

**KLERYTON LUIZ ALVES DE OLIVEIRA**

**DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO  
DE TRIALOMETANOS E ÁCIDOS HALOACÉTICOS EM ÁGUAS TRATADAS**

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

Orientadora: Renata Pereira Lopes Moreira

Coorientadores: Rafael Kopschitz Xavier Bastos  
André Fernando de Oliveira

**VIÇOSA - MINAS GERAIS  
2023**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

O48d  
2023

Oliveira, Kleryton Luiz Alves de, 1989-

Desenvolvimento e validação de métodos para determinação de trialomitanos e ácidos haloacéticos em águas tratadas / Kleryton Luiz Alves de Oliveira. – Viçosa, MG, 2023.  
1 dissertação eletrônica (88 f.): il. (algumas color.).

Inclui anexo.

Orientador: Renata Lopes Moreira Pereira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química, 2023.

Referências bibliográficas: f. 80-87.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2023.510>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Água - Estações de tratamento. 2. Cloro - Aspectos ambientais. 3. Análise cromatográfica. I. . II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais. III. Título.

CDD 22. ed. 628.162

Bibliotecário(a) responsável: Euzébio Luiz Pinto CRB-6/3317

**KLERYTON LUIZ ALVES DE OLIVEIRA**

**DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO  
DE TRIALOMETANOS E ÁCIDOS HALOACÉTICOS EM ÁGUAS TRATADAS**

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

APROVADA: 13 de julho de 2023.

Assentimento:



Documento assinado digitalmente  
KLERYTON LUIZ ALVES DE OLIVEIRA  
Data: 30/08/2023 13:59:26-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Kleryton Luiz Alves de Oliveira  
Autor



Documento assinado digitalmente  
RENATA PEREIRA LOPES MOREIRA  
Data: 30/08/2023 13:36:55-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Renata Pereira Lopes Moreira  
Orientadora

*Dedico esta dissertação a Deus, aos meus amados pais e ao meu irmão, que permanece vivo em memória. Além disso, expresso minha imensa gratidão ao meu filho pelo seu amor incondicional. Eles que sempre foram fonte de incentivo nos momentos mais difíceis.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, que, com infinito amor, sempre guiou meus passos.

Aos meus pais pelo exemplo de trabalho e coragem, pelo amor e incentivo em todas as etapas de minha vida.

Ao meu irmão, Klerysson Luiz (*in memoriam*), por ser minha referência e uma das minhas motivações para realização desse trabalho, sempre esteve do meu lado, aplaudindo minhas conquistas e incentivando-me a ser cada vez melhor.

Ao meu filho Miguel Giardini por ser a minha força para conseguir concluir esse trabalho, além de todo o carinho e amor compartilhado.

À minha família, pelo apoio, incentivo, amor e por compreender as minhas ausências.

À minha esposa Jamilli Giardini pelo companheirismo e incentivo.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química, pela oportunidade de realização deste curso.

À professora Renata Pereira Lopes Moreira, por todo o apoio, carinho, paciência pela gentileza com que sempre me atendeu além das sugestões apresentadas para aperfeiçoamento do trabalho e pelo agradável convívio.

Ao professor André Fernando, pelos conhecimentos transmitidos, pela prontidão e paciência com que sempre me atendeu.

À Divisão de Água e Esgoto da Universidade Federal de Viçosa, especialmente aos colaboradores Janderson e Guilherme Bousada.

Ao meu colega de trabalho Iterlandes Machado Júnior pelo incentivo, apoio, carinho, companheirismo e amizade, mesmo nos momentos difíceis esteve ao meu lado me apoiando.

Aos colegas do Laboratório de Química Analítica – UFV, LANAQUA, pela agradável convivência. Em especial, aos estudantes Gabriel Sperandio e Vitor Pereira, pela amizade e dedicação.

A minha estagiária Julia por toda a sua ajuda e incentivo.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

A CAPES pela oportunidade de seguir com meus estudos. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES)

## RESUMO

OLIVEIRA, Kleryton Luiz Alves de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2023. **Desenvolvimento e validação de métodos para determinação de trihalometanos e ácidos haloacéticos em águas tratadas.** Orientador: Renata Pereira Lopes Moreira. Coorientadores: Rafael Kopschitz Xavier Bastos e André Fernando de Oliveira.

No processo de desinfecção realizado nas estações de tratamento de água (ETA), o cloro é amplamente utilizado como agente desinfetante. Apesar de seus benefícios, o cloro reage com a matéria orgânica e produz subprodutos indesejados, como ácidos haloacéticos (HAAs) e trihalometanos (THM), que possuem potencial carcinogênico. A Portaria nº 888 estabelece limites máximos permitidos de 0,08 e 0,1 mg L<sup>-1</sup> para a soma de nove HAAs e soma de cinco THM, respectivamente. Portanto, teve-se por objetivo desenvolver e validar um método para a determinação de THM e um método de determinação HAAs em água tratada. O método de determinação de THM baseou no emprego da reação entre trihalometano, piridina e NaOH para formação de um composto colorido e monitoramento por Espectrofotometria na região visível. O método foi validado de acordo com os critérios estabelecidos pelo INMETRO. As curvas analíticas apresentaram  $R^2 > 0,98$ . Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram inferiores a 13,41 µg L<sup>-1</sup> e 40,65 µg L<sup>-1</sup>, respectivamente. A recuperação ficou entre 86,1 e 90,7% e precisão intermediária inferior a 13,6%. Foram coletadas 19 amostras de água da rede de distribuição da ETA-UFV, que apresentaram concentrações entre 13,58 e 55,46 µg L<sup>-1</sup>, todas dentro do limite estabelecido pela legislação. O método é simples e de baixo custo, tornando-o adequado para uso em laboratórios de estações de tratamento de água. Para a análise dos ácidos HAAs, foi utilizada a técnica de Cromatografia a Gás acoplada a Espectrometria de massas (GC-MS). O método também foi validado, apresentando curvas analíticas com  $R^2 > 0,99$ . O LD e LQ foi inferior a 11,05 e 31,53 µg L<sup>-1</sup>, respectivamente. As recuperações ficaram entre 79,6 e 95,2% e precisão intermediária inferior a 4,6%. A eluição de todos os analitos ocorreu em 12,5 minutos, apresentando uma melhoria significativa em relação a outros trabalhos da literatura. Por fim, estudos preliminares envolvendo a cinética de decomposição de cloro de hipoclorito, dicloroisocianurato (dicloro) e tricloroisocianúrico (triclora), que são oxidantes usados na desinfecção da água, foram realizados. O modelo cinético de pseudo primeira ordem foi ajustado aos dados, que apresentou valores para constante cinética de 0,05402; 0,08214 e 0,09678 min<sup>-1</sup> para tricloro, dicloro e hipoclorito, respectivamente. O dicloro e o tricloro são compostos estabilizados devido à presença do

ácido cianúrico, o que faz com que liberem lentamente o ácido hipocloroso. Por fim, a decomposição de ácidos húmicos foi monitorada na presença de hipoclorito. Esses ensaios preliminares permitiram determinar as condições necessárias para avaliar a formação de THM e HAAs a partir de matéria orgânica para serem monitorados pelas técnicas analíticas validadas.

**Palavras-chave:** Cloro. Validação de Métodos Analíticos. Cromatografia.

## ABSTRACT

OLIVEIRA, Kleryton Luiz Alves de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July 2023. **Development and validation of methods for the determination of trihalomethanes and haloacetic acids in treated waters.** Adviser: Renata Pereira Lopes Moreira. Co-advisers: Rafael Kopschitz Xavier Bastos and André Fernando de Oliveira.

In the disinfection process carried out in water treatment plants (WTPS), chlorine is widely used as a disinfectant agent. Despite its benefits, chlorine reacts with organic matter and produces unwanted by-products, such as haloacetic acids (HAAs) and trihalomethanes (THM), which have carcinogenic potential. Ordinance No. 888 establishes maximum permitted limits of 0.08 and 0.1 mg L<sup>-1</sup> for the sum of nine HAAs and the sum of five THM, respectively. Therefore, the objective was to develop and validate a method for determining THM and a method for determining HAAs in treated water. The THM determination method was based on the use of the reaction between trihalomethane, pyridine and NaOH for the formation of a colored compound and monitoring by Spectrophotometry in the visible region. The method was validated according to the criteria established by INMETRO. Analytical curves showed  $R^2 > 0.98$ . The limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) were below than 13.41 µg L<sup>-1</sup> and 40.65 µg L<sup>-1</sup>, respectively. Recovery was between 86.1 and 90.7% and intermediate precision less than 13.6%. Nineteen water samples were collected from the WTP-UFV distribution network, which showed concentrations between 13.58 and 55.46 µg L<sup>-1</sup>, all within the limit established by legislation. The method is simple and low-cost, making it suitable for use in water treatment plant laboratories. For the analysis of HAAs acids, the Gas Chromatography technique coupled with Mass Spectrometry (GC-MS) was used. The method was also validated, presenting analytical curves with  $R^2 > 0.99$ . The LOD and LOQ were below 11,05 and 31.53 µg L<sup>-1</sup>, respectively. Recoveries were between 79.6 and 95.2% and intermediate precision less than 4.6%. The elution of all analytes was in 12.5 minutes, showing a significant improvement in relation to other studies in the literature. Finally, preliminary studies involving the decomposition kinetics of hypochlorite chlorine, dichloroisocyanurate (dichloro) and trichloroisocyanuric (trichlor), which are oxidants used in water disinfection, were carried out. The first order model was adjusted to the data, which presented constants of 0.05402; 0.08214 and 0.09678 min<sup>-1</sup> for trichlor, dichlor and hypochlorite, respectively. Dichlorine and trichlorine are stabilized compounds due to the presence of cyanuric acid, which causes them to slowly release hypochlorous acid. Finally,

the decomposition of humic acids was monitored in the presence of hypochlorite. These preliminary tests allowed determining the necessary conditions to evaluate the formation of THM and HAAs from organic matter to be monitored by validated analytical techniques.

**Keywords:** Chlorine. Validation of Analytical Methods. Chromatography.

## SUMÁRIO

<i>Capítulo 1. Introdução, objetivos e revisão da literatura</i>	12
1.1. INTRODUÇÃO	12
1.2. OBJETIVOS	14
1.2.1. Objetivo Geral.....	14
1.2.2. Objetivos Específicos	15
1.3. REVISÃO DE LITERATURA.....	16
1.3.1. Características das águas tratadas	16
1.3.2. Tratamento de água	17
1.3.3. Desinfetantes.....	18
1.3.3.1. Cloro e cloraminas.....	19
1.3.4 Fatores que interferem na formação de subprodutos da desinfecção .....	22
1.3.4.1. Matéria orgânica natural (MON).....	22
1.3.4.2. pH.....	23
1.3.4.3. Tempo de contato .....	23
1.3.4.4. Temperatura .....	24
1.3.4.5. Dose de cloro e concentração de cloro residual livre .....	24
1.3.4.6. Concentração de brometos .....	24
1.4. Principais subprodutos da desinfecção	24
1.4.1. Trialometanos .....	27
1.4.2 Ácidos haloacéticos	29
1.4.3. Abordagem dos trialometanos e ácidos haloacéticos em normas de potabilidade da água .....	32
1.5. Métodos de determinação de trihalometanos e ácidos haloacéticos em águas tratadas .....	33
1.5.1. Validação de métodos analíticos .....	34
1.5.1.1. Seletividade.....	35
1.5.1.2. Faixa linear de trabalho e sensibilidade .....	37
1.5.1.3. Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ).....	38
1.5.1.4. Tendência/recuperação .....	40
1.5.1.5. Precisão	40
1.5.1.6. Robustez.....	41
<i>Capítulo 2. Método de determinação de trialometanos em água .....</i>	43
2.1. MATERIAIS E MÉTODOS	44
2.1.1. Padrões e reagentes	44
2.1.2. Preparo de soluções	44
2.1.3. Método para determinação de trialometanos	44

2.1.4 Validação do método de determinação de trihalometanos	46
2.1.4.1 Seletividade e curva analítica	46
2.1.4.2 Limite de detecção (LD) e limite quantificação (LQ)	46
2.1.4.3 Recuperação, repetibilidade e precisão intermediária	46
2.2. Obtenção das amostras	47
2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
2.3.1. Desenvolvimento do método nos trihalometanos	48
2.3.2. Validação do método de determinação de trihalometanos .....	52
2.3.2.1. Seletividade, curva analítica e limites de detecção e quantificação .....	52
2.3.2.2. Recuperação, repetibilidade e precisão intermediária .....	53
2.3.2.3. Análise de THM de amostras de água coletadas na rede de distribuição da UFV	55
2.4. CONCLUSÃO PARCIAL	57
<i>Capítulo 3. Método de determinação de ácidos haloacéticos em água .....</i>	<i>58</i>
.....	58
3.1. MATERIAIS E MÉTODOS .....	59
3.1.1. Padrões e reagentes	59
3.1.2 Preparo de soluções	59
3.1.3. Análise dos ácidos haloacéticos	59
3.2. Adaptação da etapa de extração do método	61
3.3. Análise por GC/MS	61
3.4. Validação do método de determinação de trihalometanos	62
3.4.1. Seletividade e curva analítica.....	62
3.4.2. Limite de detecção (LD) e limite quantificação (LQ)	63
3.4.3. Recuperação, repetibilidade e precisão intermediária .....	63
3.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
3.5.1. Análise dos ácidos haloacéticos	63
3.5.2. Adaptação do método .....	65
3.5.3. Seletividade, curva analítica e limites de detecção e quantificação .....	66
3.5.4. Recuperação, repetibilidade e precisão intermediária .....	68
3.6. CONCLUSÃO PARCIAL	70
<i>Capítulo 4. Cinética de decomposição de cloro livre na presença de matéria orgânica .....</i>	<i>71</i>
4.1. MATERIAIS E MÉTODOS .....	72
4.1.1. Padrões e reagentes	72
4.1.2. Obtenção da amostra	72
4.1.3. Cinética de decomposição do cloro por diferentes oxidantes .....	72
4.1.4. Decomposição do cloro por diferentes oxidantes na presença de ácido húmico	73

4.2. Determinação de cloro livre.....	73
4.2.1. Método N, N-dietil-1,4 para fenilendiamina.....	73
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	73
4.3.1 Cinética de estabilidade do cloro .....	75
4.3.2 Cinética da oxidação do ácido húmico na presença do cloro.....	77
4.4. CONCLUSÃO PARCIAL.....	78
4.5. CONCLUSÃO GERAL E SUGESTÃO DE NOVOS TRABALHOS .....	79
REFERÊNCIAS	80
ANEXO I - Análise de ácidos haloacéticos	88

*Capítulo 1. Introdução, objetivos e revisão da literatura*

---

**1.1. INTRODUÇÃO**

A água é um elemento essencial à vida humana, porém, a sua ingestão em condições não potáveis pode acarretar problemas à saúde da população. Por meio da água, o organismo

humano pode ser exposto a microrganismos patogênicos ou substâncias químicas tóxicas. A fim de minimizar os perigos que, porventura, possam estar relacionados à ingestão de água, seu tratamento é uma importante medida de prevenção. As estações de tratamento de água (ETAs) visam remover ou garantir que a presença de agentes prejudiciais à saúde ocorra em concentrações inferiores às aquelas capazes de causar danos ao indivíduo.

O tratamento da água na maior parte das ETA brasileiras ocorre por meio do tratamento em ciclo completo, o qual compreende as etapas de clarificação (coagulação, floculação, decantação e filtração). Tais processos têm como objetivo remover a turbidez, cor e uma parcela de microrganismos da água. Na sequência, tem-se a etapa de desinfecção, onde ocorre a inativação de microrganismos ainda presentes no sistema. Contudo, os oxidantes utilizados como desinfetantes podem reagir com compostos presentes na água, como a matéria orgânica natural, dando origem aos subprodutos da desinfecção (SPD). Tais substâncias podem apresentar toxicidade ao organismo humano (LIBÂNIO, 2008).

Alguns dos desinfetantes utilizados para o tratamento da água são: cloro, dióxido de cloro, cloraminas, ozônio, radiação ultravioleta, entre outros. Dentre esses, o cloro se destaca como o mais utilizado no Brasil (DI BERNARDO, DANTAS, 2005). Atualmente, a utilização de compostos isocianuratos clorados vem sendo implementada em ETAs para a desinfecção da água. Dentre estes, destacam-se o dicloroisocianurato de sódio anidro e dicloroisocianurato de sódio di-hidratado, ambos conhecidos como “dicloro”, e o ácido tricloroisocianúrico conhecido como “tricloro”. Esses compostos apresentam como vantagem uma manipulação mais simples no cotidiano da estação, os quais podem ser comercializados como pastilhas. Outros desinfetantes são encontrados na forma líquida ou gasosa, apresentando maior dificuldade de manipulação. Além disso, os isocianuratos são fontes mais estáveis de cloro (WAHMAN, ALEXANDER, DUNGAN, 2019).

O agente desinfetante pode reagir com a matéria orgânica natural (MON) presente em corpos d'água superficiais, destacando-se os ácidos húmicos e fúlvicos. Quando se utiliza o cloro como desinfetante, originam-se os chamados compostos organoclorados, com destaque para os trihalometanos (THM) e ácidos haloacéticos (HAAs) (WHO, 2017). Esses são os subprodutos da desinfecção com cloro de ocorrência mais comum.

O monitoramento dessas substâncias no padrão de potabilidade da água é realizado por diversos países. Quatro THM são abordados pela Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio

de 2021 (BRASIL, 2021), que trata sobre as diretrizes de potabilidade da água no Brasil. Os THM descritos no documento são clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano e bromofórmio. Entre os HAAs, nove compostos são abordados na Portaria, ácido monocloroacético, ácido monobromoacético, ácido dicloroacético, ácido dibromocloroacético, ácido tricloroacético, ácido bromocloroacético, ácido tribromoacético, ácido dibromoacético e ácido bromodicloroacético (BRASIL, 2017). Dentre esses, existem compostos considerados com potencial carcinogênico por agências de pesquisas internacionais, o que reforça a importância em desenvolver métodos analíticos eficazes para detectar e quantificar esses subprodutos da desinfecção em água destinada para abastecimento humano (WHO, 2017).

O método analítico deve garantir a precisão e a confiabilidade dos resultados obtidos a partir da análise de uma amostra. Os métodos analíticos podem ser classificados como quantitativos, que fornecem informações sobre a concentração de um analito na amostra, ou qualitativos, que indicam apenas a presença ou ausência do analito na amostra (CHÁFER-PERICÁS et al., 2010). No Brasil, a validação de métodos analíticos é regulamentada por diversos órgãos, entre os quais se destaca o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO). A validação envolve a avaliação sistemática e criteriosa do método para determinar se ele é adequado para a finalidade desejada e se pode ser reproduzido com precisão e exatidão. Durante a validação, vários parâmetros são avaliados, incluindo a seletividade, linearidade, precisão, exatidão, robustez e limite de detecção e quantificação (BIRANJE et al., 2021).

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo desenvolver e validar métodos de análise de trihalometanos e ácidos haloacéticos amostras de água tratadas em ETAs que empreguem a cloração como processo de desinfecção.

## **1.2. OBJETIVOS**

### **1.2.1. Objetivo Geral**

Desenvolver e validar métodos para determinação de trihalometanos (THMs) e ácidos haloacéticos (HAAs) em amostras de águas tratadas em ETAs que empregam cloração como processo de desinfecção e propor condições experimentais para monitoramento de subprodutos de desinfecção pelos métodos validados.

### 1.2.2. Objetivos Específicos

- Desenvolver e validar método de determinação de trialometanos empregando-se Espectroscopia na região UV/Vis;
- Avaliar a concentração de trialometanos na rede de distribuição da ETA-UFV;
- Desenvolver e validar o método de determinação de ácidos haloacéticos empregando - se Cromatografia a Gás acoplada a Espectrometria de Massas;
- Avaliar a cinética de decomposição do cloro por diferentes oxidantes, hipoclorito, dicloroisocianurato (dicloro) e tricloroisocianúrico (tricloro) em água;
- Avaliar a decomposição de ácidos húmicos na presença de hipoclorito.

### 1.3. REVISÃO DE LITERATURA

#### 1.3.1. Características das águas tratadas

A água bruta utilizada para abastecimento para consumo humano pode conter microrganismos infecciosos, como bactérias, vírus, protozoários e helmintos. Estes estão relacionados a doenças causadas por ingestão de água contaminada, como: gastroenterite, diarreia infecciosa, febre tifoide, cólera, hepatite A e, em alguns, doenças crônicas (ZHAO et al., 2018). No entanto, a etapa de desinfecção promove a inativação de bactérias e vírus, enquanto decantação e filtração promovem a remoção de protozoários e helmintos por mecanismos físicos. Adicionalmente, a presença de algas em fontes de água pode causar problemas operacionais na estação de tratamento, como o entupimento de filtros. Elas podem flotar ao invés de sedimentar decantadores, afetando a eficiência de filtração. Em grandes quantidades, algumas espécies de algas podem causar odor e a formação de compostos organoclorados na água tratada. Alguns coagulantes são usados para facilitar a remoção dessas algas, sendo o sulfato de alumínio um dos mais utilizados (FUENTES MOLINA et al., 2016; DI BERNARDO, DANTAS, 2005).

Dentre os parâmetros de qualidade da água, pode-se mencionar o oxigênio dissolvido (OD), pH, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO), nitrogênio total, fósforo total, a alcalinidade, acidez, Carbono Orgânico Total (COT), entre outros (FUENTES MOLINA et al., 2016; DI BERNARDO, DANTAS, 2005).

A alcalinidade e a acidez das águas são importantes para a regulação do pH da água, mas não são consideradas relevantes para a potabilidade da água (LIBÂNIO, 2008). No entanto, esses parâmetros devem ser considerados em sistemas de tratamento de água (ETAs) para evitar problemas, como incrustações causadas por altos níveis de alcalinidade e corrosões causadas por altos níveis de acidez na rede de distribuição de água tratada (LIBÂNIO, 2008).

O Carbono Orgânico Total (COT) é um parâmetro amplo utilizado para avaliar a presença de matéria orgânica em uma amostra de água. Esse parâmetro é subdividido em duas categorias distintas: Carbono Orgânico Particulado (COP) e Carbono Orgânico Dissolvido (COD) (LIBÂNIO, 2008). A presença de matéria orgânica na água é relevante, pois pode influenciar na formação de subprodutos tóxicos, como os trihalometanos e ácidos haloacéticos (LIBÂNIO, 2008).

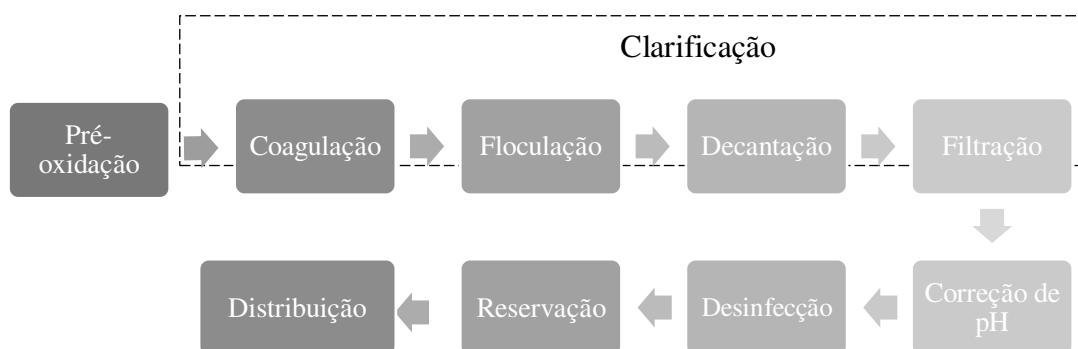
### 1.3.2. Tratamento de água

A quantidade e a qualidade da água estão relacionadas por distintos fatores, tais como topografia e, particularmente, pelas atividades humanas. Os efeitos adversos provocados pelas atividades antrópicas têm representado ameaças à saúde humana. Assim, faz-se necessário a utilização de tecnologias para o tratamento de água e dos resíduos líquidos e sólidos provenientes desse tratamento (GHEYI et al., 2012).

Em relação ao abastecimento de água, a utilização de tecnologias específicas, como a coagulação, faz o uso de produtos químicos, que gera um grande volume de resíduo sólido. Este é constituído por uma massa de partículas orgânicas e inorgânicas, densa e viscosa, denominada lodo de estação de tratamento de água (SILVA et al., 2012).

