

ELENICE APARECIDA CARLOS

**OTIMIZAÇÃO E VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA PARA
QUANTIFICAÇÃO DE TRIHALOMETANOS EM ÁGUAS**

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

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2002**

ELENICE APARECIDA CARLOS

**OTIMIZAÇÃO E VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA PARA
QUANTIFICAÇÃO DE TRIHALOMETANOS EM ÁGUAS**

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

APROVADA: 24 de setembro de 2002

Prof. Antônio Augusto Neves
(Conselheiro)

Prof. César Reis
(Conselheiro)

Prof. Fernando B. Egreja Filho

Prof. Per Christian Braathen

Prof^a Maria Eliana Lopes R. de Queiroz
(Orientadora)

A Deus.

A minha família, em especial,

A minha mãe, Maria de Lurdes Carlos, e,

A meu avô, Sílvio Nunes (*in memoriam*).

Com amor,

dedico.

AGRADECIMENTOS

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

A minha mãe pelo exemplo de trabalho e coragem, pelo amor e incentivo em todas as etapas de minha vida.

A meu avô, Sílvio Nunes (*in memoriam*), por acompanhar meus primeiros passos na escola, aplaudindo minhas conquistas e incentivando-me a ser cada vez melhor.

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

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

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudos.

À professora Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz, pelos conhecimentos transmitidos, pela prontidão e paciência com que sempre me atendeu e pelo agradável convívio.

Ao professor Antônio Augusto Neves, pelas críticas, sugestões e contribuições, e por abdicar de seu tempo para esclarecer minhas dúvidas.

Ao professor César Reis, pela disponibilidade em aconselhar-me, pelas contribuições e sugestões.

Ao professor Per Christian Braathen pelas sugestões e atenção ao trabalho, pela gentileza com que sempre me atendeu e pelo exemplo de amor à docência.

Ao professor Fernando Egreja B. Filho, pelas sugestões apresentadas para aperfeiçoamento da redação da tese.

À professora Susanne Rath, pelas idéias propostas para execução deste trabalho e pelo fornecimento de padrões.

À Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, CETEC, e à Companhia de Saneamento de Minas Gerais, COPASA/MG, pela parceria na realização de estudos interlaboratoriais. Em especial, a Ciomara Rabelo de Carvalho, Coordenadora do Setor de Medições Ambientais, e ao Fabrício Vilela Parreira.

Ao Serviço Autônomo de Água e Esgoto, SAAE/Viçosa, pelo fornecimento de informações técnicas que subsidiaram a determinação dos pontos de amostragem. Em especial, ao José Luiz Pereira Corrêa, Engenheiro Chefe da Divisão Técnica; ao José Geraldo Ferreira, Químico Responsável; e ao Fabrício Santos de Souza, Estagiário da Divisão Técnica.

À Divisão de Água e Esgoto da Universidade Federal de Viçosa, especialmente ao Luiz Eduardo do Nascimento.

Ao amigo Leandro, pela alegre convivência, pelo apoio, carinho, companheirismo e amizade.

Às amigas Camila, Madrith e Maria Raquel, pela doce e harmoniosa convivência, pelo companheirismo, carinho e amizade.

Aos queridos amigos do Projeto Universidades Renovadas, PUR/Viçosa, pelo carinho, amizade, partilhas, orações e por todos os momentos felizes. Em especial ao Donizetti, Edenilson, Geraldo, Jhone, José Carlos, Júlio César, Márlon, Sandra e Thaís, por estarem presentes nos momentos difíceis.

Aos colegas do Laboratório de Química Analítica – UFV, LAQUA, pela agradável convivência. Em especial, à estudante de Iniciação Científica, Raquel Pellanda Dardengo, pela amizade e dedicação.

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

BIOGRAFIA

Elenice Aparecida Carlos, filha de Sebastião Carlos e Maria de Lurdes Carlos, nasceu em João Monlevade – Minas Gerais, no dia 02 de outubro de 1974.

Em março de 1996, ingressou no curso de Química da Universidade Federal de Viçosa, diplomando-se em outubro de 2000, tendo obtido o título de Bacharela e Licenciada em Química.

Neste período, foi estagiária voluntária (por dois anos) no Laboratório de Química Analítica do Departamento de Química/UFV e bolsista (por um ano) do programa de iniciação científica - FAPEMIG/UFV, no mesmo laboratório.

Atuou como monitora, pelo Departamento de Química, na disciplina Química Geral, por um semestre; e Química Analítica Aplicada, por dois semestres.

Foi monitora de diversas disciplinas do Curso Emergencial de Licenciatura Parcelada, pela Universidade Federal de Viçosa/SEE-MG, por um ano.

Participou do Programa de Tutoria, por um ano, como tutora de Química Geral e Química Analítica Aplicada.

Em outubro de 2000, iniciou o curso de mestrado em Agroquímica, na Universidade Federal de Viçosa, defendendo tese em setembro de 2002.

ÍNDICE

RESUMO.....	x
ABSTRACT.....	xii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1. Considerações Gerais.....	3
2.2. Desinfecção de águas.....	4
2.2.1. Desinfecção pelo ozônio.....	4
2.2.2. Desinfecção por raios ultravioletas.....	5
2.2.3. Desinfecção pelo dióxido de cloro.....	6
2.2.4. Cloração.....	6
2.2.4.1. Compostos ativos de cloro.....	7
2.2.4.2. Demanda de cloro e cloro residual.....	8
2.2.4.3. Cloraminas.....	9
2.2.4.4. Tipos de cloração.....	10
2.3. Trihalometanos (THM's).....	10
2.3.1. Formação de THM's.....	11
2.3.2. Fontes de contaminação.....	14
2.3.3. Aspectos toxicológicos.....	15
2.3.4. Controle dos níveis de THM's em águas tratadas.....	16
2.3.5. Técnicas de extração e análise de THM's.....	18
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	20
3.1. Amostras de água e soluções padrão.....	20
3.1.1. Amostras de água.....	20
3.1.1.1. Amostras de água empregadas na validação e quantificação de THM's.....	20

3.1.1.2. Amostras de água empregadas na quantificação de brometo.....	23
3.1.1.3. Amostras de água empregadas na comparação dos métodos de análise de brometo.....	24
3.1.2. Soluções padrão.....	24
3.1.2.1. Trihalometanos.....	24
3.1.2.2. Brometo de potássio.....	24
3.2. Quantificação de THM's em água.....	25
3.2.1. Empregando extração líquido-líquido e cromatografia gasosa.....	25
3.2.2. Empregando extração por “headspace” e cromatografia gasosa.....	26
3.2.2.1. Otimização da metodologia.....	27
3.2.2.1.1. Condições Cromatográficas.....	27
3.2.2.1.2. Condições de extração.....	28
3.2.2.2. Validação da metodologia.....	29
3.2.2.2.1. Faixa de trabalho e linearidade de resposta.....	30
3.2.2.2.2. Curvas padrão dos THM's.....	31
3.2.2.2.3. Limite de detecção e limite de quantificação.....	31
3.2.2.2.4. Precisão.....	31
3.2.2.2.4.1. Repetibilidade.....	32
3.2.2.2.4.2. Condições intermediárias.....	32
3.2.2.2.4.3. Reprodutibilidade.....	32
3.2.2.2.5. Exatidão.....	33
3.2.2.3. Quantificação de THM's em amostras do sistema de abastecimento da região de Viçosa, M.G.....	34
3.3. Quantificação de brometo em água.....	34
3.3.1. Metodologia padrão.....	34
3.3.2. Otimização de metodologia para análise de brometo em amostras de água.....	35
3.3.2.1. Estudo Unifatorial.....	35

3.3.2.1.1. Estudo da variação da intensidade da cor da tetrabromosulfonoftaleína empregando 2,00 mL de solução de vermelho de fenol, 0,021 % (m/v).....	36
3.3.2.1.2. Estudo da variação da intensidade da cor da tetrabromosulfonoftaleína empregando 0,500 mL de solução de vermelho de fenol, 0,021 % (m/v).....	36
3.3.2.2. Estudo Multifatorial.....	37
3.3.2.3. Faixa de trabalho e linearidade de resposta.....	37
3.3.3. Quantificação de brometo em amostras de água bruta e amostras de água de diferentes etapas do tratamento da ETA 1.....	38
3.3.3.1. Curva padrão de brometo.....	38
3.3.3.2. Quantificação de brometo nas amostras de água.....	38
3.3.4. Correlação da metodologia modificada com a metodologia padrão.....	39
3.3.4.1. Curvas padrão de brometo.....	39
3.3.4.2. Quantificação de brometo nas amostras de água bruta.....	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
4.1. Amostras de água.....	40
4.2. Quantificação de THM's em água.....	41
4.2.1. Otimização da metodologia.....	41
4.2.1.1. Condições Cromatográficas.....	41
4.2.1.2. Condições de extração.....	43
4.2.2. Validação da metodologia.....	47
4.2.2.1. Faixa de trabalho e linearidade de resposta.....	48
4.2.2.2. Curvas padrão dos THM's.....	49
4.2.2.3. Limite de detecção e limite de quantificação.....	51
4.2.2.4. Precisão.....	52
4.2.2.4.1. Repetibilidade.....	53
4.2.2.4.2. Condições intermediárias.....	54
4.2.2.4.3. Reprodutibilidade.....	55
4.2.2.4.3.1. Comparação com o método da ABNT.....	55

4.2.2.4.3.2. Estudo interlaboratorial.....	57
4.2.2.5. Exatidão.....	62
4.2.3. Quantificação de THM's em amostras do sistema de abastecimento da região de Viçosa, M.G.....	64
4.3. Quantificação de brometo em água.....	68
4.3.1. Otimização de metodologia para análise de brometo em amostras de água.....	68
4.3.1.1. Estudo Unifatorial.....	69
4.3.1.2. Estudo Multifatorial.....	72
4.3.1.3. Faixa de trabalho e linearidade de resposta.....	74
4.3.2. Quantificação de íons brometo em amostras de água bruta e amostras de água de diferentes etapas de tratamento da ETA 1.....	74
4.3.2.1. Curva padrão de brometo.....	74
4.3.2.2. Quantificação de brometo nas amostras de água.....	75
4.3.3. Correlação da metodologia modificada com a metodologia padrão.....	76
5. CONCLUSÕES.....	78
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

RESUMO

CARLOS, Elenice Aparecida, M.S., Universidade Federal de Viçosa, setembro de 2002. **Otimização e validação de metodologia para quantificação de trihalometanos em águas.** Orientadora: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz. Conselheiros: Antônio Augusto Neves e César Reis.

O cloro é um agente desinfetante amplamente empregado no tratamento de águas destinadas ao consumo humano com o objetivo de eliminar agentes patogênicos e evitar a ocorrência de doenças que colocariam em risco a saúde da população. Mesmo sendo um processo indiscutivelmente vantajoso, a cloração tem o inconveniente de gerar, como subprodutos, os trihalometanos (THM's). Estes compostos apresentam potencial carcinogênico e a quantidade máxima permitida em águas potáveis é estabelecida por legislação específica. Neste trabalho otimizou-se uma metodologia de extração e quantificação dos quatro principais THM's em água: clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano e bromofórmio. Para extrair os THM's das amostras de água, foi empregada a técnica de extração por "headspace", que consiste em aquecer a amostra, contida em um frasco hermeticamente fechado, provocando a volatilização destes compostos que se concentram na parte superior do frasco. Uma alíquota da fase gasosa é injetada em um cromatógrafo a gás equipado com detector de captura de elétrons (DCE). Alguns fatores que influenciam a extração dos THM's foram avaliados e a técnica de extração otimizada. Os fatores avaliados foram: temperatura de aquecimento, tempo de equilíbrio após o aquecimento e volumes da fase gasosa - coletado e injetado. A quantificação dos THM's por cromatografia gasosa foi também otimizada após avaliar diferentes colunas cromatográficas,

fluxo do gás de arraste e programação de temperatura da coluna. A metodologia de extração e quantificação dos THM's foi validada estabelecendo a faixa de trabalho, linearidade de resposta, limites de detecção e quantificação, precisão e exatidão. A precisão do método foi estudada sob condições de repetibilidade, reprodutibilidade e também sob condições intermediárias a estas. A reprodutibilidade do método foi avaliada em estudo interlaboratorial em que amostras de água tratada foram analisadas por dois outros laboratórios (CETEC e COPASA). O método de extração e quantificação otimizado mostrou-se adequado, com parâmetros de precisão, limites de detecção e quantificação, faixa de trabalho e linearidade de resposta e exatidão comparáveis a outros métodos. Apresenta ainda, em relação aos demais, a vantagem de ser mais barato e não necessitar do emprego de solventes orgânicos, de fases estacionárias para extração em fase sólida ou "purge-and-trap" e de fibras de microextração em fase sólida. Nas amostras de água coletadas na região do Município de Viçosa – M.G. foram detectados, além do clorofórmio, THM's bromados, em níveis abaixo do valor máximo permitido pela legislação brasileira que é de $100 \mu\text{g L}^{-1}$. A origem dos THM's bromados está associada à presença de brometo na água bruta. Na tentativa de determinar o nível de contaminação deste ânion na água bruta foi proposto um método espectrofotométrico baseado na metodologia padrão. O método modificado foi também otimizado e seus resultados comparados com o método padrão, apresentando a vantagem de empregar agente oxidante mais estável e barato.

ABSTRACT

CARLOS, Elenice Aparecida, M.S., Universidade Federal de Viçosa, September, 2002. **Optimization e validation of methodology for quantification of trihalomethanes in water.** Adviser: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz. Committee members: Antônio Augusto Neves e César Reis.

Chlorine is a disinfectant agent widely used in the treatment of water meant for human consummation, with the purpose of eliminating pathogenic agents and thus preventing the occurrence of diseases that could put at risk the health of the population. Although indisputably an advantageous process, chlorination has the disadvantage of generating, as subproducts, trihalomethanes (THM's). These compounds presents carcinogenic potential and the maximum permissible contents is established by specific legislation. In this investigation a method of extraction and quantification for the four main THM's in water was optimized: chloroform, bromodichloromethane, dibromochloromethane and bromoform. To extract the THM's from the water samples, the headspace method was employed, that consists in heating a sample contained in hermetically closed vessel provoking the volatilization of these compounds that concentrates in the upper part of the vessel. An aliquot of gaseous phase is injected in a gas chromatograph equipped with a electron capture detector (ECD). Some of the factors influencing the extractions of the THM's were evaluated and the extraction method optimized. The evaluated factors were: heating temperature, equilibrium time after heating, and the volumes of the gaseous phase collected and injected. The quantification of the THM's by gas chromatography was also optimized after evaluating different chromatographic columns, flow of carrying gas and column temperature

programming. The THM extraction and quantification methodology was validated by establishing the working range, linearity of response, limits of detection and quantification, precision and accuracy. The precision of the method was studied for conditions of repeatability, reproducibility and also for intermediate conditions. The reproducibility of the method was evaluated by means of an inter laboratory study in which the treated water was analyzed by two other laboratories (CETEC and COPASA). The optimized extraction and quantification method was found to be adequate, with precision, limits of detection and quantification, working range and linearity of response and accuracy parameters comparable to the other methods. Also, in comparison with the other methods, it has the advantage of being less expensive and not needing organic solvents, stationary phases for solid phase extraction or purge-and-trap, and fibers for solid phase microextraction. In the water samples collected in the region of Viçosa county, state of Minas Gerais, Brazil, besides chloroform, brominated THM's were detected, in levels below the maximum limits allowed by brazilian legislation, which is $100 \mu\text{g L}^{-1}$. The origin of these brominated THM's is associated with the presence of bromide in the gross supply water. In an attempt to determine de contamination levels of this anion in the gross water supply, a photo spectrometric method was proposed, based on the standard method. The modified method was also optimized and the results compared to the standard method, having the advantage of using cheaper and less expensive oxidizing agents.

1. INTRODUÇÃO

A água exerce papel fundamental em nossas vidas. Além de ser nosso principal alimento, ela é indispensável para a realização de atividades agrícolas, industriais, domésticas, dentre outras.

Atualmente a contaminação de águas deve-se principalmente à crescente industrialização e ao uso intensivo de fertilizantes e agrotóxicos, sendo esta acentuada pelo grande poder de dissolução da água.

A contaminação da água com substâncias indesejáveis torna imprescindível um tratamento antes de sua utilização, seja para atividades industriais ou domésticas. Para cada finalidade existe um tratamento específico, visando deixar a água com características adequadas ao emprego a que se destina.

Águas destinadas ao consumo humano devem apresentar características físicas e químicas que atendam aos padrões de potabilidade exigidos pela legislação vigente. Para isso, estas águas passam por diversas etapas de tratamento: floculação, decantação, filtração, desinfecção, dentre outras. A desinfecção é talvez a mais importante de todas por ser responsável pela eliminação ou inativação dos agentes patogênicos que poderiam causar sérias doenças nos consumidores, dentre elas: cólera, desinteria e febre tifóide.

Um bom agente desinfetante deve ser eficiente no combate a todos os agentes patogênicos, não oferecer riscos aos homens ou animais nas quantidades aplicadas na água, fornecer uma quantidade remanescente que proteja a água de posteriores contaminações e apresentar baixo custo de aquisição e aplicação, dentre outras (DAVIS e CORNWELL, 1998).

Por reunir todas estas características, o cloro e seus derivados são os agentes desinfetantes mais empregados nas estações de tratamento de água (ETA's). Porém, o emprego de desinfetantes clorados deve ser criterioso, pois os mesmos são responsáveis pela contaminação da água com compostos

denominados subprodutos de desinfecção, dentre eles destacam-se os trihalometanos (THM's).

O principal trihalometano é o clorofórmio (CF), formado pela reação do cloro com a matéria orgânica presente na água. Em águas que contêm brometo, são também formados o bromodiclorometano (BDCM), o dibromoclorometano (DBCM) e o bromofórmio (BF), este último em menor proporção. Estes THM's bromados são formados a partir da oxidação do brometo pelo cloro e posterior reação com a matéria orgânica.

A presença dos THM's na água destinada ao consumo humano é indesejável devido ao potencial carcinogênico apresentado pelos mesmos, oferecendo, portanto, sérios riscos à saúde humana. Vários países adotaram valores guia com a finalidade de controlar os níveis de THM's em águas destinadas ao consumo humano. No Brasil o valor máximo de THM_{Totais} (trihalometanos totais) permitido em águas potáveis é de 100 µg L⁻¹.

Para viabilizar o monitoramento dos níveis de trihalometanos em águas destinadas ao consumo humano, o objetivo principal do presente trabalho foi otimizar e validar uma metodologia para extração e quantificação de THM's em águas e empregá-la na quantificação destes compostos em amostras de água tratada distribuída para as populações dos municípios de Viçosa – M.G. e Teixeiras – M.G.

Sendo o brometo um dos precursores da formação dos THM's bromados, o seu monitoramento no manancial que abastece a ETA poderá prevenir a possível formação desses compostos durante o processo de desinfecção da água. Assim, outra meta deste trabalho foi propor uma metodologia para análise de brometo em amostras de água.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Considerações Gerais

A água é essencial para a vida humana, sendo ingerida pelo homem em quantidade superior a qualquer outro alimento. A presença de certos poluentes na água pode acarretar problemas sensoriais ou ainda afetar a saúde dos consumidores.

Diversas são as fontes de contaminação da água, podendo ser citados os efluentes industriais, os esgotos domésticos, as atividades agrícolas e o próprio processo utilizado no tratamento de água.

São numerosos os contaminantes químicos identificados na água potável. Estudos epidemiológicos advertem sobre os riscos à saúde humana quando estão presentes na água potável os seguintes poluentes: alumínio, arsênio, fluoreto, chumbo, nitrato, pesticidas, sub-produtos de desinfecção (como por exemplo: THM's, cloraminas, etc.), dentre outros (CALDERON, 2000).

Na alimentação, além de imprescindível, a água exige cuidados especiais. Sua prévia purificação deve ser rigorosa para que se remova tanto as substâncias nocivas à saúde quanto os agentes patogênicos, prevenindo algumas doenças de origem ou transmissão hídrica.

As principais etapas do tratamento de água são: captação, floculação, decantação, filtração, desinfecção, fluoretação e distribuição.

Das operações de potabilização da água que se processam nas ETA's, a desinfecção é uma das mais importantes, senão a mais importante, pelo papel que desempenha em tornar a água inócua do ponto de vista bacteriológico (SILVA, 1968).

2.2. Desinfecção de águas

A etapa de desinfecção da água destinada ao consumo humano deve seguir rigorosos critérios para garantir a segurança dos consumidores. Um fator de grande importância nesta etapa é a escolha do agente desinfetante que dever ser eficiente no combate a todos os agentes patogênicos, não oferecer riscos a homens ou animais nas quantidades aplicadas na água, fornecer uma quantidade remanescente que proteja a água de posteriores contaminações, apresentar baixo custo de aquisição e aplicação, dentre outras (DAVIS e CORNWELL, 1998).

Para a desinfecção da água podem ser utilizados processos físicos ou químicos.

No processo físico podem ser empregados o calor e a radiação ultravioleta. No caso de desinfecção da água para abastecimento público, o calor não é viável, uma vez que o consumo de energia seria alto para aquecimento de uma grande quantidade de água. O processo utilizando radiação ultravioleta em alguns países já tem sido utilizado para produção de água em larga escala (MACÊDO, 2000).

No processo químico podem ser empregados o ozônio, o cloro e seus derivados, dentre outros.

2.2.1. Desinfecção pelo ozônio

O ozônio (O_3), uma forma alotrópica do oxigênio, é um gás levemente azulado, instável e de cheiro característico. Possui forte poder oxidante e bactericida. É empregado no tratamento de água para desinfecção e oxidação de compostos responsáveis por odor e sabor desagradáveis. A ozonização da água pode ser feita por aspersão da água numa atmosfera de ozônio ou aplicando o ozônio diretamente na água por meio de um injetor (SILVA, 1968).

As vantagens do uso do ozônio na desinfecção da água são: a) é mais efetivo que os demais agentes desinfetantes na eliminação de agentes patogênicos, b) melhora o processo de clarificação e remoção de turvação da água, c) controla cor, sabor e odor da água, d) requer um tempo de contato

bastante curto para eliminação dos agentes patogênicos, e) na ausência de brometo na água, não são formados THM's, f) sua atividade desinfetante não é influenciada pelo pH. Como principais desvantagens podem ser citadas: a) custo inicial alto para compra de equipamentos, b) a geração de ozônio deve ser feita no local e requer um consumo alto de energia, c) é um composto altamente corrosivo e tóxico, d) não mantém níveis residuais, e) requer assistência técnica qualificada (USEPA, 1999).

