

## **A RELAÇÃO DE VARIÁVEIS FÍSICO-QUÍMICAS DA ÁGUA NA FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS NO PROCESSO DE CLORAÇÃO**

### **Ana Elis Moraes de Almeida<sup>(1)</sup>**

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Viçosa (UFV) - (2012), mestrado em Tecnologias e Inovações Ambientais pela Universidade Federal de Lavras (UFLA) - (2019) e especialização em Gestão Ambiental e Desenvolvimento Sustentável pelo Centro Universitário Internacional (UNINTER) - (2018). Atualmente é Engenheira Química da Universidade Federal de Lavras.

### **Lidiany Mendonça Zacaroni Lima<sup>(2)</sup>**

Possui graduação em Química (2007), mestrado em Agroquímica (2009) e doutorado em Agroquímica (2012) pela Universidade Federal de Lavras. Desde 2009 atua como Químico da Universidade Federal de Lavras. Tem experiência na área de Química, com ênfase em Química orgânica e analítica.

### **Marcelo Vieira da Silva Filho<sup>(3)</sup>**

Doutor em ciências na área de química atmosférica pelo programa de meteorologia no Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG) da Universidade de São Paulo (USP). Atualmente, é coordenador adjunto do curso de graduação em engenharia ambiental e sanitária e integra o quadro de pesquisadores dos programas de pós-graduação em recursos hídricos (PPGRH) e engenharia ambiental (PPGEAMB) da Universidade Federal de Lavras.

### **Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz<sup>(4)</sup>**

Graduação: Licenciatura em Ciências, Licenciatura Plena em Química e Bacharel em Química pela Universidade Federal de Viçosa (1982). Pós-graduação: mestrado em Química pelo Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP (1987) e doutorado em Chimie Analytique Traitement de La Matière Premièr - Institut National Polytechnique de Toulouse - França (1991). Atualmente é professora titular da Universidade Federal de Viçosa.

### **Camila Silva Franco<sup>(5)</sup>**

Possui graduação em Engenharia Ambiental pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP). Doutora em Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Lavras (UFLA), MG. Atualmente é Professora Adjunta do Departamento de Engenharia Ambiental da UFLA. Tem experiência em saneamento básico nas esferas: Resíduos sólidos urbanos, tratamento de água e tratamento de efluentes.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Irmão Luiz Croembrok, 71, apt 403 – Nossa Senhora Aparecida - Lavras - Minas Gerais - CEP: 37.203-623 - Brasil - Tel: +55 (31)9992-6995 - anaelis.almeida@ufla.br

## **RESUMO**

O tratamento de água e esgoto estão relacionados à prevenção de doenças de veiculação hídrica e a desinfecção é etapa fundamental no processo. O cloro é um desinfetante altamente eficaz, no entanto, subprodutos carcinogênicos são originados da oxidação da matéria orgânica, como os trihalometanos (THM). Este estudo avaliou a relação da concentração de matéria orgânica (DQO), dosagem de hipoclorito (OCL), temperatura, pH, turbidez e cor na formação de THM em águas cloradas. Foram preparadas diluições do efluente da Estação de Tratamento de Esgoto da UFLA, simulando a remoção de matéria orgânica em 50% (D1), 80% (D2), 90% (D3) e 95% (D4), que foram cloradas com as dosagens de hipoclorito: 7 mg/L (C11), 11 mg/L (C12), 15 mg/L (C13) e 25 mg/L (C14). Após 24 horas, as concentrações das espécies de THM foram quantificadas. Os dados foram submetidos aos testes de correlação de Pearson e ANOVA de Friedman. Os parâmetros COR, DQO e TURB apresentaram correlação de 100% entre si; o THM formado teve correlação significativa com OCL, turbidez e temperatura; nas amostras com maior valor de DQO (235 mg/L) e maior dosagem OCL (25 mg/L), a formação de THM apresentou aumento de 113%, sendo o clorofórmio a principal espécie formada.