As etapas de um sistema de tratamento de água, normalmente, se apresentam como esquematizado na Figura 1.1 A pluralidade de operações unitárias combinadas de uma ETA conduz a distribuição de grandes quantidades de água tratada e segura sob os aspectos químicos e microbiológicos (LIMA JUNIOR; ABREU, 2018).

Figura 1. 1 – Etapas de um sistema de tratamento de água em uma Estação de Tratamento de Água (ETA)



Fonte: Adaptado por Lima Júnior e Abreu (2018).

O principal objetivo da etapa de clarificação (coagulação, floculação, decantação e filtração) consiste na remoção da cor e turbidez. Porém, pode haver, ainda, a remoção de microrganismos, os quais podem se agregar às partículas suspensas e coloidais (LIBÂNIO, 2008). Porém, é na etapa de desinfecção que se tem o propósito de neutralizar a ação de microrganismos patogênicos presentes na água (DI BERNARDO, DANTAS, 2005).

Segundo Libânio (2008), na etapa de desinfecção, após a oxidação ocorre a ruptura da parede celular do microrganismo e a difusão do desinfetante no interior das células. O cloro se destaca como o agente desinfetante mais utilizado em ETAs. Entretanto, essa substância pode conduzir à formação de subprodutos da desinfecção, como os trihalometanos, ácidos haloacéticos, halopicrinas, haloacetnitrilas, halocetona, entre outros. Esses compostos podem provocar danos à saúde humana e, portanto, há um interesse no uso de desinfetantes alternativos. Destacam-se como desinfetantes as cloraminas, ozônio, dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta (DI BERNARDO, DANTAS, 2005; LIBÂNIO, 2008). Assim, a escolha do desinfetante deve ser realizada de acordo com a qualidade da água bruta, isto é, as suas características. Outro parâmetro que deve ser avaliado é se uma etapa de pré-coloração será aderida ao processo (DI BERNARDO, DANTAS, 2005).

A turbidez, uma característica física da água, é um parâmetro que interfere na eficiência da desinfecção. Isso ocorre pelo fato de que pode funcionar como um escudo sobre os microrganismos, protegendo-os da ação do desinfetante. A matéria orgânica também pode se aderir aos microrganismos, protegendo-os ou até mesmo reagir com o desinfetante, formando subprodutos. Similar ao que ocorre com o ferro e manganês (DI BERNARDO, DANTAS, 2005; LIBÂNIO, 2008).

A relação entre concentração de desinfetante e tempo de contato (CT) é uma medida fundamental para comparar a eficácia de diferentes desinfetantes na inativação de patógenos, um maior valor de CT indica menor eficácia do desinfetante, exigindo concentrações mais altas e/ou tempos mais longos para alcançar a inativação adequada dos microrganismos. A efetividade do desinfetante está diretamente relacionada à capacidade de eliminação de microrganismos patogênicos, como bactérias, vírus e protozoários, presentes em meios líquidos ou superfícies. A Portaria GM/MS Nº 888, de 04/05/2021, apresenta uma tabela de tempos de contato mínimos para desinfecção, garantindo a adequada redução dos patógenos e promovendo a segurança no uso da água tratada, considerando as particularidades de cada desinfetante e suas concentrações ideais para assegurar a eficácia do processo (BRASIL, 2021).

### **1.3.3. Desinfetantes**

Os desinfetantes podem ser classificados como químicos e físicos. Os desinfetantes químicos são constituídos por oxidantes como cloro e seus compostos, dióxido de cloro e

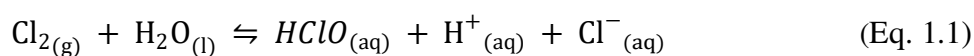
ozônio, peróxido de hidrogênio, ácido acético, bromo, iodo, permanganato de potássio e cloreto de bromo. Enquanto, os físicos consistem em uma forma de energia, destacando-se a radiação UV, radiação gama, radiação solar, e em termos domiciliares, a fervura (LIBÂNIO, 2008).

Atualmente, um dos desinfetantes mais utilizados no tratamento de água potável é o cloro (MADZIVHANDILA; CHIRWA, 2017). A sua aplicação tem como objetivo destruir patógenos e exercer controle sobre microrganismos que afetam adversamente à saúde humana (MADZIVHANDILA; CHIRWA, 2017).

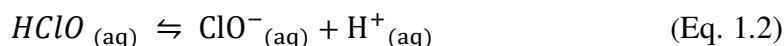
### 1.3.3.1. Cloro e cloraminas

A técnica de desinfecção com a utilização de cloro e seus agentes derivativos (cloramina e dióxido de cloro) apresenta as seguintes vantagens: são estáveis, têm boa eficácia e baixo custo (ZHANG et al, 2017). Como norma sanitária, o processo de cloração realizado em água de abastecimento deve seguir dosagens específicas, para que ao final do tratamento a quantidade de cloro residual não ultrapasse  $2 \text{ mg L}^{-1}$  (MADZIVHANDILA; CHIRWA, 2017). Em contra partida, é necessária a manutenção de, no mínimo,  $0,2 \text{ mg/L}$  de cloro residual livre ou  $2 \text{ mg/L}$  de cloro residual combinado ou de  $0,2 \text{ mg/L}$  de dióxido de cloro em toda a extensão do sistema de distribuição (reservatório e rede) e nos pontos de consumo (BRASIL, 2021). Todavia, cabe ressaltar que, os resíduos de cloro em quantidades muito acima de  $2 \text{ mg L}^{-1}$  alteram o aspecto natural da água, gerando gosto e odor e, também, podem acarretar riscos toxicológicos (BLOKKER et al., 2014). Outras vantagens podem ser atribuídas à utilização de cloro como controle de sabor e odor, prevenção do crescimento de algas, oxidação de ferro e manganês, eliminação de sulfeto de hidrogênio, redução da cor, controle do crescimento de biofilmes nas tubulações (DI BERNARDO, DANTAS, 2005; USEPA, 1999). As três formas de cloro geralmente utilizadas para a desinfecção são cloro gás, hipoclorito de sódio e hipoclorito de cálcio (USEPA, 1999).

Em água livre de contaminantes, o cloro gasoso reage com a água, segundo a Eq. 1.1.

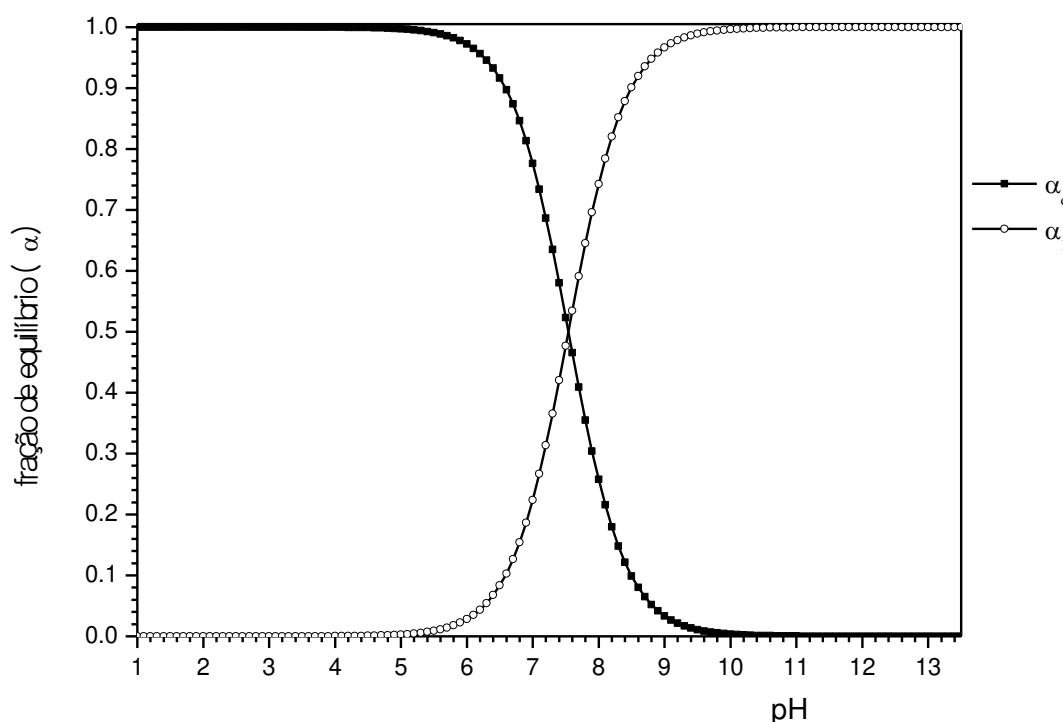


Em função do pH da água, o ácido hipocloroso (HClO), pKa 7,5, se dissocia formando o íon hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ), de acordo com a Eq. 1.2.



No pH compreendido na faixa de 6,5 e 8,5, a dissociação é incompleta e ambas espécies, ácido hipocloroso ( $\alpha_0$ ) e íon hipoclorito ( $\alpha_1$ ) coexistem, como mostrado na Figura 2. Em pH inferior a 6,5, a espécie  $HClO$  ( $\alpha_0$ ) predomina, próximo a 100%. Porém, em pH superior a 8,5 a dissociação é predominante, apresentando aproximadamente 100% das espécies  $ClO^{-}$  ( $\alpha_1$ ). Ambas as espécies apresentam ação desinfetante e oxidante, mas o efeito germicida do ácido hipocloroso é muito superior ao do íon hipoclorito. Portanto, a cloração é preferida em valores menores de pH (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). O cloro residual livre se refere à presença de cloro na forma de  $HClO_{(\alpha_0)}$  e  $ClO^{-}_{\alpha_1}$  ( $\alpha_1$ ) (DI BERNARDO, DANTAS, 2005; USEPA, 1999).

Figura 1. 2 – Diagrama de Distribuição de Espécies (DDE) para o sistema  $HClO$  ( $\alpha_0$ )/ $ClO^{-}$  ( $\alpha_1$ )

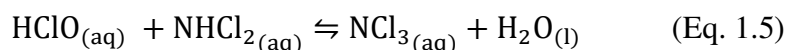
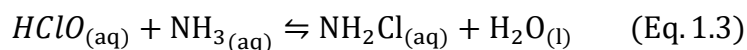


Fonte: OLIVEIRA (2023).

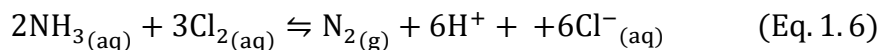
O cloro pode reagir com a amônia e compostos amoniacais presentes na água formando cloraminas. Embora essas cloraminas possam apresentar um poder de desinfecção relativamente baixo, em certas circunstâncias, elas podem ser aproveitadas como

desinfetantes. O termo "cloro residual combinado" é empregado para descrever a quantidade de cloro presente na água na forma de cloraminas. (DI BERNARDO, DANTAS, 2005).

As cloraminas podem ser classificadas como monocloramina ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ), dicloramina ( $\text{NHCl}_2$ ) e tricloramina ( $\text{NCl}_3$ ). O pH da água e a reação cloro/amônia determinam a predominância de uma determinada espécie (DI BERNARDO, DANTAS, 2005; USEPA, 1999). Dentre essas, a dicloramina possui maior poder oxidante, contudo não é desejável a sua formação, bem como a de tricloramina, pois ambas conferem sabor e odor à água (DI BERNARDO, DANTAS, 2005; USEPA, 1999). As reações ácido hipocloroso com a amônia e, conseqüentemente, com as cloraminas formadas em decorrência são descritas pelas Eqs. 1.3-1.5 (DI BERNARDO, DANTAS, 2005).



A formação de monocloramina é predominante quando a razão estequiométrica entre  $\text{Cl}_2/\text{NH}_3\text{-N}$  é menor que 5. O aumento da dose de cloro, porém, mantendo a relação  $\text{Cl}_2/\text{NH}_3\text{-N}$  maior que 5 e menor que 7,6, favorece a formação da mistura de  $\text{NHCl}_2$  e  $\text{NH}_2\text{Cl}$ . Ainda nesta razão molar, parte do nitrogênio amoniacal é oxidado pelo cloro a  $\text{NO}_3^-$  e parte a  $\text{N}_2$ . Quando a razão  $\text{Cl}_2/\text{NH}_3\text{-N}$  é igual a 7,6, teoricamente, ocorre toda a oxidação da amônia disponível (DI BERNARDO, DANTAS, 2005), como mostrado Eq. 1. 6.



A dose de cloro referente à oxidação total da amônia disponível é denominada cloração ao *Break Point*. A partir desse ponto, o aumento da dose de cloro resulta em aumento da concentração de cloro residual livre (DI BERNARDO, DANTAS, 2005). O cloro residual livre é um dos parâmetros responsáveis para a formação de subprodutos da desinfecção (DI BERNARDO, DANTAS, 2005).

### 1.3.4 Fatores que interferem na formação de subprodutos da desinfecção

Os subprodutos da desinfecção (SPD) podem ser classificados como halogenados ou não halogenados. Os SPD halogenados são formados a partir da reação entre compostos orgânicos presentes na água e os agentes desinfetantes livres, como cloro, bromo ou iodo. Essas reações podem ocorrer tanto na estação de tratamento como no sistema de distribuição. A interação da matéria orgânica natural (MON) presente na água com o cloro pode resultar na formação de diversos SPD halogenados, incluindo THMs e HAAs (USEPA, 2005).

A formação de subprodutos não halogenados pode resultar da reação da matéria orgânica presente na água com oxidantes fortes, tais como ozônio e peróxido de hidrogênio. Isso pode levar à formação de aldeídos, aldo e ceto-cetonas, bem como orgânicos. Embora também possam ser formados através da reação da MON com o cloro (SINGER, 1999).

Os SPDs é uma questão relevante na água potável. A cloramina é uma alternativa ao cloro livre, que geralmente resulta em menor formação de SPDs, incluindo trialometanos (THMs) USEPA, 2005). O dióxido de cloro também apresenta baixa formação de SPDs halogenados. Não há evidência de formação de SPDs com a utilização da desinfecção por radiação UV (USEPA, 2005). Por outro lado a interação entre ozônio e cloro na desinfecção da água pode alterar as reações entre a MON e o cloro, não gerando SPDs clorados, porém, a presença de bromo suficiente na água pode resultar na formação de SPDs bromados, como os bromatos, representando uma preocupação para a qualidade da água potável e a saúde pública. (USEPA, 2005).

#### 1.3.4.1. Matéria orgânica natural (MON)

A presença de matéria orgânica natural (MON) na água é o principal fator que influencia na formação de subprodutos da cloração da água. A formação de trialometanos (THM) e ácidos haloacéticos (HAAs) está diretamente relacionada à concentração de MON. As substâncias húmicas e fúlvicas são os componentes mais abundantes da matéria orgânica natural e resultam da degradação da vegetação e dos organismos vivos (SINGER, 1994; SINGER, 1999; MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2017). A reação geral para a formação de SPD em decorrência da reação do ácido hipocloroso com a MON na presença de brometo na água é:



Em que: MON é matéria orgânica natural, THM é trialometanos e HAAs é ácidos haloacéticos.

Na ausência de íons brometo ( $\text{Br}^-$ ), apenas subprodutos clorados são formados (SINGER, 1994).

#### **1.3.4.2. pH**

A influência do pH na concentração de subprodutos de desinfecção em águas apresenta dois tipos de efeitos, (1) aqueles que afetam a formação dos subprodutos e, (2) aqueles que afetam sua estabilidade uma vez formados. A mudança de pH afeta os rendimentos de THMs e HAAs de forma diferente. Os THMs bromados aumentam com o aumento do pH, até que em valores de pH acima de 9, seus rendimentos começam a diminuir. A produção de HAAs trihalogenados contendo bromo, por outro lado, diminui marcadamente com o aumento do pH, mais do que seus equivalentes clorados (Nokes, 2003; CHEN et al., 2017).

Alguns efeitos do pH são comuns a ambos, isto é, THMs e HAAs. Aumentos na desprotonação, em pH elevados, de grupos funcionais dentro da MON, como grupos fenólicos OH, devem aumentar a ativação desses precursores. No entanto, um pH elevado também garante que os dois halogênios estejam presentes principalmente como íons hipoclorito e hipobromito. Isso diminui a bromação da MON, porque o íon hipoclorito oxida o brometo mais lentamente que o ácido hipocloroso, e o íon hipobromito formado pela oxidação é um agente de halogenação mais fraco do que o ácido hipobromoso (Nokes, 2003; CHEN et al., 2017).

#### **1.3.4.3. Tempo de contato**

O aumento no tempo de contato resulta em um aumento da concentração de trialometanos, que são continuamente formados na rede de distribuição devido à presença de cloro residual. Por outro lado, os haloacéticos tendem a ser biodegradados ao longo do tempo quando a concentração de cloro residual é baixa. Consequentemente, espera-se que a sua concentração seja relativamente baixa em pontos mais distantes da rede de distribuição (USEPA, 2005).

#### **1.3.4.4. Temperatura**

Há variações sazonais na formação de subprodutos da cloração. Durante o verão, com temperaturas mais altas, as reações ocorrem mais rapidamente, levando a um aumento na formação de subprodutos. Por outro lado, a formação de subprodutos é menor no inverno (SINGER, 1994).

#### **1.3.4.5. Dose de cloro e concentração de cloro residual livre**

A formação de ácidos haloacéticos é favorecida em relação a trihalometanos em condição de doses elevadas de cloro e de cloro residual livre. Ambos subprodutos param de ser formados com a diminuição do teor de cloro residual livre, porém outros continuam sendo formados devido a reações de hidrólise (SINGER, 1994). Geralmente, as mudanças na dose de cloro têm um impacto maior na pré-cloração, pois o desinfetante seria o limitante para a formação de SPD (USEPA, 2005). A prática da pré-cloração foi sendo substituída pela pós-cloração após a descoberta de tais subprodutos (MINISTRY OF HEALTH, 2017). Na desinfecção após a clarificação, a presença de MON tende a ser o fator limitante. Na rede de distribuição, o cloro livre volta a ser o fator limitante para a formação de SPD quando a concentração de desinfetante diminui até que não ocorra mais a presença de cloro (USEPA, 2005).

#### **1.3.4.6. Concentração de brometos**

O íon brometo pode ocorrer naturalmente na água. Além de estar relacionado à formação de subprodutos da oxidação por ozonização, pode contribuir também para a formação dos subprodutos bromados da cloração (USEPA, 2001). Segundo Singer (1999), pode ocorrer a oxidação de brometos pelo cloro formando o ácido hipobromoso. Esse, por sua vez, reage com a MON presente na água e originará subprodutos bromados (SINGER, 1999).

### **1.4. Principais subprodutos da desinfecção**

Os THM mais comuns são o clorofórmio ou triclorometano (TCM), bromofórmio ou tribromometano (TBM), bromodiclorometano (BDCM) e dibromoclorometano (DBCM). O clorofórmio é o THM mais comumente encontrado em água para consumo humano, sendo também o mais estudado. Por esta razão, dispõe-se de amplas informações quanto a sua toxicidade na literatura. Contudo, na presença de brometos, a formação dos subprodutos

bromados pode se tornar mais importante (HEALTH CANADA, 2013; WHO, 2017). Dentre os THM, o clorofórmio e o bromodiclorometano são classificados pela Agência Internacional de Pesquisas em Câncer (IARC) como possivelmente carcinogênicos para humanos (WHO, 2017). A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (USEPA), além de classificar os dois últimos como possivelmente carcinogênicos, classifica o bromofórmio como provavelmente carcinogênico para humanos (USEPA, 1999).

Os ácidos haloacéticos (HAAs) incluem nove substâncias, como o ácido monocloroacético (AMCA), ácido dicloroacético (ADCA), ácido tricloroacético (ATCA), ácido monobromoacético (AMBA), ácido dibromoacético (ADBA), ácido bromocloroacético (ABCA), ácido bromodicloroacético (ABDCA), ácido dibromocloroacético (ADBCA) e ácido tribromoacético (ATBA) (MINISTRY OF HEALTH, 2019; WHO, 2017). Os ácidos haloacéticos são considerados substâncias potencialmente cancerígenas para os seres humanos. Os parâmetros apresentados no Quadro 1.1 mostram a classificação e propriedades físico-químicas dos principais subprodutos da desinfecção com cloro. O valor do coeficiente de partição octanol-água pode ser utilizado para prever a propensão de um composto de se acumular no solo, sedimento, biota ou água (MINISTRY OF HEALTH, 2019; WHO, 2017). Pode-se observar que esses compostos apresentam alta hidrofiliabilidade e pouca tendência a se ligar à biomassa ( $\log K < 2,5$ ). A solubilidade dos compostos também é alta, o que indica a tendência a permanecerem em fase aquosa. Vale ressaltar que a solubilidade dos HAAs é muito maior do que a dos THMs. Os compostos com baixa pressão de vapor e alta interação com o solo e água tendem a ser menos voláteis (MINISTRY OF HEALTH, 2019; WHO, 2017). Os haloacéticos (HAAs) apresentam essas características, como mostrado no Quadro 1.1, tornando-os menos propensos à volatilização.

Quadro 1. 1 – Classificação e propriedades físico-químicas dos principais subprodutos da desinfecção com cloro, trialometanos (THM) e ácidos haloacéticos (HAAS)

Classe	Composto	CAS	Fórmula química	pKa	Log Kow	Ponto de Ebulição (°C)	Solubilidade em água (mg/L)	Pressão de vapor (mmHg)
THM	TCM	67-66-3	CHCl <sub>3</sub>	-	1,97 <sup>(1)</sup>	61,3 em 101,3 kPa <sup>(1)</sup>	7500-9300 à 25 °C <sup>(1)</sup>	60,98 à 0 °C – 21,28 à 20 °C <sup>(1)</sup>
	BDCM	75-27-4	CHBrCl <sub>2</sub>	-	1,88 <sup>(1)</sup>	90 <sup>(1)</sup>	3320 à 30°C <sup>(1)</sup>	159,61 à 20°C <sup>(1)</sup>
	DBCM	124-48-1	CHBr <sub>2</sub> Cl	-	2,08 <sup>(1)</sup>	119 <sup>(1)</sup>	1050 à 30°C <sup>(1)</sup>	15 à 10°C <sup>(1)</sup>
	TBM	75-25-2	CHBr <sub>3</sub>	-	2,38 <sup>(1)</sup>	149- 150 <sup>(1)</sup>	3190 à 30°C (1)	5,62 à 25°C <sup>(1)</sup>
HAAS	AMCA	79-11-8	ClCH <sub>2</sub> COOH	2,87 <sup>(2)</sup>	0,22 <sup>(2)</sup>	189,1 <sup>(2)</sup>	1,09.10 <sup>6</sup> à 25°C <sup>(2)</sup>	0,065 à 25° (2)
	AMBA	79-08-3	BrCH <sub>2</sub> COOH	2,69 <sup>(2)</sup>	0,41 <sup>(2)</sup>	208 <sup>(2)</sup>	1,75.10 <sup>6</sup> à 25°C <sup>(2)</sup>	0,549 à 25°C (2)
	ADCA	79-43-6	Cl <sub>2</sub> CHCOOH	1,26 <sup>(2)</sup>	0,92 <sup>(2)</sup>	193-194 <sup>(2)</sup>	1,0.10 <sup>6</sup> à 20°C (2)	0,179 à 25°C <sup>(2)</sup>
	ADBCA	5278-95-5	CBr <sub>2</sub> ClCOOH	0,677 <sup>(3)</sup>	1,93 <sup>(3)</sup>	~180 <sup>(4)</sup>		
	ATCA	76-03-9	Cl <sub>3</sub> CCOOH	0,66 <sup>(2)</sup>	1,33 <sup>(2)</sup>	196-197 <sup>(2)</sup>	1,50.10 <sup>6</sup> à 25°C <sup>(2)</sup>	0,16 à 25°C <sup>(2)</sup>
	ABCA	5589-96-3	CHBrClCOOH	-	-	~180 <sup>(4)</sup>	-	-
	ATBA	75-96-7	CBr <sub>3</sub> COOH	-	-	~180 <sup>(4)</sup>	-	-
	ADBA	631-64-1	Br <sub>2</sub> CHCOOH	1,5 <sup>(3)</sup>	1,22 <sup>(2)</sup>	195 <sup>(2)</sup>	2,11.10 <sup>6</sup> à 25°C <sup>(2)</sup>	
	ABDCA	7113-314-7	CBrCl <sub>2</sub> COOH	0,601 <sup>(3)</sup>	1,79 <sup>(3)</sup>	~180 <sup>(4)</sup>		

Nota: TCM: triclorometano; BDCM: bromodichlorometano; DBCM: dibromoclorometano; TBM: tribromometano; AMCA: ácido monocloroacético; ADCA: ácido dicloroacético; ATCA: ácido tricloroacético; AMBA: ácido monobromoacético; ADBA: ácido dibromoacético; ABCA: ácido bromocloroacético; ABDCA: ácido bromodichloroacético; ADBCA: ácido dibromocloroacético; ATBA: ácido tribromoacético.