Estudos realizados por GUNTEN et al. (2001), comprovaram a eficiência do ozônio na eliminação de agentes patogênicos, mas indicaram a formação de THM's bromados como um fator negativo ao emprego deste agente desinfetante. Estes compostos são formados devido à capacidade do ozônio de oxidar o brometo presente na água.

2.2.2. Desinfecção por raios ultravioletas

A luz ultravioleta (UV) situa-se na faixa de 10 a 390 nm do espectro eletromagnético. A exposição da água a estes raios provoca a eliminação (ou inativação) dos microorganismos presentes na mesma, sendo empregadas para isto, lâmpadas que emitem radiação na faixa de 200 a 290 nm (DAVIS e CORNWELL, 1998). A zona mais letal está situada em torno de 254 nm. Neste comprimento de onda, as bases purínicas e pirimidínicas constituintes do DNA celular absorvem radiação ultravioleta, o que provoca mutações letais ou modificações químicas irreversíveis, como a dimerização da timina. Isto impede a replicação do DNA, provocando a eliminação da célula bacteriana (ANDRADE e MACÊDO, 1996).

Encontram-se, comercialmente, dois tipos de lâmpadas especiais: lâmpadas de argônio-mercúrio, indicadas para pequenas áreas e de mercúrio-quartzo recomendadas para instalações maiores (MACÊDO, 2000).

A radiação ultravioleta é eficiente na inativação de agentes patogênicos e sua aplicação não gera nenhum resíduo na água, o que torna este processo de desinfecção bastante atraente, porém, exige a aplicação de um desinfetante auxiliar para manter um nível residual ao longo do sistema de distribuição, evitando uma possível recontaminação da água (USEPA, 1999).

Outros fatores que inviabilizam a utilização deste processo de desinfecção são o elevado custo e a queda de sua eficiência com o tempo de utilização da lâmpada (MACÊDO, 2000).

2.2.3. Desinfecção pelo dióxido de cloro

O dióxido de cloro (ClO_2) é uma substância volátil e altamente energética, que desinfeta a água através da oxidação sem que haja cloração. As equações 1 e 2 representam as reações de obtenção do ClO_2 (MACÊDO, 2000).



O emprego do dióxido de cloro no tratamento de água apresenta as seguintes vantagens: a) é mais efetivo que o cloro na inativação de agentes patogênicos, b) aumenta o processo de clarificação, c) controla o sabor e odor da água, d) é de fácil geração, e) sua capacidade desinfetante não é afetada pelo pH, f) não produz THM's. As principais desvantagens são: a) sua fabricação deve ser realizada no local, b) alto custo de produção, c) exige mão-de-obra qualificada, d) sofre decomposição pela exposição à luz (USEPA, 1999).

2.2.4. Cloração

O cloro foi descoberto em 1808 por Humprey Davy e teve as suas propriedades bactericidas demonstradas sob condições de laboratório pelo bacteriologista Koch, em 1881. O uso do cloro foi aprovado pela American Public Health Association (APHA), em 1886, para uso como desinfetante. A partir do início do século XIX, algumas regiões dos Estados Unidos já utilizavam este agente químico no processo de desinfecção de águas para abastecimento público (Chambers, 1956, citado por MACÊDO, 1997).

O gás cloro pode ser gerado por vários processos, dentre eles a eletrólise da água salgada ou do ácido clorídrico, a reação entre cloreto de sódio e ácido nítrico ou a oxidação do ácido clorídrico. Considerando que o cloro é uma substância estável, ele pode ser produzido por um fabricante fora do local de uso e transportado como um gás liquefeito sob pressão (USEPA, 1999).

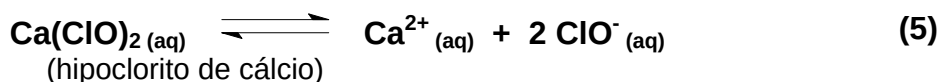
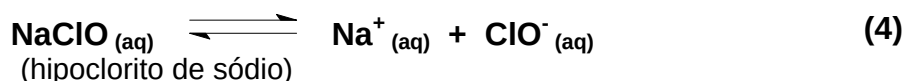
A introdução da cloração no processo de tratamento de água foi seguida de uma redução mundial notável na ocorrência de doenças como o cólera, desintéria e febre tifóide (CALDERON, 2000).

O cloro é o agente desinfetante mais usado pelas ETA's por apresentar uma série de vantagens, tais como: 1) destrói ou inativa os organismos causadores de enfermidades, sendo que esta ação se dá à temperatura ambiente e em tempo relativamente curto; 2) sua aplicação é simples, exigindo equipamentos de baixo custo; 3) a determinação de sua concentração na água é fácil, viabilizando seu monitoramento; 4) é relativamente seguro ao homem nas dosagens normalmente adotadas para desinfecção da água; 5) fornece uma quantidade remanescente que protege a água de posteriores contaminações.

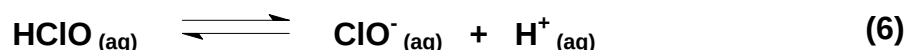
A grande desvantagem do uso do cloro como agente desinfetante em águas destinadas ao consumo humano é a formação de subprodutos de desinfecção, dentre eles os THM's.

2.2.4.1. Compostos ativos de cloro

Quando adicionado à água, o cloro (Cl_2) e seus derivados clorados produzem o ácido hipocloroso (HClO) ou o íon hipoclorito (ClO^-), como mostram as equações 3, 4 e 5 (SILVA, 1968).



O ácido hipocloroso é um ácido fraco, que em solução aquosa se dissocia para formar o íon hidrogênio e o íon hipoclorito, equação 6.



O HClO é mais eficiente no combate a agentes patogênicos do que o íon ClO^{-} (USEPA, 1999), portanto, a desinfecção é mais efetiva em meio ácido.

A ação do ácido hipocloroso na destruição (ou inativação) dos agentes patogênicos se processa através de vários mecanismos. Um deles, por exemplo, causa danos à membrana celular dificultando o transporte de carboidratos e de aminoácidos, podendo resultar no extravazamento de componentes celulares (ANDRADE e MACÊDO, 1996).

Outros fatores, tais como a temperatura da água, concentração de cloro e tempo de contato, alteram a eficiência da cloração em uma relação direta (USEPA, 1999).

2.2.4.2. Demanda de cloro e cloro residual

Quando um derivado clorado é adicionado à água ocorre, em primeiro lugar, a reação de oxidação da matéria orgânica, que recebe o nome de “demanda de cloro”. Satisfeita a demanda, o derivado clorado reage com a amônia, formando as cloraminas, que são denominadas de “cloro residual combinado”. Após a formação das cloraminas, tem-se a presença do chamado “cloro residual livre”, que é constituído do ácido hipocloroso e do íon hipoclorito, figura 1 (MACÊDO, 2000).

O cloro residual total (CRT) é a soma das concentrações do cloro residual livre (CRL) e do cloro residual combinado (CRC) (MACÊDO, 2000).

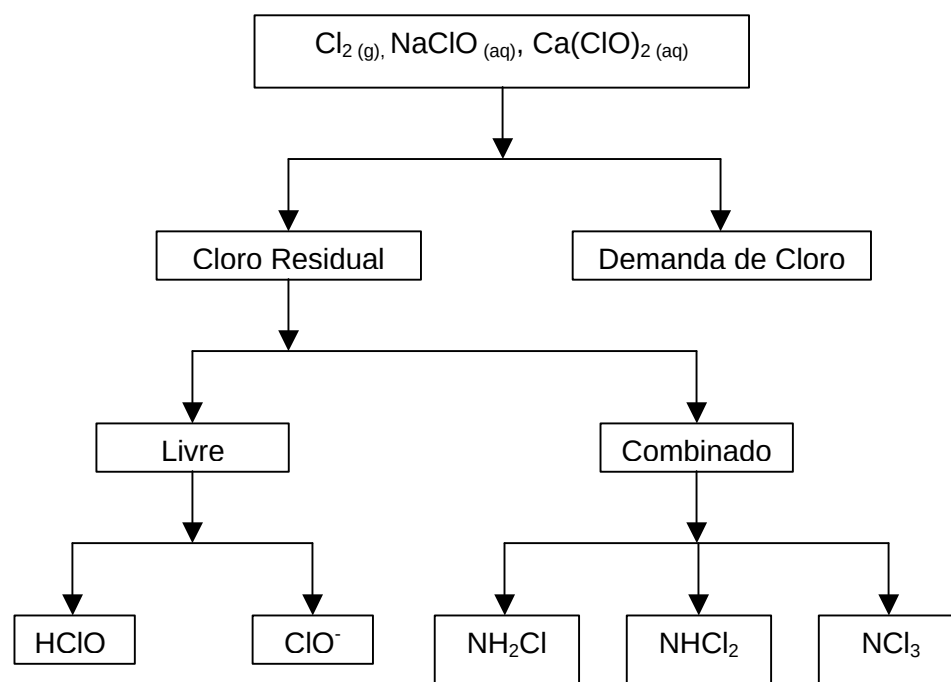


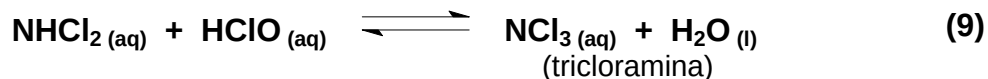
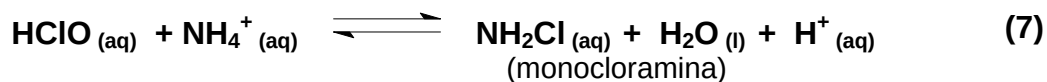
Figura 1 – Distribuição dos compostos clorados formados na desinfecção de água com cloro (Cl_2) ou derivados clorados.

O cloro é normalmente adicionado à água em quantidade suficiente para que um nível residual acompanhe a água por todo sistema de distribuição. Este cloro residual protegerá a água de uma possível recontaminação, garantindo que a mesma chegue em seu destino final livre de agentes patogênicos (USEPA, 1999).

A Portaria 1469 do Ministério da Saúde, que regulamenta as normas e os padrões de potabilidade da água destinada ao consumo humano, estabelece que após a desinfecção, a água deve conter um teor mínimo de cloro residual livre de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, sendo obrigatória a manutenção de, no mínimo, $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ em qualquer ponto de rede de distribuição. O teor máximo de cloro residual livre, em qualquer ponto do sistema de abastecimento, recomendado por esta portaria é de $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ (Brasil, 2000).

2.2.4.3. Cloraminas

Se amônia ou compostos amoniacais estão presentes na água, quando se adiciona cloro, são formados compostos que apresentam ação sanificante, denominados cloraminas. Estes compostos são resultantes da reação da amônia com o ácido hipocloroso, conforme equações 7 a 9 (JOHNSON, 1977).



As cloraminas também apresentam ação bactericida, com exceção da tricloramina. A ação bactericida da dicloramina é, em certos casos, três vezes maior do que da monocloramina (MACÊDO, 1997).

3.2.4.4. Tipos de cloração

Existem três tipos de cloração: a) pré-cloração: realizada antes de qualquer outro tratamento, que é empregada quando a ETA fica distante do ponto de captação. A pré-cloração exige uma operação de desinfecção complementar; b) pós-cloração: realizada, normalmente, depois da filtração como complemento final do tratamento de água; c) re-cloração: empregada no caso de redes de distribuição muito extensas. A re-cloração é realizada em pontos estratégicos da rede de distribuição (SILVA, 1968).

2.3. Trihalometanos (THM's)

Trihalometanos são compostos de fórmula geral CHX_3 , onde X pode ser qualquer halogênio ou uma combinação de halogênios (STACK et al., 2000). Estes compostos surgem da reação dos halogênios com a matéria orgânica presentes na água, e são um problema particular para muitas águas superficiais devido ao seu potencial carcinogênico (STACK et al., 2000).

Atualmente quatro THM's são controlados pela United States Environmental Protection Agency (USEPA): o triclorometano (CHCl_3 ou clorofórmio), o bromodiclorometano (CHCl_2Br), o dibromoclorometano (CHClBr_2) e o tribromometano (CHBr_3 ou bromofórmio). Como estes compostos

normalmente ocorrem juntos, eles foram regulados como um grupo de trihalometanos totais.

Nos Estados Unidos, desde 1979, foi estabelecido pela legislação $100 \mu\text{g L}^{-1}$ como nível máximo permitido de THM_{Totais} em água potável (USEPA, 1999). Posteriormente as legislações de outros países adotaram esta medida, sendo os limites máximos toleráveis de $350 \mu\text{g L}^{-1}$ no Canadá, $25 \mu\text{g L}^{-1}$ na Alemanha, $75 \mu\text{g L}^{-1}$ na Holanda e $10 \mu\text{g L}^{-1}$ na França (Who, 1993, citado por TOMINAGA e MIDIO, 1999).

A Comissão das comunidades européias estabeleceu o valor máximo de $40 \mu\text{g L}^{-1}$ para CF e $15 \mu\text{g L}^{-1}$ para BDCM. O valor máximo de BDCM pode ser aumentado para $25 \mu\text{g L}^{-1}$ se o valor de CF estiver abaixo de $30 \mu\text{g L}^{-1}$. Já o regulamento sueco estabelece o valor guia de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ e o valor limite de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de THM_{Totais} em água potável (KUIVINEN e JOHNSON, 1999).

No Brasil, o valor máximo permitido de THM_{Totais} para água potável é de $100 \mu\text{g L}^{-1}$, segundo a Portaria nº 1469, de 29 de dezembro de 2000, que estabeleceu normas e padrão de potabilidade da água destinada ao consumo humano (BRASIL, 2000).

2.3.1. Formação de THM's

A formação de THM's ocorre através da reação entre o ácido hipocloroso e a matéria orgânica naturalmente presente na água, formando o CF (GIBBONS e LAHA, 1999). Quando íons brometo estão presentes na água, estes são oxidados pelo cloro a ácido hipobromoso, e este por sua vez, reage com a matéria orgânica formando THM's bromados, como por exemplo, o BDCM, o DBCM e o BF (USEPA, 1999).

O tipo e a quantidade de sub-produtos de desinfecção formados durante o tratamento de água dependem do desinfetante empregado, da qualidade da água (concentração de matéria orgânica e íons brometo), das etapas do tratamento de água, do tempo de contato, e de fatores ambientais como temperatura e pH (USEPA, 1999).

Os principais THM's encontrados nas águas de ETA's que utilizam derivados clorados no processo de desinfecção são o CF, BDCM, DBCM e o

BF. As representações geométricas destes compostos estão apresentadas na figura 2.

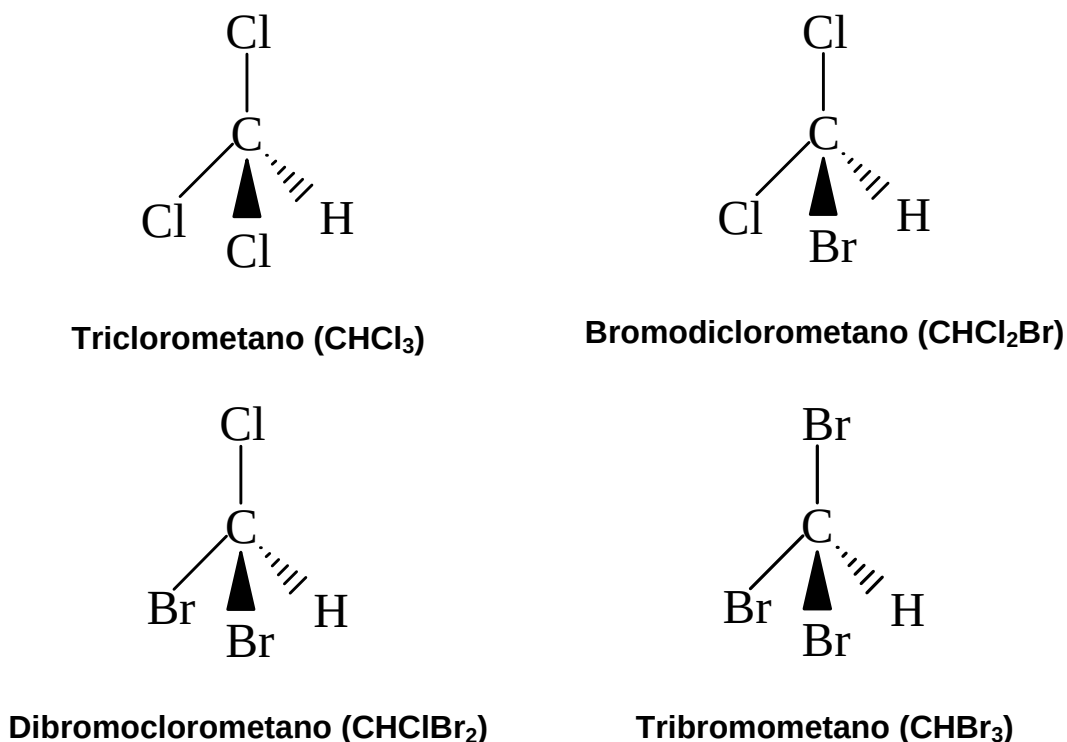


Figura 2 – Trihalometanos que ocorrem de modo mais freqüente em águas de abastecimento público.

O principal THM é o CF, formado através da reação do ácido hipocloroso (HOCl) com a matéria orgânica dissolvida na água. A equação da reação entre o HOCl e um grupo fenólico da matéria orgânica está apresentada na figura 3 (BAIRD, 2001).

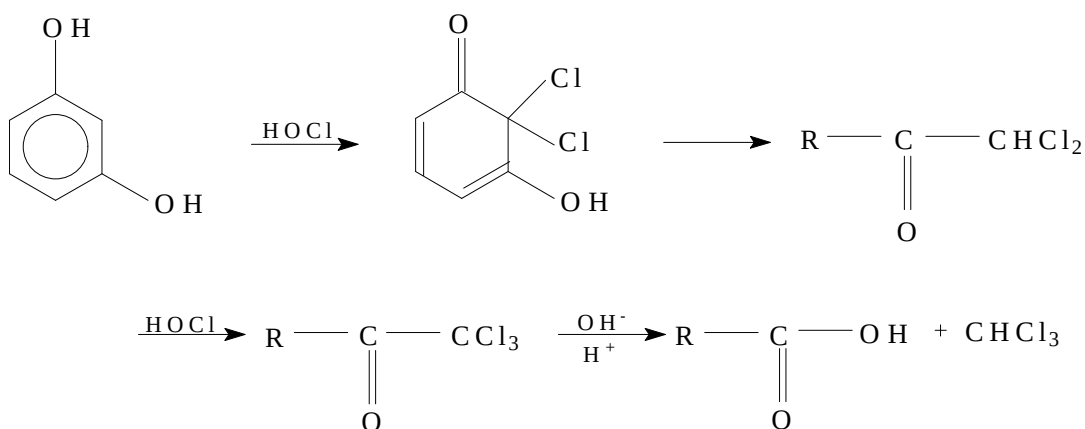


Figura 3 – Equação de formação do CF a partir da reação do ácido hipocloroso com um grupo fenólico da matéria orgânica.

O halogênio encontrado com maior frequência nas combinações de THM's é o cloro. Porém, em águas que contêm brometo, mesmo em níveis de traços, são formados subprodutos de desinfecção com graus variados de substituição de bromo. A presença destes dois halogênios na água provoca uma competição para a substituição dos hidrogênios no carbono ativo da matéria orgânica, com uma eventual produção de sub-produtos de desinfecção que contêm cloro, bromo, ou uma mistura de ambos. As taxas relativas às quais o cloro e bromo reagem com a matéria orgânica determinam até que ponto cada halogênio aparece no sub-produto de desinfecção (NOKES et al., 1999).

Os mesmos autores apresentaram um modelo sistemático de formação de THM's partindo do átomo de carbono ativo, C^* , da matéria orgânica. Estes átomos de carbono ativo sofrem a substituição de cada um dos seus hidrogênios, por átomos de cloro ou bromo, dando origem a quatro moléculas diferentes de THM's (Figura 4).

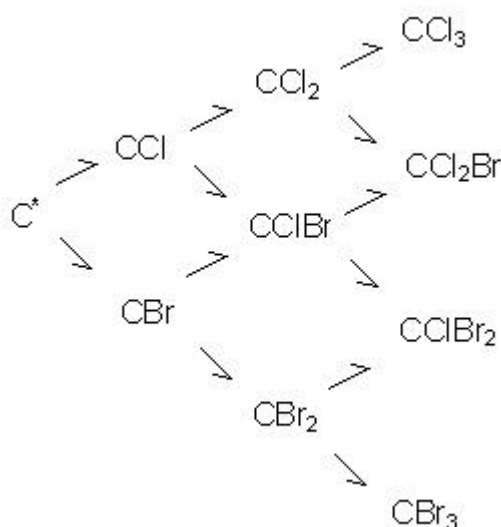


Figura 4 – Modelo sistemático de formação de THM's em água (NOKES et al., 1999).

Em água com elevado teor de brometo os THM's formados em maior concentração são o BDCM, o DBCM e o BF. Teores altos de brometo podem ser encontrados em águas do mar, assim, a adição de cloro ou derivados clorados no tratamento da mesma, resulta na formação de THM's bromados em concentrações maiores do que o CF.

Centrais elétricas nucleares litorâneas usam água do mar em seus sistemas de resfriamento. O desenvolvimento de lodo orgânico no sistema

pode causar danos às estações, tais como: redução da eficiência de transferência de calor e/ou bloqueios de tubos e bueiros. Assim, para prevenir qualquer desenvolvimento exagerado de organismos indesejáveis, é executada a cloração, sendo aplicadas doses de 0,5 a 1,5 mg L⁻¹ (expressa em termos de Cl₂). Este tratamento químico resulta na formação de vários subprodutos, isto é THM's, haloacetonitrilas e halofenóis. Como a água do mar contém um nível alto de brometo (65 mg L⁻¹), nestas águas ocorre a formação de THM's bromados. Como consequência, em águas do mar cloradas, os principais THM's encontrados são o BF e o DBCM (ALLONIER et al., 2000).