**PALAVRAS-CHAVE:** Subprodutos da desinfecção, Clorofórmio, Desinfecção da água.

## **INTRODUÇÃO**

A água tem seu uso mais nobre para atender o consumo humano em atividades de higiene, preparo de alimentos e consumo, o que requer tratamentos específicos para atingir as diretrizes de potabilidade (OCDE, 2012; Reynaud & Romano, 2018; Hasan et al., 2020). O tratamento da água envolve processos físicos, químicos e

biológicos e visa atingir os padrões de qualidade para consumo humano, enquanto o tratamento de efluentes visa o reúso seguro ou o descarte em cursos d'água. A inativação de microrganismos patogênicos em estações de tratamento de água e esgoto é importante para o controle da contaminação biológica (Doederer et al., 2014) e garante a manutenção da qualidade dos recursos hídricos e a segurança do abastecimento de água (Ohar & Ostfeld, 2014). Considerando-se que, no Brasil, mais da metade do volume de esgoto gerado é descartado sem ser submetido a nenhum processo de tratamento (BRASIL, 2022), existe um grande risco de contaminação dos mananciais de coleta para o abastecimento humano e a consequente disseminação de doenças de veiculação hídrica.

A desinfecção da água por cloração é uma técnica eficiente, de baixo custo e com efeito biocida residual (Rodríguez & Sérodes, 2001), frequentemente utilizada para controlar surtos de doenças transmitidas pela água, especialmente em países em desenvolvimento (Lantagne & Clasen, 2012; Imanishi et al., 2014; Amarawansa et al., 2023). A eficiência da cloração na inativação de patógenos na água é demonstrada em vários estudos (Miranda et al., 2016; Park et al., 2016; Wang et al., 2019), porém muitos outros confirmam a necessidade do uso de desinfetantes alternativos devido aos subprodutos da cloração (DBPs) potencialmente prejudiciais à saúde humana (Hua & Yeats, 2009; Brown et al., 2011; Huo et al., 2016).

No tratamento de águas residuais, a inativação de microrganismos patogênicos visa minimizar o impacto da descarga em cursos de água, que posteriormente pode ser utilizada para atividades recreativas ou como fonte de abastecimento de água (Krasner et al., 2009). A cloração ainda é o método mais utilizado no tratameto de efluentes (Park et al., 2016; Mazhar et al., 2020), porém, devido às altas concentrações de microrganismos e matéria orgânica no esgoto doméstico, a etapa de cloração requer uma grande quantidade de cloro para uma inativação satisfatória, o que resulta em maior formação de DBPs (Liu & Li, 2010; Ma et al., 2013). Além disso, o uso generalizado de cloro produz DBPs halogenados devido à presença de matéria orgânica e em função do tempo de contato, pH e temperatura (Uyak et al., 2005; Cotruvo & Amato, 2019, Kolb et al., 2020).

O cloro atua como oxidante não seletivo, reagindo com diversas substâncias orgânicas e inorgânicas, além de agente microbicida (Brown et al., 2011); portanto, sólidos suspensos, elementos reduzidos e matéria orgânica podem aumentar a demanda de cloro, reduzindo sua ação desinfetante (Winward et al., 2008; Nguyen et al., 2020). Além disso, o carbono orgânico total natural (TOC) e a matéria orgânica presentes na água exacerbam o consumo de cloro, desempenhando um papel como precursor na formação de DBPs, como trihalometanos (THM) e ácidos haloacéticos (Yee et al., 2009; Hussain et al., 2019). Os DBPs, especialmente o THM, estão associados a efeitos deletérios na saúde pública (Sedlak & von Gunten, 2011) devido à toxicidade e ao potencial carcinogênico e/ou mutagênico (Richardson et al., 2007; Zhao et al., 2013; Genisoglu et al., 2019).

