aplicado novamente e a fibra foi analisada por GC-MS como descrito na sessão 3.2.5. Porém, em nenhum caso, o detector não foi suficientemente sensível para detectar algum dos compostos (CHCl_3 , CHCl_2I , CHBr_2Cl , CHBr_3 , CHBrClI , CHClI_2 , CHBrI_2 ,

CHBrCl₂, CHBr₂I e CHI₃). Os cromatogramas dessas análises são representados na Figura 3.5.

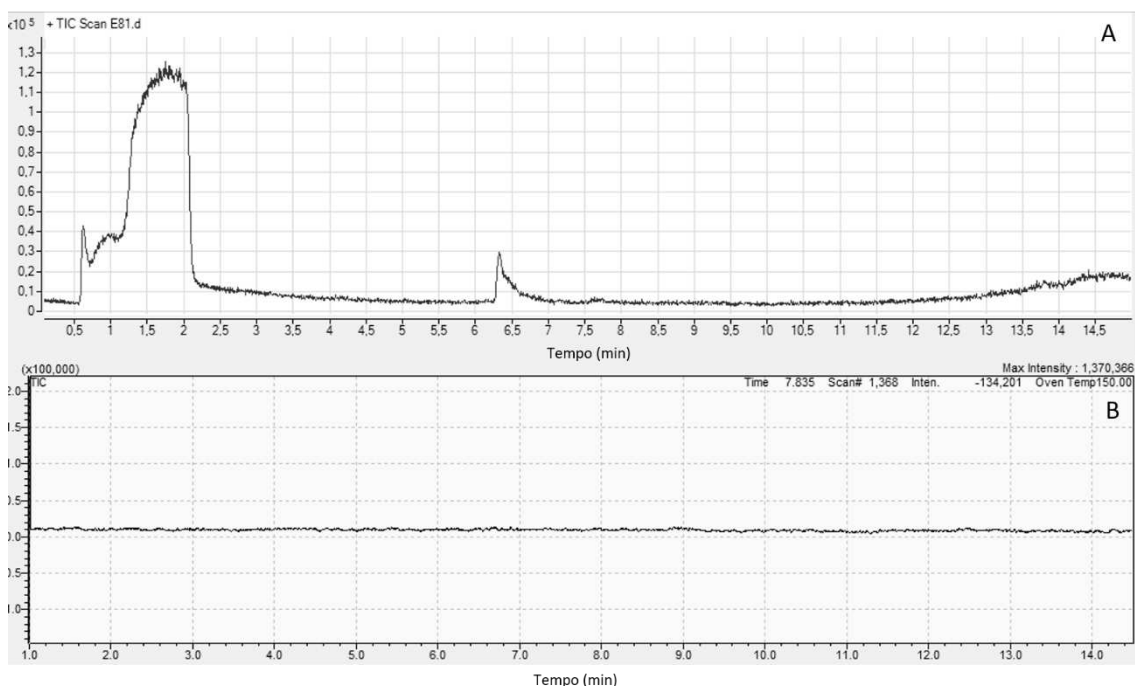


Figura 3.5. Cromatograma obtido por GC-MS empregando o método descrito por Xue e colaboradores (2017) (sessão 3.2.5.). A) CG Agilent (os picos que apareceram são referentes a gases atmosféricos como CO₂ e N₂ e compostos derivados da coluna. B) GC Shimadzu.

Foram obtidos indícios de que há mais subprodutos de desinfecção voláteis nas amostras, mas não foi possível identificá-los. Uma vez que não havia padrões de outros compostos e também não foi possível comparar os tempos de retenção dos cromatogramas obtidos em GC/ECD com os tempos de retenção obtido por Xue e colaboradores (2017), já que se tratam de aparelhos diferentes, colunas diferentes, em laboratórios diferentes e analistas diferentes.