Um estudo de THM's em águas de centrais elétricas francesas, que utilizavam água do mar em seus sistemas de resfriamento, realizado por ALLONIER et al. (2000), demonstrou a predominância de BF em relação aos outros THM's. A relação, em porcentagem, de THM's encontrados nessas águas foi: 95,38 % de BF, 3,20 % de DBCM, 1,04 % de CF e 0,37 % de BDCM. As concentrações de THM's nestas amostras variaram, dependendo da central elétrica e do nível de cloração, entre 0,50 a 97,5 µg L⁻¹ de BF, 0 a 3,37 µg L⁻¹ de DBCM, 0 a 0,75 µg L⁻¹ de CF e 0 a 0,50 µg L⁻¹ de BDCM.

2.3.2. Fontes de contaminação

Devido ao uso extenso da cloração no tratamento de água, a exposição a THM's e outros sub-produtos de cloração é grande em muitas partes do mundo (FAWELL, 2000).

São três as vias de contaminação por THM's: dérmica, ingestão e pulmonar (AGGAZZOTTI et al., 1998).

Desde a descoberta dos THM's, tem-se verificado que a exposição humana ocorre não apenas pela ingestão da água de abastecimento clorada. Quando esta é utilizada para trabalhos domésticos, a população estará também exposta durante a lavagem de roupas e louças, durante o banho ou qualquer outra atividade que utilize água tratada. Isso, em virtude da volatilidade e lipossolubilidade que apresentam (Bloemen et al., 1993, citado por TOMINAGA e MIDIO, 1999).

Águas recreativas são também uma grande fonte de exposição humana aos THM's. STACK et al. (2000), trabalhando com medida de THM's em águas potáveis e recreativas encontraram níveis mais altos de THM's em águas de piscina de um recinto fechado do que em águas potáveis. A justificativa para este fato é o alto nível de matéria orgânica presente em piscinas e o emprego de uma maior quantidade de cloro para desinfecção. O teor de THM_{Totais} determinado variou entre 105 e 133 µg L⁻¹, sendo que 84-86 % corresponde ao CF.

Os valores citados acima servem como alerta, pois as piscinas podem se tornar uma grande fonte de contaminação humana por THM's.

AGGAZZOTTI et al. (1998), avaliaram a exposição de nadadores aos THM's em uma piscina de um recinto fechado e constataram que após algumas horas de natação, os atletas apresentavam um teor de THM's no sangue sete vezes maior do que o teor observado antes da natação. Isto ocorre porque, neste caso, a contaminação se dá por três vias: dérmica, ingestão e pulmonar.

Portanto, há que se investir em mecanismos que controlem os níveis desses compostos em piscinas, principalmente naquelas de recintos fechados.

2.3.3. Aspectos toxicológicos

Após a constatação da presença de THM's em águas destinadas ao consumo humano, diversos estudos vêm sendo realizados a fim de correlacionar o consumo de água tratada e a ocorrência de câncer nos consumidores.

Em meados dos anos 70 foram promovidos eventos que discutiram a presença de substâncias químicas na água. Em um desses encontros foram apresentados dados estatísticos que indicaram maiores taxas de mortalidade por câncer em comunidades que usavam cloro no processo de desinfecção da água (CALDERON, 2000).

Segundo FAWELL (2000), estudos realizados pelo Instituto Nacional do Câncer, nos Estados Unidos, com o objetivo de avaliar o potencial carcinogênico do CF, do BDCM, do DBCM e do BF, mostraram aumento nos

tumores de ratos quando os THM's foram ministrados utilizando óleo de milho como veículo.

SILVA et al. (1999), demonstraram que THM's administrados isoladamente em ratos são metabolizados mais rapidamente do que quando os mesmos são administrados em conjunto. Este estudo sugere que a presença de um THM interfere no metabolismo do outro, assim, a exposição à mistura de THM's pode ser mais maléfica do que a exposição a estes compostos isoladamente.

Estudos epidemiológicos demonstraram uma relação plausível entre a ingestão de água contaminada com THM's e a ocorrência de aborto espontâneo (Waller et al., 1998, citado por SILVA et al., 1999).

Pesquisas mostraram também que as pessoas que regularmente bebem água com níveis altos de subprodutos de cloração, têm um maior risco de desenvolverem câncer retal e de bexiga do que pessoas que bebem água isenta destes compostos (Morris et al., 1992, citado por GIBBONS e LAHA, 1999).

2.3.4. Controle dos níveis de THM's em águas tratadas

São três as formas de controlar os níveis de THM's nas águas tratadas: uso de desinfetante alternativo que não produza THM's, tratamento para reduzir a concentração dos precursores antes da desinfecção e tratamento para remoção de THM's depois de formados (MACÊDO, 1997).

Vários desinfetantes têm sido testados para substituição do cloro no tratamento de água para consumo humano, dentre eles destacam-se o dióxido de cloro, ozônio e a radiação ultravioleta. Porém, o fator econômico é o principal impedimento para implantação destes processos alternativos.

A redução dos precursores de THM's na água prende-se ao uso do carvão ativado granular. Tal tratamento tem demonstrado eficiência e reduz especificamente os precursores dos THM's, tornando possível a desinfecção pelo cloro. Porém, esta prática torna-se inviável devido ao alto custo desta matéria-prima e à necessidade de controle técnico, uma vez que a saturação do carvão ativado reduz a eficiência do mesmo (USEPA, 1999).

GIBBONS e LAHA (1999), analisaram diversas amostras de água potável e observaram que, as amostras de água clorada que receberam um tratamento adicional (filtração com carvão ativado), apresentaram teores de THM's bem menores do que aquelas que não receberam nenhum tratamento adicional. Este estudo indica a eficiência do carbono ativado na remoção de THM's da água.

Outra forma de reduzir a presença de precursores de THM's é um rígido controle do processo de coagulação, que ocorre por intermédio da eliminação da turbidez dos efluentes das unidades de decantação. Com o monitoramento do pH, da quantidade de floculante e do auxiliar de coagulação a serem utilizados, obtém-se redução nos níveis de turbidez e de matéria orgânica, mostrando a eficiência deste processo no controle da formação dos THM's (MACÊDO, 1997).

MACÊDO (1997), comparou a formação de THM's em amostras de água que foram desinfetadas com hipoclorito de sódio por meio da pré-cloração e em amostras de água que foram desinfetadas com o mesmo agente, porém desta vez por meio da pós-cloração. Os resultados obtidos sugerem o uso da pós-cloração ao invés da pré-cloração, já que este último processo apresentou um potencial maior para a formação de THM's. Na pré-cloração a concentração média de $\text{THM}_{\text{Totais}}$ foi de $117,52 \mu\text{g L}^{-1}$, valor superior ao nível máximo permitido pela legislação brasileira, já a pós-cloração originou concentrações de $\text{THM}_{\text{Totais}}$ mais baixas (média de $56,67 \mu\text{g L}^{-1}$). Assim, uma forma de controlar a formação de THM's é a adoção da pós-cloração ao invés da pré-cloração.

Outras opções para controlar a formação de THM's inclui o controle de qualidade do manancial, aplicando medidas adequadas para abaixar as concentrações de matéria orgânica e íons brometo na água destinada ao abastecimento da ETA. Algumas medidas sugeridas pela USEPA consistem no controle de formação de algas no manancial (controlando assim a concentração dos precursores de THM's), e também na prevenção da intrusão de água salgada no manancial (controlando a concentração de íons brometo), em caso de regiões litorâneas.

2.3.5. Técnicas de extração e análise de THM's

As implicações adversas dos THM's na saúde levaram ao desenvolvimento de métodos analíticos mais simples, rápidos e seguros para determinação desses compostos (STACK, et al., 2000).

Várias técnicas de extração têm sido empregadas para análise de THM's em amostras de água, podendo ser citadas as seguintes técnicas: "purge-and-trap" (ALLONIER et al., 2000), micro extração em fase sólida (STACK et al., 2000), "headspace" (KUIVINEN e JOHNSSON, 1999) e extração líquido-líquido (MEHRAN et al., 1984).

Devido à volatilidade dos mesmos, técnicas de "headspace" dinâmico são comumente usadas; especialmente a de "purge-and-trap", que é recomendada pela USEPA. Tais sistemas são acoplados a um cromatógrafo a gás (ALLONIER, et al., 2000).

A Portaria nº 1469, de 29 de dezembro de 2000, que estabeleceu normas e padrão de potabilidade da água destinada ao consumo humano, sugere a adoção das técnicas de análise de água constantes do "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", até que sejam publicadas normas nacionais. Esta portaria dita ainda que metodologias alternativas deverão receber aprovação do Ministério da Saúde para terem validade (BRASIL, 2000).

A metodologia proposta no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater para análise de THM's em amostras de água utiliza a cromatografia gasosa como técnica de quantificação (com detector de captura de elétrons - DCE) e a extração líquido-líquido como técnica de extração, empregando o pentano como solvente extrator, sendo sugeridos também o hexano, o metilciclohexano e o 2,2,4-trimetilpentano (EATON et al., 1998).

Segundo EATON et al. (1998), a água empregada no preparo das soluções padrão de THM's deve ser filtrada com carvão ativo ou aquecida a 90 °C durante 15 minutos.

KUIVINEN e JOHNSSON (1999), empregaram a técnica de "headspace" na extração de THM's e outros compostos clorados em amostras de água para posterior análise por cromatografia gasosa. Segundo os autores, esta técnica

de extração demonstrou ser bastante eficiente e apresenta como principais vantagens a rapidez e a manipulação mínima de solvente.

ALLONIER et al. (2000), em estudos sobre determinação de THM's em águas do mar cloradas, utilizaram um sistema de "purge-and-trap" (a armadilha era composta de sílica gel e carvão ativado) acoplado a um cromatógrafo a gás, equipado com DCE, através de uma linha de transferência. A baixa solubilidade dos THM's em água favorece a transferência dos mesmos para a fase gasosa. Em águas do mar foram observados aumentos na eficiência de extração devido ao efeito da força iônica, aumentando o coeficiente de partição dos THM's. Assim, a adição de sulfato de sódio à matriz de água durante o borbulhamento aumentou a eficiência de extração destes compostos, especialmente do BF, DCBM e do DBCM. Também foram aumentados os coeficientes de distribuição de vários compostos orgânicos voláteis com adição de cloreto de sódio à matriz de água, especialmente quando se aproxima da concentração de saturação.

MACÊDO (1997), determinou a concentração de THM's em amostras de águas potáveis de Juiz de Fora - MG. Para extração dos THM's das amostras foi utilizado o procedimento de micro extração em fase sólida (MEFS) com fase estacionária polidimetilsiloxano (100 µm). Para a quantificação foi utilizado um cromatógrafo a gás equipado com um detector de ionização de chama (DIC).

VALENTE et al.(1998), utilizaram técnica de MEFS e cromatografia gasosa (CG) para análise de THM's em amostras de águas potáveis do Estado de São Paulo. Para a quantificação foi utilizado um cromatógrafo a gás equipado com DCE.

Como descrito, várias técnicas de extração vêm sendo empregadas para análise de THM's em águas. Visando obter protocolo experimental simples, rápido e econômico, neste trabalho foi otimizada uma técnica de "headspace" estático para análise de THM's.

3. MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi realizado no Laboratório de Química Analítica (LAQUA) do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa.

3.1. Amostras de água e soluções padrão

3.1.1. Amostras de água

No preparo das soluções padrão e na otimização dos métodos de análise foram utilizadas água destilada e deionizada e água mineral comercial. As amostras de água para análise de THM's e brometo foram coletadas em alguns pontos dos mananciais que abastecem o município de Viçosa – M.G.; nas ETA's do município de Viçosa – M.G. (ETA 1 e ETA 2), na ETA do Campus da UFV (ETA UFV) e na ETA do município de Teixeiras – M.G. Foram coletadas também amostras de água tratada em vários pontos da rede de distribuição da ETA UFV e da ETA 1 (Tabela 1).

3.1.1.1. Amostras de água empregadas na validação e quantificação de THM's

Nas etapas de validação e quantificação foram empregadas diferentes amostras, sendo elas:

- ✓ Soluções padrão de THM's, em água mineral, preparadas a partir da solução estoque a $2,00 \mu\text{g mL}^{-1}$, em metanol;

- ✓ Soluções padrão de CF, em água mineral, preparadas a partir de uma solução estoque contendo $2,00 \mu\text{g mL}^{-1}$ de CF, em água mineral;
- ✓ Amostras de água tratada.

As amostras de água tratada foram coletadas no reservatório da ETA do município de Teixeira – M.G.; nos reservatórios de três ETA's do município de Viçosa – M.G.: ETA 1, ETA 2 e ETA UFV; e em diferentes pontos da rede de distribuição da ETA 1 e da ETA UFV (Tabela 1).

Além dos pontos indicados na tabela 1, foram coletadas amostras em outros três pontos da rede de distribuição da ETA 1 (Praça Silviano Brandão, Av. Olívia de Castro Almeida e Laboratório de Química Analítica - UFV) para realização do estudo da reprodutibilidade.

Para coleta das amostras foram empregados frascos de borossilicato de cor âmbar, de 40 mL de capacidade, com tampas rosqueadas equipadas com septos de silicone.

A torneira de cada ponto de coleta foi aberta em uma vazão que fornecia um fluxo contínuo de água (sem pressão), e após alguns instantes, as amostras foram coletadas nos frascos de borossilicato contendo aproximadamente 3 mg de sulfito de sódio, empregado como agente conservante, tomando o cuidado para preencher totalmente o frasco sem permitir a formação de bolhas.

As amostras foram transportadas e armazenadas em caixas de isopor contendo gelo.

Tabela 1 - Pontos de coleta das amostras de água tratada e distância relativa do ponto de rede ao reservatório da ETA responsável pelo abastecimento do mesmo.

Amostras	
Nº	Descrição
ETA – Teixeira	
01	Reservatório
ETA 2 – Viçosa	
02	Reservatório
ETA 1 – Viçosa	
03	Reservatório
04	Rua dos Estudantes (localizada a 1015 m da ETA 1) <i>água direta da rua</i>
05	Rua Virgílio Val (localizada a 1880 m da ETA 1) <i>água direta da rua</i>
06	Rua Franklin Fontes (localizada a 2060 m da ETA 1) <i>água direta da rua</i>
07	Rua Nossa Senhora das Graças (localizada a 2130 m da ETA 1) <i>água direta da rua</i>
08	Rua das Estrelas (localizada a 2540 m da ETA 1) <i>água direta da rua</i> <i>água de caixa d'água</i>
09	Avenida J. K. (localizada a 4230 m da ETA 1) <i>água direta da rua</i> <i>água de caixa d'água</i>
10	Rua Sofia Bernardes (localizada a 4800 m da ETA 1) <i>água direta da rua</i> <i>água de caixa d'água</i>
ETA UFV – Viçosa	
11	Reservatório
12	Capela (localizada a 388 m da ETA UFV) <i>água direta da rua</i>
13	Dep. Engenharia Florestal (localizado a 943 m da ETA UFV) <i>água direta da rua</i>
14	Lab. de Química Analítica - LAQUA (localizado a 2025 m da ETA UFV) <i>água direta da rua</i>

3.1.1.2. Amostras de água empregadas na quantificação de brometo

As amostras de água para quantificação de brometo foram coletadas, em diferentes etapas do tratamento, na ETA 1, situada no bairro Bela Vista, em Viçosa – M.G. A ETA 1 utiliza como manancial o ribeirão São Bartolomeu e a água é captada na represa do campus da UFV.

Um esquema das etapas de tratamento de água está representado na figura 5.

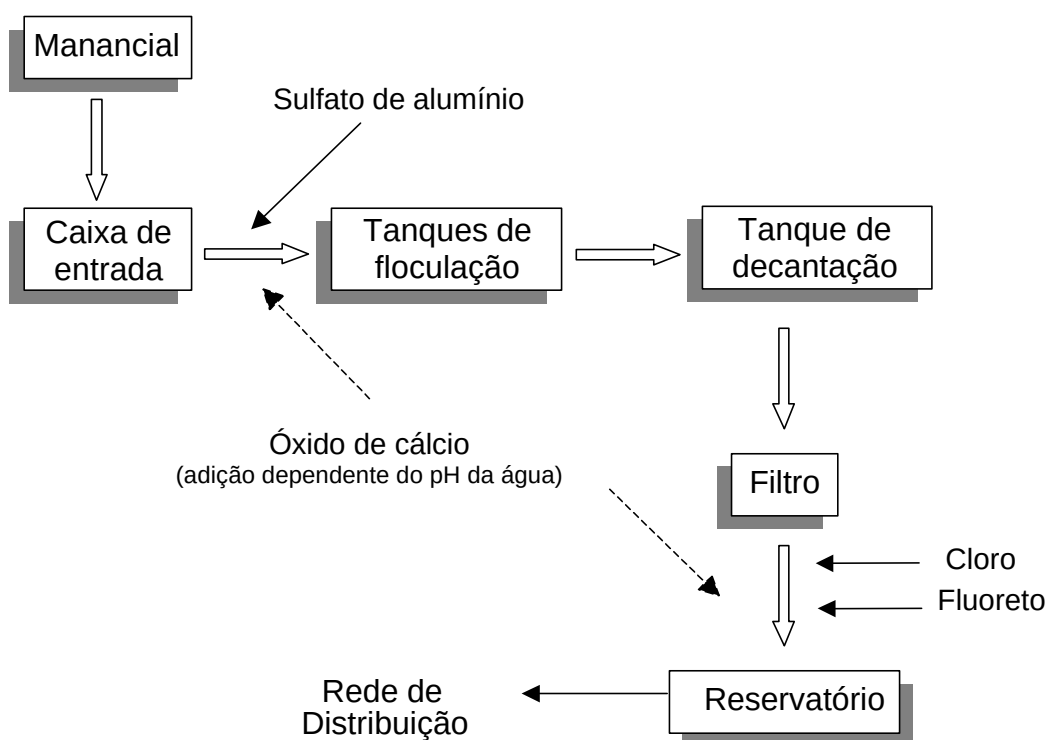


Figura 5 - Esquema representativo das etapas de tratamento de água da ETA 1.

Foram coletados aproximadamente 500 mL de água (em frascos de polietileno de boca larga) em quatro pontos da estação de tratamento: caixa de entrada (água bruta), tanque de decantação, filtro (água filtrada) e reservatório (água tratada). Em cada ponto foram coletadas três amostras.

As amostras coletadas na caixa de entrada e no tanque de decantação foram filtradas em papel de filtro (filtração rápida) para eliminar as partículas em suspensão.

3.1.1.3. Amostras de água empregadas na comparação dos métodos de análise de brometo

Para comparar a metodologia modificada com a metodologia padrão, foram coletadas amostras de água bruta em diferentes pontos no município de Viçosa: caixa de entrada da ETA 1, ponto de captação de água da ETA 1 (ribeirão São Bartolomeu), ponto de captação da ETA 2 (rio Turvo), rio São Silvestre (próximo ao distrito de São Silvestre) e ribeirão São Bartolomeu (saída da cidade).

Em cada ponto foram coletadas duas amostras de aproximadamente 500 mL na superfície do curso d'água.

A amostra de água da caixa de entrada da ETA 1 foi coletada e analisada em dezembro de 2001, as demais amostras foram coletadas e analisadas em maio de 2002.

3.1.2. Soluções padrão

3.1.2.1. Trihalometanos

Uma mistura padrão de THM's constituída por: CF, BDCM, DBCM e BF, contendo $200,00 \mu\text{g mL}^{-1}$ de cada componente, em metanol, foi diluída neste mesmo solvente para obtenção de uma solução estoque a $2,00 \mu\text{g mL}^{-1}$.

As soluções padrão empregadas nas etapas de otimização foram preparadas a partir da solução estoque. Para otimização das condições cromatográficas as soluções padrão foram preparadas em metanol e para otimização das condições de extração as soluções padrão foram preparadas em água mineral.

3.1.2.2. Brometo de potássio

As soluções padrão de brometo utilizadas neste trabalho foram preparadas pela dissolução de brometo de potássio p. a. em água destilada e deionizada.

3.2. Quantificação de THM's em água

3.2.1. Empregando extração líquido-líquido e cromatografia gasosa

A metodologia para quantificação de THM's em amostras de água proposta pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), descrita na norma 13407, emprega extração líquido-líquido e cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons. Neste trabalho foram feitas pequenas adaptações nesta metodologia, como mostra o procedimento descrito a seguir.

Frascos âmbar de borossilicato, de 40 mL de capacidade, contendo aproximadamente 3 mg de sulfito de sódio, foram preenchidos totalmente com a amostra tomando o cuidado para não haver formação de bolhas. Em uma extremidade da tampa (equipada com septo de silicone) foi introduzida uma agulha de ponta longa (40x8) e na outra uma agulha de ponta curta (13x3), esta última foi empregada para manter a pressão do sistema. À agulha de ponta longa foi acoplada uma seringa hipodérmica de 20,0 mL e retirados 10,0 mL da solução. Em seguida, uma seringa hipodérmica de 5,00 mL, contendo 4,00 mL de hexano, foi acoplada à agulha de ponta longa, o solvente foi injetado no frasco cuidadosamente (Figura 6 – A e B). As agulhas foram retiradas e o frasco, com aproximadamente 34 mL de amostra, foi agitado vigorosamente durante 60 segundos. Após a separação das fases, foi coletado 1,00 µL da fase orgânica (com microseringa *Hamilton* de 10,00 µL) e injetado em cromatógrafo a gás modelo 17A – *Shimadzu*, empregando as condições cromatográficas descritas no item 3.2.2.2.

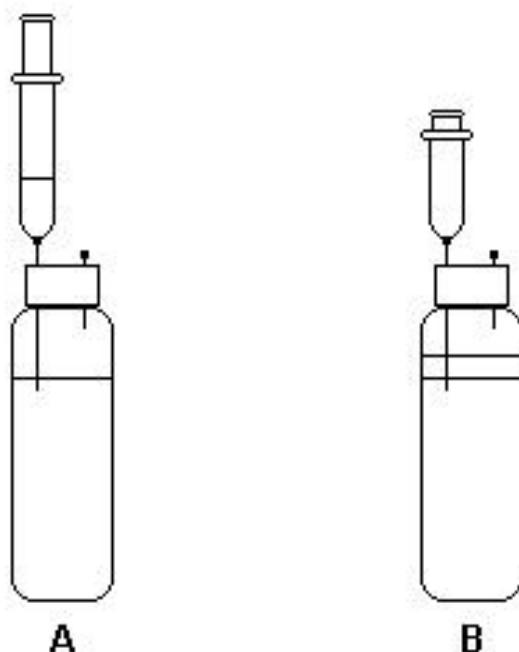


Figura 6 – Frasco âmbar de borossilicato de 40 mL de capacidade, com tampa rosqueada equipada com septo de silicone: (A) remoção de água e (B) adição de hexano.