Fonte:(1) WHO (2004); (2) HEALTH CANADA (2010); (3) SHULTZ et al. (1999); (4) CHEN, CHANG, WANG (2009)

### 1.4.1. Trialometanos

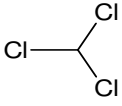
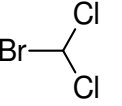
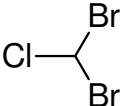
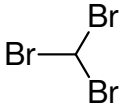
O cloro quando reage com a matéria orgânica produz thialometanos (THM). Estes compostos são constituídos pela substituição de três átomos de hidrogênio do metano por halogênios. Os THM podem ser utilizados como solventes, porém, são bastante tóxicos devido à característica carcinogênica (DI CRISTO, et al, 2013). Assim, a presença de THM em água de abastecimento caracteriza-se como um problema de saúde pública.

O clorofórmio ou triclorometano (Quadro 1.2) foi utilizado como matéria-prima para a produção do gás refrigerante fluorocarbono-22, utilizado em refrigeradores. É um solvente necessário para extração de resinas, gomas, entre outros produtos. Também pode ser produzido como subproduto do branqueamento na indústria de papel. O clorofórmio pode ser formado como subproduto da desinfecção da água, assim como pode ser despejado em água bruta por processos industriais. Se entrar em contato com a água, o clorofórmio pode se adsorver aos sólidos suspensos e sedimento. Pode ainda, sofrer volatilização em águas superficiais, devido à sua elevada pressão de vapor. O tempo de meia-vida determinado para o clorofórmio em água de rios e de lagos é de 3,5 horas e 4,4 dias, respectivamente (MINISTRY OF HEALTH, 2019). A Agência Internacional para Pesquisa em Câncer (International Agency for Research on Cancer - IARC) classifica o clorofórmio como possivelmente carcinogênico a humanos (Grupo 2B) (IARC, 1999). O efeito tóxico mais observado universalmente é o dano a região centrolobular do fígado (WHO, 2017).

Frequentemente, os THM bromados têm sido utilizados como reagentes em laboratórios, fluido para separação de minerais de minério, solvente e retardador de chamas. O composto é solúvel em água e o principal mecanismo de separação desse meio é através da sua volatilização (MINISTRY OF HEALTH, 2019). O bromodiclorometano é classificado pela IARC como possivelmente carcinogênico para humanos (Grupo 2B). Trabalhos realizados na literatura demonstram que esse composto induziu adenomas renais e adenocarcinomas em ambos sexos de ratos e em camundongos do sexo masculino (WHO, 2017). Tumores raros no intestino grosso em ambos sexos de ratos e adenomas hepatocelulares e adenocarcinomas em camundongos fêmeas também foram observados. Em estudos recentes, verificou-se que o bromodiclorometano não demonstra ser carcinogênico quando produzido em água potável. (WHO, 2017).

Atualmente, o dibromoclorometano (Quadro 1.2) é utilizado apenas em uma escala reduzida, em que são necessárias aplicações específicas e controladas (MINISTRY OF HEALTH, 2019). O composto induziu tumores hepáticos em camundongos fêmeas e, possivelmente, em machos, mas não em ratos. A IARC classificou o composto no Grupo 3, não classificável quanto a carcinogenicidade para humanos (WHO, 2017).

Quadro 1. 2 - Propriedades dos principais trihalometanos

Fórmula química	Propriedades
 Triclorometano	É líquido incolor com um odor característico. Não inflamável na maioria das condições, mas queima em condições extremas. Pode causar doenças por inalação, absorção pela pele ou ingestão. Usado como solvente, na produção outros produtos químicos, como fumigante.
 Bromodiclorometano	É um líquido incolor e não inflamável. Pequenas quantidades são formadas naturalmente por algas nos oceanos. Parte dele se dissolve na produção água, mas evapora prontamente ao ar.
 Dibromoclorometano	É um líquido transparente incolor a amarelo-alaranjado. É um produto natural encontrado em <i>Asparagopsis taxiformis</i> , <i>Chondrus crispus</i> e outros organismos.
 Tribromometano	É um líquido incolor com odor semelhante ao do clorofórmio. Mais denso que a água (2,9 g/cm <sup>3</sup> ) e ligeiramente solúvel em água.

Fonte: NCBI (2023).

O bromofórmio (Quadro 1.2) tem sido usado como sedativo e depressor de tosse. Atualmente, muito pouco desse composto é produzido. É bastante solúvel em água e a sua separação desse meio se deve, principalmente, ao processo de volatilização (MINISTRY OF HEALTH, 2019). Em bioensaios, o bromofórmio induziu a um pequeno aumento em um tumor relativamente raro no intestino grosso de ratos de ambos sexos, mas não houve indução de tumor em camundongos (WHO, 2017). O composto é classificado pela IARC no grupo 3, o qual corresponde aos compostos não classificáveis quanto a carcinogenicidade para humanos (WHO, 2017). Por outro lado, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency – USEPA) (1999) classifica o composto como provavelmente carcinogênico para humanos.

### 1.4.2 Ácidos haloacéticos

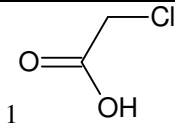
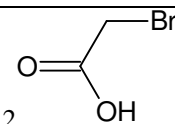
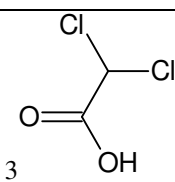
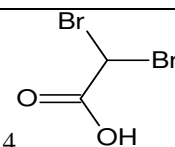
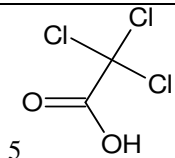
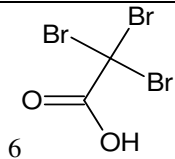
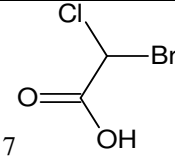
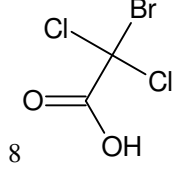
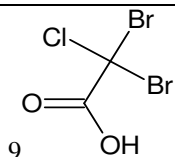
Os ácidos haloacéticos são derivados do ácido acético onde os hidrogênios do grupo metila podem ser substituídos por cloro e/ou bromo. Variando o grau de substituição, ocorre a formação de diferentes ácidos haloacéticos. O ácido monocloroacético (AMCA), Quadro 1.3, é um reagente intermediário utilizado na síntese de diversos compostos químicos, como herbicidas pré-emergentes, ácido 2,4-diclorofenoxiacético e ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético. Ao ser introduzido na água, não é esperado que o composto se adsorva aos sólidos suspensos ou sedimentos, além de não sofrer biodegradação significativa. A hidrólise e a volatilização em águas também são processos pouco relevantes para este composto. O AMCA não é classificado como carcinogênico (MINISTRY OF HEALTH, 2019; WHO, 2017).

Os bromados haloacéticos são gerados como subproduto da desinfecção da água contendo íons brometo e matéria orgânica. A avaliação da toxicidade oral do ácido monobromoacético (AMBA), Quadro 1.3, é limitada, e os resultados de estudos de mutagenicidade e genotoxicidade são mistos. Conseqüentemente, os dados disponíveis são considerados insuficientes para estabelecer um valor de referência para este composto (MINISTRY OF HEALTH, 2019; WHO, 2017).

O ácido dicloroacético (ADCA), Quadro 1.3, é utilizado como um intermediário químico para a síntese de materiais orgânicos, como ingrediente em fármacos e como fungicida. Este composto é altamente solúvel em água e não é esperado que sofra volatilização neste meio. A IARC classificou o ADCA como possivelmente carcinogênico para humanos (Grupo 2B) (MINISTRY OF HEALTH, 2019; WHO, 2017).

O ácido dibromoacético (ADBA), Quadro 1.3, é um ácido monocarboxílico derivado do ácido acético, no qual dois dos hidrogênios metílicos foram substituídos por bromo (NICB, 2023). É também conhecido como ácido 2-bromocarboxílico e está funcionalmente relacionado ao ácido acético (NICB, 2023).

Quadro 1.3 - Propriedades dos ácidos haloacéticos

Fórmula química	Propriedades
 <p>1</p>	Um material cristalino incolor a marrom claro. É solúvel em água e mais denso que a água. Combustível. Odor forte semelhante ao vinagre.
 <p>2</p>	Aparece como cristais incolores. Corrosivo para metais e tecidos. Tóxico quando ingerido. Usado para causar queda de frutas cítricas na colheita. É um agente alquilante usado principalmente como intermediário químico em várias sínteses orgânicas.
 <p>3</p>	É um ácido monocarboxílico, líquido incolor de odor pungente. Ocorre na natureza em algas marinhas, <i>Asparagopsis taxiforme</i> . Tem característica adstringente.
 <p>4</p>	É um produto natural encontrado em <i>Asparagopsis taxiformis</i> . Formado por um sólido cristalino higroscópico.
 <p>5</p>	É um sólido cristalino incolor. Ele absorve a umidade do ar. É solúvel em água com liberação de calor. É corrosivo para metais e tecidos.
 <p>6</p>	É um sólido cristalino incolor. É solúvel em água, álcool e éter, mas insolúvel em hidrocarbonetos. É um ácido corrosivo que pode causar queimaduras na pele e nos olhos se não for manuseado com cuidado.
 <p>7</p>	É um ácido monocarboxílico, um composto organoclorado e um ácido 2-bromocarboxílico. Composto cristalino.
 <p>8</p>	É um sólido cristalino branco, identificado em águas de nascentes. Solúvel em água e em solventes orgânicos como álcool e acetona. É classificado como um desinfetante e oxidante forte. Pode ser utilizado como um agente oxidante na síntese de compostos orgânicos.
 <p>9</p>	É um sólido cristalino branco. Solúvel em água. Inflamável.

Fonte: NCBI (2023). Nota: 1: ácido monocloroacético; 2: ácido bromocloroacético; 3: ácido dicloroacético; 4: ácido dibromoacético; 5: ácido tricloroacético; 6: ácido tribromoacético; 7: ácido bromocloroacético; 8: ácido bromodicloroacético; 9: ácido dibromocloroacético.

O ácido tricloroacético (ATCA), Quadro 1.3, é um subproduto comum da cloração de água potável e de tratamento de águas residuais (WHO, 2017). É uma substância corrosiva e irritante, capaz de causar queimaduras na pele e nos olhos. Além disso, a exposição ao ATCA pode causar irritação do trato respiratório, dor de cabeça, náusea e vômito (WHO, 2017). O ATCA é considerado um potencial carcinógeno humano, com estudos em animais mostrando que a exposição a longo prazo ao ATCA pode causar câncer de fígado e rim (WHO, 2017).

O ácido tribromoacético (ATBA), Quadro 1.3, é um subproduto comum do processo de tratamento da água potável e também é um intermediário importante na indústria farmacêutica. Este composto está presente de forma ampla tanto na água superficial quanto nas águas residuais industriais (YANG et al., 2022). Sua presença na água pode ser prejudicial à saúde humana, pois ele é classificado como um agente cancerígeno e mutagênico. Além disso, a ingestão prolongada de água contaminada com ATBA pode causar danos no fígado e nos rins (WHO, 2011). Por isso, é importante monitorar a presença desse composto na água e adotar medidas de tratamento para reduzir sua concentração a níveis seguros (WHO, 2011).

O ácido bromocloroacético (ABCA), Quadro 1.3, é um ácido monocarboxílico derivado do ácido acético, no qual um dos hidrogênios metílicos foi substituído por bromo, enquanto o segundo foi substituído por cloro. É um sólido cristalino higroscópico de baixo ponto de fusão (27,5-31,5 °C) (NICBI, 2023).

O ácido bromodicloroacético ABDCA é um dos HAAs mais comuns encontrados em sistemas de abastecimento de água potável (ZHENG et al., 2020). A exposição crônica a altas concentrações de HAAs pode estar associada a efeitos adversos à saúde, como o aumento do risco de desenvolvimento de câncer e problemas no sistema reprodutivo e nervoso (WHO, 2011).

O ácido dibromocloroacético (ADBCA), quadro 1.3, é um ácido carboxílico halogenado que contém dois átomos de bromo e um átomo de cloro em sua estrutura molecular. É um sólido branco cristalino que pode ser produzido por meio da cloração de uma solução aquosa de ácido bromoacético. Esse composto é altamente solúvel em água e outros solventes polares, como etanol e acetona. O ácido dibromocloroacético é considerado tóxico e corrosivo, podendo causar irritação na pele, nos olhos e no trato respiratório. Além disso, é um possível agente cancerígeno e genotóxico (SONG et al., 2016).

### 1.4.3. Abordagem dos trialometanos e ácidos haloacéticos em normas de potabilidade da água

A Portaria GM/MS n° 888, de 4 de maio de 2021 estabelece valores máximos permitidos (VMPs) para as concentrações totais de THMs e HAAs em água potável, sendo eles 100 µg/L e 80 µg/L, respectivamente (Quadro 1.3).

Quadro 1.4 - Valores de referência de trialometanos (THM) e ácidos haloacéticos (HAAs) para potabilidade da água

Classe	Composto	Valores de referência (µg/L)							
		AUS <sup>1</sup>	NZ <sup>2</sup>	WHO <sup>3</sup>	EUA <sup>4</sup>	CAN <sup>5</sup>	BR <sup>6</sup>		
THM	Clorofórmio	250	200	300	80	100	100		
	Bromodichlorometano		60	100					
	Dibromoclorometano		150	60					
	Bromofórmio		100	100					
HAAs	AMCA	150	20	20	60	80	80		
	AMBA	-	-	-					
	ADCA	100	50	50					
	ATCA	100	200	200					
	ADBA	-	-	-					
	ABCA	-	-	-				-	-
	ATBA	-	-	-				-	-
	ADBCA	-	-	-				-	-
	ABDCA	-	-	-				-	-

Nota: AMCA: Ácido monocloroacético; AMBA: monobromoacético; ADCA: ácido dicloroacético; ATCA: ácido tricloroacético; ADBA: ácido dibromoacético; ABCA: ácido bromocloroacético; ATBA: ácido tribromoacético; ADBCA: ácido dibromocloroacético; ABDCA: ácido bromodichloroacético. <sup>1</sup>AUS: Austrália; <sup>2</sup>NZ: Nova Zelândia. <sup>3</sup>WHO: World Health Organization; <sup>4</sup>EUA: Estados Unidos da América; <sup>5</sup>CAN: Canadá; <sup>6</sup>BR: Brasil.;

Fonte: Brasil (2017); Health Canada (2010); Health Canada (2013); Ministry of Health (2019); NHMRC, NRMCC (2018); USEPA (2018); WHO (2017).

Essa regulamentação se aplica a nível nacional. As agências internacionais também monitoram esses compostos, estabelecendo VMPs para THMs e HAAs totais ou para cada composto separado, a legislação brasileira considerado a soma da concentração de um grupo

de HAAs e THMs. Os valores de referência bem como os compostos abordados para os Estados Unidos da América, Canadá, Austrália, Nova Zelândia, Organização Mundial da Saúde e Brasil estão apresentados no Quadro 1.4.

### **1.5. Métodos de determinação de trihalometanos e ácidos haloacéticos em águas tratadas**

Os ácidos haloacéticos podem ser analisados por meio de diversos métodos aprovados pela USEPA, como o Método 552.1, 552.2, 552.3 e o Método Padrão (USEPA 6251B). Em todos esses métodos, os HAAs são extraídos da amostra de água utilizando-se o metil terc-butil éter (MTBE), ou resina de troca aniônica. Na sequência, devem ser convertidos em ésteres metílicos, por meio de diazometano ou metanol acidificado. Finalmente, são submetidos à análise por cromatografia a gás com detector por captura de elétrons (GC/ECD) (XIE, 2001; SARAJI e BIDGOLI, 2009).

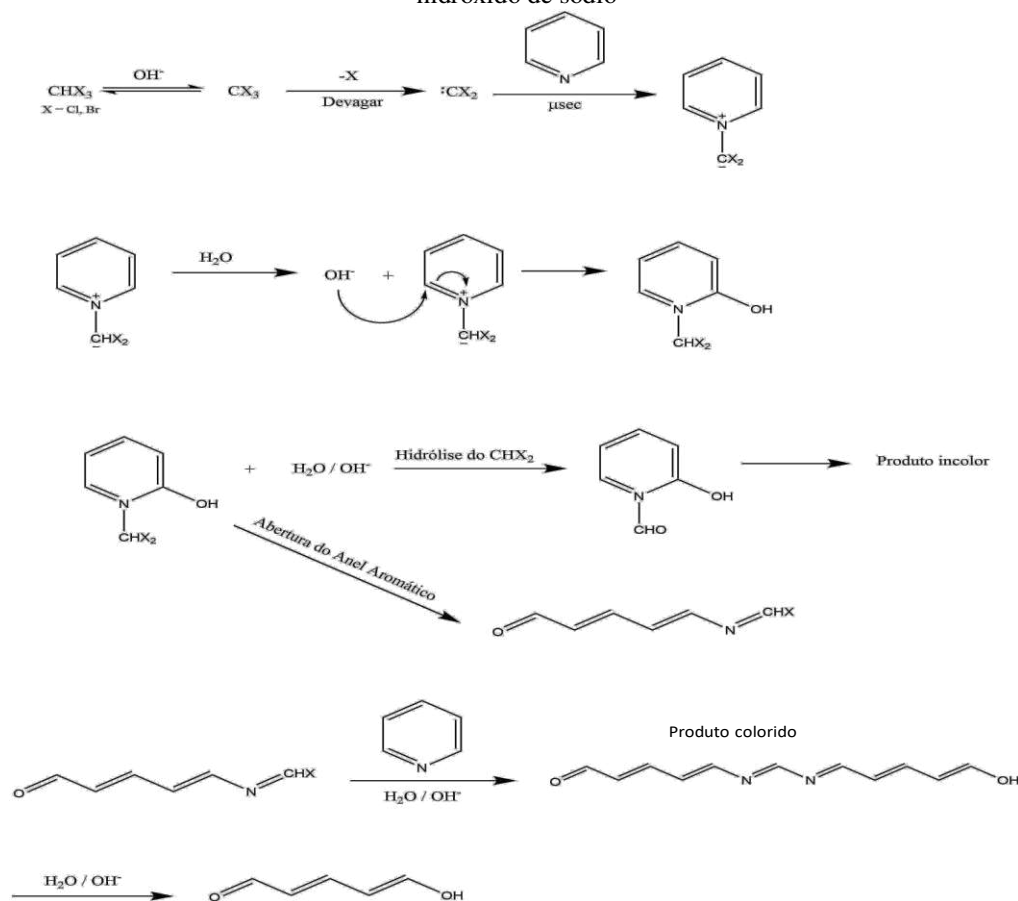
A técnica predominante utilizada para a extração de HAAs é a Extração Líquido-Líquido (LLE). A técnica se baseia na separação de uma mistura de compostos por meio da diferenciação de solubilidade em dois líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis (STEFÁN et al., 2019; ZHANG et al., 2019). Contudo, a LLE requer um alto consumo de solventes orgânicos nocivos à saúde, além de ser considerada uma técnica trabalhosa. (FARAJZADEH; ABBASPOUR, 2017).

A extração líquido-líquido (LLE) é uma técnica amplamente empregada há décadas para a recuperação e concentração de ácidos carboxílicos em soluções. Diversos solventes têm sido empregados na etapa de extração, incluindo o acetato de etila e, mais frequentemente, o éter metil terc-butílico (MTBE) (SPRAKEL; SCHUUR, 2019).

De acordo com as características da LLE mencionadas anteriormente, a USEPA (1995) estabeleceu a técnica oficial para extração de HAAs usando a LLE. Nessa técnica, os analitos são separados na fase orgânica e extraídos usando MTBE como solvente. Em seguida, ocorre a derivatização dos HAAs, convertendo-os em seus ésteres metílicos por meio da adição de metanol ácido, seguida por um leve aquecimento e neutralização usando solução saturada de bicarbonato de sódio. Por fim, a determinação dos HAAs é realizada por Cromatografia Gasosa com detecção por Captura de Elétrons (GC-ECD, do inglês *Gas Chromatography-Electron Capture Detection*).

A análise de THM's em amostras de água é realizada utilizando cromatografia a gás com detector de captura de elétrons (DCE) como técnica analítica. Para a extração líquido-líquido, utiliza-se o pentano como solvente extrator, segundo a metodologia proposta no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2022). Embora outras técnicas de extração tenham sido utilizadas para análise de THMs em águas, neste trabalho foi empregado um método espectrofotométrico baseado na reação de Fujiwara (HUANG e SMITH, 1984). Este método se baseia na evolução de cor rosa quando um composto halogenado, como o clorofórmio, reage com hidróxido de sódio e piridina, como mostrado na Figura 1.3. Esse método apresenta vantagens como simplicidade, rapidez e custo.

Figura 1.3 Processo de formação da coloração rosa do sistema de reação dos trihalometanos com a piridina e hidróxido de sódio



Fonte: (Zavar *et al.*, 2009)

### 1.5.1. Validação de métodos analíticos

A validação de um método analítico tem por objetivo garantir a veracidade de informações passíveis de interpretação sobre uma amostra. No Brasil, essa responsabilidade de regulamentação e validação de métodos analíticos é atribuída a vários órgãos importantes, entre eles a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o Ministério da Agricultura,

Pecuária e Abastecimento (MAPA) e o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO).

Os métodos analíticos validados podem ser classificados como quantitativos, que fornecem informações sobre a concentração de um analito em uma amostra, ou qualitativos, que indicam apenas a presença ou ausência de determinado analito (CHÁFER-PERICÁS et al., 2010). Geralmente, o objetivo primário de um método analítico é a quantificação de um analito específico em uma amostra. Contudo, em casos em que há normas para certos compostos, os métodos de triagem ou qualitativos podem ser eficazes (CHÁFER-PERICÁS et al., 2010). A habilidade de tomar decisões rápidas e precisas com base no uso de métodos de triagem, que apresentam respostas binárias (presença ou ausência do analito), é uma parte importante do cotidiano dos laboratórios analíticos (CHÁFER-PERICÁS et al., 2010).

Para garantir que um método seja aplicável e efetivo em operações externas em um laboratório, é importante estabelecer limites por meio da avaliação de parâmetros de validação. Esses parâmetros são indicadores quantitativos do desempenho das técnicas e incluem recursos como seletividade, faixa de trabalho, linearidade, sensibilidade, limite de detecção, veracidade, precisão, robustez e tendência e recuperação, que são aceitos na literatura especializada para métodos quantitativos (RIBEIRO et al., 2008).

#### **1.5.1.1. Seletividade**

A seletividade pode ser definida como uma habilidade de determinar a concentração de um analito na presença de interferentes, estejam naturalmente presentes na matriz da amostra (INMETRO, 2020; LANÇAS, 2004). Portanto, a seletividade garante que a resposta analítica observada experimentalmente seja exclusivamente do analito (VESSMAN et al., 2001). Se a seletividade não for assegurada, a linearidade, a exatidão e a precisão estarão seriamente comprometidas (INMETRO, 2020).

Os interferentes constituem-se como impurezas, produtos de degradação, compostos com propriedades análogas ao analito, entre outros (INMETRO, 2020). Cabe ressaltar que a matriz da amostra pode apresentar componentes que comprometem o desempenho da medição, parâmetro denominado efeito de matriz. Esses interferentes podem elevar ou reduzir o sinal, interferindo no resultado. Ademais, a dimensão desse efeito também pode depender da concentração do analito. Para avaliar o efeito de matriz, uma curva é preparada com adição

de um analito na matriz da amostra (superposição de matriz) e a outra curva analítica não inclui a matriz de amostra (INMETRO, 2020).

O teste F (Snedecor) é utilizado para verificar a homocedasticidade das curvas analíticas. A hipótese nula desse teste afirma que os dados são homocedásticos. É recomendado realizar um teste F unilateral com um nível de confiança de 95% de acordo com a Equação 1.8. Esse teste auxilia na análise estatística da homogeneidade dos dados e é aplicado no contexto de curvas analíticas.