No início dos anos 1970, vários relatórios enfatizavam os trihalometanos como DBPs devido ao tratamento de desinfecção por cloração que levou à sua regulamentação original em 1979 pela USEPA, desde então, vários países estabeleceram padrões de potabilidade (Doederer et al., 2014). As diretrizes da Organização Mundial da Saúde para os valores máximos de trihalometanos são: 60  $\mu\text{gL}^{-1}$  para bromodiclorometano, 100  $\mu\text{gL}^{-1}$  para dibromoclorometano e bromofórmio e 300  $\mu\text{gL}^{-1}$  para clorofórmio (WHO, 2017). O triclorometano, ou clorofórmio, é frequentemente observado em maiores quantidades na cloração da água potável (Ates et al., 2007; Li et al., 2015). Para a cloração de efluentes, estudos observaram que uma maior proporção de íons brometo leva a um aumento de espécies bromadas (Sirivedhin & Gray, 2005; Sun et al., 2009a), porém, apesar da redução da proporção de clorofórmio, esta é sem dúvida a espécie predominante (Sun et al., 2009b).

A avaliação da relação de variáveis físico-químicas da água e a formação de THM pode auxiliar no entendimento desse processo e se faz necessária devido à necessidade do uso seguro do cloro na etapa de desinfecção no tratamento da água e efluentes. Portanto, neste trabalho, objetivamos investigar a influência da concentração de matéria orgânica, representada pela Demanda Química de Oxigênio (DQO), dosagem de hipoclorito (OCL), temperatura, pH, turbidez e cor no processo de formação de trihalometanos em diluições de efluentes da Estação de Tratamento de Esgotos da Universidade Federal de Lavras (UFLA).

## METODOLOGIA

### COLETA E PREPARO DAS AMOSTRAS

O delineamento metodológico está resumido na Figura 1. A amostra de água bruta foi coletada na Estação de Tratamento de Esgoto da Universidade Federal de Lavras (ETE UFLA), no medidor Parshall, de forma a se garantir alta concentração de DQO. O esgoto produzido na UFLA é proveniente das descargas sanitárias de cerca de 16 mil usuários do *campus* (UFLA, 2022), misturados a efluentes de laboratórios (nos quais o descarte de reagentes químicos é proibido), restaurante universitário, cantinas, secretarias, dentre outras atividades desenvolvidas no *campus*. A ETE foi projetada para tratar esgoto com concentração de DBO de 400 mg/L, para uma relação DQO/DBO de 1,7, normalmente encontrada em esgotos domésticos (von Sperling, 2014).

Figura 1 – Infográfico da metodologia utilizada



Fonte: elaboração própria (2023).

O afluente da ETE UFLA foi previamente filtrado a vácuo, em filtros de membrana de 0,45µm, para eliminar sólidos suspensos, normalmente removidos em etapas de tratamento que precedem a cloração. Na sequência, foram realizadas medições de temperatura, pH, cor, turbidez e DQO do efluente filtrado (DT) e foram preparadas amostras a partir da diluição do efluente filtrado, utilizando-se água destilada, a fim de simular eficiências de remoção de DQO em uma ETE de 50% (D1), 80% (D2), 90% (D3) e 95% (D4). Para cada diluição, foram, novamente, realizadas medidas de temperatura, pH, cor, turbidez e DQO. As metodologias analíticas utilizadas estão especificadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Metodologias analíticas

Análise	Número de amostras (triplicata)	Método analítico
Temperatura (°C)	12	Termômetro - APHA 2550B
pH	12	Potenciométrico - APHA 4500-H <sup>+</sup> B
DQO (mg L <sup>-1</sup> )	15	Refluxo fechado e titulometria - APHA 5220C
Turbidez (UNT)	12	Turbidimetria - APHA 2130A
Cor (UH)	12	Espectrofotometria - APHA 2120C

Legenda: pH: potencial hidrogeniônico; DQO: demanda química de oxigênio.