3.2.2. Empregando extração por “headspace” e cromatografia gasosa

A quantificação de THM's em amostras de água empregando técnicas de extração por “headspace” e cromatografia gasosa, foi feita conforme procedimento descrito abaixo:

Frascos âmbar de borossilicato de 40 mL de capacidade, contendo aproximadamente 3 mg de sulfito de sódio, foram preenchidos totalmente com a amostra tomando o cuidado para não haver formação de bolhas. Em uma extremidade da tampa (equipada com septo de silicone) foi introduzida uma agulha de ponta longa (40x8) e na outra uma agulha de ponta curta (13x3). À agulha de ponta longa foi acoplada uma seringa hipodérmica de 20,0 mL e retirados 10,0 mL da solução (Figura 6 - A). As agulhas foram retiradas e o frasco, com aproximadamente 30 mL de amostra, foi aquecido durante 20 minutos, sendo em seguida retirado e mantido em repouso por alguns segundos (tempo de equilíbrio). Uma alíquota da fase gasosa (parte superior do frasco) foi coletada com microseringa para coleta de amostra gasosa

("gastight") *Hamilton* de 500,0 μL e parte desta alíquota foi injetada em um cromatógrafo a gás modelo 17A – *Shimadzu*, equipado com detector de captura de elétrons.

3.2.2.1. Otimização da metodologia

A metodologia de análise de THM's empregando "headspace" como técnica de extração foi otimizada de forma a determinar as melhores condições cromatográficas e de extração, para posterior validação.

3.2.2.1.1. Condições Cromatográficas

Para obtenção das condições cromatográficas adequadas para separação e quantificação simultânea de THM's foram fixadas as temperaturas do injetor e detector em 200 e 250 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente.

Sucessivas injeções de 1,00 μL de solução padrão de THM's a 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, em metanol, foram realizadas variando-se o tipo de coluna capilar, a programação de temperatura do forno e a vazão do gás de arraste, até obter uma boa separação dos picos correspondentes a cada um dos quatro THM's estudados.

As colunas capilares testadas foram:

- A) SPB-5: com fase estacionária composta por 95 % de polidimetilsiloxano e 5 % de polidifenilsiloxano, 30m, 0,25 mm d. i., 0,1 μm de espessura de filme;
- B) DB-5: com fase estacionária composta por 95 % de polidimetilsiloxano e 5 % de polidifenilsiloxano, 30m, 0,25 mm d. i., 1 μm de espessura de filme;
- C) SPB-50: com fase estacionária composta por 50 % de polidimetilsiloxano e 50 % de polidifenilsiloxano, 30m, 0,25 mm d. i., 0,25 μm de espessura de filme;
- D) Supelcowax 10: com fase estacionária composta por 100 % de polietilenoglicol, 30 m, 0,25 mm d. i., 0,25 μm de espessura de filme e;
- E) Ciola 1: com fase estacionária composta por 100 % de polidimetilsiloxano, 50 m, 0,25 mm d. i., 0,33 μm de espessura de filme.

3.2.2.1.2. Condições de extração

Para estabelecer as condições de extração que oferecem a melhor repetibilidade das medidas foram analisadas 5 replicatas de solução padrão de THM's a $0,80 \mu\text{g L}^{-1}$, em água mineral, conforme procedimento descrito no item 3.2.2, variando os seguintes fatores: temperatura de extração ($T_{\text{extr.}}$), tempo de equilíbrio ($t_{\text{eq.}}$), volume de amostra coletado ($V_{\text{col.}}$) e volume de amostra injetado ($V_{\text{inj.}}$), conforme mostra o planejamento unifatorial apresentado na tabela 2.

Tabela 2 – Planejamento unifatorial para otimização das condições de extração de THM's em amostras de água.

Ordem de execução	Fator estudado	Fatores fixados		
1º	Temperatura de extração (°C)	$t_{\text{eq.}}$ (s)	$V_{\text{col.}}$ (µL)	$V_{\text{inj.}}$ (µL)
	75	60	200,0	100,0
	80	60	200,0	100,0
	85	60	200,0	100,0
2º	Tempo de equilíbrio (s)	$T_{\text{extr.}}$ (°C)	$V_{\text{col.}}$ (µL)	$V_{\text{inj.}}$ (µL)
	0	80	200,0	100,0
	30	80	200,0	100,0
	60	80	200,0	100,0
3º	Volumes coletado e injetado (µL)	$T_{\text{extr.}}$ (°C)	$t_{\text{eq.}}$ (s)	
	$V_{\text{col.}}$ – 200,0 µL e $V_{\text{inj.}}$ – 100,0 µL	80	60	
	$V_{\text{col.}}$ – 300,0 µL e $V_{\text{inj.}}$ – 200,0 µL	80	60	

As condições cromatográficas empregadas no estudo unifatorial foram:

Coluna Supelcowax 10: 100 % polietilenoglicol

30 m x 0,25 mm d.i. e 0,25 µm de espessura de filme

Temperatura da coluna: 40 °C (2 min) $\xrightarrow{30\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}}$ 180 °C (2 min)

Temperatura do detector: 250 °C

Temperatura do injetor: 200 °C

Volume de injeção: 200 µL

Gás de arraste: N₂

Vazão do gás de arraste: 1,8 mL min⁻¹

Divisão de fluxo: 1:5

Curvas padrão

Estabelecidas as condições de extração que ofereciam uma melhor repetibilidade das medidas, foram construídas curvas padrão para os quatro THM's estudados de acordo com o procedimento descrito no item 3.2.2, nas seguintes condições:

- ✓ Temperatura de extração = 80 °C;
- ✓ Tempo de equilíbrio = 60 s;
- ✓ Volume coletado = 300,0 µL;
- ✓ Volume injetado = 200,0 µL.

Para as curvas padrão de BDCM, DBCM e BF foram empregadas soluções padrão de THM's a 0,50; 1,00; 5,00; 10,00; 15,00 e 20,00 µg L⁻¹, em água mineral, e para a curva padrão de CF foram empregadas soluções padrão de CF puro a 5,00; 25,00; 45,00; 65,00; 85,00 e 105,00 µg L⁻¹, em água mineral.

As soluções padrão foram analisadas em triplicata, acompanhadas do branco (amostras de água mineral).

As curvas padrão foram obtidas relacionando as concentrações dos trihalometanos (µg L⁻¹) com as áreas dos picos no cromatograma.

Os valores de área dos picos correspondentes ao CF foram obtidos a partir da subtração do valor de medida do branco pelo valor de medida obtido para cada solução padrão.

3.2.2.2. Validação da metodologia

As amostras de água empregadas nas etapas de validação da metodologia de quantificação de THM's foram analisadas seguindo o procedimento descrito abaixo:

Frascos âmbar de borossilicato de 40 mL de capacidade, contendo aproximadamente 3 mg de sulfito de sódio, foram preenchidos totalmente com a amostra tomando o cuidado para não haver formação de bolhas. Em uma extremidade da tampa (equipada com septo de silicone) foi introduzida uma agulha de ponta longa (40x8) e na outra uma agulha de ponta curta (13x3). À agulha de ponta longa foi acoplada uma seringa hipodérmica de 20,0 mL e retirados 10,0 mL da solução (Figura 6 – A). As agulhas foram retiradas e o

frasco, com aproximadamente 30 mL de amostra, foi aquecido a 60 ± 2 °C em forno de cromatógrafo a gás modelo 3537-D –*Instrumentos Científicos C. G. LTDA*, durante 20 minutos. O frasco foi então retirado do forno e após 60 segundos (tempo de equilíbrio), foi coletada uma alíquota de 300,0 µL da fase gasosa com microseringa para coleta de amostra gasosa de 500,0 µL. Foram injetados 200,0 µL da alíquota em cromatógrafo a gás equipado com detector de captura de elétrons, empregando as condições cromatográficas descritas abaixo.

Condições Cromatográficas:

Coluna Supelcowax 10: 100 % polietilenoglicol

30 m x 0,25 mm d.i. e 0,25 µm de espessura de filme

Temperatura da coluna: 40 °C (7 min) $\xrightarrow{30\text{ °C min}^{-1}}$ 180 °C (1 min)

Temperatura do detector: 250 °C

Temperatura do injetor: 200 °C

Volume de injeção: 200 µL

Gás de arraste: N₂

Vazão do gás de arraste: 1,8 mL min⁻¹

Divisão de fluxo: 1:5

3.2.2.2.1. Faixa de trabalho e linearidade de resposta

No estudo da faixa de trabalho e linearidade de resposta para o BDCM, DBCM e BF foram empregadas soluções padrão de THM's a 0,10; 0,20; 0,50; 1,00; 2,50; 5,00; 10,00; 20,00 e 30,00 µg L⁻¹, em água mineral, e para o CF foram empregadas soluções padrão de CF a 5,00; 25,00; 45,00; 65,00; 85,00 e 105,00 µg L⁻¹, em água mineral. As soluções padrão foram analisadas em triplicata, acompanhadas do branco.

As curvas padrão foram obtidas relacionando as concentrações dos trihalometanos (µg L⁻¹) com as áreas dos picos no cromatograma.

Os valores de área dos picos correspondentes ao clorofórmio foram obtidos a partir da subtração do valor de medida do branco pelo valor de medida obtido para cada solução padrão.

3.2.2.2.2. Curvas padrão dos THM's

Para cada THM estudado foi construída uma curva padrão empregando os resultados obtidos no item 3.2.2.2.1 referentes às seguintes concentrações: 5,00; 25,00; 45,00; 65,00 e 85,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o CF; 0,10; 1,00; 2,50; 5,00 e 10,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o BDCM; 0,10; 0,50; 1,00; 2,50; 5,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o DBCM e 0,20; 0,50; 1,00; 2,50; 5,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o BF.

3.2.2.2.3. Limite de detecção e limite de quantificação

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para o BDCM, DBCM e BF foram determinados através da análise de soluções padrão, em triplicata, em concentrações decrescentes. O limite de detecção corresponde à concentração que proporcionou um pico duas vezes maior do que o ruído de fundo do aparelho. Para o limite de quantificação este valor corresponde a quatro vezes o ruído de fundo (COLLINS et al., 1990). Para estabelecer o limite de quantificação foi avaliada também a repetibilidade das medidas.

Para o CF, os limites de detecção e quantificação do método foram obtidos a partir da extração e análise de 7 replicatas do branco (água mineral). O valor foi calculado através das seguintes equações (ACS COMMITTEE ON ENVIRONMENTAL IMPROVEMENT, 1980):

$$\text{LD} = \bar{x} + 3 s$$

$$\text{LQ} = \bar{x} + 10 s$$

Onde:

$\bar{x}$ = média entre as medidas do sinal analítico do branco

s = desvio padrão entre as medidas do sinal analítico do branco

3.2.2.2.4. Precisão

A precisão da metodologia proposta foi avaliada a partir de estudos sob condições de repetibilidade, reprodutibilidade e também sob condições intermediárias a estas (NATA, 1997).

3.2.2.2.4.1. Repetibilidade

Para o CF a repetibilidade das medidas foi avaliada através do cálculo do desvio padrão entre as medidas do branco, obtidas no item 3.2.2.2.3, e para os demais THM's, foram calculados os desvios entre as medidas de 7 replicatas de uma solução padrão de THM's a $1,00 \mu\text{g L}^{-1}$, em água mineral, submetidas ao procedimento de análise.

As análises foram realizadas no mesmo dia e sob as mesmas condições.

3.2.2.2.4.2. Condições intermediárias

Para avaliar a precisão da metodologia proposta, sob condições intermediárias às condições de repetibilidade e reprodutibilidade, foram empregadas três amostras de água tratada (citadas no item 3.1.1.1). Três replicatas de cada amostra foram analisadas no mesmo dia da coleta e outras três replicatas de cada amostra foram analisadas no dia seguinte (empregando as mesmas condições das análises realizadas no dia anterior). As análises foram acompanhadas com o branco e soluções padrão de trihalometanos, em água mineral.

3.2.2.2.4.3. Reprodutibilidade

A reprodutibilidade da metodologia estudada foi verificada de duas formas: comparação com a metodologia proposta pela norma 13407 da ABNT e estudo interlaboratorial, isto é, sob condições mais diversas possíveis (LEITE, 1998).

Comparação com o método da ABNT

Amostras de água tratada (citadas no item 3.1.1.1) foram analisadas (em triplicata) pela metodologia estudada neste trabalho (item 3.2.2.2) e pela metodologia proposta pela norma 13407 da ABNT (item 3.2.1).

As análises das amostras foram acompanhadas com o branco e solução padrão THM's, em água mineral.

Antes de empregar a metodologia proposta pela ABNT, foram construídas curvas padrão dos THM's estudados para avaliar a linearidade de resposta.

Para o CF, a curva padrão foi obtida empregando soluções padrão de CF puro a 5,00; 25,00; 45,00; 65,00 e 85,00 $\mu\text{g L}^{-1}$, em água mineral, e para o BDCM, o DBCM e o BF as curvas padrão foram obtidas empregando soluções padrão de THM's a 0,20; 2,00; 5,00; 10,00 e 15,00 $\mu\text{g L}^{-1}$, em água mineral.

As soluções padrão foram analisadas em triplicata, acompanhadas do branco do método (amostras de água mineral).

Os valores de área dos picos correspondentes ao CF foram obtidos a partir da subtração do valor de medida do branco pelo valor de medida obtido para cada concentração.

As curvas padrão foram obtidas relacionando as concentrações dos THM's ($\mu\text{g L}^{-1}$) com as áreas dos picos no cromatograma.

Estudo interlaboratorial

Soluções padrão e amostras de água tratada (citadas no item 3.1.1.1) foram analisadas em três diferentes laboratórios: no LAQUA (Laboratório de Química Analítica – UFV), no Laboratório de Cromatografia do SAM/CETEC (Setor de Medições Ambientais da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais) e no Laboratório de Análises Químicas da COPASA (Companhia de Saneamento de Minas Gerais).

A técnica de extração de THMs em amostras de água empregada nos laboratórios da COPASA e CETEC foi a microextração em fase sólida e para quantificação destes compostos foram empregados cromatógrafos a gás equipados com detector de captura de elétrons.

3.2.2.2.5. Exatidão

Para avaliar a exatidão da metodologia estudada, foram calculados os erros relativos entre os valores teórico e experimental das concentrações de trihalometanos dos padrões de acompanhamento empregados nos itens 3.2.2.2.4.2, 3.2.2.2.4.3 e 3.2.2.3.

A metodologia otimizada e validada foi empregada em análises de amostras de água tratada distribuídas às populações dos municípios de Viçosa e Teixeira, M.G.

3.2.2.3. Quantificação de THM's em amostras do sistema de abastecimento da região de Viçosa, M.G.

No dia seguinte à coleta, as amostras de água tratada (citadas no item 3.1.1.1), bem como o branco e soluções padrão de THM's, foram submetidas ao procedimento descrito no item 3.2.2.2.

As concentrações de THM's nas amostras foram calculadas empregando as equações de regressão linear das curvas padrão (item 3.2.2.2.2).

3.3. Quantificação de brometo em água

3.3.1. Metodologia padrão

A metodologia padrão para quantificação de brometo em amostras de água proposta no Standard Methods for the Examination Water and Wastewater segue o procedimento descrito abaixo:

A 50,00 mL de amostra são acrescentados 2,00 mL de solução tampão de ácido acético/acetato de sódio (pH entre 4,60 e 4,70), contendo cloreto de sódio a 9,0 % (m/v); 2,00 mL de solução de vermelho de fenol a 0,021 % (m/v); e 0,50 mL de solução de cloramina T a 0,50 % (m/v). As amostras são agitadas imediatamente após cada adição. Exatamente 20 min depois, é adicionado 0,50 mL de solução de tiosulfato de sódio aproximadamente 0,05 % (m/v). A medida da absorvância é realizada em 590 nm.

A absorvância da solução é proporcional à concentração da tetrabromosulfonoftaleína, formada a partir da bromação do vermelho de fenol, que por sua vez, é proporcional à concentração de brometo presente na amostra.

3.3.2. Otimização de metodologia para análise de brometo em amostras de água

Baseada no método padrão, foi proposta nova metodologia para determinar o teor de brometo em amostras de água, que consiste na substituição da cloramina T por hipoclorito de sódio e exclusão do NaCl.

As concentrações ideais de hipoclorito e vermelho de fenol foram estabelecidas através de estudos uni e multifatorial.

3.3.2.1. Estudo Unifatorial

Para estabelecer a concentração ideal de hipoclorito de sódio a ser empregada, foi realizado um estudo unifatorial que consistiu em fixar todos os fatores, variando apenas a concentração de hipoclorito em cada ensaio.

Em 50,00 mL de amostra padrão de brometo a 1,00 mg L⁻¹ foram acrescentados 2,00 mL de solução tampão de ácido acético/acetato de sódio (pH entre 4,60 e 4,70), 2,00 mL de solução de vermelho de fenol a 0,021 % (m/v) e 0,50 mL de solução de hipoclorito de sódio em diferentes concentrações (0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50; 0,60; 0,70; 0,80; 0,90 e 1,00 %, m/v). As amostras foram agitadas imediatamente após cada adição. Exatamente 20 min depois, foi adicionado 0,50 mL de solução de tiosulfato de sódio aproximadamente 0,05 % (m/v) e medida a absorvância das amostras em 592 nm contra água destilada e deionizada, empregando um espectrofotômetro HITACHI modelo U-1100.

O comprimento de onda de máxima absorção do composto formado foi determinado fazendo-se uma varredura da solução entre 500 e 650 nm, nas mesmas condições descritas no parágrafo anterior empregando solução padrão de brometo a 2,00 mg L⁻¹ e solução de hipoclorito de sódio a 0,50 % (m/v). Foi utilizado um espectrofotômetro HITACHI modelo U-2000.

3.3.2.1.1. Estudo da variação da intensidade da cor da tetrabromosulfonftaleína empregando 2,00 mL de solução de vermelho de fenol, 0,021 % (m/v)

Depois de estabelecida a concentração de hipoclorito de sódio que proporcionou um valor máximo de absorvância, foi construída uma curva padrão de brometo para avaliar a linearidade de resposta. Para tal, foram empregadas soluções padrão de brometo a 0,20; 0,40 0,60; 0,80; 1,00; 1,20; 1,40; 1,60; 1,80 e 2,00 mg L⁻¹.

Em 50,00 mL de cada amostra foram acrescentados 2,00 mL de solução tampão de ácido acético/acetato de sódio (pH entre 4,60 e 4,70), 2,00 mL de solução de vermelho de fenol a 0,021 % (m/v) e 0,50 mL de solução de hipoclorito de sódio a 0,50 % (m/v). As amostras foram misturadas imediatamente após cada adição. Exatamente 20 min depois, foi adicionado 0,50 mL de solução de tiosulfato de sódio aproximadamente 0,05 % (m/v) e medida a absorvância do branco e das amostras em 592 nm contra água destilada e deionizada.

Os valores obtidos para as amostras padrão foram subtraídos do valor de absorvância do branco.

As curvas padrão foram obtidas relacionando as concentrações de brometo (mg L⁻¹) com as absorvâncias obtidas em 592 nm.

3.3.2.1.2. Estudo da variação da intensidade da cor da tetrabromosulfonftaleína empregando 0,50 mL de solução de vermelho de fenol, 0,021 % (m/v)

Para minimizar a interferência da cor do indicador, foi construída uma curva padrão empregando apenas 0,50 mL da solução de vermelho de fenol a 0,021 % (m/v), submetendo soluções padrão de brometo a 0,20; 0,40 0,60; 0,80; 1,00; 1,20; 1,40; 1,60; 1,80 e 2,00 mg L⁻¹ ao procedimento descrito no item 3.3.2.1.1.

3.3.2.2. Estudo Multifatorial

Para este estudo, foi empregado o mesmo procedimento do estudo unifatorial (item 3.3.2.1.1), variando a concentração de hipoclorito de sódio e o volume de vermelho de fenol a ser adicionado, segundo um fatorial 2^4 , conforme mostra a tabela 3.

Tabela 3 – Planejamento experimental para estudo da concentração de hipoclorito e do volume de indicador ideais para quantificação de íons brometo em amostras de água.

Nº do experimento	Volume de indicador (mL)	Concentração de NaClO (% m/v)
01	0,50	0,10
02	0,50	0,15
03	0,50	0,20
04	0,50	0,25
05	1,00	0,10
06	1,00	0,15
07	1,00	0,20
08	1,00	0,25
09	1,50	0,10
10	1,50	0,15
11	1,50	0,20
12	1,50	0,25
13	2,00	0,10
14	2,00	0,15
15	2,00	0,20
16	2,00	0,25

3.3.2.3. Faixa de trabalho e linearidade de reposta

Seguindo as condições do experimento 1 (Tabela 3), foi construída uma curva padrão de brometo empregando soluções padrão de brometo a 0,20; 0,40; 0,60; 0,80; 1,00; 1,20 e 1,40 mg L⁻¹, para estabelecer a faixa de trabalho e avaliar a linearidade de resposta da metodologia proposta.

Em 50,00 mL de cada amostra foram acrescentados 2,00 mL de solução tampão de ácido acético/acetato de sódio (pH entre 4,60 e 4,70), 0,50 mL de solução de vermelho de fenol a 0,021 % (m/v) e 0,50 mL de solução de

hipoclorito de sódio a 0,10 % (m/v). As amostras foram agitadas imediatamente após cada adição. Exatamente 20 min depois, foi adicionado 0,50 mL de solução de tiosulfato de sódio aproximadamente 0,05 % (m/v) e medida a absorvância do branco e das amostras em 592 nm contra água destilada e deionizada.

As amostras foram analisadas em triplicata e os valores de absorvância obtidos foram subtraídos do valor de absorvância do branco.

3.3.3. Quantificação de brometo em amostras de água bruta e amostras de água de diferentes etapas do tratamento da ETA 1

3.3.3.1. Curva padrão de brometo

Nova curva padrão de brometo foi construída submetendo soluções padrão de brometo a 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35 e 0,40 mg L⁻¹ ao procedimento descrito no item 3.3.2.3.