3.4. CONCLUSÃO

O THM TCM foi encontrado em águas naturais do rio Turvo, mas em concentração menor que o limite de quantificação do método. E a produção THM na desinfecção na ETA de Senador Firmino foi em concentrações baixas,

até 100 vezes menor que o limite máximo permitido pela legislação brasileira. Os níveis de THM aumentaram no sistema de distribuição na medida que aumentava a distância do ponto de coleta ao tanque de contato, onde ocorre a desinfecção. Entretanto o aumento não foi suficiente para tornar as amostras irregulares em relação a esse parâmetro.

Não foi possível correlacionar as características da água bruta com a formação de THM na desinfecção pois a formação de THM não apresentou diferença significativa nos dias analisados.

3.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMARASOORIYA, A. A. G. D.; WERAGODA, S. K.; MAKEHELWALA, M.; & WEERASOORIYA, R. (2018). Occurrence of trihalomethane in relation to treatment technologies and water quality under tropical conditions. **H2Open Journal**, v. 1(1), p. 69-83, 2018.

APHA, Standard Methods for the Examination of Waters and Wastewater, 16th ed., American Public Health Association, Washington, DC, 1986.

BACH, L.; GARBELINI, E. R.; STETS, S.; PERALTA-ZAMORA, P.; EMMEL, A. (2015). Experimental design as a tool for studying trihalomethanes formation parameters during water chlorination. **Microchemical Journal**, v. 123, p. 252-258, 2015.

BROWN, D.; BRIDGEMAN, J.; WEST Bridgeman, J.R. West Predicting chlorine decay and THM formation in water supply systems. Rev. **Environmental Science of Bio-Technology**., v. 10 (2011), pp. 79-99, 2011

CARLOS, E. A.; NEVES, A. A.; REIS, C.; DE QUEIROZ, M. E. L. R. Determinação simultânea de trihalometanos e agrotóxicos em água por cromatografia gasosa. **Química Nova**, v. 34, p. 272–278, 2010.

CHOWDHURY, S.; CHAMPAGNE, P.; MCLELLAN, P. J. Investigating effects of bromide ions on trihalomethanes and developing model for predicting bromodichloromethane in drinking water. **Water research**, v. 44, n. 7, p. 2349-2359, 2010.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005.

CUNHA, D. G. F.; CALIJURI, M. D. C.; LAMPARELLI, M. C.; MENEGO, N. R. N. (2013). Resolução CONAMA 357/2005: análise espacial e temporal de não conformidades em rios e reservatórios do estado de São Paulo de acordo com seus enquadramentos (2005-2009). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, n. (2), p. 159-168, 2013.

DELPLA, I.; FLOREA, M.; PELLETIER, G.; RODRIGUEZ, M. J. Optimizing disinfection by-product monitoring points in a distribution system using cluster analysis. **Chemosphere**, v. 208, p. 512-521, 2018.

FUNASA. Fundação Nacional de Saúde. Manual Prático de Análise de Água. 4ª Ed. 2013.

GRAFIT, A.; MULLER, D.; KIMCHI, S.; AVISSAR, Y. Y. Development of a Solid-phase microextraction (SPME) Fiber protector and its application in flammable liquid residues analysis. **Forensic science international**, v. 292, p. 138-147, 2018.

GRELLIER, J.; BENNETT, J.; PATELAROU, E.; SMITH, R. B.; TOLEDANO, M. B.; RUSHTON, L.; BRIGGS, D. J.; NIEUWENHUIJSEN, M. J.; Exposure to disinfection by-products, fetal growth, and prematurity: a systematic review and meta-analysis. **Epidemiology**, v. 23, p. 300-313, 2010.

KUMARI, M.; GUPTA, S. K.; MISHRA, B. K. Multi-exposure cancer and non-cancer risk assessment of trihalomethanes in drinking water supplies—A case study of Eastern region of India. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 113, p. 433-438, 2015.

R.S. MAGAZINOVIC R. S.; B. C. NICHOLSON, B. C.; D. E. MULCAHY, D. E. Bromide levels in natural waters: its relationship to levels of both chloride and total dissolved solids and the implications for water treatment. **Chemosphere**, v. 57, n. 4, p. 329-335, 2004.

MARMO, C. R. Formação e remoção de trihalometanos em águas de abastecimento tratadas, na pré-oxidação, com cloro livre. 2005. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas.