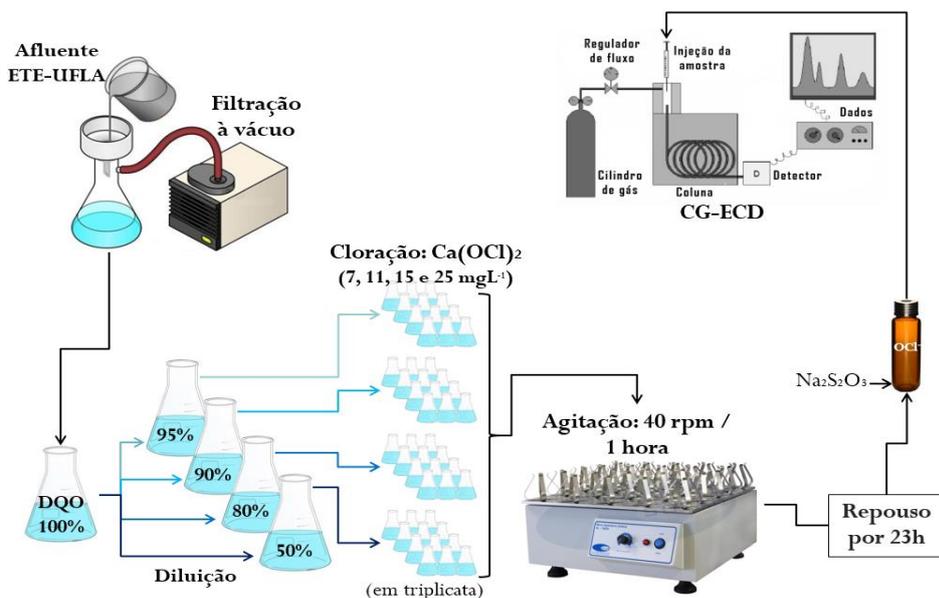
Fonte: elaboração própria (2019).

## CLORAÇÃO EM ÁGUAS COM DIFERENTES VALORES DE DQO

Após realizada a filtração e as diluições, as amostras foram cloradas com solução de hipoclorito de cálcio, em triplicata, em diferentes concentrações de hipoclorito: 7 mg L<sup>-1</sup> (Cl<sub>1</sub>); 11 mg L<sup>-1</sup> (Cl<sub>2</sub>); 15 mg L<sup>-1</sup> (Cl<sub>3</sub>) e 25 mg L<sup>-1</sup> (Cl<sub>4</sub>), considerando-se o recomendado para efluentes primário por Gonçalves et al. (2003). Em seguida, as amostras foram colocadas em mesa agitadora, a 40 rpm por 1 hora e deixadas em repouso por mais 23 horas, totalizando 24 horas de tempo de contato, uma vez que a reação de formação de THM é lenta, conforme observado por Li et al, 2015.

Após esse período, o cloro residual foi neutralizado com excesso de solução de tiosulfato de sódio (0,0125M), sendo que, para cada dosagem de hipoclorito aplicada, foi calculada a quantidade necessária desta solução supondo que todo o hipoclorito permaneceria sem reagir, assim, para as concentrações 7, 11, 15 e 25 mg L<sup>-1</sup> de hipoclorito, foram acrescidas 0,7, 1,1, 1,5 e 2,5 mL da solução de tiosulfato de sódio, respectivamente, e então os dados de temperatura, pH, cor, turbidez foram novamente coletados. As amostras foram então transferidas para frascos vial âmbar de 20 mL, preenchendo-os totalmente e de forma cuidadosa, a fim de se evitar a formação de bolhas, e mantidas refrigeradas até que fosse realizada a análise de trihalometanos. O fluxograma das etapas do experimento realizado está apresentado na Figura 2.

**Figura 2 – Fluxograma do experimento**



Fonte: elaboração própria (2019).

## ANÁLISE DE TRIHALOMETANOS

Para a extração de trihalometanos da amostra, utilizou-se o método HS-SPME adaptado do método proposto por Carlos et al. (2010). O preparo das amostras consistiu na retirada de 10 mL de dentro de um vial de 20 mL, por meio da inserção de 10 mL de ar, utilizando-se uma seringa e uma agulha contraposta para regular a pressão interna do vial. Em seguida, inseriu-se o *holder* no vial, o qual continha 10 mL de amostra em equilíbrio com 10 mL de vapor (*headspace*), e esse sistema foi colocado em banho termostizado (temperatura de 30 °C), concomitantemente com a exposição da fibra de 65 µm DVB/PDMS à fração de vapor da amostra, e assim mantida por 5 minutos. Após esse tempo, a fibra foi recolhida e injetada no cromatógrafo.