3.3.3.2. Quantificação de brometo nas amostras de água

Três alíquotas de cada amostra de água foram submetidas ao procedimento descrito no item 3.3.2.3 e a concentração de brometo nas mesmas foi determinada a partir da equação de regressão da curva padrão de brometo obtida no item 3.3.3.1.

3.3.4. Correlação da metodologia modificada com a metodologia padrão

3.3.4.1. Curvas padrão de brometo

Soluções padrão de brometo a 0,20; 0,40; 0,60; 0,80 e 1,00 mg L⁻¹ foram submetidas aos procedimentos descritos nos itens 3.3.1 (excluindo o NaCl da solução tampão) e 3.3.2.3.

As medidas das absorvância foram realizadas em espectrofotômetro HITACH modelo U-1100.

As soluções padrão foram analisadas em triplicata e os valores de absorvância obtidos foram subtraídos do valor de absorvância do branco.

3.3.4.2. Quantificação de brometo nas amostras de água bruta

Alíquotas de cada amostra coletada foram analisadas empregando a metodologia padrão (item 3.3.1) e a metodologia modificada (item 3.3.2.3).

Os valores de absorvância obtidos para as amostras foram subtraídos do valor de absorvância do branco das respectivas metodologias.

As concentrações de brometo nas amostras foram calculadas através das equações de regressão das curvas padrão das respectivas metodologias.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Amostras de água

As amostras de água tratada empregadas na análise de THM's foram coletadas em frascos de borossilicato, com tampas equipadas com septo de silicone, tomando o cuidado para preencher totalmente o frasco sem permitir a formação de bolhas. O sulfito de sódio foi empregado como “preservante” para impedir a reação entre o cloro residual e a matéria orgânica presentes na água potável, evitando assim, a formação adicional de THM's após a coleta da amostra. O transporte e armazenamento das amostras foram feitos sob refrigeração, mantendo os frascos hermeticamente fechados. Tomando estas precauções as amostras podem ser armazenadas durante até 14 dias (AGUDO et al., 1987).

Para o preparo das soluções padrão e brancos é necessário o emprego de água isenta de interferentes na faixa de trabalho. A água que abastece o laboratório contém THM's, pois trata-se de água clorada, e os processos de destilação e deionização não são suficientes para retirar os THM's, principalmente o CF, presente em concentração mais elevada.

Água livre de compostos orgânicos pode ser obtida fervendo a água destilada deionizada durante 15 minutos (ABNT, 1995). Esta prática não foi aplicada no presente trabalho, tendo em vista o grande volume de água a ser empregado e a contaminação do ambiente de trabalho pelo CF. Optou-se pelo emprego de água mineral, que se apresentava isenta de BDCM, DBCM e BF, e com baixo teor de CF.

4.2. Quantificação de THM's em água

4.2.1. Otimização da metodologia

A técnica de extração por “headspace”, consiste em aquecer a amostra de água, em frasco com tampa equipada com septo de silicone, para provocar a volatilização dos compostos, proporcionando a concentração dos mesmos no “headspace” (parte vazia do frasco). Depois do aquecimento, o sistema é mantido em repouso por alguns segundos (tempo de equilíbrio). Estabelecido o equilíbrio, coleta-se uma alíquota da fase gasosa para separação e quantificação em cromatógrafo a gás. A volatilidade dos compostos estudados torna possível a aplicação desta técnica em baixas condições de temperatura e sem necessidade de pré-concentração.

Na otimização da metodologia foram avaliados os seguintes fatores: temperatura de extração, tempo de equilíbrio, volume de gás coletado e volume de gás injetado no cromatógrafo a gás.

O tempo de extração foi fixado em função do tempo total de análise e condicionamento do cromatógrafo, sincronizando o tempo de análise para facilitar a execução e diminuir o tempo total no caso de análises em série.

O tempo total de análise, bem como a eficiência de separação e quantificação dos compostos dependem das condições cromatográficas empregadas. Estas condições foram otimizadas realizando sucessivas injeções de 1,00 µL de solução padrão de THM's a 10,0 µg L⁻¹, em metanol.

4.2.1.1. Condições Cromatográficas

A eficiência da coluna cromatográfica na separação dos analitos depende, principalmente, de fatores relacionados à fase estacionária e das temperaturas de operação. Portanto, colunas cromatográficas compostas por diferentes fases estacionárias foram testadas empregando diferentes programações de temperatura.

Neste trabalho foram testadas colunas iguais ou equivalentes às aquelas empregadas para análise de THM's por diferentes autores, sendo elas: SPB-5 e DB-5 (EATON et al., 1998), com fase estacionária pouco polar;

Supelcowax 10 equivalente à HP-Innowax (KUIVINEM e JOHNSON, 1999), com fase estacionária polar; Ciola 1 equivalente à HP 1 (STACK et al., 2000) e à DB-1 (VALENTE et al., 1998), com fase estacionária pouco polar; e ainda SPB-50, com fase estacionária intermediária.

As colunas capilares Supelcowax 10, com fase estacionária composta por 100 % de polietilenoglicol, 30 m, 0,25 mm d. i., 0,25 µm de espessura de filme, e Ciola 1, com fase estacionária composta por 100 % de polidimetilsiloxano, 50 m, 0,25 mm d. i., 0,33 µm de espessura de filme, foram as únicas que proporcionaram a separação dos quatro THM's estudados. Mesmo sendo eficientes na separação dos THM's, foi necessária uma série de outros experimentos na tentativa de conseguir separar o CF e o metanol, usado como solvente da mistura padrão. Uma vez que águas destinadas ao consumo humano normalmente não apresentam contaminação por metanol, a não separação destes picos não inviabiliza o emprego destas colunas. Este fato, porém, impossibilita o emprego das soluções padrão preparadas a partir da mistura de THM's, em metanol, para estudo do CF. Em razão disso as condições ótimas de análise dos THM's bromados foram estabelecidas empregando soluções padrão preparadas a partir da mistura padrão de THM's, em metanol, e as condições ótimas de análise do CF usando soluções padrão preparadas a partir de CF puro.

Um outro fator importante na separação dos picos dos analitos é a vazão do gás de arraste. Diferentes vazões do gás de arraste foram testadas neste estudo. A vazão de nitrogênio que proporcionou um melhor resultado foi de 1,8 mL min⁻¹. Valores inferiores não ofereceram boa definição dos picos e valores superiores prejudicaram a separação dos THM's além de proporcionarem um maior consumo do gás.

A programação de temperatura que resultou em melhores resolução e simetria dos picos foi: temperatura inicial de 40 °C, durante 2 minutos, rampa de 30 °C min⁻¹ até 180 °C, mantendo esta temperatura final durante 2 minutos.

Nestas condições cromatográficas foi possível separar e quantificar os THM's em um tempo de corrida de 9 minutos. Estas condições cromatográficas foram empregadas na etapa de otimização das condições de extração onde foram estudados os seguintes fatores: temperatura de extração, tempo de equilíbrio, volumes de gás coletado e injetado.

4.2.1.2. Condições de extração

Para a otimização das condições de extração foi empregada uma solução padrão de THM's a $0,8 \mu\text{g L}^{-1}$, em água mineral, tomando o pico do BDCM como pico de referência para as medidas.

A solução padrão foi submetida ao procedimento de análise empregando diferentes valores de temperatura de extração, tempo de equilíbrio e volumes coletado e injetado, visando estabelecer as condições de extração de melhor repetibilidade das medidas.

Nesta etapa optou-se por um estudo unifatorial. Assim, cada fator foi estudado individualmente, ou seja, enquanto um fator era estudado em diferentes níveis, os outros eram mantidos constantes. O estudo seguiu a ordem apresentada na tabela 4. Dessa forma, a temperatura de extração que proporcionou a melhor repetibilidade das medidas foi empregada nos estudos seguintes, o mesmo foi feito com o tempo de equilíbrio.

Na tabela 4 estão os valores das medidas e seus respectivos desvios padrão (s), além do erro relativo das medidas. O estudo do tempo de equilíbrio e dos volumes injetado e coletado foi realizado em um mesmo dia, e o estudo da temperatura de extração em um outro dia.

Tabela 4 – Correlação entre o fator estudado e a repetibilidade das medidas de área do pico do BDCM extraído de uma amostra padrão de THM's a $0,8 \mu\text{g L}^{-1}$.

Fatores fixados			Fator estudado	Área $\pm$ desvio padrão	Erro relativo (%)
$t_{\text{eq.}}$ (s)	$V_{\text{col.}}$ (μL)	$V_{\text{inj.}}$ (μL)	Temperatura de extração ($^{\circ}\text{C}$)		
60	200,0	100,0	75	30092 ± 1420	4,7
60	200,0	100,0	80	33014 ± 890	2,7
60	200,0	100,0	85	36554 ± 1312	3,6
$T_{\text{extr.}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$V_{\text{col.}}$ (μL)	$V_{\text{inj.}}$ (μL)	Tempo de equilíbrio (s)		
80	200,0	100,0	0	31917 ± 884	2,8
80	200,0	100,0	30	35509 ± 1364	3,8
80	200,0	100,0	60	36356 ± 731	2,0
$T_{\text{extr.}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$t_{\text{eq.}}$ (s)	Volumes coletado e injetado (μL)			
80	60	$V_{\text{col.}} - 200,0 \mu\text{L}$ e $V_{\text{inj.}} - 100,0 \mu\text{L}$		36356 ± 731	2,0
80	60	$V_{\text{col.}} - 300,0 \mu\text{L}$ e $V_{\text{inj.}} - 200,0 \mu\text{L}$		66124 ± 1639	2,5

$T_{\text{extr.}}$ = temperatura de extração

$t_{\text{eq.}}$ = tempo de equilíbrio

$V_{\text{col.}}$ = volume coletado

$V_{\text{inj.}}$ = volume injetado

Os resultados contidos na tabela 4 permitem concluir que, dentro das faixas estudadas, a variação da temperatura de extração e do tempo de equilíbrio não altera a resposta. Portanto, para estes fatores foram fixados os valores que proporcionaram um menor erro relativo entre as medidas (2 a 3 %). Avaliando ainda estes resultados, verificou-se que o volume injetado é a variável que maior efeito causa nos resultados de análise, pois a resposta do detector é proporcional a este. Optou-se pela coleta de 300 µL e injeção de 200 µL, pois esta condição ofereceu maior resposta sem comprometer a repetibilidade das medidas, com erro relativo em torno de 2 %, obtendo-se, desta forma, menor limite de detecção. As condições de extração estabelecidas foram:

- ✓ Temperatura de extração: 80 °C
- ✓ Tempo de equilíbrio: 60 s
- ✓ Volume coletado: 300 µL
- ✓ Volume injetado: 200 µL
- ✓ Tempo de extração: 20 min

O tempo de extração foi fixado em 20 minutos, tempo necessário para análise e condicionamento do cromatógrafo a gás entre as injeções.

Utilizando as condições de extração e cromatográficas otimizadas, foram construídas curvas padrão para cada THM estudado a fim de verificar a linearidade de resposta do método.

A tabela 5 contém os parâmetros das equações de regressão das curvas padrão do CF (5,00 a 85,00 µg L⁻¹), do BDCM (0,10 a 10,00 µg L⁻¹), do DBCM (0,10 a 5,00 µg L⁻¹) e do BF (0,20 a 5,00 µg L⁻¹).

Tabela 5 – Parâmetros das equações de regressão linear das curvas padrão de THM's ($y = a + b x$).

Parâmetros de regressão	Trihalometanos			
	CF	BDCM	DBCM	BF
a	117948	-1392	-1970	-623
b	-111	9778	5623	1315
R	-0,172	0,999	0,999	0,996

Os valores de R, coeficiente de correlação, indicam que para o BDCM, o DBCM e o BF, as equações de regressão descrevem com grande precisão os dados experimentais, o mesmo não ocorreu para o CF.

Os valores de área dos picos correspondentes ao CF permaneceram praticamente constantes em todas as concentrações testadas, indicando um efeito de saturação do sistema para este composto causado pela alta temperatura de extração. Assim, temperaturas mais baixas foram testadas, ficando estabelecida como ideal a temperatura de 60 °C que ofereceu boa repetibilidade entre as medidas. Simultaneamente as condições cromatográficas estabelecidas foram alteradas. Verificou-se que, alongando a etapa inicial da programação de temperatura, obtinha-se o pico atribuído ao CF mais definido e simétrico, sem alterar a definição dos demais picos. Portanto, a programação de temperatura da coluna foi alterada para: temperatura inicial de 40 °C, durante 7 minutos, rampa de 30 °C min⁻¹ até 180 °C, mantendo a temperatura final durante 1 minuto.

Soluções padrão preparadas em água mineral foram submetidas ao procedimento de análise empregando as condições otimizadas. Nas figuras 7 e 8 estão representados os cromatogramas da solução padrão de CF a 5,00 µg L⁻¹, preparada a partir de solução de CF puro, e da solução padrão contendo 5,00 µg L⁻¹ de CF, BDCM, DBCM e BF, preparada a partir da mistura padrão de THM's em metanol; respectivamente.

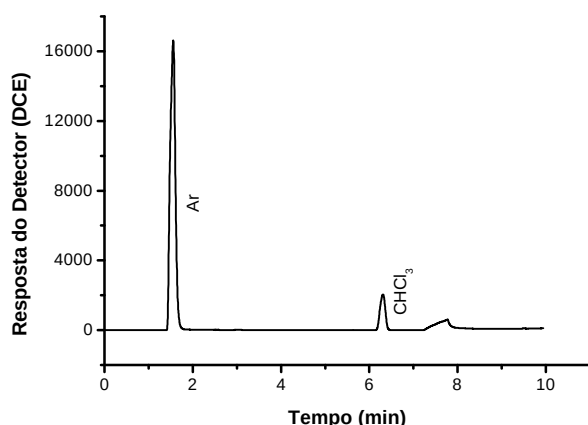


Figura 7 – Cromatograma da solução padrão de CHCl₃ a 5,00 µg L⁻¹, em que o tempo de retenção (t_R) do CF é 6,3 min.

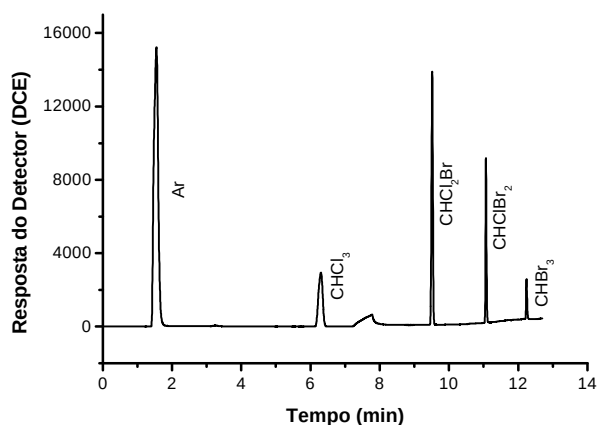


Figura 8 – Cromatograma da solução padrão de THM's a $5,00 \mu\text{g L}^{-1}$, cujos tempos de retenção do CF, BDCM, DBCM e BF são 6,3; 9,5; 11,1 e 12,2 min, respectivamente.

As condições cromatográficas empregadas proporcionaram uma boa separação dos picos referentes aos quatro THM's estudados, como pode ser observado na figura 8.

É possível observar a interferência positiva do metanol na determinação do CF. Essa interferência pode ser percebida pela comparação das áreas dos picos referentes a este composto nas figuras 7 (16789) e 8 (24698). Nesta última, a área do pico apresenta-se maior, pois a solução padrão foi preparada a partir da mistura de THM's em metanol. Portanto, as soluções padrão de CF empregadas nas etapas seguintes foram preparadas a partir de CF puro (como discutido no item 4.2.1.1).

4.2.2. Validação da metodologia

A validação de um método é o processo de estabelecer experimentalmente as características de desempenho e suas limitações, com o objetivo de constatar se o desempenho do método atende às especificações para o uso pretendido (NATA, 1997).

Para validação do método proposto neste trabalho foram avaliados os seguintes parâmetros de desempenho: faixa de trabalho, linearidade de resposta, limite de detecção, limite de quantificação, precisão (repetibilidade e reprodutibilidade) e exatidão.

4.2.2.1. Faixa de trabalho e linearidade de resposta

A faixa de trabalho do método de ensaio é o intervalo entre os níveis maior e menor de concentração do analito que tiver sido demonstrada como capaz de determinar as concentrações com precisão, exatidão e linearidade sob condições estabelecidas de ensaio (GREEN, 1996). O significado da linearidade está relacionado à obtenção de resultados proporcionais à concentração das substâncias em estudo (HUBER, 1998).

O estudo da faixa de trabalho e linearidade de resposta foi realizado submetendo soluções padrão de THM's ao procedimento de análise. As curvas padrão foram obtidas relacionando as concentrações dos THM's, expressas em $\mu\text{g L}^{-1}$, com as áreas dos picos no cromatograma.

A linearidade de resposta do método, na faixa de trabalho estudada, pode ser constatada na figura 9, que representa as curvas padrão do CF, do BDCM, do DBCM e do BF.

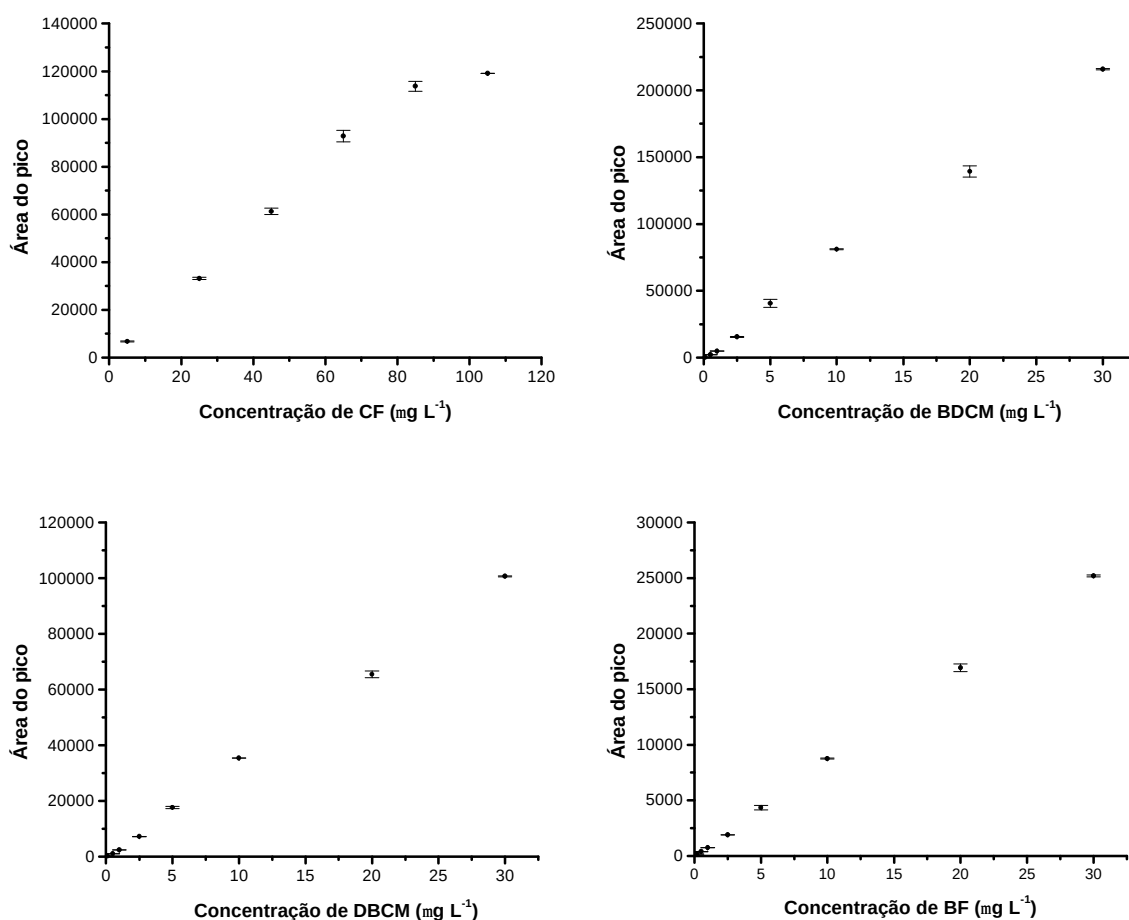


Figura 9 – Determinação da faixa de linearidade de resposta do método de análise de THM's.

Como pode ser observado na figura 9, existe uma boa linearidade de resposta na faixa de 5,00 a 85,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o CF, de 0,10 a 30,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o BDCM e o DBCM e de 0,20 a 30,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o BF.

Estes resultados indicam que a metodologia otimizada atende com eficiência aos objetivos deste trabalho, pois geralmente águas destinadas ao consumo humano apresentam teores de THM's bromados, BDCM, DBCM e BF, inferiores a 30,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ e de CF abaixo de 100,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ (TOMINAGA e MIDIO, 1999; VALENTE et al., 1998).

Valores superiores a 30,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ não foram testados para os THM's bromados, portanto é possível que concentrações maiores respondam linearmente. Para o CF observou-se que o ponto máximo da curva padrão, 105,00 $\mu\text{g L}^{-1}$, apresenta-se fora do modelo de regressão proposto (Figura 9), indicando o possível início de saturação do sistema, nas condições de extração empregadas.

4.2.2.2. Curvas padrão dos THM's

As curvas padrão foram construídas dentro de faixas de concentrações que melhor atendessem aos objetivos deste trabalho.

As curvas padrão do CF, BDCM, DBCM e do BF estão apresentadas na figura 10.