As hipóteses consideradas neste estudo são:

$H_0 = \mu_0 = \mu_1$  ( $F_{\text{calculado}} < F_{\text{Tabelado}}$ ). Variâncias iguais = dados homocedásticos.

$H_1 = \mu_0 \neq \mu_1$  ( $F_{\text{calculado}} > F_{\text{Tabelado}}$ ). Variâncias diferentes = dados heterocedásticos.

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2}, \text{ sendo } F \geq 1. \quad \text{Eq. 1.8}$$

Se o resultado do teste F mostrar que  $F_{\text{calculado}}$  é menor que o valor  $F_{\text{Tabelado}}$ , isso indica que as variâncias podem ser consideradas iguais. Nesse caso, o efeito de matriz do método pode ser avaliado pela comparação de médias das inclinações das curvas (em solvente ou com superposição de matriz) usando o teste  $t$  (Student), segundo as Equações 1.9 e 1.10.

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s^2 \sqrt{\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)}} \quad \text{Eq. 1.9}$$

Entende-se que  $S$  é raiz quadrada da variância conjunta, calculada pela Equação 1.10.

$$S^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{(n_1 + n_2 - 2)} \quad \text{Eq. 1.10}$$

Considere que:  $n_1$  e  $n_2$  são os tamanhos das amostras 1 e 2.

$t$  tem  $(n_1 + n_2 - 2)$  graus de liberdade.

Se o resultado do teste F mostrar que  $F_{\text{calculado}}$  é maior que o valor  $F_{\text{Tabelado}}$ , isso indica que as variâncias não podem ser consideradas iguais. Isso significa que a matriz tem um efeito

significativo na precisão do método na faixa de concentração estudada. Nesse caso, o valor de  $t_{\text{calculado}}$  é obtido usando a Equação 1.11.

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}\right)}} \quad \text{Eq. 1.11}$$

Os graus de liberdade ( $g$ ) calculados pela Equação 1.12.

$$g = \frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}\right)^2}{\frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1}\right)^2}{n_1+1} + \frac{\left(\frac{s_2^2}{n_2}\right)^2}{n_2+1}} - 2 \quad \text{Eq. 1.12}$$

Se  $t_{\text{calculado}}$  for menor ou igual a  $t_{\text{tabelado}}$ , conclui-se que não há um efeito de matriz significativo. Porém, se  $t_{\text{calculado}}$  for maior ou igual a  $t_{\text{tabelado}}$ , indica um efeito estatisticamente significativo da matriz sobre o resultado.

### 1.5.1.2. Faixa linear de trabalho e sensibilidade

A linearidade de um método analítico é a sua habilidade em fornecer respostas analíticas diretamente proporcionais às concentrações do analito na amostra, dentro de uma dada faixa de concentração (faixa linear de trabalho) (ICH, 2005). A faixa de trabalho deve cobrir a faixa de aplicação do ensaio a ser utilizado. Essa faixa consiste no intervalo entre a menor e a maior concentração do analito na amostra, em que método apresente um nível aceitável de precisão e exatidão (INMETRO, 2020). A concentração mais esperada da amostra deve, sempre que possível, se encontrar no centro da faixa de trabalho (MOREIRA, 2011).

A quantificação do analito exige que se conheça a relação entre a resposta medida e a concentração do analito. A linearidade é obtida por padronização interna ou externa. Em ambos os tipos de padronização, deve-se preparar soluções padrão do analito em concentrações conhecidas. Cada solução deve ser analisada para se obter o sinal analítico. A partir dos resultados analíticos para cada concentração, deve-se obter uma equação da reta que

relaciona as duas variáveis, isto é, sinal analítico e concentração (INMETRO, 2020), de acordo com a Eq. 1.13.

$$y = a + bx \quad (\text{Eq. 1.13})$$

Em que  $y$  é a resposta medida (sinal instrumental como absorbância, altura ou área do pico, etc.);  $x$  é a concentração do analito,  $a$  é o coeficiente linear (interseção com o eixo  $y$ , quando  $x = 0$ );  $b$  é o coeficiente angular (inclinação da curva analítica) (INMETRO, 2020).

Os coeficientes da equação de reta são calculados através Eqs. 1.14 e 1.15.

$$a = \frac{\sum y_i - b \sum x_i}{n} = \bar{y} - b\bar{x} \quad (\text{Eq. 1.14})$$

$$b = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{Eq. 1.15})$$

Em que  $x_i$ : valores individuais de concentração;  $y_i$ : valores individuais de sinal instrumental;  $\bar{x}$ : média de valores de  $x$  (concentração);  $\bar{y}$ : média de valores de  $y$  (sinal instrumental). O método é mais sensível quando pequenas variações de concentração resultam em maior variação na resposta, ou seja, maior inclinação ( $b$ ) (INMETRO, 2020).

A sensibilidade é um parâmetro que elucida a variação da resposta em função da concentração do analito e pode ser expressa pela inclinação da curva analítica (MOREIRA, 2011).

### 1.5.1.3. Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

O Limite de Detecção (LD) é a capacidade de reconhecer a presença de uma quantidade mínima de uma determinada substância em uma amostra, sem a necessidade de quantificá-la, dentro das condições inválidas para o teste (INMETRO, 2020). Existem várias maneiras de estabelecer o LD. Um dos métodos de determinação do LD consiste em se analisar soluções com concentrações conhecidas e decrescentes da substância de interesse, até atingir a menor quantidade possível detectável. Outra forma consiste em se usar os métodos instrumentais, como a espectrometria de absorção molecular, por exemplo. O LD pode ser determinado com base na relação entre o sinal e o ruído da linha de base, denominado método relação sinal-ruído (INMETRO, 2020). O LD também pode ser calculado usando parâmetros

da curva analítica, denominado método baseado em parâmetros da curva analítica (INMETRO, 2020; RIBANI et al., 2004). Em geral, utiliza-se o método simplificado para determinação do LD, sendo este método correlacionado com a abordagem mencionada de parâmetros da curva analítica, conforme expresso na Equação 1.16.

$$LD = 3,3 \times \frac{s}{b} \quad (Eq. 1.16)$$

Em que  $s$  é o desvio padrão da resposta do branco;  $b$  é a inclinação da curva analítica, isto é, o coeficiente angular, ou sensibilidade analítica (INMETRO, 2020).

Conforme o INMETRO (2020) há importantes considerações acerca do método simplificado, sendo elas:

- i) Fornece melhores resultados ao nível de traços. Em altas concentrações, esse método estima valores de LD acima dos reais;
- ii) Quando o branco não gera sinal, pode-se adotar o desvio padrão do menor nível da curva analítica para o valor de “ $s$ ”.
- iii) A inclinação “ $b$ ” é determinada por meio da curva analítica.

O Limite de Quantificação (LQ) é definido como a menor quantidade do analito na amostra, que pode ser quantitativamente determinada com precisão e exatidão aceitáveis. Pode ser determinado a partir dos parâmetros da curva analítica (INMETRO, 2020), de acordo com a Equação 1.17.

$$LQ = 10 \times \frac{s}{b} \quad (Eq. 1.17)$$

No qual,  $s$  é o desvio padrão da resposta do branco;  $b$  é a inclinação da curva analítica, isto é, o coeficiente angular, ou sensibilidade analítica (INMETRO, 2020).

De acordo com INMETRO (2020), a determinação do LQ, por meio da curva analítica apresenta alguns pressupostos como:

- i) Permite determinar melhores resultados ao nível de traços. Em altas concentrações, o método estima valores de LQ acima dos reais;
- ii) Quando o branco não gera sinal, pode-se adotar para o valor de “ $s$ ” o desvio padrão do menor nível da curva analítica;

- iii) A inclinação “*b*” é determinada por meio da curva analítica.

#### 1.5.1.4. Tendência/recuperação

A tendência é considerada como uma relação entre o resultado de um ensaio e o valor de referência, aceito como convencionalmente verdadeiro (INMETRO, 2020). Conseqüentemente, a tendência, quando aplicada a uma pluralidade de resultados de ensaio, resulta em uma combinação de componentes de erros aleatórios e sistemáticos (INMETRO, 2020). A tendência pode ser determinada comparando-se os resultados obtidos com valores de referência adequados, os materiais de referência certificados (MRC). Estes, porém, são caros ou inexistentes. Pode, também, ser expressa como recuperação analítica, determinada de acordo com a Eq. 1.18.

$$\text{Recuperação} = \frac{\text{Valor observado}}{\text{Valor esperado}} \times 100 \quad (\text{Eq. 1.18})$$

A exatidão é avaliada numericamente pela tendência (INMETRO, 2020).

#### 1.5.1.5. Precisão

A precisão é um termo geral para aferir a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras similares ou padrões, em condições definidas (INMETRO, 2020). É geralmente determinada para situações específicas de medição e é expressa de três modos comuns: repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade. Essas três formas são as mais utilizadas para medir a precisão (INMETRO, 2020). A precisão, normalmente, é expressa pelo desvio padrão relativo (DRP) ou coeficiente de variação (CV), expresso em %. É determinado de acordo com a Eq. 1.19.

$$\text{CV} = \text{DPR} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (\text{Eq. 1.19})$$

Em que, *s* é a estimativa do desvio padrão e o  $\bar{x}$  é o valor médio das concentrações.

Para o INMETRO (2020), a repetibilidade é a medida da concordância entre os resultados de medições sucessivas de uma mesma quantidade, realizadas nas mesmas condições, conhecidas como condições de repetibilidade. Estas condições incluem o mesmo procedimento de medição, o mesmo operador, o mesmo instrumento usado nas mesmas

condições, o mesmo local e as medidas a serem realizadas em um curto espaço de tempo. Enquanto a precisão intermediária se refere à precisão de avaliações ao utilizar a mesma amostra, amostras similares ou padrões, usando o mesmo método, no mesmo laboratório, mas variando uma ou mais condições, como diferentes analistas, equipamentos ou tempos. Essa medida de precisão representa a variação dos resultados dentro de um laboratório. Em contrapartida, a reprodutibilidade se refere à precisão entre dois laboratórios, isto é, comparação entre laboratórios.

#### **1.5.1.6. Robustez**

A robustez de um método analítico é a medida de sua capacidade em resistir a pequenas e deliberadas variações dos parâmetros analíticos (INMETRO, 2020). Fundamenta uma indicação da confiança do método durante uma aplicação rotineira (INMETRO, 2020). É um parâmetro opcional dentro dos estudos de validação, muitas vezes estando mais associado a estudos de otimização (INMETRO, 2020).

### **1.6. CONCLUSÃO PARCIAL**

A partir do referencial estudado, pode-se concluir que as características das águas tratadas desempenham um papel fundamental na formação de subprodutos da desinfecção. A presença de matéria orgânica, compostos nitrogenados, substâncias húmicas e outros componentes influencia diretamente a reação de desinfecção e, conseqüentemente, a formação de subprodutos indesejados. O tratamento de água desempenha um papel crucial na redução da concentração de contaminantes presentes na água bruta. Processos como coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção são utilizados para remover partículas suspensas, matéria orgânica e microrganismos patogênicos. No entanto, durante o processo de desinfecção, podem ocorrer reações químicas entre os agentes desinfetantes, como o cloro, e a matéria orgânica presente na água, levando à formação de subprodutos.

Vários fatores podem interferir na formação de subprodutos da desinfecção, incluindo o tipo e concentração de matéria orgânica, pH, temperatura, tempo de contato, tipo de desinfetante utilizado e suas concentrações. É essencial compreender esses fatores e suas interações para otimizar os processos de desinfecção e minimizar a formação de subprodutos indesejados. Os principais subprodutos da desinfecção incluem trihalometanos (THMs), ácidos haloacéticos (HAAs), haloacetoneitrilos (HANs), entre outros. Esses compostos são

---

considerados potencialmente cancerígenos e podem representar riscos à saúde humana. Portanto, é importante desenvolver estratégias de controle e monitoramento eficazes para garantir a segurança da água potável.

Em linhas gerais, o conhecimento das características das águas tratadas, o tratamento adequado da água, a compreensão dos fatores que interferem na formação de subprodutos da desinfecção e a identificação dos principais subprodutos são elementos essenciais para garantir a qualidade e a precisão dos processos de desinfecção da água. Isso contribui para proteger a saúde pública e fornecer água potável segura para a população.

Portanto, fazem-se necessários o desenvolvimento de métodos analíticos confiáveis para determinação desses compostos em águas tratadas.



## 2.1. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1.1. Padrões e reagentes

Os padrões e reagentes utilizados neste trabalho são descritos na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Informações referentes aos padrões e reagentes utilizados na pesquisa

Reagentes	Pureza (%)	Marca
Clorofórmio	99,8	Sigma Aldrick
Piridina	99,5	Merc
Pentano	97	Sigma Aldrick
Hexano	Grau HPLC $\geq$ 95	Sigma Aldrick
Hidróxido de sódio	95	Dinâmica

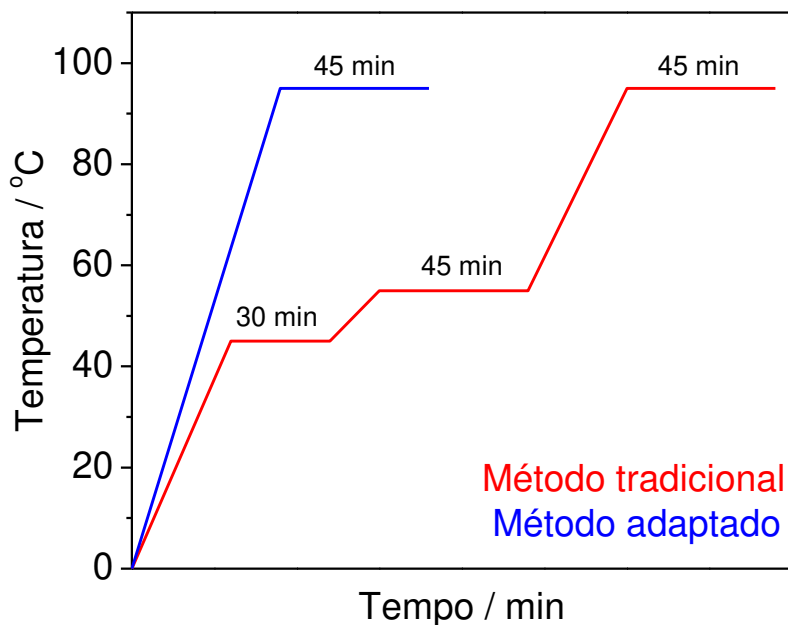
### 2.1.2. Preparo de soluções

Todas as soluções usadas no trabalho foram preparadas no mesmo dia em que foram usadas e em quantidades suficientes para as necessidades do experimento. As soluções de trabalho de clorofórmio 40; 80; 120; 160 e 200  $\mu\text{g L}^{-1}$  foram preparadas a partir de uma solução padrão intermediária de 40  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , preparada utilizando-se metanol como solvente. A solução hidróxido de sódio 50% m/m foi preparada com água ultrapura tipo 1, obtida pelo sistema Milli-Q (Millipore Corporation).

### 2.1.3. Método para determinação de trialometanos

O método espectrofotométrico utilizado foi baseado na reação de Fujiwara (HUANG e SMITH, 1984). Em um balão volumétrico de 250,00 mL com tampa, foi colocado um volume de 200,00 mL da amostra de água. Adicionou-se 10,00 mL de hexano ou pentano ao sistema, o qual foi submetido à agitação por 1 min em mesa agitadora magnética. O sistema permaneceu em repouso por 5 min para a separação das fases e o volume do balão foi completado com água ultrapura tipo 1. Em seguida, 5,00 mL da fase orgânica foi transferida para um tubo de ensaio contendo 2,00 mL de NaOH (50% m/m) e 3,00 mL de piridina. O tubo foi submetido à aquecimento em banho-maria para evolução de cor (rosa). Essa etapa foi realizada utilizando (1) o processo de aquecimento original, com três rampas de aquecimento e (2) em apenas um estágio, conforme esquematizado na Figura 2.1(a)-(b), respectivamente.

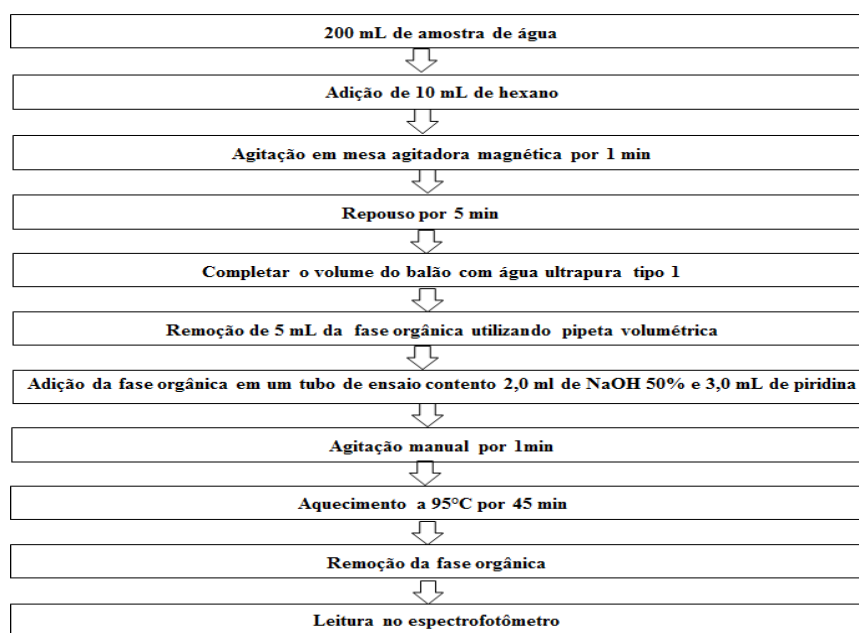
Figura 2.1 – Rampa de aquecimento em três etapas (Método tradicional): 45 °C por 30 min, 55°C por 45 min e 95 °C por 45 min e Rampa de aquecimento em uma única etapa (método adaptado): 95 °C por 45 min



Fonte: O autor (2023).

Na sequência, o tubo foi resfriado rapidamente em água corrente. O sobrenadante, que corresponde a fase orgânica foi adicionado em uma cubeta quartzo de 1 cm para medir a sua absorbância no comprimento de onda de 550 nm utilizando-se um espectrofotômetro SmartSpec 3000 Bio Rad. Para melhor visualização, um esquema simplificado do procedimento de preparo da amostra otimizado é mostrado na Figura 2.2.

Figura 2.2- Esquema do procedimento otimizado de preparo de amostra para análise de trialometanos



Fonte: O autor (2023).

### 2.1.4 Validação do método de determinação de trihalometanos

O método foi validado de acordo com o Guia de Validação do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO, 2020), que preconiza os procedimentos para validação de métodos analíticos. Alguns parâmetros foram determinados como seletividade, precisão, linearidade, faixa de trabalho e limites de detecção e quantificação.

#### 2.1.4.1 Seletividade e curva analítica

A seletividade do método foi avaliada por meio do estudo de efeito matriz, comparando as inclinações das duas curvas analíticas, uma utilizando água ultrapura tipo 1 e outra utilizando água filtrada obtida da ETA-UFV. O teste F de Snedecor (Eq. 1.8, capítulo 1), de homogeneidade de variâncias, foi utilizado para comparar as variâncias das replicatas das inclinações das curvas analíticas em estudo. Em seguida, as médias das inclinações dos analitos nas duas curvas analíticas, dentro da mesma faixa de concentração, foram comparadas utilizando o teste *t* de comparação de médias (*t*-Student), conforme Eq. 1.9 ou 1.11. Para que o efeito de matriz seja considerado inexistente, não deve haver diferença estatisticamente significativa entre as médias das inclinações.

Foram preparadas curvas analíticas em que amostras de água filtrada e água ultrapura tipo 1 foram fortificadas com o clorofórmio nas concentrações de 40; 80; 120; 160 e 200  $\mu\text{g L}^{-1}$ . As amostras foram analisadas em triplicata acompanhadas do branco. As curvas foram construídas utilizando-se a relação entre concentração do analito e os valores de absorbância.

#### 2.1.4.2 Limite de detecção (LD) e limite quantificação (LQ)

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram determinados pelo método baseado em parâmetros da curva analítica (INMETRO, 2020), de acordo com as Eqs. 1.16 e 1.17, descritas no capítulo 1.

#### 2.1.4.3 Recuperação, repetibilidade e precisão intermediária

Para avaliar a recuperação e a repetibilidade, amostras de água ultrapura tipo 1, isto é, isentas do analito, foram fortificadas em cada nível de interesse, isto é, 80; 160 e 200  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Todos os ensaios foram realizados em triplicata ( $n=3$ ). As recuperações foram calculadas de

acordo com a Eq. 1.18, descrita no capítulo 1. A repetibilidade, avaliada pelo coeficiente de variação (CV) foi determinado de acordo com a Eq. 1.19 (Capítulo 1).

A precisão intermediária foi determinada como supracitado, exceto pelo fato de ser realizado em três dias diferentes e não consecutivos por um mesmo analista nas mesmas condições de análise, totalizando para cada nível, nove réplicas. A precisão intermediária foi avaliada pelo coeficiente de variação (CV), determinado de acordo com a Eq. 1.19 (Capítulo 1).

## 2.2. Obtenção das amostras

A água utilizada para o efeito de matriz em trialometas foi coletada antes da etapa de desinfecção da estação de tratamento de água localizada na Universidade Federal de Viçosa (UFV). Essa água é do tipo filtrada e foi coletada em galões de polietileno com capacidade de 5 litros, em quantidade adequada para realizar as análises necessárias. Para a determinação de trialometas, as amostras de água foram coletadas em diferentes locais da rede de distribuição da ETA UFV, conforme especificado na Tabela 2.2, em duas datas distintas: 06/12/2022 e 13/12/2022.

Tabela 2.2 - Pontos de amostragem da água tratada, bem como a distância relativa entre cada ponto de coleta e o reservatório de armazenamento da Estação de Tratamento de Água (ETA-UFV)

Amostra/ Código	Local	Distância (m)
01	PVA	800
02	Dendrologia	1600
03	Alojamento feminino	1000
04	Ru Novo	1300
05	Divisão de saúde	1200
06	PVB	600
07	Restaurante Multiuso	550
08	Alojamento Pós	1500
09	Coluni	800
10	Alojamento Novo	450
11	Creche	800
12	RU	850
13	Fruticultura	1300
14	Veterinária	2000
15	Vila Gianet	2200
16	Effie Rolfs	1000
17	Garagem Central	1600
18	Arquitetura	700
19	DCE	550
20	Celulose e papel	1700

Fonte: O autor (2023).

A coleta das amostras foi realizada utilizando frascos de polietileno de baixa densidade, com capacidade para 250 mL e tampas rosqueáveis. As amostras foram coletadas em torneiras de cada ponto de coleta, com as torneiras abertas em uma vazão que fornecia um fluxo constante de água. Durante a coleta, foram tomados cuidados para garantir que os frascos fossem preenchidos completamente e que não houvesse a formação de bolhas, a fim de evitar perda por volatilização.

As principais características físico-químicas e microbiológicas das amostras de água foram analisadas baseadas nos métodos descritos na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 -Parâmetros, segundo os métodos de análise e os valores de referência para água tratada distribuída por sistemas de abastecimento público

Parâmetros	Método de análise*	Valores de referência
		Portaria GM/MS n.º 888, de 4 de maio de 2021
Coliformes Totais (NMP/100mL)	SMEWW 9223	Ausente
Escherichia coli (NMP/100mL)	SMEWW 9223	Ausente
Cor aparente /uC	SMEWW 2120 E	<15
Turbidez /uT	SMEWW 2130 B	<5
pH a 25°C	SMEWW 4500-H+ B	6,0 – 9,5
Cloro livre/ mg Cl <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	SMEWW 4500 Cl - G	≥ 0,2 ≤ 5,0
Cloro total/ mg Cl <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	SMEWW 4500 Cl - G	-

Fonte: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 24rd ed. 2022

## 2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.3.1. Desenvolvimento do método nos trihalometanos

De acordo com a Portaria de Consolidação GM/MS n° 888, datada de 4 de maio de 2021, o valor máximo permitido para THM totais na água destinada ao abastecimento público é de 100 µg/L, correspondente à soma dos TCM, TBM, BDCM e DBCM (BRASIL, 2021). Além disso, segundo a Organização Mundial da Saúde (WHO, 2017), o clorofórmio é o principal e mais comum THM encontrado na água. Considerando que o clorofórmio apresenta a maior concentração entre os trihalometanos presentes na água, representando aproximadamente 85% dessa classe de compostos (Carlos, 2002).