Por fim, a quantificação de trihalometanos nas amostras de água foi realizada por análise cromatográfica, utilizando um cromatógrafo gasoso Shimadzu GC-2014, acoplado a detector por captura de elétrons, no modo de injeção manual com razão de split 1:5. A coluna capilar utilizada para separação dos analitos foi a HP-5, de

fase estacionária composta de 5% difenil e 95% demetilpolissiloxano (30m x 0,25mm, 0,1 µm de espessura), sendo o gás de arraste nitrogênio SS (99,999% de pureza), a um fluxo de 1,2 min<sup>-1</sup>. As temperaturas do injetor e detector foram 200 e 300 °C, respectivamente. A programação da temperatura na separação das espécies de trihalometanos foi: temperatura inicial de 45 °C por 2 minutos e, em seguida, aumentada até a temperatura de 100 °C, a uma taxa de 40 °C min<sup>-1</sup>, a qual foi mantida por mais 2 minutos.

Os analitos presentes nas amostras foram identificados por meio de comparação dos tempos de retenção dos picos registrados nos cromatogramas das amostras com os tempos de retenção dos picos de soluções preparadas com o padrão analítico de THM (Mix de Calibração Trihalometanos 2000 µg L<sup>-1</sup> em metanol). Utilizando-se o mix de calibração, foi preparada uma solução estoque, a partir da qual foi preparada uma solução na concentração de 200 µg L<sup>-1</sup>, em metanol (álcool metílico UV/HPLC). Essa solução foi armazenada em vidro âmbar a temperatura de -20 °C, a partir da qual foram preparadas amostras fortificadas em nove níveis de concentração (0,06; 0,12; 0,19; 0,25; 0,50; 1,00; 2,00; 7,50 e 12,00 µg L<sup>-1</sup>).

Para a quantificação de THM, as amostras fortificadas foram submetidas ao método de extração (HS-SPME) e à análise cromatográfica (GC-ECD), descritos acima. A partir da relação das áreas obtidas nos cromatogramas e a concentração conhecida da amostra fortificada, construiu-se uma curva analítica para THM.

## TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS

No presente trabalho, foram utilizados os softwares RStudio na versão 4.2.1, além de linguagem em ambiente R (TEAM, 2019). Os dados utilizados nessa etapa foram: THM, DQO, OCl<sub>2</sub>, a temperatura, o pH, a cor e a turbidez, obtidos após 24h da cloração. Foram calculados os principais parâmetros de estatística descritiva. Para avaliar as possíveis relações entre as variáveis, bem como inferir sobre a possibilidade de multicolinearidade, foi aplicado o teste de correlação de Pearson e o teste ANOVA de Friedman para os dados obtidos das variáveis físico-químicas e espécies de THM formadas.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA RESIDUÁRIA COLETADA

Os valores médios e desvio padrão de DQO e os dados de temperatura, pH, cor e turbidez das amostras, no momento da pré-cloração, estão apresentados na Tabela 2. A variação observada nos valores de DQO, cor e turbidez é devida à diluição do efluente filtrado, enquanto que os valores de pH apresentam ligeira redução devido ao pH da água destilada, usada nas diluições, ser próxima da neutralidade. Os dados de temperatura apresentaram-se constantes.

**Tabela 2 – Características física e química das amostras do efluente filtrado e suas respectivas diluições**

Amostra	DQO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	pH	Cor (UH)	Turbidez (UNT)
Efluente filtrado (DT)	483,9±21,1	26	7,92	0,234	33,8
Diluição 50% (D1)	235,6±0,0	25	7,76	0,129	18,3
Diluição 80% (D2)	101±8,4	25	7,58	0,069	7,71
Diluição 90% (D3)	58,9±8,4	25,5	7,48	0,031	3,67
Diluição 95% (D4)	33,7±8,5	25	7,46	0,010	1,89

Legenda: pH: potencial hidrogeniônico; DQO: demanda química de oxigênio.

Fonte: elaboração própria (2019).