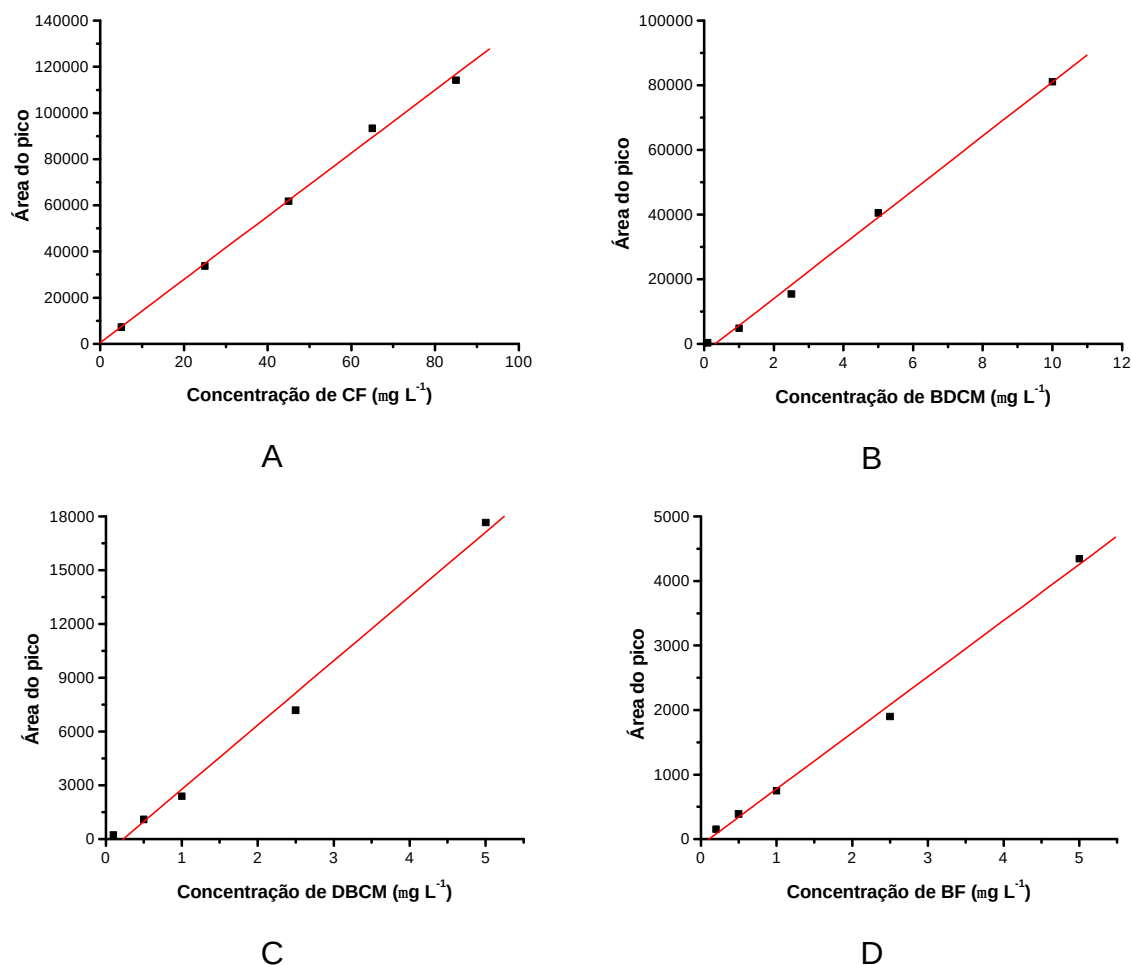


Figura 10 – Curvas padrão de THM's: A) CF (5,00 a 85,00 $\mu\text{g L}^{-1}$), B) BDCM (0,10 a 10,00 $\mu\text{g L}^{-1}$), C). DBCM (0,10 a 5,00 $\mu\text{g L}^{-1}$), e D) BF (0,20 a 5,00 $\mu\text{g L}^{-1}$).

A metodologia proposta oferece boa linearidade de resposta para os quatro THM's estudados, na faixa de trabalho empregada, conforme mostra a figura 10.

Na tabela 6 estão os parâmetros das equações de regressão linear obtidos para as curva padrão de cada THM.

Tabela 6 - Parâmetros das equações de regressão linear das curvas padrão de THM's ($y = a + b x$).

Parâmetros de regressão	Trihalometanos			
	CF	BDCM	DBCM	BF
a	543	- 2692	- 811	- 92
b	1368	8375	3587	870
R	0,998	0,998	0,995	0,998

Os valores de R (maiores que 0,99) apresentados na tabela 6 indicam que as equações de regressão descrevem com grande precisão os dados experimentais, contribuindo para a exatidão do método.

Os modelos obtidos foram empregados para cálculo das concentrações de THM's nos estudos posteriores.

4.2.2.3. Limite de detecção e limite de quantificação

O limite de detecção está relacionado à capacidade do sistema analítico de distinguir a resposta do analito em concentrações próximas ao branco (GREEN, 1996). Neste trabalho, os limites de detecção e quantificação para os THM's foram determinados de formas diferentes em razão das características do método. Para o CF foi considerado o limite de detecção como sendo a concentração que proporcionou um sinal igual ao sinal do branco mais três vezes o desvio padrão entre as medidas. Analogamente, o limite de quantificação foi estabelecido multiplicando o desvio padrão por dez (ACS COMMITTEE ON ENVIRONMENTAL IMPROVEMENT, 1980). Para os demais THM's o branco não apresentou sinal analítico detectável, portanto, o limite de detecção foi definido como a concentração da solução padrão que ofereceu um sinal analítico duas vezes maior do que os níveis relacionados à linha de base (COLLINS et al., 1990). Para o limite de quantificação este fator foi aumentado para quatro, aumentando a precisão das medidas.

Os limites de detecção e de quantificação do CF, BDCM, DBCM e do BF estão apresentados na tabela 7.

Tabela 7 – Limite de detecção e limite de quantificação para o CF, BDCM, DBCM e BF.

Trihalometanos	Limite de detecção (mg L ⁻¹)	Limite de detecção (mg L ⁻¹)
CF	7,80	10,60
BDCM	0,05	0,10
DBCM	0,05	0,10
BF	0,10	0,20

Os limites de quantificação do BDCM, DBCM e do BF são melhores do que aqueles estabelecidos por TOMINAGA (1998), em estudo de dois métodos

de extração de THM's em águas: extração líquido-líquido e "purge-and-trape". Para extração líquido-líquido os limites de detecção e quantificação estabelecidos foram, respectivamente: 1,17 e 3,90 $\mu\text{g L}^{-1}$, para o BDCM; 0,68 e 2,26 $\mu\text{g L}^{-1}$, para o DBCM; 0,71 e 2,35 $\mu\text{g L}^{-1}$, para o BF; e 0,41 e 1,37 $\mu\text{g L}^{-1}$, para o CF. Empregando "purge-and-trape" como técnica de extração, os limites de detecção e quantificação estabelecidos foram, respectivamente: 0,12 e 0,40 $\mu\text{g L}^{-1}$, para o BDCM; 0,21 e 0,70 $\mu\text{g L}^{-1}$, para o DBCM; 0,06 e 0,27 $\mu\text{g L}^{-1}$, para o BF; e 0,22 e 0,74 $\mu\text{g L}^{-1}$, para o CF. Para quantificação dos THM's os autores empregaram cromatógrafo a gás, equipado com detector de captura de elétrons.

Os limites de detecção e quantificação do CF estabelecidos neste trabalho são superiores àqueles apresentados por TOMINAGA (1998). Esta diferença está relacionada com a matriz empregada nos estudos. Tominaga empregou água bruta isenta de CF, enquanto que neste trabalho foi empregada água mineral que já apresentava pequena contaminação por este composto. Mas, mesmo nessas circunstâncias, foi possível utilizar o método na quantificação do CF. Normalmente, o nível de contaminação em águas potáveis por este composto é superior aos limites estabelecidos neste método. Uma forma de diminuir os limites de detecção e quantificação do CF é utilizar uma água totalmente isenta deste composto.

4.2.2.4. Precisão

A precisão refere-se à concordância entre resultados de testes mutuamente independentes e é normalmente expressa em termos de desvio padrão. As medidas de precisão podem ser feitas sob condições de repetibilidade, ou seja, condições o mais homogêneas possível: mesma amostra, mesmo analista, mesmo dia, mesmo laboratório, mesmos instrumentos, etc; ou reprodutibilidade, mesma amostra, diferentes dias, diferentes laboratórios, diferentes equipamentos, etc. A precisão pode ainda ser estudada sob condições intermediárias, como por exemplo: mesma amostra, diferentes dias, mesmo laboratório, mesmos instrumentos, entre outras (NATA, 1997).

Neste trabalho a precisão do método foi avaliada aplicando todas as condições citadas acima: repetibilidade, reprodutibilidade e condições intermediárias a estas.

4.2.2.4.1. Repetibilidade

A precisão do método de análise dos THM's sob condições de repetibilidade foi avaliada pelos resultados de sete análises de solução padrão nas mesmas condições. Usando as mesmas soluções, mesmo operador e mesmo equipamento, a repetibilidade foi avaliada através do desvio padrão e do erro relativo das medidas em relação à área dos picos dos THM's no cromatograma.

Para o CF foram utilizadas alíquotas de uma mesma amostra de água mineral, usada como solvente e que já apresentava contaminação por este composto. Para os demais THM's foram utilizadas alíquotas de solução padrão contendo $1,00 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada um deles, em água mineral.

Os resultados obtidos nesta etapa estão apresentados na tabela 8.

Tabela 8 – Áreas dos picos, desvios padrão e erros relativos dos sinais atribuídos aos THM's com relação a repetibilidade do método.

Trihalometanos	Área $\pm$ desvio padrão	Erro relativo (%)
CF	9565 $\pm$ 656	6,8
BDCM	5419 $\pm$ 192	3,5
DBCM	2711 $\pm$ 78	2,9
BF	836 $\pm$ 32	3,8

Como pode ser observado nos dados da tabela 8, o erro relativo está entre aproximadamente 3,0 e 4,0 %, para os THM's bromados. Em se tratando de método instrumental a repetibilidade é boa. Para o CF o erro relativo é maior (6,8 %). Isto reflete as suas características físicas. Por ser o mais volátil dos THM's a sua análise está sujeita a erros negativos pelas perdas por volatilização. Por outro lado, é possível também erros positivos, causados pela contaminação das amostras pelo CF do ar do laboratório. Verificou-se que o preparo de solução deste composto em ambiente contaminado gerava picos nos cromatogramas com áreas maiores nas análises destas.

4.2.2.4.2. Condições intermediárias

A precisão do método foi avaliada também em condições intermediárias às condições de repetibilidade e reprodutibilidade, que consistiu em analisar a mesma amostra em diferentes dias, no mesmo laboratório, por um único analista.

Na tabela 9 estão os valores de correlação entre as concentrações de THM's obtidas para as amostras em análises realizadas em dois dias consecutivos.

Tabela 9 – Correlação entre as medidas obtidas nas análises de THM's em amostras de água tratada, realizadas em dois dias consecutivos.

Trihalometanos	Amostras	Concentração (mg L ⁻¹)		Correlação data 1/data 2
		data 1	data 2	
BDCM	1	4,2 ± 0,2	3,9 ± 0,2	1,1
	2	4,33 ± 0,05	4,1 ± 0,2	1,1
	3	3,10 ± 0,08	2,89 ± 0,07	1,07
DBCM	1	1,20 ± 0,08	1,2 ± 0,1	1,0
	2	1,20 ± 0,02	1,15 ± 0,05	1,04
	3	0,73 ± 0,01	0,68 ± 0,02	1,07

Pontos de coleta das amostras de água tratada da rede de distribuição da ETA 1 – Viçosa:

Amostra 1: Praça Silviano Brandão

Amostra 2: LAQUA

Amostra 3: Av. Olívia de Castro Almeida

Os valores de correlação entre as análises das amostras, realizadas em diferentes datas, apresentados na tabela 9, estão próximos do valor ideal (1,00). Podemos concluir que o método apresenta boa precisão para o BDCM e o DBCM.

Não foi possível realizar este estudo para o CF, pois as amostras foram contaminadas com este composto durante a estocagem. O BF não foi detectado nas amostras empregadas.

4.2.2.4.3. Reprodutibilidade

A reprodutibilidade do método foi estudada comparando os resultados da metodologia proposta com os do método da ABNT, e também por meio de estudo interlaboratorial.

4.2.2.4.3.1. Comparação com o método da ABNT

Na comparação dos resultados de análise de THM's, em amostras de água, entre o método proposto e o método da ABNT foi avaliada inicialmente a linearidade de resposta, deste último, em função da concentração dos THM's.

Os parâmetros da regressão linear das medidas das áreas dos picos atribuídos aos THM's em função das concentrações dos mesmos, após extração líquido-líquido, são mostrados na tabela 10.

Tabela 10 – Parâmetros das equações de regressão linear das curvas padrão de THM's ($y = a + b x$).

Parâmetros de regressão	Trihalometanos			
	CF	BDCM	DBCM	BF
a	2453	-5221	-4318	-1534
b	502	5078	3527	1402
R	0,999	0,986	0,978	0,978

Com coeficientes de correlação, R, próximos da unidade, o método de extração líquido-líquido da ABNT, mostrou, na faixa de concentração estudada, uma linearidade ligeiramente menor que aquela obtida pela metodologia otimizada (Tabela 6).

Na tabela 11 estão os valores de correlação entre as medidas obtidas através da análise das amostras pelo método de extração proposto neste trabalho ("headspace") e pelo método de extração proposto na norma 13407 da ABNT (líquido-líquido).

Tabela 11 – Correlação (LL/HD) entre as medidas obtidas a partir da análise das amostras por dois métodos de extração: “headspace” (HD), método proposto neste trabalho; e líquido-líquido (LL), método proposto pela ABNT.

Amostras	Concentração (mg L ⁻¹)											
	CF			BDCM			DBCM			BF		
	LL	HD	LL/HD	LL	HD	LL/HD	LL	HD	LL/HD	LL	HD	LL/HD
1	26,5 ± 0,7	35,6 ± 0,5	0,7	4,2 ± 0,3	4,2 ± 0,2	1,0	0,9 ± 0,2	1,20 ± 0,08	0,8	< 2,35	< 0,2	-
2	28 ± 2	33,9 ± 0,2	0,8	4,3 ± 0,1	4,33 ± 0,05	1,0	1,02 ± 0,06	1,20 ± 0,02	0,85	< 2,35	< 0,2	-
3	17,2 ± 0,7	26,1 ± 0,7	0,7	2,7 ± 0,1	3,1 ± 0,08	0,9	0,43 ± 0,01	0,73 ± 0,01	0,59	< 2,35	< 0,2	-
Padrão	-	-	-	4,7 ± 0,1	5,28 ± 0,01	0,9	5,0 ± 0,1	5,22 ± 0,03	1,0	5,4 ± 0,2	5,15 ± 0,09	1,0

Amostra 1: Praça Silviano Brandão

Amostra 2: LAQUA

Amostra 3: Av. Olívia de Castro Almeida

Padrão: Solução padrão de THM's a 5,00 µg L⁻¹, em água mineral, preparada a partir da mistura padrão em metanol

Valores de correlação iguais a 1 indicam a total correlação entre os métodos estudados. De um modo geral, os valores de correlação obtidos (Tabela 11) para o BDCM e o BF se aproximam do valor ideal, indicando equivalências satisfatórias entre os dois métodos estudados. O DBCM e o CF apresentaram desvios maiores entre os métodos.

As diferenças observadas para o DBCM podem estar relacionadas com a menor eficiência da extração líquido-líquido para este composto. O maior desvio entre os métodos estudados na análise do CF pode ser explicado pela alta volatilidade do mesmo. O método de extração líquido-líquido, proposto pela ABNT, é mais susceptível a perdas por volatilização, pois, para coleta da alíquota a ser injetada, é necessário abrir o frasco extrator e o tempo de exposição pode ser relativamente alto devido à dificuldade na eliminação de bolhas dentro da microseringa. Já no método de extração por “headspace”, estas perdas são minimizadas, pois o sistema permanece fechado durante todo o processo.

Além do emprego de um sistema fechado, que minimiza as perdas por volatilização, outra grande vantagem do método de extração por “headspace” sobre o método de extração líquido-líquido é o não emprego de solvente extrator, que elimina erros causados por contaminação do solvente, além de diminuir o custo das análises e não causar impactos ambientais, tais como exposição do analista a solventes tóxicos e produção de lixo orgânico.

Os resultados obtidos (Tabela 11) são semelhantes àqueles apresentados por TOMINAGA (1998), em estudo sobre a correlação dos métodos de extração líquido-líquido e “purge-and-trap” empregados na análise de THM's. Neste estudo, os valores de correlação entre os dois métodos para o BDCM, DBCM e CF situaram-se entre 0,751 e 1,352; 0,712 e 1,479; e 0,992 e 1,406, respectivamente.

4.2.2.4.3.2. Estudo interlaboratorial

Estudos de comparação interlaboratorial têm o propósito de verificar a competência técnica dos laboratórios na realização de ensaios e possuem como característica comum a comparação dos resultados obtidos por um ou mais laboratórios diferentes (NATA, 1997). Segundo LEITE (1998), através deste estudo pode-se avaliar também a reprodutibilidade das medidas.

Para realização do estudo interlaboratorial, amostras foram coletadas em reservatórios de diferentes estações de tratamento de água e em pontos de rede de dois sistemas de abastecimento.

Os laboratórios que participaram deste estudo foram: LAQUA (Laboratório de Química Analítica - UFV), localizado no município de Viçosa – M.G.; Laboratório de Cromatografia do Setor de Medições Ambientais do CETEC (Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais), localizado no município de Belo Horizonte – M.G.; e Laboratório de Análises Químicas da COPASA (Companhia de Saneamento de Minas Gerais), localizado no município de Belo Horizonte – M.G.

Os laboratórios do CETEC e COPASA empregam microextração em fase sólida e cromatografia gasosa, com detector de captura de elétrons, na análise de THM's em águas.

Na tabela 12 estão apresentadas as concentrações de CF, BDCM, DBCM e BF, além da soma das concentrações destes compostos THM_{Totais} obtidas pela análise das amostras nos três laboratórios envolvidos.

Tabela 12 – Concentrações CF, BDCM, DBCM, BF e THM_{Totais}, obtidas a partir das análises das amostras de água tratada realizadas em três diferentes laboratórios.

Descrição	Concentração (mg L ⁻¹)				
	CF	BDCM	DBCM	BF	THM _{Totais}
ETA - Teixeira					
LAQUA	15,8	0,78	0,29	< 0,10	16,9
CETEC	4,37	0,64	0,24	< 0,012	5,25
COPASA	< 10	< 10	< 10	< 10	-
ETA 2 - Viçosa					
LAQUA	12,1	0,94	0,39	< 0,10	13,4
CETEC	2,40	0,75	0,32	< 0,012	3,47
COPASA	< 10	< 10	< 10	< 10	-
ETA 1 - Viçosa					
LAQUA	21,3	3,14	0,87	< 0,10	25,3
CETEC	8,38	2,84	0,71	< 0,012	11,93
COPASA	< 10	< 10	< 10	< 10	-
ETA UFV - Viçosa					
LAQUA	17,5	1,71	0,59	< 0,10	19,8
CETEC	4,13	1,57	0,50	< 0,012	6,2
COPASA	< 10	< 10	< 10	< 10	-
Capela - UFV					
LAQUA	19,01	2,36	0,68	< 0,10	22,05
CETEC	4,95	1,96	0,54	< 0,012	7,45
COPASA	< 10	< 10	< 10	< 10	-
DEF - UFV					
LAQUA	17,6	2,24	0,66	< 0,10	20,5
CETEC	4,96	1,92	0,52	< 0,012	7,40
COPASA	< 10	< 10	< 10	< 10	-
LAQUA - UFV					
LAQUA	32,6	4,57	1,01	< 0,10	38,2
CETEC	16,12	3,88	0,76	< 0,012	20,76
COPASA	11,02	< 10	< 10	< 10	11,02
Branco					
LAQUA	6,3	< 0,05	< 0,05	< 0,10	6,3
CETEC	0,17	< 0,006	< 0,002	< 0,012	0,17
COPASA	< 10	< 10	< 10	< 10	-
Padrão de CF a 40,00 mg L⁻¹					
LAQUA	35,5	-	-	-	35,5
CETEC	23,09	-	-	-	23,09
COPASA	15,49	-	-	-	15,49
Padrão de THM's a 4,00 mg L⁻¹					
LAQUA	-	4,0	4,0	4,1	12,1
CETEC	-	3,06	3,12	3,73	9,91
COPASA	-	< 10	< 10	< 10	-

Os resultados do estudo interlaboratorial, apresentados na tabela 12, mostram que os teores de BDCM e DBCM obtidos no LAQUA são maiores que aqueles obtidos no CETEC, persistindo um desvio de aproximadamente 20 % entre as medidas dos referidos laboratórios em todas amostras, inclusive na amostra padrão. Para o BF não foi possível estabelecer correlação entre os valores obtidos para as amostras de água tratada por apresentarem-se abaixo do limite de detecção dos métodos de análise empregados. Os resultados obtidos para o padrão de THM's contendo BDCM, DBCM e BF a $4,00 \mu\text{g L}^{-1}$ mostram que as medidas do LAQUA se aproximam mais do valor verdadeiro do que as do CETEC. Estes resultados refletem uma das vantagens do método otimizado que é a realização de todo procedimento de análise mantendo o sistema fechado, evitando assim, possíveis perdas por volatilização. Os resultados da COPASA não são comparáveis, pois estes compostos estão presentes nas amostras de água em concentrações menores que o limite de detecção do método de análise empregado por este laboratório.

Para o CF os resultados obtidos pelo LAQUA e CETEC não são equivalentes. Os resultados da COPASA não são comparáveis pelo mesmo motivo apresentado para os THM's bromados.

A equivalência entre os métodos de análise de THM's empregados no LAQUA e CETEC pode ser melhor avaliada através dos índices de correlação apresentados na tabela 13.

Tabela 13 – Correlação entre os valores das medidas obtidas a partir da análise das amostras realizadas no LAQUA e CETEC.

Amostras	Correlação (LAQUA/CETEC)			
	CF	BDCM	DBCM	BF
ETA- Teixeira	3,6	1,22	1,21	-
ETA 2 - Viçosa	5,0	1,25	1,22	-
ETA 1 - Viçosa	2,5	1,11	1,22	-
ETA UFV- Viçosa	4,2	1,09	1,18	-
Capela - UFV	3,8	1,20	1,26	-
DEF - UFV	3,5	1,17	1,27	-
LAQUA - UFV	2,0	1,18	1,33	-
Branco	37,1	-	-	-
Padrão	1,5	1,31	1,28	1,10

De modo geral, os índices de correlação obtidos para o BDCM, DBCM e BF são em torno de 1,2 e para o CF os índices são 2 a 5 vezes maior. Os valores mais destoantes para este composto são aqueles apresentados pelo branco, pois estão próximos do limite de quantificação dos métodos de análise empregados.