Amostras de água ultrapura tipo 1 fortificadas foram submetidas ao procedimento de análise empregando pentano e rampa de três estágios de aquecimento, conforme método original, e outro empregando hexano e uma rampa de aquecimento. Os resultados são

mostrados na Tabela 2.4, empregando uma curva na faixa de 40 a 200  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Os ensaios foram realizados em triplicata. De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que, dentro dos parâmetros avaliados, o método modificado apresentou um coeficiente de determinação maior para curva analítica, menores limites de detecção e quantificação e melhor resolução analítica. Um destaque do método modificado é a substituição de pentano por hexano. O método original utiliza pentano. Segundo (HUANG e SMITH, 1984), o pentano evapora antes do que o clorofórmio no processo de concentração (estágio de aquecimento), devido à sua alta pressão de vapor. Outro ponto que merece destaque é o tempo reduzido para a análise, que pode melhorar a frequência analítica do processo.

Tabela 2.4 - Fatores de estudado e suas respectivas respostas usadas para comparação da eficiência dos métodos

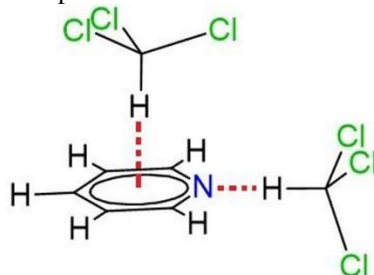
Fator estudado Solvente/Temperatura	R <sup>2</sup>	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Resolução Analítica ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Pentano; Rampa de três estágios de aquecimento*	0,977	15,17	45,95	32,99
Hexano; Estágio único de aquecimento	0,984	12,40	37,56	26,97

Notas: R<sup>2</sup>: Coeficiente de determinação da curva analítica 40; 80; 120; 160 e 200  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; LD: Limite de detecção; LQ: Limite de quantificação. \*45°C 30 min; 55 °C/ 45 min; 55°C/ 55min; 95°C/ 45 min.

Fonte: O autor (2023).

O êxito do resultado obtido neste trabalho pode ser justificado pela maior afinidade do clorofórmio pela fase piridina, independentemente do solvente. Este comportamento pode ser atribuído à formação do complexo clorofórmio-piridina, mesmo quando o clorofórmio está em baixas concentrações (BLASZKIEWICZ e PAJAK, 1978). O hidrogênio do clorofórmio é polarizado devido aos grupos de cloro que retiram elétrons. Como consequência, o hidrogênio parcialmente positivo interage com o par de elétrons livres do nitrogênio (H-nN) e a nuvem  $\pi$  do anel aromático (ligações de hidrogênio CH/ $\pi$ ) (Figura 2.3). Essas interações aumentam o ponto de ebulição do clorofórmio, reduzindo a sua perda na etapa de aquecimento, ao mesmo tempo em que reage no meio básico, deslocando o equilíbrio no sentido da formação do produto (Eq. 2.1).

Figura 2. 3 - Complexo estabilizador de clorofórmio-piridina

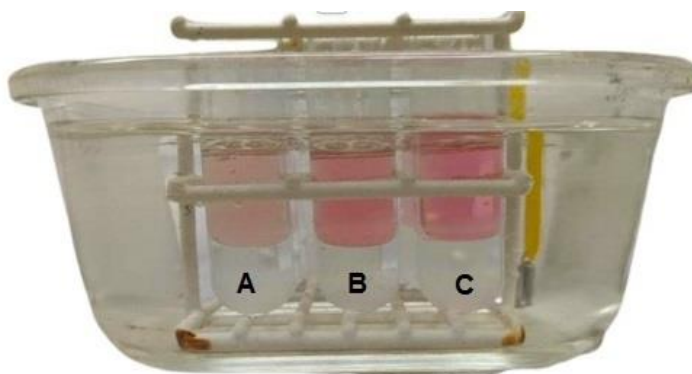


Clorofórmio (hexano)  $\rightleftharpoons$  Clorofórmio (piridina)  $\rightleftharpoons$  Clorofórmio-piridina (piridina)  $\rightleftharpoons$  produto da reação (piridina) (Eq.2.1)

O ponto de ebulição é uma propriedade física importante que afeta a facilidade de manuseio de um solvente. No caso do hexano, que possui um ponto de ebulição de 69 °C, é mais fácil de ser utilizado em condições de laboratório, pois requer uma temperatura mais elevada para evaporar em comparação ao pentano, que possui um ponto de ebulição mais baixo de 36 °C. Isso significa que o hexano tem uma maior estabilidade em temperatura ambiente, tornando o seu manuseio mais conveniente e seguro, especialmente em ambientes onde o controle de temperatura é desafiador (LEE, KIM e JOO, 2022). Além disso, o hexano geralmente é mais econômico em termos de custo. A disponibilidade e a demanda do hexano são maiores em comparação ao pentano, o que leva a um custo de aquisição geralmente mais baixo. Essa diferença de custo pode ser significativa, especialmente em grande escala, ou em processos que requerem o uso de quantidades substanciais desses solventes (TAMIZHDURAI et al., 2019).

Na Figura 2.4 é mostrada a coloração formada no preparo de amostra usando o método modificado para determinação de trialometanos pelo método espectrofotométrico.

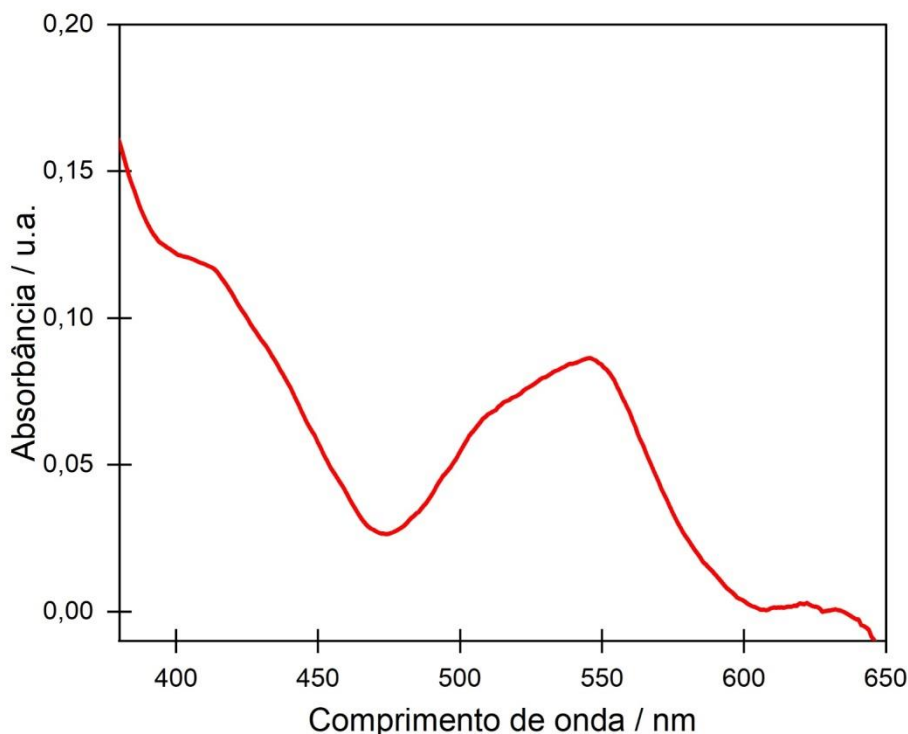
Figura 2. 4. Evolução de cor para determinação de trialometano sem águas tratadas pela formação do complexo clorofórmio-piridina, em diferentes concentrações de clorofórmio: A= 80  $\mu\text{g L}^{-1}$ , B=120  $\mu\text{g L}^{-1}$ , C=160  $\mu\text{g L}^{-1}$



A intensidade da coloração está diretamente relacionada à concentração de clorofórmio na amostra, permitindo a quantificação por meio de análise espectrofotométrica. Pode-se ver na Figura 2.4 sistemas reacionais ao final do processo referentes a amostras de água que continham diferentes concentrações de clorofórmio.

Foi obtido um espectro no modo de varredura da fase contendo o produto da reação da piridina com o clorofórmio, inicialmente presente na amostra de água com a concentração de  $120 \mu\text{g L}^{-1}$  (Figura 2.5). Pode-se observar que o produto formado absorve na região do ultravioleta e do visível. Como a região do visível apresenta menor interferência, visto que apenas moléculas coloridas absorvem nessa região, essa região foi selecionada para a análise, especificamente o comprimento de onda de 550 nm. Esse comprimento de onda foi utilizado por outros autores como Espigares et al. (2013), Cheshmekhezh et al. (2021) e Huang e Smith (1984). Essa característica demonstra a simplicidade e a eficácia do método espectrofotométrico.

Figura 2. 5 - Espectro Vis da fase orgânica obtida ao final da reação referente a uma amostra de água que continha  $120 \mu\text{g L}^{-1}$  de clorofórmio

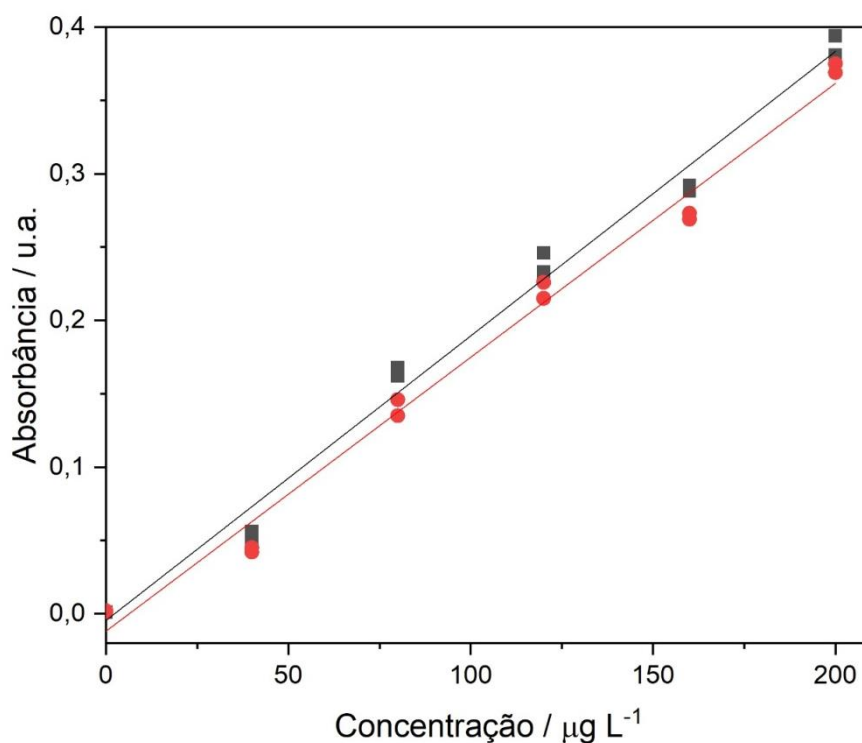


## 2.3.2. Validação do método de determinação de trialometanos

### 2.3.2.1. Seletividade, curva analítica e limites de detecção e quantificação

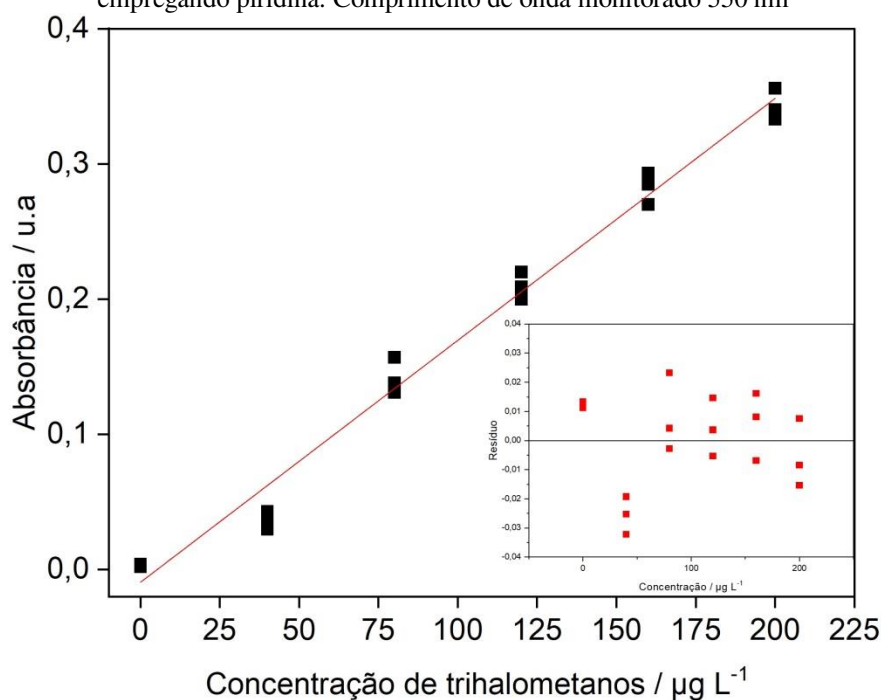
Para avaliação do efeito de matriz, realizou-se o teste F de Snedecor para análise de variância das inclinações da curva em água ultrapura tipo 1 e água filtrada da ETA-UFV, de acordo com as Eq. 1.8 capítulo 1. O valor de F encontrado foi menor que o valor de F tabelado, indicando que não há diferença estatística entre as variâncias das duas curvas. Portanto, foi utilizado o teste *t* (Student) para avaliação das médias das inclinações. O valor de *t* encontrado foi menor que o valor *t* tabelado, constatando-se que não houve presença de efeito de matriz, como pode ser observado na figura 2.6. Portanto, as curvas foram preparadas em água ultrapura tipo 1 para validação do método.

Figura 2.6 Estudo do efeito de matriz para trialometanos pelo método quantitativo de determinação trialometanos em água tratada.



Na Figura 2.7 é mostrada uma curva na faixa compreendida entre 40 e 200  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Pode-se observar um bom ajuste do modelo linear com coeficiente de determinação ( $R^2$ ) superior à 0,980. Além do valor do coeficiente de determinação, a qualidade do ajuste pode ser avaliada pelo gráfico de resíduos (inserção na Figura 2.4), que apresentaram pontos aleatoriamente distribuídos próximos do zero.

Figura 2.7 - Curva analítica para clorofórmio (40 a 200,00  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) obtida pelo método espectrofotométrico empregando piridina. Comprimento de onda monitorado 550 nm



Fonte: O autor (2023).

Outros parâmetros como sensibilidade, LD, LQ e resolução analítica são mostrados na Tabela 2.5. Os limites foram satisfatórios, com destaque para o limite de quantificação, que é bem menor que o que o VMP para THMs totais em água potável distribuída para abastecimento humano ( $< 100 \mu\text{g/L}$ ).

Tabela 2.5 - Parâmetros determinados pelo método quantitativo para determinação de trihalometanos em água empregando o método espectrofotométrico baseado em piridina

Equação da reta	R2	LD $\mu\text{g L}^{-1}$	LQ $\mu\text{g L}^{-1}$	Resolução $\mu\text{g L}^{-1}$
$y = 0,0018x - 0,0093$	0,985	$12,3 \pm (2,1)$	$37,3 \pm (4,2)$	$26,8 \pm (3,0)$
$y = 0,0015x - 0,0004$	0,989	$10,2 \pm (1,2)$	$30,9 \pm (3,7)$	$22,2 \pm (2,5)$
$y = 0,0013x + 0,0005$	0,982	$11,0 \pm (1,6)$	$36,3 \pm (5,0)$	$26,1 \pm (3,6)$

Nota: \*LD=Limite de detecção; LQ=Limite de quantificação

Fonte: O autor (2023).

### 2.3.2.2. Recuperação, repetibilidade e precisão intermediária

Os valores de recuperação encontrados são mostrados na Tabela 2.6. As recuperações ficaram entre 86,1 e 90,7%. Esses resultados são considerados satisfatórios pois se encontram na faixa aceitável entre 60 a 115 para concentrações de 10 a 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  e 80 a 110 para

concentrações entre  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  a  $1 \text{mg L}^{-1}$ , conforme determinado pelo (INMETRO, 2020). A precisão do método proposta foi avaliada a partir do ensaio realizado em réplicas sob condições de repetibilidade e precisão intermediária. Os valores de coeficiente de variação (CV), expresso em %, estão descritos na Tabela 2.6

Tabela 2. 6 -Valores obtidos para recuperação, repetibilidade e precisão intermediária do método de determinação de trihalometanos em água empregando o método espectrofotométrico baseado em piridina

Nível de concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Rec*. Intradia (%), n=3 (CV**%)	Rec*. Interdia (%), n=9 (CV**%)
80	86,1 (10,1)	86,3 (9,8)
120	90,7 (11,8)	87,7 (9,3)
160	88,5 (13,6)	88,5 (12,5)

\*Rec= Recuperação ; \*\*CV= coeficiente de variação. Valores recomendados pelo Inmetro: Concentração  $> 10$  a  $< 100 \mu\text{g L}^{-1}$ : Recuperação: 60 a 115%; Repetibilidade: CV  $< 21\%$ . Concentração:  $>100 \mu\text{g L}^{-1}$  a  $< 1 \text{mg L}^{-1}$ : Recuperação: 80 a 110%; Repetibilidade: CV  $< 21\%$ ;  
Fonte: O autor (2023).

De acordo com os resultados obtidos, pode-se perceber que todos os resultados foram inferiores a 15%, que é um valor recomendado para essa faixa de concentração segundo o (INMETRO, 2020).

Diferentes trabalhos que determinam trihalometanos em água são descritos na Tabela 2.7. Pode-se perceber que os resultados obtidos são comparáveis a outros métodos. Vale ressaltar que as técnicas baseadas em cromatografia são caras, que requerem manutenção adequada e analistas com treinamento específico (INMETRO, 2020). Além disso, o preparo de amostras é bem mais complexo comparado ao desenvolvido neste trabalho.

Tabela 2.7- Comparação da técnica analítica, preparo de amostras, faixa de trabalho e limite de detecção de alguns trabalhos na literatura com este trabalho para determinação de trialomitanos em água

Técnica analítica	Preparo de amostras	Faixa linear da curva ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Limite de quantificação ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Ref.
Espectrometria de massa headspace (HS-MS)	Headspace	2-500	TCM (2,0), BDCM (2,0), DBCM (2,0) e TBM (2,0)	(Serrano e Gallego, 2007)
Cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons (ECD)	Purge-and-trap	3-50	TCM (0,10), BDCM (0,05), DBCM (0,05) e TBM (0,15)	(Allonier <i>et al.</i> , 2000)
Cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons (ECD)	MEFS-HS	0,1 - 100	TCM (0,5), BDCM (0,1), DBCM (0,1) e TBM (0,1)	(Carlos <i>et al.</i> , 2011)
Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa	HS-SDME	0,5-200	TCM (1,6), BDCM (1,7), DBCM (2,9) e TBM (2,8)	(Aguilera-Herrador <i>et al.</i> , 2008)
Espectrofotometria de absorção Molecular UV-Vis	ELL	500 a 2000	TCM (500)	(Rodman <i>et al.</i> , 2005)
1. Cromatografia gasosa com detector de condutividade eletrolítica (ELCD) e	1 -purge and trap	1 500-1 $\times$ 10 <sup>5</sup>	TCM (1.370), BDCM (3.900), DBCM 2.260 e TBM 2.350	(Tominaga e Mídio, 2003)
2. Cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons (ECD)	2-ELL	2 500-4 $\times$ 10 <sup>4</sup>	TCM (740), BDCM (400), DBCM (700) e TBM (270)	
Espectrofotometria de absorção Molecular UV-Vis	ELL	40-200	TCM (36)	<b>Este trabalho</b>

Nota: TCM: triclorometano; BDCM: bromodichlorometano; DBCM: dibromoclorometano; TBM: tribromometano; HS-SDME: Microextração com gota suspensa e headspace, do inglês Headspace-single drop microextraction; MEFS-HS: Microextração em fase sólida e headspace, do inglês Head Space Solid Phase Micro-Extraction; LLE: Extração Líquido-Líquido, do inglês Liquid Liquid Extraction.

Fonte: O autor (2023)

### 2.3.2.3. Análise de THM de amostras de água coletadas na rede de distribuição da UFV

Após a validação do método, foram realizadas análises de trialomitanos na água da rede de distribuição da UFV e as águas coletadas foram caracterizadas conforme mostrado na Tabela 2.3. As amostras de água coletadas no dia 06/12 e 13/12 de 2022 foram submetidas a análises físico-químicas, cujos resultados são mostrados na Tabela 2.8. Referente às análises microbiológicas realizadas, todas as amostras demonstraram ausência de Coliformes Totais e *Escherichia coli*, conforme exigido pela portaria GM/MS n° 888, de 4 de maio de 2021. Quanto às análises de pH, cor, cloro livre, cloro total e turbidez, apenas a análise de cor para Restaurante Universitário Novo, Pavilhão de Aulas B (PVB), apresentaram valores acima dos

limites estabelecidos pela legislação, enquanto as demais análises estão em conformidade com a legislação aplicável.

Tabela 2.8 – Parâmetros físico-químicos e análise trihalometanos empregando o método espectrofotométrico baseado em piridina em água nos pontos da rede de distribuição da ETA-UFV

Amostra	pH	Cor uC	Cloro livre mg Cl <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	Cloro total mg Cl <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	Turbidez UT	THM µg/L
PVA <sup>1</sup>	7,3	<5	0,96	1,04	0,20	< LQ
Dentrologia	7,4	<5	0,94	1,01	0,20	< LQ
Alojamento Feminino	7,2	6	0,98	0,99	0,25	33,58 ± 0,58
RU <sup>2</sup> Novo	7,3	30	1,28	1,43	1,66	51,84 ± 2,06
Divisão de saúde	7,1	6	0,65	0,88	0,22	< LQ
PVB <sup>3</sup>	7,3	75	2,02	2,22	3,66	<b>55,46 ± 2,06*</b>
Restaurante Multiuso	7,2	<5	1,05	1,08	0,21	< LQ
Alojamento Pós Coluni	7,4	9	0,97	1,01	0,81	30,46 ± 0,88
Coluni	7,3	<5	0,81	0,86	0,35	30,88 ± 0,88
Alojamento Novo	7,5	<5	0,98	1,12	0,27	< LQ
Creche	7,2	<5	0,95	1,05	0,69	45,00 ± 2,60
RU <sup>2</sup>	7,4	<5	0,83	0,91	0,30	< LQ
Fruticultura	7,3	<5	0,97	0,97	0,54	53,68 ± 1,48
Veterinária	7,6	<5	0,32	0,52	0,30	46,58 ± 2,60
Vila Gianet	7,3	<5	0,77	0,77	0,54	51,84 ± 1,11
Effie Rolfs	7,4	<5	0,85	0,95	0,33	44,47 ± 0,37
Garagem Central	7,4	<5	0,95	0,97	0,42	43,16 ± 1,20
Arquitetura	7,3	10	0,89	0,91	0,41	48,16 ± 1,86
DCE	7,3	<5	1,07	1,09	0,27	52,11 ± 1,48

<sup>1</sup>. PVA: Pavilhão de Aulas A; <sup>2</sup>. RU: Restaurante Universitário. <sup>3</sup>. PVA: Pavilhão de Aulas B; Fonte: O autor (2023). \*Maior valor encontrados.

Uma imagem da realização das análises é mostrada na Figura 2.7.

Figura 2.7- Tubos de ensaio contendo amostras de água dos pontos da rede de distribuição da ETA-UFV para quantificação de trihalometanos empregando o método espectrofotométrico



Fonte: O autor (2023).

Como mostrado na Tabela 2.7, as análises realizadas no dia 06/12 e 13/12 de 2022 apresentaram valores que variam de 13,58 a 55,46  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Esses valores estão dentro do padrão estabelecido pela portaria GM/MS n° 888, de 4 de maio de 2021, que estabelece um limite máximo de 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  para a concentração de THMs na água potável. O maior teor de trihalometanos foi encontrado para o PVB. Tal resultado pode ser explicado pelo fato da água ter apresentado um maior teor de turbidez e teor de cloro livre (Tabela 2.5), que são fatores que podem influenciar a formação de THM. A turbidez é uma medida da quantidade de partículas em suspensão na água, enquanto o cloro livre é o cloro que ainda não reagiu com a matéria orgânica presente na água. Quanto maior a turbidez e o teor de cloro livre, maior a formação de THM.