NIEUWENHUIJSEN, M. J.; MARTINEZ, D.; GRELLIER, J.; BENNETT, J.; BEST, N.; ISZATT, N.; VRIJHEID, M.; TOLEDANO, M. B. Chlorination disinfection by-products in drinking water and congenital anomalies: review and meta-analyses. **Environmental Health Perspectives**, v. 117, n. 10, p. 1486-1493, 2009.

No, Portaria. 5, de 03 de outubro de 2017; Ministério da Saúde: Brasília, Brasil, 2017.

PAN, S.; AN, W.; LI, H.; SU, M.; ZHANG, J.; YANG, M. Cancer risk assessment on trihalomethanes and haloacetic acids in drinking water of China using disability-adjusted life years. **Journal of hazardous materials**, v. 280, p. 288-294, 2014.

PAVÓN, J. L. P.; MARTÍN, S. H.; PINTO, C. G.; CORDERO, B. M. Determination of trihalomethanes in water samples: a review. **Analytica Chimica Acta**, v. 629(1-2), p. 6-23, 2008.

RICHARDSON, S. D.; PLEWA, M. J.; WAGNER, E. D.; SCHOENY, R.; DEMARINI, D. M. Occurrence, genotoxicity , and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water : A review and roadmap for research. **Mutation Research/Reviews in Mutation Research**, v. 636, p. 178–242, 2007.

RODRIGUEZ, M. J.; SÉRODES, J. B. Spatial and temporal evolution of trihalomethanes in three water distribution systems. **Water Research**, v. 35, n. 6, p. 1572-1586, 2001.

R. SADIQ, R.; M.J. RODRIGUEZ, M. J. Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: a review. **Science of the Total Environment**, v. 321, n. 1-3, p. 21-46, 2004. *Sci. Total Environ.*, 321 (2004), pp. 21-46

SCHEILI, A.; RODRIGUEZ, M. J.; SADIQ, R. Seasonal and spatial variations of source and drinking water quality in small municipal systems of two Canadian regions. **Science of The Total Environment**, v. 508, p. 514–524, 2015.

TSAGKARI, E.; SLOAN, W. T. Impact of Methylobacterium in the drinking water microbiome on removal of trihalomethanes. **International Biodeterioration & Biodegradation**, 2018.

XUE, R.; SHI, H.; MA, Y.; YANG, J.; HUA, B.; INNIS, E. C.; ADAMS C. D.; EICHHOLZ T. Evaluation of thirteen haloacetic acids and ten trihalomethanes

formation by peracetic acid and chlorine drinking water disinfection. **Chemosphere**, v. 189, p. 349-356, 2017.

ZAINUDIN, F. M.; HASAN, H. A.; ABDULLAH, S. R. S. An overview of the technology used to remove trihalomethane (THM), trihalomethane precursors, and trihalomethane formation potential (THMFP) from water and wastewater. **Journal of industrial and engineering chemistry**, v. 57, p. 1-14, 2018.

ZHANG, F.; WANG, Y.; CHU, Y.; GAO, B.; YUE, Q.; YANG, Z.; LI, Q. Reduction of organic matter and trihalomethane formation potential in reclaimed water from treated municipal wastewater by coagulation and adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 696–703, 2013.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A água do rio Turvo é pouco poluída e pode ser usada para abastecimento urbano após tratamento adequado. Por meio do método de SPME/HS-GC/ECD foi possível quantificar os THM produzidos na ETA e confirmar a qualidade da água em função deste parâmetro. Embora não foi possível a identificação, há indícios de que há formação de mais subprodutos de desinfecção além dos 4 THM estudados.

As perspectivas futuras incluem o desenvolvimento de um método de extração e análise que permita identificar e quantificar os outros subprodutos que podem estar sendo formados na desinfecção; avaliar a concentração de brometos e como ela varia ao longo do rio Turvo, buscando identificar sua origem no manancial; dar continuidade no monitoramento de subprodutos de desinfecção investigando as diferenças sazonais, a correlação com brometos e caracterização da matéria orgânica que chega na ETA.