Os índices de correlação obtidos para o CF indicam que os métodos de análises empregados no LAQUA e CETEC não são equivalentes para este composto. Estes resultados indicam a possível interferência do metanol nas medidas realizadas no Laboratório de Cromatografia do CETEC. Neste laboratório a coluna cromatográfica empregada para separação dos THM's é HP ULTRA 1, coluna equivalente à Ciola 1, cujos testes realizados no presente trabalho comprovaram que esta coluna não separa os picos referentes ao CF e metanol, e os padrões são preparados a partir da mistura padrão de THM's em metanol. Portanto, o metanol, presente nas soluções padrão empregadas, causa um erro positivo na determinação da área referente ao pico do CF para construção da curva padrão do mesmo, e conseqüentemente, um erro negativo na determinação da concentração deste composto nas amostras de água. Conforme resultados apresentados na tabela 12, os valores de concentração de CF obtidos no CETEC são sempre menores do que aqueles obtidos no LAQUA.

Vale lembrar que a coluna cromatográfica empregada no presente trabalho, Supelcowax 10, também não separa os picos referentes ao CF e metanol, no entanto, os padrões utilizados para a construção da curva padrão deste composto foram preparados a partir de um padrão de CF puro.

Considerando o valor da área do pico atribuído ao CF e ao metanol do cromatograma de uma solução padrão $4,00 \mu\text{g L}^{-1}$ de THM's preparada a partir da mistura padrão em metanol, calculou-se as concentrações de CF nas amostras. Estes resultados correspondem aos valores que seriam obtidos no LAQUA se fossem empregados padrões preparados a partir da mistura em metanol para a construção da curva padrão deste composto, este procedimento simula a interferência do metanol na determinação da concentração de CF nas amostras. Os teores de CF estimados e as correlações destes valores com aqueles obtidos pelo CETEC estão apresentados na tabela 14.

Tabela 14 - Correlação entre os teores de CF obtidos a partir da análise das amostras realizadas no CETEC e no LAQUA, empregando a mistura padrão de THM's em metanol.

Amostras	Concentração (mg L ⁻¹)		Correlação (LAQUA/CETEC)
	LAQUA	CETEC	
ETA - Teixeiras	4,05	4,37	0,92
ETA 2 - Viçosa	3,12	2,40	1,30
ETA 1 - Viçosa	5,41	8,38	0,64
ETA UFV - Viçosa	4,48	4,13	1,08
Capela - UFV	4,85	4,95	0,98
DEF - UFV	4,49	4,96	0,90
LAQUA - UFV	8,23	16,12	0,51
Branco	1,67	0,17	9,82
Padrão	10,6	23,09	0,46

Esta estimativa foi feita com a única finalidade de verificar a possibilidade dos desvios entre os teores de CF obtidos no LAQUA e CETEC serem causados pela interferência do metanol nas medidas realizadas neste último laboratório.

Nesta estimativa os teores de CF nas amostras analisadas no LAQUA ficam bem menores e com valores equivalentes àqueles obtidos pelo CETEC (Tabela 14). A correlação entre os resultados, mesmo sendo uma estimativa um pouco grosseira, é boa para as amostras com teores próximos de 4 µg L⁻¹, valores muito diferentes deste apresentam desvios maiores porque o metanol interfere na linearidade de resposta.

Estes resultados permitem concluir que os desvios, entre as medidas do CETEC e LAQUA para o CF, observados no estudo interlaboratorial é causado pela interferência do metanol nas medidas realizadas no CETEC.

Considerando os resultados obtidos para os THM's bromados o estudo interlaboratorial indica a boa reprodutibilidade do método.

4.2.2.5. Exatidão

A exatidão de um método refere-se à proximidade do valor medido ao valor verdadeiro e está geralmente associada à avaliação da taxas de recuperação de amostras contendo quantidades conhecidas do padrão e à análise de materiais de referência certificados (HUBER, 1998).

A exatidão do método de quantificação de THM's proposto neste trabalho foi avaliada pelos resultados da análise de solução padrão de THM's. Para tal, soluções padrão de THM's foram preparadas, em concentrações dentro da faixa ideal de análise, e analisadas em diferentes dias. Os teores de THM's de cada amostra padrão e os teores estimados pelo método, com os respectivos erros relativos, estão na tabela 15.

Tabela 15 – Avaliação da exatidão do método otimizado pela comparação dos valores de concentrações de THM's teóricos e estimados de soluções padrão.

Trihalometanos	Data	Valor teórico mg L ⁻¹	Valor experimental mg L ⁻¹	Erro relativo %
CF	17/07/02	45,00	39,00 ± 0,01	13,33
	20/07/02	45,00	45,15 ± 0,02	0,33
	25/07/02	40,00	35,5 ± 0,9	11,2
BDCM	17/07/02	5,00	5,28 ± 0,01	5,60
	18/07/02	5,00	5,0 ± 0,2	-
	25/07/02	4,00	4,0 ± 0,2	-
BDCM	17/07/02	5,00	5,22 ± 0,03	4,40
	18/07/02	5,00	5,0 ± 0,3	-
	25/07/02	4,00	4,0 ± 0,2	-
BF	17/07/02	5,00	5,15 ± 0,09	3,00
	18/07/02	5,00	5,1 ± 0,2	2,0
	25/07/02	4,00	4,1 ± 0,2	2,5

Os teores de THM's estimados pelo método proposto refletem, pelos seus baixos valores de desvio padrão, boa precisão. A exatidão do método avaliada pela comparação com os valores teóricos é bastante satisfatória para os THM's bromados. O erro relativo está, com exceção do BDCM, com valores menores que 4,5 %.

Na avaliação da exatidão do método de análise do CF, os erros são maiores que aqueles encontrados para os demais THM's. Considerando que os métodos instrumentais podem apresentar erros relativos de até 5 % e que esses valores podem ser ainda maiores quando a quantidade determinada é muito pequena (OHLWEILER, 1981), conclui-se que os erros relativos

calculados para o CF são aceitáveis. O maior erro nas medidas deste composto ocorre por ser este o THM mais volátil, estando, portanto mais susceptível à perdas por volatilização. Cuidados especiais devem ser tomados durante a preparação de soluções padrão, coleta de amostras e estocagem das mesmas, com a finalidade de minimizar as perdas por volatilização do CF e evitar contaminações por absorção do mesmo pelas amostras.

4.2.3. Quantificação de THM's em amostras do sistema de abastecimento da região de Viçosa, M.G.

Amostras de água tratada foram coletadas em reservatórios de três diferentes ETA's e em pontos da rede de distribuição da ETA 1. Os valores obtidos estão apresentados na tabela 16.

Tabela 16 – Teores de THM's em amostras de águas tratadas distribuídas às populações dos municípios de Viçosa e Teixeira, no Estado de Minas Gerais.

Amostras		Concentração (mg L ⁻¹)				
Nº	Descrição	CF	BDCM	DBCM	BF	THM _{Totais}
01	ETA – Teixeira <i>água do reservatório</i>	15,8	0,78	0,29	< 0,10	16,9
02	ETA 2 – Viçosa <i>água do reservatório</i>	12,1	0,94	0,39	< 0,10	13,4
03	ETA 1 – Viçosa Reservatório	21,3	3,14	0,87	< 0,10	25,3
04	R. dos Estudantes * <i>água direta da rua</i>	30,0	5,14	1,44	< 0,10	36,6
05	R. Virgílio Val * <i>água direta da rua</i>	42	6,8	1,88	< 0,10	51
06	R. N. S. das Graças * <i>água direta da rua</i>	34,1	4,39	1,18	< 0,10	39,7
07	R. Franklin Fontes * <i>água direta da rua</i>	17,51	2,08	0,60	< 0,10	20,19
08	R. das Estrelas * <i>água direta da rua</i> <i>água de caixa d'água</i>	17,4 29,4	1,75 3,55	0,54 0,98	< 0,10 < 0,10	19,7 33,9
09	Av. J. K. * <i>água direta da rua</i> <i>água de caixa d'água</i>	23,8 30,73	3,70 4,9	1,11 1,6	< 0,10 < 0,10	28,6 37,2
10	R. Sofia Bernardes * <i>água direta da rua</i> <i>água de caixa d'água</i>	22 31,6	3,8 4,94	1,14 1,48	< 0,10 < 0,10	27 38,0
11	ETA UFV Reservatório	17,5	1,71	0,59	< 0,10	19,8
12	Capela - UFV <i>água direta da rua</i>	19,01	2,36	0,68	< 0,10	22,05
13	Dep. Eng. Florestal - UFV <i>água direta da rua</i>	17,6	2,24	0,660	< 0,10	20,5
14	LAQUA - UFV <i>água direta da rua</i>	32,6	4,57	1,01	< 0,10	38,2

*** Distâncias relativas a ETA 1:**

Amostra 04 – 1015 m
 Amostra 05 – 1880 m
 Amostra 06 – 2060 m
 Amostra 07 – 2130 m
 Amostra 08 – 2540 m
 Amostra 09 – 4230 m
 Amostra 10 – 4800 m

Distâncias relativas a ETA UFV:

Amostra 12 – 388 m
 Amostra 13 – 943 m
 Amostra 14 – 2025 m

Na figura 11 está representado um cromatograma típico de uma amostra de água do sistema de abastecimento de água do município de Viçosa – M. G.

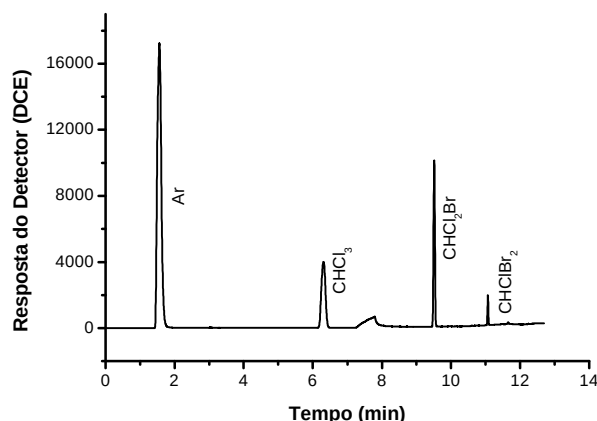


Figura 11 – Cromatograma da amostra de água tratada coletada diretamente da rede de distribuição da Av. JK, cujos tempos de retenção do CF, BDCM e DBCM são: 6,3, 9,5 e 11,1 min, respectivamente.

No cromatograma apresentado na figura 11, observam-se picos bem definidos, estreitos e simétricos, com uma boa separação. Não se observa o pico atribuído ao BF, pois sua concentração na amostra está abaixo do limite de detecção do método. Os picos atribuídos ao CF, BDCM e DBCM aparecem em um tempo de 6,3, 9,5 e 11,1 min, respectivamente.

De modo geral, as amostras coletadas nos pontos de rede apresentaram teores de THM's maiores do que aqueles apresentados pela amostra coletada no respectivo reservatório de abastecimento. Isto se deve ao maior tempo de contato do cloro residual com a matéria orgânica presentes na água e também nas tubulações da rede de distribuição. MACÊDO (1997), também observou esta tendência em análise de amostras coletadas no reservatório e em pontos da rede de distribuição que abastece o município de Juiz de Fora – M.G.

Esperava-se que as amostras de água coletadas em pontos de rede mais distantes apresentassem valores maiores de THM_{Totais}. No entanto, neste trabalho este fato não ficou evidente devido à complexidade da rede de distribuição, dado que além de ser muito ramificada e apresentar tubulações de diferentes materiais e diâmetros, alguns trechos são abastecidos por interligação das redes de distribuição de duas estações de tratamento, ETA 1 e ETA 2 (CORRÊA, 2002).

Em todos os outros pontos de coleta as amostras de águas coletadas diretamente da rede de distribuição apresentaram teores de THM_{Totais} menores do que aquelas armazenadas em caixas d'água. Este resultado já era esperado, pois o tempo de residência da água favorece a formação dos THM's pela reação do cloro residual livre com a matéria orgânica dissolvida na água e também com o lodo formado nas paredes das caixas d'água.

TOMINAGA e MIDIO (1999), analisando amostras de água tratada distribuída à população do município de São Paulo, também observaram maiores teores de THM's em amostras coletadas em torneiras abastecidas pela caixa d'água quando comparados àqueles em amostras de água direta da rua.

Para evitar a formação de teores elevados de THM's durante o tempo de residência no reservatório doméstico é fundamental a adequada manutenção da limpeza do mesmo. Portanto, a adoção de medidas preventivas à formação de THM's não é responsabilidade apenas das ETA's, mas também dos consumidores.

As amostras analisadas apresentaram valores de TTH_{Totais} toleráveis, considerando o limite máximo permitido pela legislação brasileira, que é de 100 µg L⁻¹ para água potável (BRASIL, 2000).

O CF é o THM mais abundante nas amostras, correspondendo a aproximadamente 85 % de THM_{Totais}, devido ao maior teor de cloro nas águas. No entanto, as análises revelaram também a presença de THM's bromados, o que indica a presença de brometo nas águas que abastecem as ETA's. Valores próximos a 85 % de CF em relação aos valores de THM_{Totais} foram encontrados por outros autores: cerca de 80% em águas potáveis do município de São Paulo – S.P. (TOMINAGA e MIDIO, 1999) e cerca de 85 % em águas potáveis do município de Juiz de Fora – M.G. (MACÊDO, 1997).

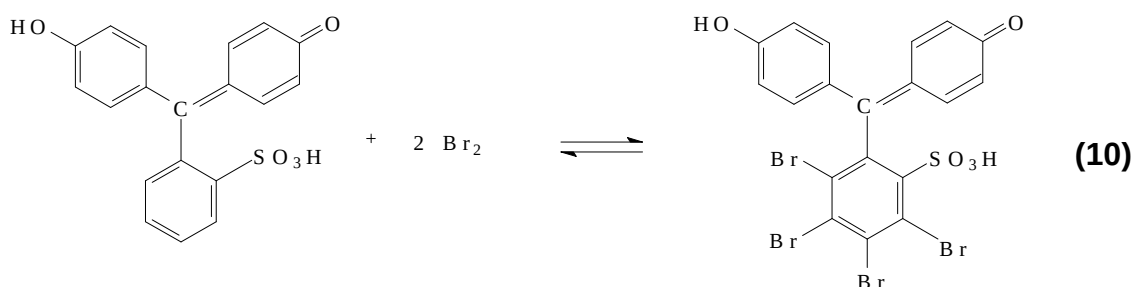
Constatada a existência de brometo nas águas naturais da região de Viçosa, surgiu o interesse de investigar as fontes de contaminação dos mananciais por este ânion. Esta contaminação pode estar relacionada com as características químicas dos solos da região ou por adição de reagentes contaminados no processo de tratamento da água. Foi proposto neste trabalho um método para análise de brometo em amostras de água para posterior quantificação em amostras de águas brutas e tratadas.

4.3. Quantificação de brometo em água

4.3.1. Otimização de metodologia para análise de brometo em amostras de água

A metodologia padrão para determinação da concentração de brometo em amostras de água adota uma técnica espectro fotométrica que consiste na oxidação dos íons brometo a bromo, empregando a cloramina –T como agente oxidante, e posterior bromação do vermelho de fenol, formando a tetrabromofenolsulfonoftaleína, composto de cor violeta (EATON et al., 1998). A intensidade da cor do composto formado está diretamente relacionada com a concentração de brometo na amostra.

A formação da tetrabromofenolsulfonoftaleína a partir da reação entre bromo e vermelho de fenol está representada na equação 10.

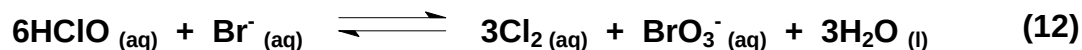
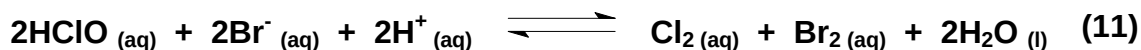


O inconveniente deste método é o emprego da cloramina-T como agente oxidante, pois trata-se de um reagente pouco estável, necessitando de condições especiais de armazenamento: refrigeração e proteção contra a luz.

Neste trabalho foi proposta uma metodologia para análise de brometo em água em que a cloramina-T foi substituída pelo hipoclorito de sódio. O hipoclorito apresenta duas grandes vantagens em relação à cloramina-T: maior estabilidade e menor preço.

A concentração de oxidante é um fator importante nesta metodologia, pois o mesmo deve ser empregado em quantidade suficiente para oxidar todo brometo a bromo (Equação 11). Porém, um excesso de hipoclorito pode oxidar

o brometo a bromato (Equação 12), impedindo a bromação do vermelho de fenol (Equação 10) e conseqüentemente a formação do composto desejado.



Portanto, a substituição do agente oxidante exigiu inicialmente um estudo unifatorial para determinar a concentração ideal de hipoclorito de sódio a ser empregada.

4.3.1.1. Estudo Unifatorial

Para realização do estudo unifatorial foram empregadas todas as condições especificadas na metodologia padrão, variando apenas a concentração de hipoclorito de sódio (NaClO). O efeito do aumento da concentração de NaClO na formação da tetrabromofenolsulfonoftaleína está apresentado na figura 12, em que é relacionada a absorção, em 592 nm, do composto formado com a concentração de hipoclorito de sódio empregada.

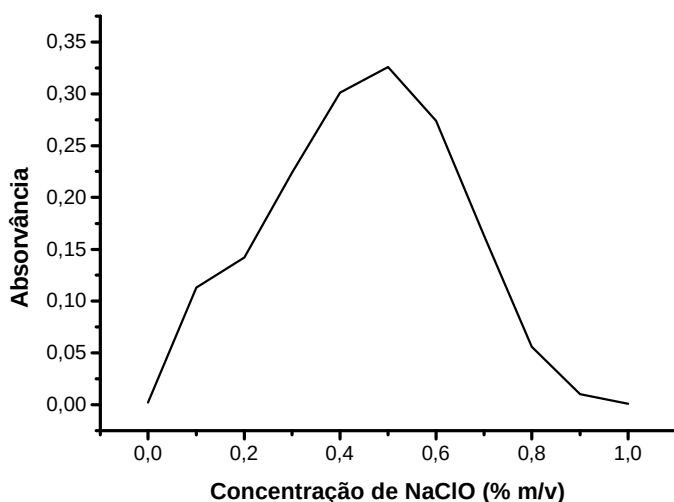


Figura 12 – Efeito do aumento da concentração de NaClO na absorção da tetrabromosulfonoftaleína, em 592 nm, empregando solução de brometo a 1 mg L⁻¹.

O aumento da concentração de hipoclorito provoca inicialmente um aumento nos valores de absorvância, indicando a oxidação do brometo a

bromo e, conseqüentemente, uma maior formação do composto colorido. No entanto, quando o hipoclorito é adicionado em excesso, os valores de absorvância decrescem. Isto se deve, possivelmente, à oxidação do brometo a bromato, impedindo a formação da tetrabromofenolsulfonoftaleína.

Como sugerem os dados da figura 12, a concentração de hipoclorito que produz, nas condições empregadas, maior absorvância em 592 nm é de 0,50 % (m/v). Fixando esta concentração de hipoclorito, foi preparada uma série de soluções padrão de brometo, com teores entre 0,20 e 2,00 mg L⁻¹, foi submetida ao procedimento de análise e suas absorções foram avaliadas em 592 nm. Os resultados estão representados na figura 13.

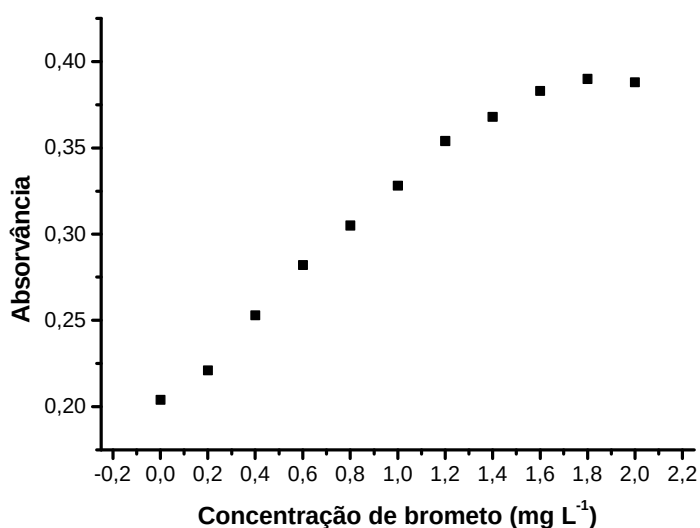


Figura 13 – Variação da absorvância em 592 nm da série de soluções padrão de brometo, empregando 0,50 mL de sol. de hipoclorito de sódio a 0,50 % (m/v) e 2,00 mL de sol. de vermelho de fenol a 0,021 % (m/v).

A substituição da cloramina-T pelo hipoclorito de sódio a 0,50 % (m/v) proporcionou uma boa linearidade de resposta em uma faixa de 0,20 a 1,40 mg L⁻¹ (Figura 13), este resultado está próximo da faixa de trabalho apresentada pela metodologia padrão que é de 0,10 a 1,00 mg L⁻¹.

Além do emprego de um reagente oxidante instável, outra desvantagem apresentada pelo método padrão é o elevado valor de absorvância do branco, provocando um aumento nos limites de detecção e quantificação do método. A simples substituição do agente oxidante não eliminou este problema, como pode ser observado na figura 13, o branco apresentou um valor de absorvância

de 0,204, próximo àquele apresentado pela solução padrão de brometo a $0,20 \text{ mg L}^{-1}$ que foi de 0,221.

Não foi possível observar a cor violeta (característica da tetrabromofenolsufonoftaleína) nas amostras padrão cujas concentrações de brometo eram inferiores a $1,00 \text{ mg L}^{-1}$. A causa desta interferência pode estar relacionada com a elevada concentração de vermelho de fenol empregada, pois a intensa coloração inicial da solução (coloração observada antes da adição de hipoclorito de sódio), mascara a coloração do composto formado.