### CARACTERÍSTICAS DAS ÁGUAS CLORADAS E FORMAÇÃO DE THM

Os valores médios e o desvio padrão para as variáveis temperatura, pH, cor, turbidez e concentração de THM das águas pós-cloração estão apresentados na Tabela 3. Observa-se constância na temperatura nas diferentes diluições preparadas, o pH decresce ligeiramente à medida que se aumenta a concentração de cloro adicionada,

uma vez que a reação do hipoclorito ( $\text{OCI}^-$ ) com a água pode liberar íons hidrogênio, conforme equação 1. Observa-se também o aumento no pH com o aumento da quantidade de matéria orgânica, pois aumenta-se o consumo da espécie HOCl nas reações de oxidação, deslocando o equilíbrio no sentido de consumo de  $\text{H}^+$ . A redução nos valores de cor e turbidez observada representa resultado da diluição das amostras e reação do cloro com elementos reduzidos, os quais podem causar cor na água. A concentração de clorofórmio aumenta com o incremento de cloro na água, enquanto que, para as demais espécies de THM não se observa um comportamento que pode ser relacionado ao fator de diluição ou concentração de cloro aplicada.



**Tabela 3 – Características das águas pós-cloração e formação de trihalometanos**

Tratamento	Temperatura (°C)	pH	Cor (uH)	Turbidez (UHT)	TCM <sup>(1)</sup> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	BDCM <sup>(2)</sup> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	DBCM <sup>(2)</sup> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	TTHM* ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
D1C11	26.0 ± 0.0	8.26 ± 0.03	430.6 ± 6.1	16.9 ± 0.3	<LQ	0.140 ± 0.006	1.174 ± 0.049	1.314 ± 0.049
D1C12	25.5 ± 0.0	8.30 ± 0.04	418.3 ± 6.1	17.1 ± 0.3	1.517 ± 0.120	0.128 ± 0.010	1.074 ± 0.047	2.697 ± 0.165
D1C13	26.0 ± 0.0	8.33 ± 0.01	418.3 ± 4.1	17.0 ± 0.3	3.123 ± 0.349	0.127 ± 0.009	1.131 ± 0.152	4.256 ± 0.446
D1C14	25.5 ± 0.0	8.34 ± 0.03	422.4 ± 8.2	17.7 ± 0.4	8.188 ± 0.799	0.155 ± 0.039	0.942 ± 0.019	9.299 ± 0.850
D2C11	26.0 ± 0.0	8.30 ± 0.02	172.2 ± 2.1	7.3 ± 0.2	<LQ	0.160 ± 0.008	1.176 ± 0.051	1.336 ± 0.051
D2C12	26.0 ± 0.0	8.23 ± 0.02	176.3 ± 2.1	7.3 ± 0.2	1.995 ± 0.170	0.179 ± 0.006	1.321 ± 0.049	3.499 ± 0.118
D2C13	25.5 ± 0.3	8.26 ± 0.01	168.2 ± 4.1	7.4 ± 0.3	2.787 ± 0.192	0.170 ± 0.003	1.218 ± 0.031	4.228 ± 0.191
D2C14	25.5 ± 0.3	8.24 ± 0.06	172.2 ± 10.3	8.0 ± 0.4	5.183 ± 0.248	0.140 ± 0.025	1.533 ± 0.189	6.774 ± 0.118
D3C11	26.0 ± 0.0	8.21 ± 0.06	118.9 ± 2.1	4.2 ± 0.2	<LQ	0.161 ± 0.028	1.116 ± 0.134	1.277 ± 0.138
D3C12	26.0 ± 0.3	8.19 ± 0.01	114.8 ± 4.1	4.3 ± 0.1	1.625 ± 0.148	0.184 ± 0.003	1.256 ± 0.016	3.043 ± 0.142
D3C13	26.0 ± 0.0	8.19 ± 0.02	114.8 ± 4.1	4.0 ± 0.1	2.340 ± 0.129	0.166 ± 0.019	1.127 ± 0.118	3.640 ± 0.261
D3C14	25.5 ± 0.3	8.19 ± 0.01	118.9 ± 2.1	4.7 ± 0.3	3.517 ± 0.454	0.169 ± 0.047	1.016 ± 0.174	4.647 ± 0.648
D4C11	26.0 ± 0.0	8.05 ± 0.13	45.1 ± 2.1	2.0 ± 0.2	<LQ	0.168 ± 0.029	1.352 ± 0.134	1.520 ± 0.138
D4C12	26.00 ± 0.00	7.99 ± 0.04	45.1 ± 0.0	1.7 ± 0.4	1.118 ± 0.120	0.203 ± 0.043	1.257 ± 0.260	2.617 ± 0.403
D4C13	25.50 ± 0.25	7.95 ± 0.01	45.1 ± 2.1	2.1 ± 0.5	1.509 ± 0.372	0.202 ± 0.032	1.181 ± 0.221	3.170 ± 0.260
D4C14	26.00 ± 0.00	7.85 ± 0.02	41.0 ± 4.1	1.6 ± 0.5	3.221 ± 0.325	0.270 ± 0.046	0.810 ± 0.175	4.363 ± 0.213