#### **2.4. CONCLUSÃO PARCIAL**

Um método alternativo para determinação de trihalometanos (THM) foi desenvolvido e validado, utilizando a técnica de Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis. A técnica permitiu uma medição mais rápida, acessível e barata, sendo uma alternativa viável para laboratórios em que não se têm acesso a cromatografia à gás com Detector por Captura de Elétrons (GC-ECD) ou Massas (GC-MS). Além disso, os custos operacionais e de manutenção destes equipamentos são altos, além das etapas laboriosas de preparo de amostras. Amostras de água coletada em diferentes pontos da UFV apresentaram concentrações de trihalometanos, porém em concentrações inferiores aos estabelecidos pela Portaria 888, o que ressalta a importância do monitoramento desses compostos. Em suma, o desenvolvimento de métodos alternativos e mais acessíveis para a medição de trihalometanos é importante para melhorar o monitoramento ambiental das medições relacionadas à água e promover uma sociedade mais saudável.



### 3.1. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1.1. Padrões e reagentes

Os padrões e reagentes utilizados neste trabalho são descritos nas Tabelas 3.1.

Tabela 3.1 - Informações referentes aos padrões e reagentes utilizados na pesquisa

Reagentes	Pureza (%)	Marca
Pool contendo padrões de ácidos haloacéticos contendo MCAA; MBAA; DCAA; TCAA; BCAA; DBAA; DCBAA; DBCAA; TBAA em MTBE. Cada composto na concentração de 2000 $\mu\text{g mL}^{-1}$	99	Sigma Aldrich
Sulfato de sódio	99	Vetec
Sulfato de cobre II	98,5	Vetec
Bicarbonato de sódio	99,7	Dinâmica
Metanol	99,9	Dinâmica
Ácido Sulfúrico	98	Neon
Éter terc-butil metílico (MTBE)	Grau HPLC 99,9	Sigma Aldrick

AMCA: ácido monocloraacético; AMBA: ácido monobromoacético; ADCA: ácido dicloroacético; ATCA: ácido tricloroacético; ABCA: ácido bromocloroacético; ADDBA: ácido dibromoacético; ABDCA: ácido bromodicloroacético; ADBCA: ácido dibromocloroacético; ATBA: ácido tribromoacético

Fonte: O autor (2023).

#### 3.1.2 Preparo de soluções

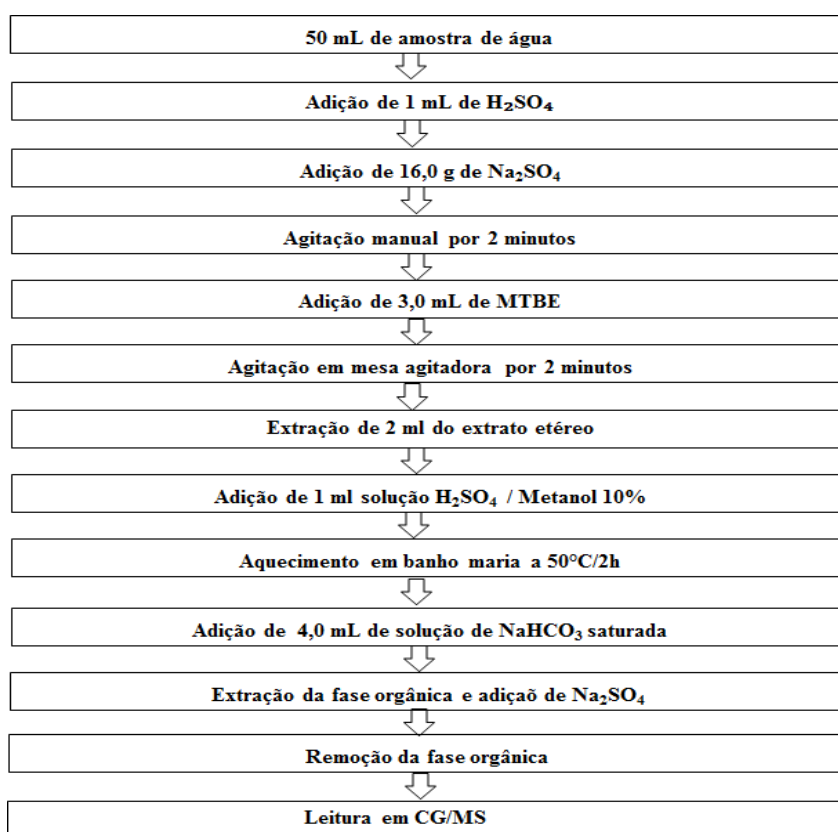
Uma solução estoque ( $20 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) de ácidos haloacéticos contendo os padrões MCAA; MBAA; DCAA; TCAA; BCAA; DBAA; DCBAA; DBCAA e TBAA foi preparada em éter terc-butil metílico (MTBE), e armazenada em freezer ( $-4^{\circ}\text{C}$ ). Uma solução intermediária ( $7143 \mu\text{g L}^{-1}$ ) contendo os ácidos haloacéticos foi preparada a partir da solução estoque, também usando o MTBE, e foi armazenada em freezer ( $-4^{\circ}\text{C}$ ).

#### 3.1.3. Análise dos ácidos haloacéticos

A análise dos ácidos haloacéticos foi realizada de acordo com o método adaptado descrito por Franco (2021). O método adaptado envolveu a extração e derivatização das amostras. Para a extração, inicialmente, 50,00 mL da amostra foram acidificados com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado atingir-se pH 0,5. Em seguida, foram adicionados 16,00 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro. Essa mistura foi vigorosamente agitada manualmente por 2 minutos. Posteriormente, foram adicionados 3,00 mL de éter metil-terc-butílico (MTBE) de alta pureza seguido de agitação em mesa agitadora por 2 minutos e repouso para que ocorresse a separação das fases aquosa e etérea.

O extrato etéreo foi submetido à derivatização por meio da adição de 1,00 mL de uma solução contendo  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /metanol (10% v/v) em 2,00 mL do extrato, seguido de aquecimento em banho-maria a 50 °C por um período de 2 horas. Em seguida, foi realizada a adição de 4,00 mL de uma solução saturada de  $\text{NaHCO}_3$  em incrementos de 1,00 mL, com agitação manual por 1 minuto, seguido de resfriamento pelo mesmo período de tempo. Após a separação das fases, o extrato etéreo foi transferido para um tubo de ensaio e pequenas quantidades de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro, foram adicionadas para garantir a remoção completa da água presente. O material foi então acondicionado em um frasco de 2 mL e armazenado em um freezer até ser analisado por Cromatografia a Gás acoplada à Espectrometria de Massas (GC/MS). Um esquema simplificado do procedimento de preparo da amostra pode ser visualizado na Figura 3.1. A detecção dos ácidos haloacéticos foi aprimorada por meio do uso de um método de monitoramento de íons seletivo (SIM - *Selected Ion Monitoring*).

Figura 3.1 - Representação esquemática do procedimento de extração empregando Extração Líquido-Líquido e derivatização da amostra



Fonte: O autor (2023).

### 3.2. Adaptação da etapa de extração do método

Para melhorar a resposta analítica, algumas condições do método original foram modificadas e avaliadas. Para esse ensaio, uma solução contendo 20  $\mu\text{g L}^{-1}$  de todos os analitos foi submetida a três diferentes métodos de extração:

**Método original**, Franco (2021): Uso de MTBE+Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Utilizou-se MTBE (metil-terc-butil éter) como solvente de extração, juntamente com os sais Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (sulfato de cobre II) e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (sulfato de sódio).

**Adaptação 1:** MTBE+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Nessa adaptação, o solvente MTBE foi utilizado em conjunto apenas com o sal Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Essa modificação foi realizada para verificar se a presença do sal Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> poderia ser suficiente para garantir a extração adequada dos analitos.

**Adaptação 2:** MTBE: Nessa adaptação, apenas o solvente MTBE foi utilizado, sem a adição de qualquer sal. Essa variação foi avaliada para determinar se apenas o solvente era capaz de extrair os ácidos haloacéticos de forma eficiente.

### 3.3. Análise por GC/MS

Os ácidos haloacéticos foram analisados usando GC/MS QP 2020 da Shimadzu, sendo as condições cromatográficas empregadas no trabalho descritas no Quadro 3.1.

Quadro 3.1 - Condições do Cromatógrafo a Gás acoplado a Espectrometria de Massas (GC/MS) para a análise de ácido haloacéticos em águas tratadas

<b>GC</b>	<b>Shimadzu QP 2020</b>
Volume de amostra ( $\mu\text{L}$ )	3
Modo de Injeção	<i>Splitless</i>
Temperatura do injetor ( $^{\circ}\text{C}$ )	280
Coluna	OV-5: 30m X 0,25 mm d. i. X 0,25 $\mu\text{m}$ (espessura de filme)
Programação do forno	35 $^{\circ}\text{C}$ por 5 min, rampa de 15 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 90 $^{\circ}\text{C}$ , seguido de rampa de 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 200 $^{\circ}\text{C}$
Gás de arraste	Hélio (99,9995%)
Fluxo do gás de arraste ( $\text{mL min}^{-1}$ )	3 (constante)
Tempo total de corrida (min)	12,5 min
<b>MS</b>	<b>Shimadzu 2010 Plus</b>
Tempo de corte do solvente (min)	5,5min
Velocidade de aquisição ( <i>s/scan</i> )	0,5 <i>s/scan</i>
Modo de ionização	Impacto eletrônico (70 eV)
Modo de operação do massas	Monitoramento seletivo de íons
Temperatura da Linha de Transferência ( $^{\circ}\text{C}$ )	280

Fonte: O autor (2023).

Os valores da razão  $m/z$  específicos a cada analito monitoradas no modo “SIM” são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Valores da razão  $m/z$  específicos a cada analito monitoradas no modo “SIM

Analito	Massas dos fragmentos ( $m/z$ )		
AMCA	59	77	51
AMBA	59	72	93
ADCA	59	83	85
ATCA	59	117	-
ABCA	59	119	-
ADBA	59	173	107
ABDCA	59	163	141
ADCBA	59	207	209
ATBA	59	251	253

AMCA: ácido monocloroacético; AMBA: ácido monobromoacético; ADCA: ácido dicloroacético; ATCA: ácido tricloroacético; ABCA: ácido bromocloroacético; ADBA: ácido dibromoacético; ABDCA: ácido bromodicloroacético; ADBCA: ácido dibromocloroacético; ATBA: ácido tribromoacético

Fonte: O autor (2023).

### 3.4. Validação do método de determinação de trialometanos

O método foi validado de acordo com o Guia de Validação do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial INMETRO (2020), que preconiza os procedimentos para validação de métodos analíticos. Alguns parâmetros foram determinados como seletividade, precisão, linearidade, faixa de trabalho e limites de detecção e quantificação.

#### 3.4.1. Seletividade e curva analítica

De semelhante modo ao que foi descrito no Capítulo 2, A seletividade do método foi avaliada por meio do estudo de efeito matriz, comparando as inclinações das duas curvas analíticas, uma utilizando água ultrapura tipo 1 e outra utilizando água filtrada coletado logo após a etapa de filtração da ETA-UFV. O teste F de Snedecor (Eq. 1.8, Capítulo 1) foi utilizado para comparar as variâncias das curvas analíticas em estudo. Em seguida, as médias das inclinações das duas curvas analíticas, dentro da mesma faixa de concentração, foram comparadas utilizando o teste  $t$  de comparação de médias ( $t$ -Student), conforme Eq. 1.9 ou 1.11.

Alíquotas da solução intermediária de ácidos haloacéticos ( $7143 \mu\text{g L}^{-1}$ ) foram diluídas, utilizando MTBE como solvente de modo a obter soluções de trabalho de HAAs nas

concentrações de 5; 10; 25; 50; 75; 100; 125 e 150  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Foi construída uma curva de padronização interna, geradas pela razão entre a área do pico do analito em função da concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ). Cada ponto da curva foi injetado três vezes de maneira aleatória para avaliar-se as variações ao longo da curva analítica.

### **3.4.2. Limite de detecção (LD) e limite quantificação (LQ)**

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram determinados utilizando-se um método que se baseia nos parâmetros obtidos a partir da curva analítica, de acordo com as Equações 1.16 e 1.17, descritas no Capítulo 1, conforme especificado pelo (INMETRO, 2020).

### **3.4.3. Recuperação, repetibilidade e precisão intermediária**

Para avaliar-se a recuperação e a repetibilidade, amostras de água ultrapura tipo 1, que não continham o analito em estudo, foram fortificadas em cada nível de concentração desejado: 25, 50 e 75  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Todos os ensaios foram realizados em triplicata ( $n=3$ ). As recuperações foram calculadas utilizando a Equação 1.18, conforme descrito no Capítulo 1. A repetibilidade foi avaliada pelo coeficiente de variação (CV), determinado pela Equação 1.19, também descrita no Capítulo 1.

A precisão intermediária foi determinada de semelhante modo ao descrito anteriormente, porém, os ensaios foram realizados em três dias distintos não consecutivos e por um mesmo analista, sob as mesmas condições de análise. Portanto, ao final do processo, para cada nível de concentração, foram obtidas nove réplicas. A precisão intermediária também foi avaliada pelo coeficiente de variação (CV), utilizando a Equação 1.19 mencionada no Capítulo 1.

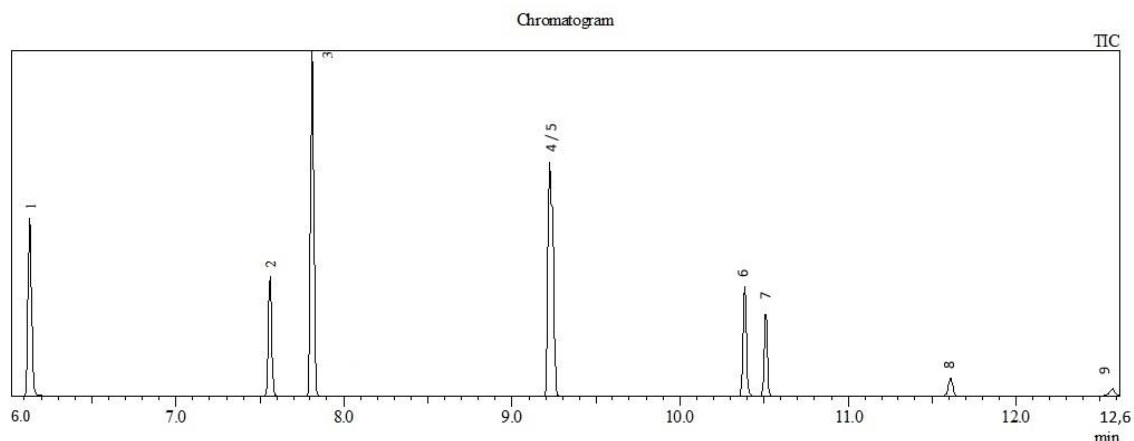
## **3.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **3.5.1. Análise dos ácidos haloacéticos**

Inicialmente, as condições instrumentais foram avaliadas, sendo os resultados cromatográficos obtidos mostrados na Figura 3.2. Pode-se observar uma separação dos picos satisfatória, os quais foram eluídos durante uma corrida cromatográfica de 12,5 minutos. As análises foram conduzidas no modo "SIM" (*Selected Ion Monitoring*), que permite o

monitoramento de valores específicos de razão  $m/z$  (massa/carga) dos fragmentos de cada composto. Esse modo de aquisição proporciona maior sensibilidade e seletividade em comparação com o modo "TIC" (*Total Ion Chromatogram*), resultando em um aumento na relação sinal/ruído, conforme mostrado na Figura 3.2.

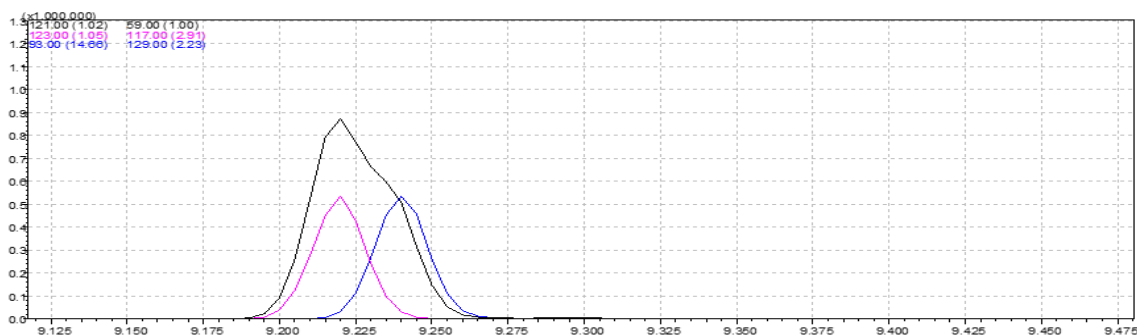
Figura 3.2 - Cromatograma realizado no modo TIC (*Total Ion Chromatogram*) para uma solução padrão de ácidos haloacéticos ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$ )



Nota: 1: AMCA: ácido monocloroacético; 2: AMBA: ácido monobromoacético; 3: ADCA: ácido dicloroacético; 4: ATCA: ácido tricloroacético; 5: ABCA: ácido bromocloroacético; 6: ADBA: ácido dibromoacético; 7: ABDCA: ácido bromodicloroacético; 8: ADBCA: ácido dibromocloroacético; 9: ATBA: ácido tribromoacético.  
Fonte: O autor (2023).

De acordo com o cromatograma mostrado na Figura 3.2, em geral, os picos dos analitos apresentaram uma boa resolução cromatográfica, exceto para os picos 4 e 5, correspondentes ao ácido tricloroacético e ao ácido bromocloroacético, respectivamente. Esses compostos, devido aos seus pontos de ebulição próximos, aproximadamente  $196 \text{ }^\circ\text{C}$ , apresentaram uma coeluição, isto é, uma sobreposição de seus sinais cromatográficos. No entanto, esse problema foi solucionado ao utilizar o modo de injeção SIM (*Selected Ion Monitoring*), conforme mostrado na Figura 3.3.

Figura 3.3- Cromatograma modo SIM (*Selected Ion Monitoring*) para os ácidos tricloroacéticos e ácido bromocloroacético ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$ )



Fonte: O autor (2023).

O modo SIM permite eliminar picos cromatográficos interferentes ao monitoramento apenas das massas dos fragmentos específicos de cada analito. Os tempos de retenção obtidos são mostrados na Tabela 3.3. Pode-se observar que o tempo de corrida obtido neste trabalho (12,57 min) foi relativamente curto em comparação com outros trabalhos. Os tempos de corrida obtidos por Xie, 2021; Nikolaou *et al.*, 2002 e Concetta *et al.*, 2019 foram de 47, 31 e 48,8 minutos, respectivamente.

Tabela 3.3. Sequência e tempo de retenção com que cada ácido haloacético é detectado por GC-MS

<b>Analito</b>	<b>Tempo de retenção (min.)</b>
Ácido monocloroacético	6,13
Ácido monobromoacético	7,56
Ácido dicloroacético	7,81
Ácido tricloroacético	9,22
Ácido bromocloroacético	9,24
Ácido dibromoacético	10,38
Ácido bromodicloroacético	10,51
Ácido dibromocloroacético	11,61
Ácido tribromoacético	12,57

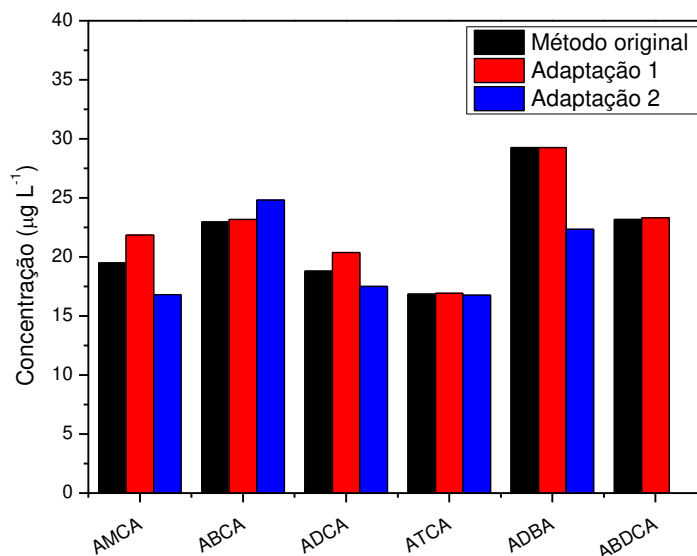
Fonte: O autor (2023).

O método proposto apresenta uma vantagem significativa em relação ao tempo de corrida quando comparado com o de outros autores conforme relatado acima. Essa redução do tempo é muito importante, pois permite a obtenção de resultados de forma rápida e eficiente sendo de grande benefício para os pesquisadores e laboratórios que realizam essas análises de HAAs. Uma entrega rápida na demanda dos resultados é essencial para tomada de decisão ou ajuste no processo de tratamento da água nas ETAs.

### 3.5.2. Adaptação do método

Na sequência, o método de preparo de amostra, baseado na técnica de extração líquido-líquido, foi adaptado e os resultados são mostrados na Figura 3.4. Essas diferentes adaptações foram realizadas para comparar e avaliar a eficiência de extração dos ácidos haloacéticos em cada condição.

Figura 3.4 – Adaptação do método de extração de ácidos haloacéticos por GC-MS. Nota: AMCA: ácido monocloraacético; ADCA: ácido dicloroaacético; ATCA: ácido tricloroaacético; ABCA: ácido bromocloroaacético; ADBA: ácido dibromocloroaacético; ABDCA: ácido bromodichloroaacético. Método original: Uso de MTBE+CU<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Adaptação 1: MTBE+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Adaptação 2: MTBE



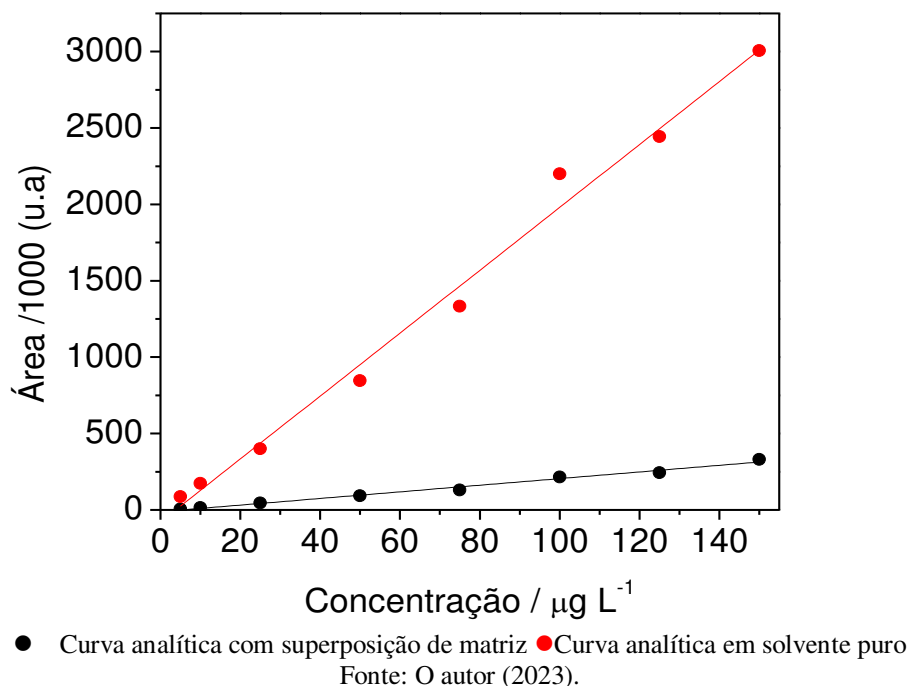
Pode-se observar que o método adaptado 1, utilizando o MTBE+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> apresentou resultado semelhante ao método original, por isso esse método foi o escolhido. Tal resultado pode ser justificado pelo efeito *salting out* promovido pelo uso de sulfato de sódio, mencionado no método de referência da USEPA (1995). A adição de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tem a finalidade de aumentar a força iônica da fase aquosa e favorecer o deslocamento dos HAAs para a fase orgânica. Além disso, a adição de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> também diminui a solubilidade do MTBE (Metil Tert-Butil Éter) na fase aquosa. O MTBE é frequentemente usado como solvente orgânico na extração de compostos voláteis. Ao reduzir a solubilidade do MTBE na fase aquosa, é possível aumentar a sua concentração na fase orgânica, o que melhora a recuperação dos analitos.