Com a interferência da cor do vermelho de fenol, em excesso, na análise do brometo procurou-se avaliar o efeito da quantidade do indicador na resposta espectrofotométrica. Assim, uma série de soluções padrão de brometo na mesma faixa empregada anteriormente foram submetidas ao procedimento de análise empregado somente $0,50 \text{ mL}$ de solução de vermelho de fenol. Na figura 14 estão os resultados da resposta espectrofotométrica, em 592 nm , de soluções padrão de brometo entre $0,20$ e $2,00 \text{ mg L}^{-1}$, em que foi desenvolvida a cor pelo método proposto, usando $0,50 \text{ mL}$ de solução de hipoclorito de sódio a $0,50 \%$ (m/v) e $0,50 \text{ mL}$ de solução de vermelho de fenol.

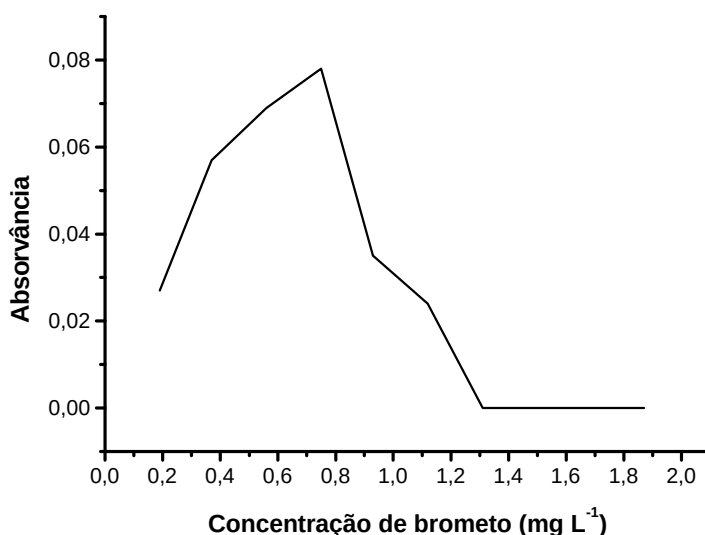


Figura 14 – Variação da absorvância em 592 nm da série de soluções padrão de brometo, empregando $0,50 \text{ mL}$ de sol. de hipoclorito de sódio a $0,50 \%$ (m/v) e $0,50 \text{ mL}$ de sol. de vermelho de fenol a $0,021 \%$ (m/v).

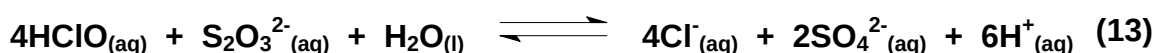
Para as soluções padrão de brometo com concentrações superiores a $0,80 \text{ mg L}^{-1}$ observou-se o aparecimento da coloração violeta no instante em que era adicionado o hipoclorito, porém, após alguns minutos esta coloração

desaparecia. Isto indica que a escassez de vermelho de fenol frente a um excesso de hipoclorito resulta em uma grande instabilidade do composto colorido. Assim, acima de 0,80 mg L⁻¹ os valores de absorvância foram decrescendo à medida que a concentração de brometo aumentava, pois quanto maior a concentração de brometo, menor era o excesso de vermelho de fenol na solução resultante, aumentando a instabilidade do composto. Como a medida da absorvância era realizada 20 minutos após a adição de hipoclorito, no momento da medida a coloração da solução já havia reduzido ou até mesmo desaparecido, como pode ser observado na figura 14.

Estes resultados indicam que o volume de vermelho de fenol e a concentração de hipoclorito são variáveis dependentes. Para determinar os valores ideais dessas duas variáveis, foi realizado um estudo multifatorial.

4.3.1.2. Estudo Multifatorial

Neste estudo foram incluídos apenas os fatores considerados críticos: concentração de hipoclorito de sódio e volume de vermelho de fenol. A faixa de pH e o tempo de reação empregados são os mesmos recomendados pelo método padrão e acredita-se que estes não foram afetados significativamente pelas alterações realizadas no método. Um fator que poderia sofrer alterações seria a concentração de tiosulfato (empregado para eliminar o excesso de hipoclorito, como mostra a equação 11), no entanto este reagente foi adicionado em quantidade suficiente para eliminar o excesso de hipoclorito.



Na tabela 17 encontra-se o planejamento experimental e os resultados obtidos empregando solução padrão de brometo a 1,00 mg L⁻¹.

Tabela 17 – Planejamento experimental e resultados obtidos para estudo do efeito de concentração de hipoclorito e volume de indicador na formação da tetrasulfonoftaleína.

Experimento	V_{verm. de fenol} mL	Conc.^aNaClO % m/v	Absorvância 592 nm	Coloração observada
01	0,50	0,10	0,085	Violeta claro
02	0,50	0,15	0,079	Violeta claro
03	0,50	0,20	0,076	Violeta claro
04	0,50	0,25	0,072	Violeta claro
05	1,00	0,10	0,112	Castanho
06	1,00	0,15	0,118	Castanho
07	1,00	0,20	0,128	Castanho
08	1,00	0,25	0,146	Castanho
09	1,50	0,10	0,115	Amarelo claro
10	1,50	0,15	0,114	Amarelo claro
11	1,50	0,20	0,126	Amarelo claro
12	1,50	0,25	0,157	Amarelo claro
13	2,00	0,10	0,094	Amarelo escuro
14	2,00	0,15	0,100	Amarelo escuro
15	2,00	0,20	0,122	Amarelo escuro
16	2,00	0,25	0,141	Amarelo escuro

Os resultados da tabela 17 mostram que para um menor volume de indicador empregado (0,50 mL), o aumento da concentração de hipoclorito de sódio provoca uma diminuição no valor de absorvância, devido à instabilidade da tetrabromosulfonoftaleína em condições de excesso de hipoclorito de sódio e escassez de vermelho de fenol. Quando volumes maiores de vermelho de fenol são empregados (1,00; 1,50 e 2,00 mL), o aumento da concentração de hipoclorito de sódio proporciona um aumento no valor de absorvância.

Apenas nos experimentos em que empregou-se 0,50 mL de vermelho de fenol foi possível observar a coloração violeta, característica da tetrabromosulfonoftaleína. Para os demais volumes empregados a cor do vermelho de fenol mascarou a cor do composto formado.

Constatou-se, a partir do espectro de absorção de uma solução de vermelho de fenol, que este composto absorve também em 592 nm. Para evitar possíveis interferências da cor do vermelho de fenol na determinação da concentração de brometo nas amostras de água, optou-se pelo emprego de um menor volume deste reagente associado à concentração de hipoclorito que

proporcionou o maior valor de absorvância. Portanto, foram escolhidas as condições empregadas no experimento 1: 0,50 mL de solução de vermelho de fenol e 0,50 mL de solução de hipoclorito de sódio a 0,10 % (m/v), que correspondem a uma concentração final de $9,35 \cdot 10^{-4}$ e $1,96 \cdot 10^{-4}$ % (m/v) de NaClO e vermelho de fenol, respectivamente.

4.3.1.3. Faixa de trabalho e linearidade de resposta

Otimizadas as condições de análise, soluções padrão de brometo em diferentes concentrações foram submetidas ao procedimento de análise. Nestas condições foi possível detectar até $0,15 \text{ mg L}^{-1}$ de brometo e a faixa de trabalho que proporcionou linearidade de resposta satisfatória ($R = 0.996$) foi de $0,15$ a $1,40 \text{ mg L}^{-1}$.

4.3.2. Quantificação de íons brometo em amostras de água bruta e amostras de água de diferentes etapas do tratamento da ETA 1

Amostras de água foram coletadas em diferentes etapas do tratamento empregado em uma das estações de tratamento de água do município de Viçosa para quantificação de brometo, com a finalidade de identificar a possível fonte de contaminação da água por este ânion.

4.3.2.1. Curva padrão de brometo

Soluções padrão de brometo, em água destilada e deionizada, em diferentes concentrações foram submetidas ao procedimento de análise descrito no item 3.3.2.3.

Para determinar a concentração de brometo nas amostras de água foi construída uma curva padrão relacionando as concentrações de brometo entre $0,15$ e $0,40 \text{ mg L}^{-1}$ com a absorvância em 592 nm.

Na figura 15 estão representados os resultados obtidos e a reta ajustada.

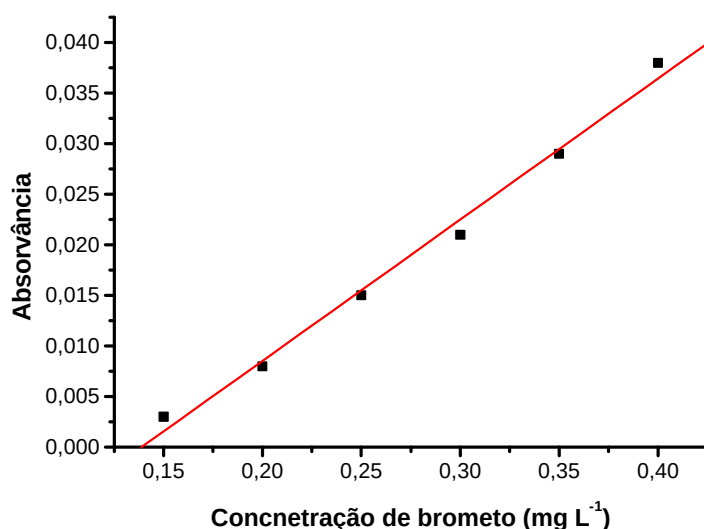


Figura 15 – Curva padrão empregando 0,50 mL solução de vermelho de fenol e 0,50 mL de solução de hipoclorito de sódio 0,10 %.

A figura 15 nos demonstra a boa linearidade do método ($R = 0,996$). A equação de regressão linear ajustada foi: $y = - 0,01934 + 0,13943 x$, onde y = absorvância e x = concentração de brometo.

Esta equação foi empregada para o cálculo da concentração de brometo nas amostras de água coletadas na ETA 1 (item 4.1.2.2).

4.1.2.2. Quantificação de brometo nas amostras de água

Na tabela 18 estão apresentados os valores de concentração de brometo apresentados pelas amostras de água coletadas em diferentes etapas do tratamento de água empregado na ETA 1.

Tabela 18 – Teores de íons brometo nas amostras de água da ETA 1.

Pontos de coleta	Concentração de brometo mg L ⁻¹
Caixa de entrada (<i>água bruta</i>)	0,19
Tanque de decantação	< 0,15
Filtro	< 0,15
Reservatório	< 0,15

Como mostram os resultados da tabela 18, a presença de brometo foi detectada apenas nas amostras da caixa de entrada. Isto indica que a contaminação por brometo se dá na própria água bruta, podendo ser de fonte

natural (característica do solo da região) ou pelo emprego de defensivos e fertilizantes na região.

Após a etapa de floculação não foi detectada a presença de brometo na água. Provavelmente parte deste ânion foi adsorvida pelos aglomerados formados, reduzindo a concentração de brometo na água a níveis inferiores ao limite de detecção do método.

4.3.3. Correlação da metodologia modificada com a metodologia padrão

Para verificar a correlação entre o método modificado e o método padrão, amostras de água bruta foram submetidas à análise de brometo empregando os dois métodos em estudo. Para quantificação de brometo nas amostras foram construídas curvas padrão submetendo soluções padrão de brometo em diferentes concentrações (0,20; 0,40; 0,60; 0,80 e 1,00 mg L⁻¹) aos procedimentos de análise dos dois métodos em estudo.

A tabela 19 contém os parâmetros das equações de regressão linear das curvas padrão obtidas pelos dois métodos (padrão e modificado).

Tabela 19 – Parâmetros das equações de regressão linear das curvas padrão de brometo ($y = a + b x$) obtidas empregando os métodos padrão e modificado.

Parâmetros de regressão	Método empregado	
	Padrão	Modificado
a	- 0,006	- 0,017
b	0,192	0,122
R	0,996	0,999

Os valores de R, coeficiente de correlação, apresentados na tabela 19 mostram que tanto o método padrão quanto o método alternativo apresentam boa linearidade dentro da faixa estudada (0,20 a 1,00 mg L⁻¹).

Os valores médios (três repetições) das concentrações de brometo presentes nas amostras obtidos a partir da análise das mesmas pelos métodos padrão e modificado são mostrados na tabela 20.

Tabela 20 – Valores médios das concentrações de íons brometo nas amostras de água bruta obtidos pela aplicação dos métodos padrão e modificado.

Amostras	Concentração de Br ⁻ (mg L ⁻¹)	
	Método padrão	Método modificado
1	0,27	0,23
2	< 0,10	0,15
3	< 0,10	0,21
4	< 0,10	0,20
5	< 0,10	0,19

Amostra 1: Caixa de entrada da ETA 1

Amostra 2: Ponto de captação da ETA 1 – Ribeirão São Bartolomeu

Amostra 3: Ponto de captação da ETA 2 – Rio São Silvestre

Amostra 4: Rio São Silvestre

Amostra 5: Ribeirão São Bartolomeu – saída da cidade

Os resultados das análises das amostras 2, 3, 4 e 5 não são comparáveis pois pelo método padrão não foi possível quantificar o brometo nestas amostras, pois o branco do método apresenta valores de absorvância superiores àqueles apresentados pelas amostras, assim, a subtração desses valores proporcionam valores negativos. Uma justificativa para este fato é o emprego de volume alto de vermelho de fenol e a grande instabilidade da solução de cloramina-T, provocando erros nas medidas.

Empregando o método alternativo foi possível quantificar até 0,15 mg L⁻¹ de brometo e a faixa de trabalho que proporcionou linearidade de resposta satisfatória ($R = 0,996$) foi de 0,15 a 1,40 mg L⁻¹ (item 4.2.1.1). Estes valores se aproximam muito daqueles apresentados pelo método padrão que são: limite de detecção igual a 0,10 mg L⁻¹ e faixa de trabalho entre 0,10 e 1,00 mg L⁻¹ (EATON et al., 1998).

Portanto, o método proposto é mais viável do que o método padrão, pois além de apresentar limite de detecção, faixa de trabalho e linearidade de resposta equivalentes, ele ainda oferece algumas vantagens: a) emprego de um agente oxidante mais barato e estável; b) emprego de menor quantidade de vermelho de fenol, evitando a possível interferência da coloração desse reagente na quantificação do brometo.

O método proposto é, portanto, mais preciso que o método padrão, elimina a interferência causada pela coloração do vermelho de fenol, além de ser mais viável economicamente.

5. CONCLUSÕES

A presença de THM's em águas destinadas ao consumo humano e o potencial carcinogênico apresentado por estes compostos levaram ao desenvolvimento de técnicas para extração e quantificação dos mesmos em amostras de água.

Neste trabalho procurou-se otimizar e validar uma metodologia de extração por "headspace" e quantificação por cromatografia gasosa. Os parâmetros avaliados - faixa de trabalho, linearidade de resposta, limites de detecção e quantificação, precisão e exatidão - demonstraram que a metodologia otimizada atende com eficiência aos objetivos a que se destina. Os valores obtidos para os parâmetros avaliados são comparáveis a outros métodos. Além disso, o método de extração proposto apresenta vantagem de não necessitar do emprego de solventes, diminuindo o custo das análises e eliminando impactos ambientais causados pelo uso de solventes orgânicos.

Os teores de THM_{Totais} encontrados nas amostras de águas potáveis distribuídas às populações dos municípios de Viçosa e Teixeiras – M.G. estão abaixo do limite máximo permitido pela legislação brasileira que é de 100 µg L⁻¹. A avaliação dos resultados obtidos permitiu concluir que os teores de THM_{Totais} encontrados nas amostras de água coletadas em torneiras abastecidas pelo reservatório doméstico são maiores do que aqueles apresentados por amostras coletadas em torneiras de abastecimento direto da rede de distribuição. Estes resultados demonstram a necessidade de conscientizar a população quanto à importância da manutenção da limpeza das caixas d'água.

As amostras de água potável analisadas apresentaram contaminação por THM's bromados, cuja origem está associada à presença de brometo na

água submetida ao processo de cloração. Diante disto, foi proposta neste trabalho uma modificação na metodologia padrão de análise de brometo em águas. O método otimizado proporcionou resultados comparáveis ao método de referência e apresentou vantagens como o emprego de menor quantidade de reagente e agente oxidante mais barato e estável, eliminando interferências nas medidas, melhorando a precisão do método e diminuindo o custo de análises.

Os métodos de análise de trihalometanos e brometo em águas, propostos neste trabalho, são eficientes, de fácil execução, além de serem econômicos. Os parâmetros avaliados na validação da metodologia de análise de trihalometanos empregando “headspace” indicam que a mesma pode ser adotada como protocolo experimental para atender às novas exigências da legislação brasileira que controla a qualidade de águas para consumo humano.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Água – Determinação de trihalometanos em água tratada para abastecimento por extração líquido-líquido**: NBR 13407. Brasil, 1995. 8p.

ACS COMMITTEE ON ENVIRONMENTAL IMPROVEMENT. Guidelines for data acquisition and data quality evaluation in environmental chemistry. **Analytical Chemistry**, n. 52, p. 2242-2249, 1980.

AGGAZZOTTI, G.; FANTUSSI, G.; RIGHI, E.; PREDIERI, G. Blood and breath analyses as biological indicators of exposure to trihalomethanes in indoor swimming pools. **The Science of the Total Environment**, n. 217, p. 155-163, 1998.

AGUDO, E. D, et al. **Guia de coleta e preservação de amostras de água**. São Paulo: CETESB, 1987. 150p.

ALLONIER, A.; KHALANSKI, M.; BERMOND, A.; CAMEL, V. Determination of Trihalomethanes in Chlorinated Sea Water Samples Using a Purge-And-Trap System Coupled to Gas Chromatography. **Talanta**, n. 51, p. 467-477, 2000.

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

BAIRD, C. **Environmental chemistry**. 2 ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2001. 557p.

BRASIL. Ministério da Saúde. Controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Portaria n. 1469, de 29 de dezembro de 2000.

CALDERON, R. L. The epidemiology of chemical contaminants of drinking water. **Food and Chemical Toxicology**, n. 38, p. S13–S20, 2000.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Introdução a métodos cromatográficos**. 4 ed. Campinas: UNICAMP, 1990. 279p.

CORRÊA, J. L. P., engenheiro chefe da Divisão Técnica do Serviço Autônomo de Água e Esgoto de Viçosa. [Características da rede de distribuição de água] Viçosa, SAAE, 2002. (Informação Pessoal).

- DAVIS, M. L.; CORNWELL, D. A. **Introduction to environmental engineering**. 3 ed. Singapore: Mc Graw-Hill, 1998. 919p.
- EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20 ed. Washington: American Public Health Association, 1998. 1224p.
- FAWELL, J., Risk Assessment Case Study – Chloroform and Related Substances. **Food and Chemical Toxicology**, n. 38, p. S91-S95, 2000.
- GIBBONS, J.; LAHA, S. Water purification systems: a comparative analysis based on the occurrence of disinfection by-products. **Environmental Pollution**, n. 106, p. 425–428, 1999.
- GREEN, J. M. A practical guide to analytical method validation. **Analytical Chemistry**, p. 305A-309A, 1996.
- GUNTEN, U. V.; DRIEDGER, A.; GALLARD, H.; SALHI, E. By-products formation during water disinfection: a tool to assess disinfection efficiency? **Water Research**, v. 35, n. 8, p. 2095–2099, 2001.
- HUBER, L. **Validation of analytical methods: review and strategy**. Waldbronn: LG/GC International, 1998. 17p.
- JOHNSON, J. D. **Disinfection**. Michigan: Ann Arbor Science, 1977.
- KUIVINEN, J.; JOHNSON, H. Determination of trihalomethanes and some chlorinated solvents in drinking water by headspace technique with capillary column gas-chromatography. **Water Research**, v. 33, n. 5, p. 1201–1208, 1999.
- LEITE, F. **Validação em análise química**. 3 ed. Campinas: Átomo, 1998. 224p.
- MACÊDO, J.A.B. **Determinação de trihalometanos em águas de abastecimento público e de indústria de alimentos, MG**. 1997. 90f. Dissertação (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
- MACÊDO, J.A.B. **Águas & Águas**. Juiz de Fora: Ortofarma – Laboratório de Controle de Qualidade, 2000.
- MEHRAN, M. F.; SLIFKER, R. A.; COOPER W. J. A simplified liquid-liquid extraction method for analysis of trihalomethanes in drinking water. **Journal of Chromatographic Science**, v. 22, p. 241-243, 1984.
- NATA – National Association of Testing Authorities. **Format and content of test methods and procedures for validation and verification of chemical test methods. Technical: Note 17**. Austrália, 1997. 8p.
- NOKES, C. J.; FENTON, E.; RANDALL, C. J. Modelling the Formation of Brominated Trihalomethanes in Chlorinated Drinking Waters. **Water Research**, v. 33, n.17, p. 3557-3568, 1999.

OHLWEILER, O. A. **Química Analítica Quantitativa**. 3 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, v. 1, 1981. 365p.

SANTOS, G. A.; CAMARGO, F. A. O. **Fundamentos da matéria orgânica do solo**. Porto Alegre: GENESIS, 1999. 508 p.

STACK, M. A.; FITZGERALD, G.; CONNELL, S.; JAMES, K. J. Measurement of Trihalomethanes in Potable and Recreational Waters Using Solid Phase Micro Extraction With Gas Chromatography-Mass Spectrometry. **Chemosphere**, n. 41, p. 1821-1826, 2000.

SILVA, L. P. **Cloração da água**. Campina Grande: Universidade Federal da Paraíba, 1968.

SILVA, M. L.; CHAREST-TARDIF, G.; KRISHNAN, K.; TARDIF, R. Influence of oral administration of a quaternary mixture of trihalomethanes on their blood kinetics in the rat. **Toxicology Letters**, n. 106, p. 49-57, 1999.

TOMINAGA, M.Y. **Trihalometanos em água de abastecimento: validação e correlação de dois métodos de análise por cromatografia em fase gasosa**. 1998. 92f. Dissertação (Mestrado em Farmácia) – Faculdade de Farmácia, Universidade de São Paulo, São Paulo.

TOMINAGA, M.Y.; MIDIO, A.F. Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada. **Revista de Saúde Pública**, v. 33, n. 4, p. 413-421, 1999.

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

VALENTE, A. L. P.; AUGISTO, F.; MONTERO, L.; ROCHA, E. C. Aplicação de SPME (Solid Phase Micro-Extraction) na Análise de Águas Potáveis de Três Localidades do Estado de São Paulo. **Revista Química Nova**, v. 21, n. 6, p. 894 – 806, 1998.