<sup>(1)</sup>Todos os valores desta coluna obtiveram diferença de média significativa pelo teste Friedman ANOVA ( $p < 0,05$ ). <sup>(2)</sup>Letras iguais entre as linhas de uma mesma coluna indicam que não há diferença de média significativa pelo teste Friedman ANOVA ( $p < 0,05$ ).

\* Quando  $\text{TCM} < \text{LQ}$ ,  $\text{TTHM} = \text{BDCM} + \text{DBCM}$

Fonte: elaboração própria (2019).

## IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DAS ESPÉCIES DE THM

Da análise cromatográfica realizada para quantificação do THM formado, foram obtidos os cromatogramas para as amostras fortificadas e amostras cloradas. Os tempos de retenção ( $t_r$ ) obtidos para as espécies de trihalometanos, a partir do cromatograma da amostra fortificada, foram: clorofórmio (TCM),  $t_r = 1,88$  min; bromodichlorometano (BDCM),  $t_r = 2,20$  min; dibromoclorometano,  $t_r = 2,75$  min e bromofórmio (TBM),  $t_r = 3,38$  min. Em nenhuma das amostras analisadas foi detectada a presença de bromofórmio, no entanto, a concentração presente pode ter sido inferior ao limite de detecção do método.

Para a quantificação das espécies de THM nas amostras, foram construídas curvas analíticas, com a relação das áreas obtidas nos cromatogramas e a concentração conhecida da amostra fortificada, para cada espécie de trihalometano investigado, conforme apresentado na Tabela 4.

**Tabela 4 – LD, LQ e R<sup>2</sup> das curvas analíticas para quantificação das espécies de THM**

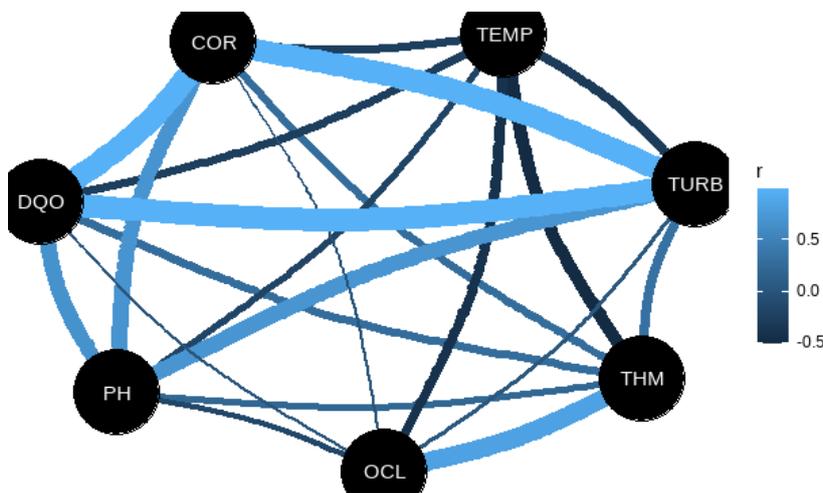
Espécie de THM	Limite de detecção ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Limite de quantificação ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Coefficiente de determinação
Clorofórmio	0,35	1,07	0,994
Bromodiclorometano	0,03	0,10	0,947
Dibromoclorometano	0,03	0,09	0,968

Fonte: elaboração própria (2019).