### 3.5.3. Seletividade, curva analítica e limites de detecção e quantificação

Para avaliar a seletividade do método, curvas em água ultrapura tipo 1 e água filtrada obtida após a etapa de filtração da ETA-UFV foram construídas. Inicialmente, o teste F de Snedecor foi aplicado para avaliar a variância das replicatas das inclinações obtidas e na sequência o teste *t* de Student para análise das médias, conforme Eqs. 1.8 e 1.11, descritas no Capítulo 1. Os resultados indicaram a presença de um efeito de matriz na amostra, como pode ser observado na Figura 3.5. Essa ocorrência provavelmente se deve à interação entre o

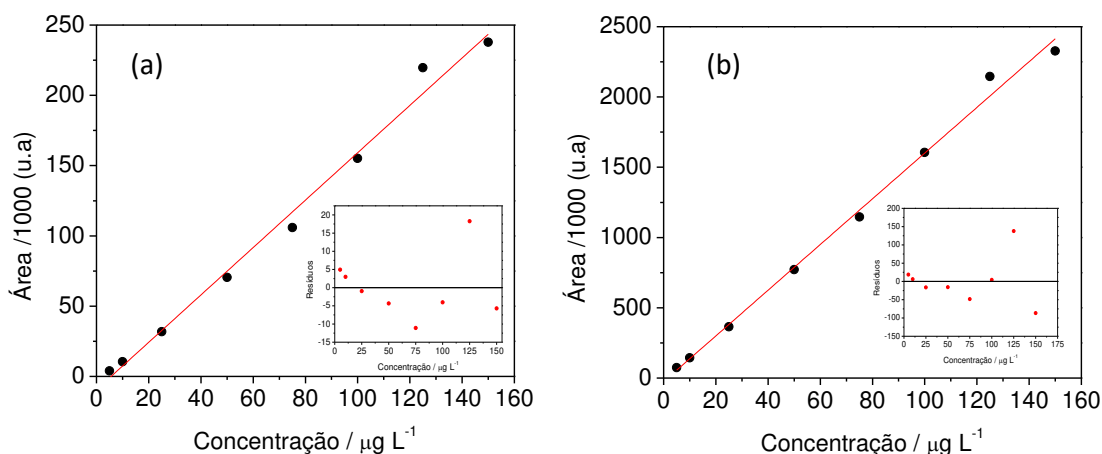
analito em estudo e os componentes da matriz. Por este motivo, curvas matrizadas foram utilizadas nas etapas posteriores de validação do método.

Figura 3.5 Estudo do efeito de matriz para ácido tricloroacético pelo método quantitativo de determinação ácidos haloacéticos em água tratada.



Na Figura 3.6(a)-(b) são mostradas as curvas correspondentes ao ácido tricloroacético e ao dicloroacético, respectivamente. Essas curvas foram selecionadas como referência devido ao fato de que, juntos, ambos analitos representam mais de 92% de todos os ácidos haloacéticos identificados, conforme constatado nos estudos realizados por Li et al. (2008) e Lima e Paschoalato (2014). As demais curvas são mostradas no Anexo I.

Figura 3.6- Curvas analíticas do (a) ácido tricloroacético e (b) ácido dicloroacético obtidos pelo método quantitativo de determinação de ácidos haloacéticos em água. Inserções: Gráfico de resíduos



Fonte: O autor (2023).

As equações de reta, obtidas as curvas analíticas de cada analito são mostradas na Tabela 3.4. Foi observado um bom ajuste do modelo linear, com um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) superior a 0,990. Além do valor do  $R^2$ , a qualidade das curvas analíticas foi avaliada por meio da análise dos gráficos de resíduos, que exibiram pontos distribuídos aleatoriamente próximos de zero. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) também são apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3. 2 - Equação da reta, coeficiente de determinação, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), resolução analítica obtidos para o método quantitativo de análise de ácidos haloacéticos

Analito	Equação da reta	$R^2$	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Resolução ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
AMCA	$y = 11099 x - 61819$	0,9931	8,64	28,79	14,67
AMBA	$y = 969,44 x - 3089,9$	0,9944	7,78	25,93	13,21
ADCA	$y = 1686,1 x - 9426,3$	0,9905	10,11	33,70	17,17
ATCA	$y = 16261 x - 25326$	0,9946	7,65	25,49	12,99
ABCA	$y = 2240,4 x - 10250$	0,9916	9,49	31,65	16,13
ADBA	$y = 5351 x - 27834$	0,9939	8,08	26,95	13,73
ABDC	$y = 195,44 x - 1211,1$	0,9906	10,07	33,58	17,11
ADCB	$y = 529,69 x - 5532,6$	0,9880	11,05	36,86	18,78
ATBA	$y = 358,13 x - 3272,9$	0,9917	9,45	31,53	16,06

AMCA: ácido monocloroacético; AMBA: ácido monobromoacético; ADCA: ácido dicloroacético; ATCA: ácido tricloroacético; ABCA: ácido bromocloroacético; ADBA: ácido dibromoacético; ABDC: ácido bromodichloroacético; ADBCA: ácido dibromocloroacético; ATBA: ácido tribromoacético

Fonte: O autor (2023).

O método empregado demonstra capacidade de detecção e quantificação de baixas concentrações de ácidos haloacéticos, com limites de detecção que variam de 7,65 a 11,05  $\mu\text{g L}^{-1}$  e limites de quantificação de 25,49 a 36,86  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Esses valores estão abaixo do valor máximo estabelecido pela Portaria GM/MS n.º 888, de 4 de maio de 2021, que estabelece 80  $\mu\text{g L}^{-1}$  como VMP para o somatório dos HAAs mencionados anteriormente.

#### 3.5.4. Recuperação, repetibilidade e precisão intermediária

A avaliação da exatidão do método foi realizada por meio de estudo de recuperação e os resultados podem ser observados na Tabela 3.3, que variaram entre 79,6 e 95,2%. Esses valores são considerados satisfatórios, uma vez que estão dentro da faixa aceitável de 60 a 115% para concentrações de 10 a 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ , de acordo com as diretrizes do INMETRO (2020).

A precisão do método proposto foi avaliada por meio de ensaios de repetibilidade e precisão intermediária. Os valores do coeficiente de variação (CV), expressos em

porcentagem, também são apresentados na Tabela 3.3. Esses valores demonstram uma precisão satisfatória, uma vez que estão abaixo do valor máximo aceitável de 21%, conforme estabelecido pelo INMETRO (2020).

Tabela 3.3- Porcentagens de recuperação, repetibilidade e precisão intermediária obtida para os três níveis de concentração estudados (25, 50 e 75  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) para o método quantitativo para determinação de ácidos haloacéticos em água tratada por Cromatografia a Gás acoplada a Espectrometria de Massas (GC-MS)

Analito	Recuperação % (Repetibilidade %)			Precisão intermediária %		
	25	50	75	25	50	75
	( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) <sup>b</sup>	( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) <sup>b</sup>	( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) <sup>b</sup>
AMCA	84,5 (0,5)	79,6 (1,9)	85,6 (1,8)	2,2	4,6	2,8
AMBA	83,4 (0,5)	82,7 (1,4)	88,1 (1,5)	2,3	3,4	2,2
ADCA	95,2 (1,0)	82,4 (1,7)	87,8 (2,7)	4,2	4,1	4,0
ATCA	88,2 (0,7)	84,6 (1,5)	86,0 (1,7)	3,2	3,5	2,7
ABCA	83,4 (0,6)	83,2 (0,6)	84,3 (2,0)	2,8	1,4	3,2
ADBA	84,6 (0,5)	86,4 (1,3)	87,0 (2,4)	2,3	3,0	3,7
ABDCA	83,7 (0,4)	81,8 (1,0)	85,0 (0,6)	2,0	2,5	1,0
ADCBA	94,3 (0,4)	83,1 (0,9)	85,0 (2,3)	1,8	2,1	3,6
ATBA	86,9 (0,6)	81,1 (1,5)	87,6 (2,9)	2,5	3,7	4,4

AMCA: ácido monocloraacético; AMBA: ácido monobromoacético; ADCA: ácido dicloroacético; ATCA: ácido tricloroacético; ABCA: ácido bromocloroacético; ADBA: ácido dibromoacético; ABDCA: ácido bromodicloroacético; ADCBA: ácido dibromocloroacético; ATBA: ácido tribromoacético. <sup>a</sup>Número de repetições = 3. <sup>b</sup>Precisão intradia é dada entre parênteses como desvio padrão relativo (n = 3): Valores recomendados pelo Inmetro: Concentração > 10 a < 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ : Recuperação: 60 a 115%; Repetibilidade: CV < 21%. Concentração: >100  $\mu\text{g L}^{-1}$  a < 1  $\text{mg L}^{-1}$ : Recuperação: 80 a 110%; Repetibilidade: CV < 21%.  
Fonte: O autor (2023).

Os resultados dos estudos de recuperação obtidos nesse trabalho foram comparados com estudos realizados por outros autores, como mostrado na Tabela 3.6. Pode-se observar que valores semelhantes foram encontrados por outros pesquisadores. Todos os valores apresentados na tabela estão dentro da faixa considerada satisfatória de acordo com as diretrizes do INMETRO (2020). Essas análises comparativas e a conformidade com as diretrizes do Inmetro mostram a confiabilidade e a validade do método proposto, indicando que ele pode ser aplicado com segurança e eficiência na determinação de ácidos haloacéticos em águas tratadas.

**Tabela 3.6.** Diferentes métodos usados para a determinação de HAAs em amostras de água tratada

Técnica analítica	Preparo de amostra	Faixa linear da curva ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Recuperação (%)	Referência
CG-ECD	LLE	0,25-30	78,1-123,7	(Nikolaou <i>et al.</i> , 2002)
HPIC MS/MS	ID	0,02-250	81,7-119	(XUE <i>et al.</i> , 2016)
UHPLC	SPE	0,1-100	98,13 a 100,57	(Kadmi <i>et al.</i> , 2015)
IC-MS/MS	ID	0,25-20	88,1-120	(Concetta <i>et al.</i> , 2019)
LC-MS/MS	ID	0,5-100	70-130	(Planas <i>et al.</i> , 2019)
CG-MS	LLE	2-1000	79,7-113,2	Franco <i>et al.</i> , 2021
CG-MS	LEE	5-150	79,6 e 95,2	Este trabalho

GC-ECD: Cromatografia Gasosa com detecção por Captura de Elétrons; LLE: Extração Líquido-Líquido; HPIC-MS/MS: Cromatografia de Íons de Alta Eficiência acoplada ao Detector por Espectrometria de Massas em série; ID: Injeção Direta; IC-MS/MS: Cromatografia de Íons acoplada ao Detector de Espectrometria de Massas; LC-MS/MS: Cromatografia Líquida acoplada à Espectrometria de Massas em Série; UHPLC: Cromatografia Líquida de Ultra Alta Eficiência, do inglês Ultra-high Performance.

Fonte: O autor (2023).

### 3.6. CONCLUSÃO PARCIAL

Um método de análise de HAAs foi desenvolvido usando a cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas no qual se mostrou eficiente e de fácil execução. O método proposto apresenta uma vantagem significativa em relação ao tempo de corrida quando comparado com os tempos relatados na literatura em relação aos métodos tradicionais, como a cromatografia gasosa com Detector por Captura de Elétrons (GC-ECD). Isso significa que é possível obter resultados rápidos e precisos utilizando essa abordagem, o que pode ser de grande benefício para os pesquisadores e laboratórios envolvidos na análise de HAAs. Além disso, a cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas é uma técnica bem estabelecida e amplamente utilizada na análise de compostos orgânicos, o que aumenta ainda mais a confiabilidade e a aceitação do método proposto. A capacidade de identificar e quantificar os HAAs de forma eficiente é crucial, considerando os possíveis riscos à saúde humana associados a esses compostos. Portanto, a combinação da cromatografia a gás com a espectrometria de massas para analisar os HAAs representa uma alternativa viável e valiosa para a comunidade científica e profissionais envolvidos no controle de qualidade e segurança ambiental. O tempo de corrida reduzido permite uma análise mais rápida, o que pode levar a respostas mais rápidas e eficazes em termos de tomada de decisão e ações corretivas. No geral, essa abordagem contribui para o avanço no estudo dos HAAs e na proteção da saúde pública.



## 4.1. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1.1. Padrões e reagentes

Os padrões e reagentes utilizados neste trabalho estão descritos na Tabela 4.1.

Tabela 4. 1 - Informações referentes aos padrões e reagentes utilizados na pesquisa

Reagentes	Pureza (%)	Marca
Hipoclorito sódio	10-15	Sigma Aldrich
Ácido húmico	99,8	Sigma Aldrich
Dicloroisocianurato de sódio di-hidratado (Dicloro)	60%	AT cloro
Tricloroisocianúrico (Tricloro)	90%	AT cloro

### 4.1.2. Obtenção da amostra

A água utilizada para realizar o estudo da cinética de decomposição do cloro foi coletada antes da etapa de desinfecção da estação de tratamento de água localizada na Universidade Federal de Viçosa (UFV). Essa água é do tipo filtrada e foi coletada em um frasco de polietileno com capacidade de 5 litros, em quantidade adequada para realizar as análises. A amostra de água foi coletada no dia 24 de agosto de 2022. As principais características físico-químicas foram analisadas baseadas nos métodos descritos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 -Análises físico-químicas da água filtrada e seus respectivos métodos de análise.

Parâmetro	Método de Análise
pH	pH-metroDigital (DM-2P Digimed)
Temperatura (°C)	Termômetro Digital (DM-2P Digimed)
Cor aparente /uC	<i>Standard Methods</i> 2120 E
Turbidez (UT)	<i>Standard Methods</i> 2130 B
Carbono orgânico dissolvido e total (mg/L)	<i>Standard Methods</i> 5310-
Absorbância em 254nm (U.A.)	<i>Standard Methods</i> 5910-B

### 4.1.3. Cinética de decomposição do cloro por diferentes oxidantes

O estudo cinético de decomposição do cloro por diferentes oxidantes foi realizado em água filtrada, proveniente da etapa anterior à desinfecção como descrito no item anterior, com o teor de cloro livre inicial de 2,0 mg L<sup>-1</sup> Cl<sub>2</sub>. Para se obter essa concentração de cloro, foram necessários 34 µL de uma solução de hipoclorito de sódio 12 a 16% (m/v), 4,708 ± 0,100 mg de dicloro e 2,918 ± 0,100 mg de tricloro. As amostras foram armazenadas em garrafas de

vidro âmbar de 1 L, protegidas da luz e em ambiente com temperatura controlada (25 °C). Alíquotas foram retiradas em um intervalo de tempo de três dias para determinação da concentração de cloro livre. Nesta etapa, a concentração de cloro residual livre foi determinada pelo método colorimétrico usando N, N-dietil-1,4 p-fenilendiamina (DPD). Para isso, utilizou-se o aparelho “PoliControlAquacolor Cloro”, com resolução de 0,01 mg/L e faixa de medição de 0,00 a 5,00 mg/L.

#### **4.1.4. Decomposição do cloro por diferentes oxidantes na presença de ácido húmico**

Para o estudo cinético de decomposição do cloro na presença de ácido húmico, foi usada água ultrapura tipo 1, com o teor de cloro livre de 2,00 mg L<sup>-1</sup> Cl<sub>2</sub>. Foram necessários 50 µL de uma solução de hipoclorito de sódio 12 a 16% (m/v) e 5,00 mg de ácido húmico. O processo foi realizado em Jar Test. Alíquotas foram retiradas diariamente para a realização da análise de teor de cloro livre pelo método colorimétrico usando N,N-dietil-1,4 p-fenilendiamina (DPD), usando aparelho “PoliControlAquacolor Cloro”, e monitoramento da matéria orgânica por Espectrofotometria da Absorção Molecular UV-VIS, usando um Espectrofotômetro da Thermo Fisher Scientific modelo Evolution Array.

## **4.2. Determinação de cloro livre**

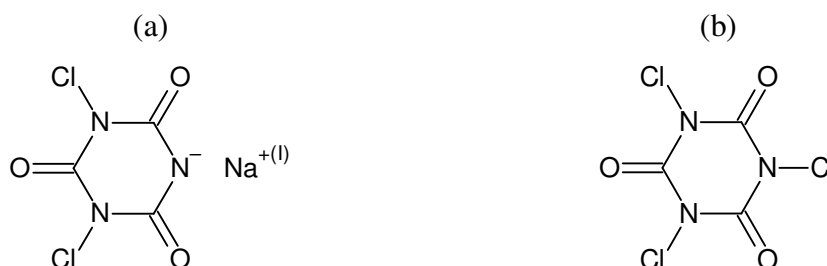
### **4.2.1. Método N, N-dietil-1,4 para fenilendiamina**

O método N, N-dietil-1,4 para fenilendiamina (DPD) para determinação de cloro é baseado no Standard Methods 4500-Cl G DPD colorimétrico. Transferiu-se 9,0 mL da amostra para uma cubeta de vidro de capacidade de 10 mL, sob o qual se adicionou 10 gotas de solução tampão fosfato (1,85 mol L<sup>-1</sup>), pH 6,9 e, finalmente, 10 gotas de DPD 1,00 mol L<sup>-1</sup>. O sistema foi agitado manualmente e submetido a análise em colorímetro PoliControl Aquacolor Cloro” com resolução de 0,01 mg/L, monitorando-se o comprimento de onda igual a 515 nm. Os ensaios foram realizados em triplicata.

## **4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os compostos dicloro (dicloroisocianurato de sódio), Figura 4.1(a), e tricloro (ácido tricloroisocianúrico), Figura 4.1(b), são desinfetantes, frequentemente, utilizados em piscinas com intuito de estabilizar o residual de cloro minimizando a sua degradação pela luz solar.

Figura 4.1. (a) dicloroisocianurato de sódio (b) ácido tricloroisocianúrico



A utilização de dicloro e tricloro apresentam algumas vantagens como: por ser sólido requer manuseio mais simples comparada à desinfetantes líquidos ou gasosos; pode ser estocado por anos sem que haja desestabilização; não adiciona cálcio à água quando dissolve; e possui um elevado percentual de cloro em massa, entre 55 – 92%. Ainda, o dicloro possui uma solubilidade em água maior que tricloro, além de produzir uma solução com pH próximo ao neutro (KEUCHER, 2009; WAHMAN, ALEXANDER, DUGAN, 2019). Esses compostos fornecem à água tanto ácido cianúrico quanto cloro livre (WAHMAN, 2018a). Portanto, monitorar a formação de subprodutos clorados, formados no processo de desinfecção utilizando estes desinfetantes merece destaque.

A água caracterizada para o estudo da cinética do cloro foi analisada para diferentes parâmetros e os resultados são mostrados na Tabela 4.1. Pode-se observar que os resultados obtidos foram satisfatórios pois estão em conformidade com os padrões estabelecidos na Tabela 2.3 do capítulo 2, de acordo com a Portaria GM/MS n° 888, de 4 de maio de 2021. Além disso, a presença de carbono orgânico total e dissolvido na água foi verificada e constatou-se que os valores eram baixos, apesar de não haver um limite específico definido pela Portaria n° 888. A *Environmental Protection Agency* dos Estados Unidos (USEPA) sugere que concentração de COT não ultrapasse 2,0 mg/L quando a desinfecção é realizada com cloro, a fim de prevenir a formação de subprodutos indesejados durante o processo de desinfecção. (Dantas *et al.*, 2014) (US Environmental Protection Agency, 2012) Esses resultados confirmam a qualidade das etapas anteriores do tratamento de água.

Tabela 4.1. Propriedades físico-químicas da amostra de água filtrada para determinação da estabilidade do cloro.

<b>Parâmetro</b>	<b>Resultado</b>
pH	6,97 ± 0,30
Temperatura (°C)	22,6
Cor (UC)	3,9 ± 0,5
Turbidez (UT)	0,07 ± 0,02
Carbono orgânico total (mg/L)	0,322 ± 0,400
Carbono orgânico dissolvido (mg/L)	0,137 ± 0,200
Absorbância em 254nm (U.A.)	0016 ± 0,300

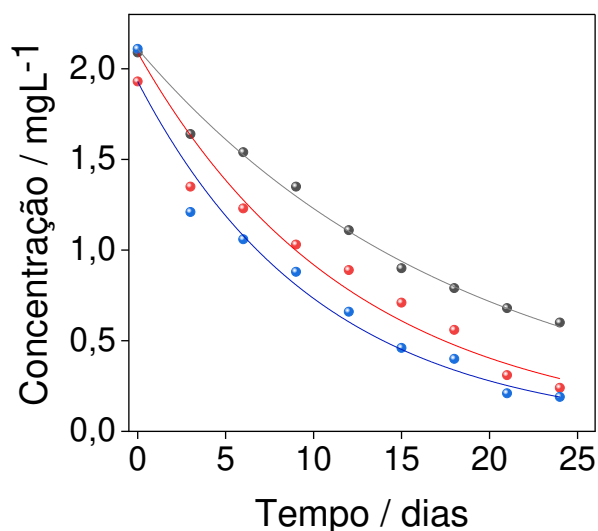
Como observado no Capítulo 2, os principais fatores que influenciam a formação de trialometanos e ácidos haloacéticos são o teor de cloro livre e a matéria orgânica presente na água. No entanto, outros parâmetros podem ser avaliados como indicadores da presença de matéria orgânica, tais como turbidez e cor. Esses parâmetros podem ter uma relação direta com o teor de cloro livre e contribuir para o aumento da formação de trihalometanos, como evidenciado nos resultados do Capítulo 2. Foi observado que amostras com maiores valores de turbidez e cor também apresentaram um teor mais elevado de trialometanos.

A determinação desses parâmetros é de extrema importância para prever a formação de subprodutos halogenados durante o processo de desinfecção da água. Ao monitorar e avaliar a turbidez, cor e teor de cloro livre, é possível ter uma compreensão mais abrangente da composição da água e antecipar possíveis riscos de formação de subprodutos indesejados, assim como adotar medidas adequadas de controle e tratamento para minimizar a formação de subprodutos, garantindo assim a segurança e a qualidade da água destinada ao consumo humano.

#### 4.3.1 Cinética de estabilidade do cloro

A cinética de estabilidade do hipoclorito de sódio, dicloro e tricloro, com concentração inicial de cloro equivalente a 2 mg L<sup>-1</sup> foi avaliada e os resultados são mostrados na Figura 4.1. O ensaio foi conduzido até que se observasse uma concentração do cloro livre abaixo de 0,2 mg L<sup>-1</sup>. Os resultados são mostrados na Figura 4.1.

Figura 4.1 Decomposição do cloro para diferentes oxidantes em água: hipoclorito (●), dicloro (●) e tricloro (●), todos com concentração inicial de cloro livre de 2,0 mg L<sup>-1</sup>



O modelo de primeira ordem foi ajustado aos dados experimentais, através da Eq 4.1, obtendo-se um coeficiente de determinação superior à 0,9 em todos os casos. O hipoclorito apresentou uma maior taxa de decomposição do cloro, seguida pelo dicloro e tricloro, como mostrado na Tabela 4.2, avaliado pelas constantes cinéticas obtidas.

$$Cf = C0 e^{(-kt)} \quad (\text{Eq 4.1})$$

Tabela 4.2 Constantes cinéticas de decomposição do cloro

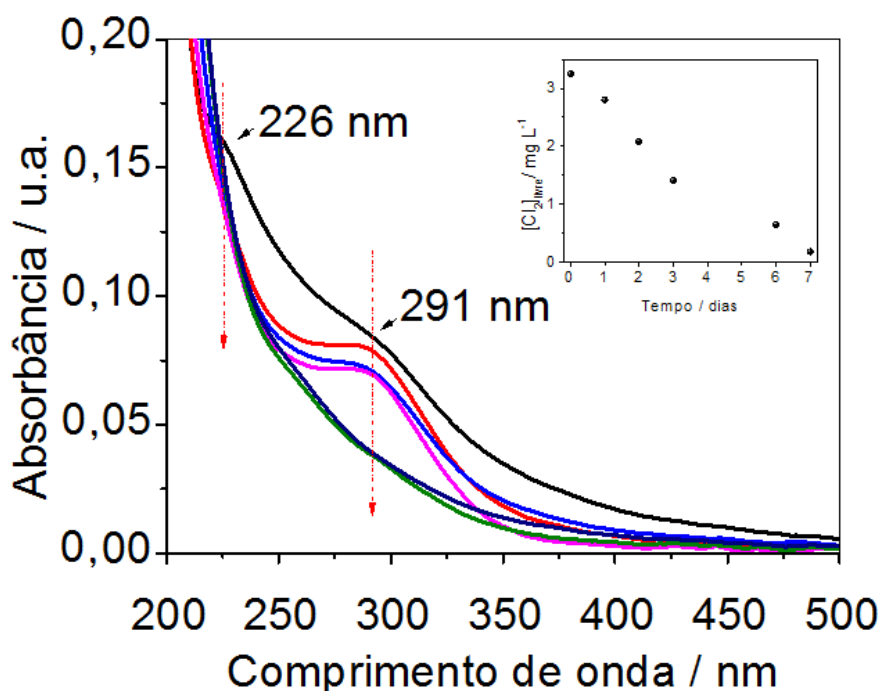
Composto à base de cloro	Tricloro	Dicloro	Hipoclorito
k (min <sup>-1</sup> )	0,05402 ± 0,00153	0,08214 ± 0,00539	0,09678 ± 0,00597
R <sup>2</sup>	0,98	0,94	0,96

Portanto, a ordem de estabilidade foi tricloro > dicloro > hipoclorito. Wahman e Alexander (2019) também observaram uma menor estabilidade para o hipoclorito de sódio, seguida do tricloro e do dicloro. Isso pode ser explicado pelo fato de o hipoclorito ser um agente desinfetante forte que reage rapidamente com a matéria orgânica. No entanto, ele não é estabilizado e tende a se degradar mais rapidamente quando exposto à luz, calor e matéria orgânica presente na água ou no ambiente. Por outro lado, o dicloro e o tricloro são compostos estabilizados devido à presença do ácido cianúrico, o que faz com que liberem lentamente o ácido hipocloroso. O ácido cianúrico forma uma ligação com o cloro ativo, criando uma barreira protetora que ajuda a prolongar a vida útil do cloro na água. Essa estabilização resulta em um residual de cloro mais duradouro e estável.

### 4.3.2 Cinética da oxidação do ácido húmico na presença do cloro

Na Figura 4.2 é mostrada a oxidação da matéria orgânica na presença de cloro. Pode-se observar espectros de uma amostra de água ao longo do tempo evidenciando o decréscimo da intensidade das bandas atribuíveis à matéria orgânica no tempo zero, em que se observa duas bandas em 226 e 291. Segundo Uyguner e Bekbolet, a absorção em 270-280 nm pode ser atribuída à transição eletrônica  $\pi$ - $\pi^*$  para arenos fenólicos, ácidos benzóicos, derivados de anilina, polienos e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos com dois ou mais anéis. Por outro lado, maiores comprimentos de onda podem ser atribuídos à aromaticidade. Pode-se observar que à medida que o cloro é consumido (Inserção da Figura 4.2), as bandas atribuídas à matéria orgânica também diminuem, sendo que no sétimo dia não há mais matéria orgânica.

Figura 4.2- Estudo da cinética da matéria orgânica na presença de cloro



Com base na informação de que o teor de cloro livre praticamente se esgota no sétimo dia, é possível utilizar esse conhecimento para determinar os dias ideais para realizar o estudo da cinética de formação dos ácidos haloacéticos e dos trihalometanos. Tal informação é importante porque a formação dessas substâncias ocorre enquanto houver a presença de cloro. Portanto, é importante escolher os momentos em que o cloro livre ainda esteja presente em níveis significativos. A partir dessas observações, pode-se perceber que a reação de formação de subprodutos atinge um ponto de equilíbrio ou término, no qual a quantidade de matéria

orgânica disponível para a oxidação pelo cloro é reduzida a níveis baixos. Isso implica que a formação de subprodutos tende a estabilizar ou diminuir significativamente após esse ponto, indicando um possível fim da reação de formação.

#### **4.4. CONCLUSÃO PARCIAL**

Através do estudo da cinética do hipoclorito de sódio, dicloro e tricloro, foi possível obter informações importantes sobre a velocidade com a qual esses desinfetantes se decompõem ou reagem com outras substâncias presentes na água. Além disso, verifica-se a estabilidade desses compostos ao acompanhar sua decomposição ao longo do tempo. Essas informações são fundamentais para se compreender a eficácia desses desinfetantes e para garantir sua utilização segura em diferentes aplicações, como tratamento de água potável. O estudo da cinética permite determinar a taxa de decomposição. Esses dados são essenciais para otimizar o uso dos desinfetantes, garantindo que sua ação seja rápida e eficiente, ao mesmo tempo em que se mantém sua estabilidade e segurança durante o armazenamento e uso. Os resultados obtidos através da cinética da matéria orgânica foram relevantes para determinar os tempos ideais para realizar o estudo da cinética de formação desses subprodutos para serem monitorados pelos métodos analíticos validados nos capítulos anteriores.

#### **4.5. CONCLUSÃO GERAL E SUGESTÃO DE NOVOS TRABALHOS**

A etapa de desinfecção realizada nas estações de tratamento de água desempenha um papel fundamental na garantia da qualidade da água distribuída. No entanto, o cloro utilizado nesse processo é um precursor na formação de substâncias potencialmente cancerígenas, como os trihalometanos e os ácidos haloacéticos. Portanto, é necessário controlar a quantidade dessas substâncias no meio.

Neste trabalho, foram desenvolvidos métodos eficientes e rápidos para a determinação desses compostos, apresentando resultados superiores aos encontrados na literatura. Os parâmetros avaliados, como seletividade, linearidade de resposta, limite de detecção e quantificação, recuperação e precisão, demonstraram que o método desenvolvido atende de forma eficiente aos objetivos propostos.

Os resultados obtidos são comparáveis a outros métodos descritos na literatura. Além disso, o método desenvolvido para a detecção e quantificação de trihalometanos apresenta a vantagem de ser rápido, econômico e de fácil aplicação. Quanto ao método para detecção e quantificação de ácidos haloacéticos, destaca-se o seu menor tempo de análise em comparação com outros métodos descritos na literatura.

Esses avanços são de grande importância, uma vez que possibilitam um controle mais eficiente em laboratórios de rotina, permitindo monitorar a presença de trihalometanos e ácidos haloacéticos em água, garantindo a conformidade com os padrões de qualidade estabelecidos e contribuindo para a proteção da saúde pública.

Para trabalhos futuros sugere-se realizar o estudo da cinética de formação de ácidos haloacéticos e trihalometanos utilizando como desinfetantes o hipoclorito de sódio, o dicloroisocianurato de sódio e o tricloro isocianúrico, usando os métodos validados neste trabalho.

---

**REFERÊNCIAS**

- AGUILERA-HERRADOR, E. *et al.* Determination of trihalomethanes in waters by ionic liquid-based single drop microextraction/gas chromatographic/mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1209, n. 1–2, p. 76–82, 2008.
- ALLONIER, A. S. *et al.* Determination of trihalomethanes in chlorinated sea water samples using a purge-and-trap system coupled to gas chromatography. **Talanta**, v. 51, n. 3, p. 467–477, 2000
- BIRANJE, Vaishali Bhagwan et al. Validation of Analytical Methods in Pharmaceutical Analysis. **Journal of Pharmaceutical Education and Research**, v. 12, n. 1, p. 73-83, 2021.
- BLOKKER, M.; VREEBURG, J.; SPEIGHT, V. Residual chlorine in the extremities of the drinking water distribution system: the influence of stochastic water demands. **Procedia Engineering**, n. 70, p. 172-180, 2014.
- BRASIL. Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília: Ministério da Saúde, 2021.
- CARLOS, E. A. *et al.* Determinação simultânea de trihalometanos e agrotóxicos em água por cromatografia gasosa. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 272–278, 2011.
- CARLOS, Elenice Aparecida. **Otimização e validação de metodologia para quantificação de trihalometanos em águas**. 2010. Tese (Magister Scientiae) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.
- CHÁFER-PERICÁS, Consuelo; MAQUIEIRA, Angel; PUCHADES, Rosa. Fast screening methods to detect antibiotic residues in food samples. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, n. 9, p. 1038-1049, 2010.
- CHEN, Juxiang et al. Disinfection by-product formation during chlor (am) ination of algal organic matters (AOM) extracted from *Microcystis aeruginosa*: effect of growth phases, AOM and bromide concentration. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 8469-8478, 2017.
- CHESHMEKHEZR, Setareh et al. Investigation of the formation and effects of upstream trihalomethanes in Tehran's raw and drinking water using the spectrophotometric method. **Journal of Water Process Engineering**, v. 44, p. 102426, 2021.
- CONCETTA, M. *et al.* Towards the revision of the drinking water directive 98/83/EC. Development of a direct injection ion chromatographic-tandem mass spectrometric method for the monitoring of fifteen common and emerging disinfection by-products along the drinking water suppl. **Journal of Chromatography A**, n. xxxx, p. 360350, 2019.
- DANTAS, A. B. *et al.* Eficiência de remoção de carbono orgânico total em Eta De Ciclo Completo No Tratamento De Água Superficial Contaminada – Estudo De Caso. n. 1, p. 7, 2014.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. v.2. 2. ed. São Carlos: LDiBe, 2005, 792 p.

ERDEMIR, Serkan et al. Anthracene-modified isophorone derivative with NIR-emission for hypochlorite detection by the oxidative decomposition reaction and its applications. **Measurement**, v. 193, p. 111007, 2022.

ESPIGARES, Elena et al. Sustainable and effective control of trihalomethanes in the breakpoint chlorination of wastewater effluents. **Environmental technology**, v. 34, n. 2, p. 231-237, 2013.

FARAJZADEH, M. A.; ABBASPOUR, M. Development of a new sample preparation method based on liquid–liquid–liquid extraction combined with dispersive liquid–liquid microextraction and its application on unfiltered samples containing high content of solids. **Talanta**, v. 174, p. 111–121, 2017.

FRANCO, E. *et al.* Validação de método analítico por extração líquido-líquido e análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas para detecção de ácidos haloacéticos em amostras ambientais. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 26, n. 4, p. 711–720, 2021.

FUENTES MOLINA, Natalia; MOLINA RODRÍGUEZ, Emiro José; ARIZA, Carla Patricia. Natural coagulants in continuous flow systems as a substitute of Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> for water clarification. **Producción+ Limpia**, v. 11, n. 2, p. 41-54, 2016.

GHEYI, H.R.; PAZ, V.P.; MEDEIROS, S.S.; GALVÃO, C.O. **Recursos hídricos em regiões semiáridas**. Cruz das Almas: Instituto Nacional do Semiárido, Universidade Federal do Recôncavo da Bahia. 258 p. 2012.

IARC – International Agency for Research on Cancer. Some Chemicals that Cause Tumours of the Kidney or Urinary Bladder in Rodents and some Other Substances. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk to Humans: Volume 73. 1999. Disponível em: <https://publications.iarc.fr/91>.

ICH: **Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology**, in Q2(R1). ICH Harmonised Tripartite Guideline: London, 2005.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). Coordenação Geral de Acreditação. Sistema Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Sismet). Revisão nº 5, de agosto de 2016. Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos: Documento de caráter orientativo. (DOQ-CGCRE-008). Distrito Federal: INMETRO, 2016.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). Coordenação Geral de Acreditação. Sistema Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Sismet). Revisão nº 5, de agosto de 2020. Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos: Documento de caráter orientativo. (DOQ-CGCRE-008). Distrito Federal: INMETRO, 2020.

JÚNIOR, Lima; ABREU, F. O. M. S. Produtos naturais utilizados como coagulantes e floculantes para tratamento de águas: uma revisão sobre benefícios e potencialidades. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 3, 2018.

KADMI, Y. *et al.* Improved Determination of Dichloroacetic and Trichloroacetic Acids in Water by Solid Phase Extraction Followed by Ultra-High Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry. n. May, p. 37–41, 2015.

LANÇAS, F M. Validação de métodos cromatográficos de análise (Solid Phase Extraction). São Carlos – São Paulo, RiMa, 2004(b). 62 p.

LEE, In Young; KIM, Boram; JOO, Nami. Comparison between the Volatile Compounds and Physicochemical and Sensory Characteristics of Reverse-Seared and Conventionally Seared Beef Steaks. **Foods**, v. 11, n. 14, p. 2135, 2022.

LI, B. *et al.* Formation and distribution of disinfection by-products during chlorine disinfection in the presence of bromide ion. **Chinese Science Bulletin**, v. 53, n. 17, p. 2717–2723, 2008.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água**. 2. ed. Campinas: Átomo, 2008, 444 p.

LIMA, G. M. DE; PASCHOALATO, C. F. P. R. Desenvolvimento de correlação de formação de ácidos haloacéticos em água contendo substância húmica oxidada com cloro. **Tecnologia Ambiental**, v. Masters, n. L732d, p. 109, 2014.

MADZIVHANDILA, V., CHIRWA, E.M.N. Modeling chlorine decay in drinking water distribution systems using aquasim. **Chemical Engineering Transactions**, v. 57, p. 1111–1116, 2017.

MINISTRY OF HEALTH. Guidelines for Drinking-waterQuality Management for New Zeland. 3ª ed. Wellington: Ministryof Health. 2017. Disponível em: <<https://www.health.govt.nz/publication/guidelinesdrinking-water-quality-management-new-zealand>>.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION (NCBI (a)). PubChem Compound Summary for CID 6212, **Chloroform**. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Chloroform>. Accessed jan. 07, 2023.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION (NCBI (d)). PubChem Compound Summary for CID 5558, **Bromoform**. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Bromoform..> Accessed jan. 07, 2023.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION (NCBI (e)). PubChem Compound Summary for CID 300, **Chloroacetic acid**. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Chloroacetic-acid>. Accessed Mar. 23, 2023.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION (NCBI (f)). PubChem Compound Summary for CID 6227, **Bromoacetic acid**. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Bromoacetic-acid>. Accessed Mar. 23, 2023.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION (NCBI (g)). PubChem Compound Summary for CID 6597, **Dichloroacetic acid**.

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dichloroacetic-acid>. Accessed Mar. 23, 2023.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION (NCBI(i)). PubChem Compound Summary for CID 6421, **Trichloroacetic Acid**.

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Trichloroacetic-Acid>. Accessed Mar. 23, 2023.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION (NCBI(j) ). PubChem Compound Summary for CID 6415, **Tribromoacetic acid**.

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Tribromoacetic-acid>. Accessed Mar. 23, 2023.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION (NCBI(k)). PubChem Compound Summary for CID 542762, **Bromochloroacetic acid**.

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Bromochloroacetic-acid>. Accessed Mar. 22, 2023.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION(NCBI (c)). PubChem Compound Summary for CID 31296, **Chlorodibromomethane**.

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Chlorodibromomethane>. Accessed jan. 07, 2023.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION(NCBI(b)). PubChem Compound Summary for CID 6359, **Bromodichloromethane**.

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Bromodichloromethane>. Accessed jan. 07, 2023.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION(NCBI(h)). PubChem Compound Summary for CID 12433, **Dibromoacetic acid**.

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dibromoacetic-acid>. Accessed Mar. 22, 2023.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION(NCBI(l)). PubChem Compound Summary for CID 114809, **Bromodichloroacetic acid**.

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Bromodichloroacetic-acid>. Accessed Mar. 23, 2023.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION(NCBI(m)). PubChem Compound Summary for CID 115266, **Dibromochloroacetic acid**.

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dibromochloroacetic-acid>. Accessed Mar. 22, 2023.

NIKOLAOU, A. D. *et al.* Determination of haloacetic acids in water by acidic methanol esterification – GC – ECD method. v. 36, p. 1089–1094, 2002.

NOKES, J. Formation of Brominated Organic Compounds. **The Handbook of Environmental Chemistry Vol. 5**, v. 5, p. 21–60, 2003.

OLIVEIRA, A.F. Química das Soluções - Avaliação de Equilíbrios Químicos em solução Aquosa Viçosa, Ed. UFV, 2023;

- PARDINA, Diego et al. HS-SPME-GC/MS Method for the Simultaneous Determination of Trihalomethanes, Geosmin, and 2-Methylisoborneol in Water Samples. **Chemosensors**, v. 11, n. 2, p. 84, 2023.
- PLANAS, C. *et al.* Simultaneous analysis of 11 haloacetic acids by direct injection-liquid chromatography-electrospray ionization-triple quadrupole tandem mass spectrometry and high resolution mass spectrometry: occurrence and evolution in chlorine-treated water. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 411, n. 17, p. 3905–3917, 2019.
- RIBEIRO, Fabiana Alves de Lima et al. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química Nova**, v. 31, p. 164-171, 2008.
- RODMAN, D. L. *et al.* Spectroscopic detection of halocarbons using modified Fujiwara reactions. **Analytica Chimica Acta**, v. 548, n. 1–2, p. 143–147, 2005.
- SARAJI, Mohammad; BIDGOLI, Ali Akbar Hajialiakbari. Single-drop microextraction with in-microvial derivatization for the determination of haloacetic acids in water sample by gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 7, p. 1059-1066, 2009.
- SERRANO, A.; GALLEGO, M. Rapid determination of total trihalomethanes index in drinking water. **Journal of Chromatography A**, v. 1154, n. 1–2, p. 26–33, 2007.
- SHARIATI-RAD, Masoud; FATTAHI, Fariba. A simple equipment and colorimetric method for determination of chloroform in water. **Analytica Chimica Acta**, v. 1100, p. 208-214, 2020.
- SILVA, C.A.; SILVEIRA, C.; SILVA, F.A.; KLEN, M.R.F.; BERGAMASCO, R. Classificação dos lodos formados durante o processo de coagulação/floculação da água com os coagulantes PAC e Moringa Oleifera. **Engevista**, v. 14, n. 3. p. 302-309.2012.
- SILVA, Isac Eustáquio. **Análise da recirculação de efluente de lavagem de filtros de ETA de ciclo completo e seus impactos na qualidade da água tratada**. Dissertação (Mestrado Profissional em Sustentabilidade em Tecnologia Ambiental) - Instituto Federal de Educação, Ciência e tecnologia de Minas Gerais – Campus Bambuí -MG, 2021.
- SINGER, P. C. Control of disinfection by-products in drinking water. **Journal of Environmental Engineering**, v. 120, n. 4, p. 727-744, 1994.
- SINGER, P. C. Humic Substances as Precursors for Potentially Harmful Disinfection By Products. *Water Science and Technology*. v. 40, n. 9, p. 25-30, 1999.
- SINGER, P. C.; HARRINGTON, G. W. Coagulation of DBP precursors: Theoretical and practical considerations. In: Proc. Water Quality Technol. Conf., American Water Works Assoc., Denver, Colo. 1993. p. 1-19.
- SOLUTIONS, ACID; SOLUTIONS, ALKALINE; SOLUTIONS, I. Standard Methods for the Examination of Water and Sewage. **American Journal of Public Health**, v. 13, n. 6, p. 498–499, 2022.

Song, X., Zhao, Z., Ben, Y., Chen, W., Wang, D., Qian, G., Liu, Z., & Liu, H. Dibromoacetic acid and Dibromochloroacetic acid: Occurrence, synthesis, and properties. **Chemosphere**, v.146, p.1-9.2016.

SPRAKEL, L. M. J.; SCHUUR, B. Solvent developments for liquid-liquid extraction of carboxylic acids in perspective. *Separation and Purification Technology*, v. 211, n. September 2018, p. 935–957, 2019.

TAMIZHDURAI, P. et al. Effect of acidity and porosity changes of dealuminated mordenite on n-pentane, n-hexane and light naphtha isomerization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 287, p. 192-202, 2019.

TOMINAGA, M. Y.; MÍDIO, A. F. Comparison of two validated gas-chromatographic methods for the determination of trihalomethanes in drinking water. *Revista Brasileira de Ciências Farmaceuticas/Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 39, n. 2, p. 195–202, 2003.

TOMINAGA, M. Y.; MÍDIO, A. F. Comparison of two validated gas-chromatographic methods for the determination of trihalomethanes in drinking water. **Revista Brasileira de Ciências Farmaceuticas/Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 39, n. 2, p. 195–202, 2003.

US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. EPA drinking water guidance on disinfection by-products advice note no. 4. Version 2. Disinfection by-products in drinking water. **EPA Advice Note on Disinfection By-Products in Drinking Water**, n. 4, p. 1–27, 2012.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Six-Year Review 3 Technical Support Document for Disinfectants/Disinfection Byproducts Rules. Office of Water (4607M), EPA-810-R-16-012, Dezembro. 2016. Disponível em: < <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-12/documents/810r16012.pdf> >

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Occurrence Assessment for the Final Stage 2 Disinfectants and Disinfection Byproducts Rule. Office of Water (4606-M), EPA 815-R-05-011, Dezembro. 2005.

USEPA, Method 552.1. Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by ion exchange liquid-solid extraction and gas chromatography with electron capture detection. environmental monitoring and system laboratory, Cincinnati, 1992.

USEPA, Method 552.2 Revision 1. Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid extraction, derivatization and gas chromatography with electron capture detection. in methods for the determination of organic compounds in drinking water. supplement iii, EPA document no. 600-r 95-13 i, GPO, Washington, DC, 1995.

USEPA, Method 552.3. Revision 1.0. Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid microextraction, derivatization, and gas chromatography with electron capture detection. EPA document No. 815-b-03-002; GPO, Washington, DC, 2003.

USEPA, Standard Method 6251B, Disinfection by-products: haloacetic acids and trichlorophenol, micro liquid liquid extraction GC method, in: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th ed. 1995.

USEPA. Six-Year Review 3 Technical Support Document for Disinfectants/Disinfection Byproducts Rules. **U.S. Environmental Protection Agency**, p. 110, 2016.

UYGUNER, C. S.; BEKBOLET, M. Evaluation of humic acid photocatalytic degradation by UV-vis and fluorescence spectroscopy. **Catalysis Today**, v. 101, n. 3- 4 SPEC. ISS., p. 267–274, 2005.

VESSMAN, J. et al. Selectivity in analytical chemistry (IUPAC Recommendations 2001). **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, n. 8, p. 1381-1386, 2001.

WANG, Ao et al. Effects of pre-oxidation on haloacetonitrile and trichloronitromethane formation during subsequent chlorination of nitrogenous organic compounds. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 17, n. 3, p. 1046, 2020.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION . “Guidelines for drinking water quality”. Vol.1. 4<sup>a</sup> ed. 2017. Versão eletrônica.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION . “Trihalomethanes in Drinking-water: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality”. 2014.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION.). Guidelines for drinking-water quality. [electronic resource] 4th ed. World Health Organization. 2011. Retrieved from <https://www.who.int/publications/i/item/9789241548151>.

XIE, Y. Analyzing haloacetic acids using gas chromatography/mass spectrometry. **Water Research**, v. 35, n. 6, p. 1599–1602, 2001.

XIE, Yuefeng. Analyzing haloacetic acids using gas chromatography/mass spectrometry. **Water research**, v. 35, n. 6, p. 1599-1602, 2001.

YANG, Bo et al. Nickel dual-atom catalysts for the selective electrocatalytic debromination of tribromoacetic acid as a green chemistry process. **Chemical Engineering Journal**, v. 427, p. 131719, 2022.

ZAVAR, M. H. A. *et al.* Determination of trihalomethanes in tap water by UV-vis spectrophotometry. **Asian Journal of Chemistry**, v. 21, n. 4, p. 2903–2910, 2009.

ZHANG, Y.; ZHONG, F.; XIA, S.; WANG, X.; LI, J. Autohydrogenotrophic denitrification of drinking water using a polyvinyl chloride hollow fiber membrane biofilm reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 203-209, 2016

ZHAO, M.M.; CHEN, Y.P.; XUE, L.G.; FAN, T.T., EMANEGHEMI, B. Greater health risk in wet season than in dry season in the Yellow River of the Lanzhou region. **The Science of the Total Environment**, v. 644, p. 873-883, 2018.

ZHAO, Ziming et al. Coagulation and disinfection by-products formation potential of extracellular and intracellular matter of algae and cyanobacteria. **Chemosphere**, v. 245, p. 125669, 2020.

ZHENG, Changlong et al. Complete dehalogenation of bromochloroacetic acid by liquid phase catalytic hydrogenation over Pd/CeO<sub>2</sub> catalysts. **Chemosphere**, v. 239, p. 124740, 2020.

**ANEXO I - Análise de ácidos haloacéticos**

Curvas analíticas dos ácidos (a) monocloroacético (b) bromoacético (c) bromocloroacético (d) dibromoacético, (e) dibromocloroacético (f) bromodichloroacético, (g) tribromoacético. Inserções: Gráfico de resíduos