### CORRELAÇÃO ENTRE A FORMAÇÃO DE THM E VARIÁVEIS FÍSICO-QUÍMICAS

As Figura 3 e 4 apresentam o Diagrama de correlação entre as variáveis avaliadas – PH, COR, TURB, TEMP, DQO, OCL e THM – e o Painel com o resumo dessas informações, respectivamente. O diagrama é apresentado interligando as variáveis com linhas que variam na espessura e escala da cor azul: quanto mais expressa a linha de conexão, maior a correlação; quanto mais clara a cor azul, a correlação é positiva e próxima de 100%; quanto mais escura a cor azul, a correlação é negativa. É possível inferir do diagrama que as variáveis COR, DQO e TURB são fortemente correlacionadas entre si; destacam-se também as correlações entre os pares THM/OCL; TURB/PH; COR/PH; DQO/PH; THM/TEMP; e OCL/TEMP.

**Figura 3 – Diagrama de correlação entre as variáveis**



Legenda: THM: trihalometanos; PH: potencial hidrogeniônico; OCL: hipoclorito; TURB: turbidez; TEMP: temperatura; DQO: demanda química de oxigênio; r: coeficiente de correlação de Pearson.

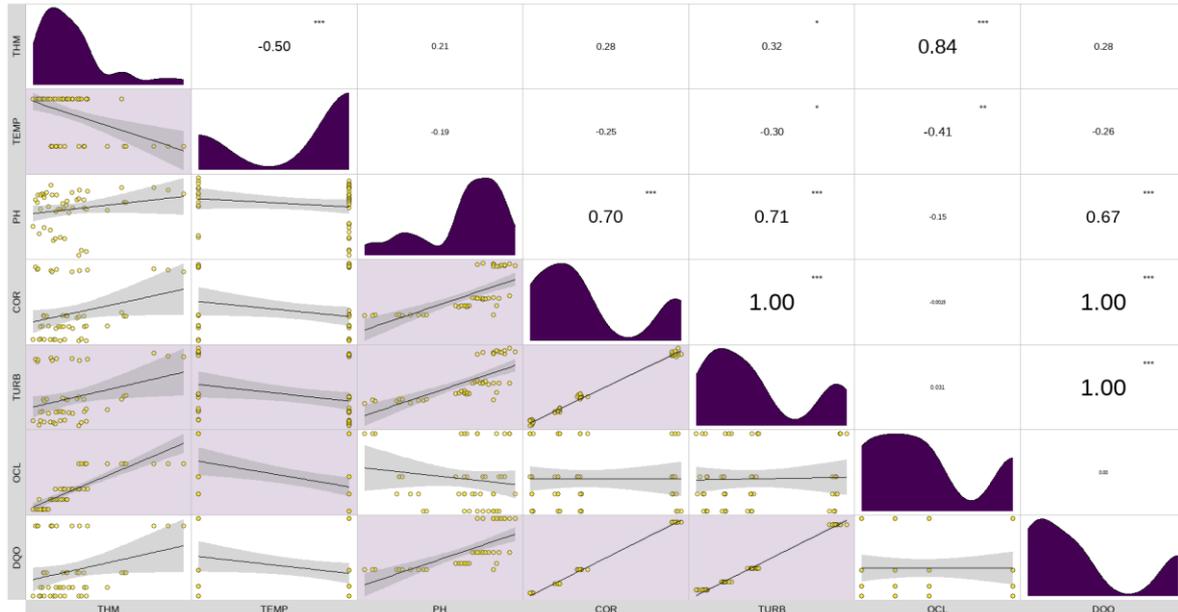
Fonte: elaboração própria (2023).

Na Figura 4 está apresentado um painel, cuja diagonal principal apresenta os gráficos com a curva de distribuição dos dados para cada um dos parâmetros; à esquerda da diagonal principal, estão apresentados os gráficos de dispersão, com a curva de correlação e o intervalo de confiança (faixa cinza) de 95%: os gráficos que apresentam uma correlação significativa entre as variáveis (a um nível de significância de 5%) estão destacados com o fundo na cor lilás; à direita da diagonal principal, estão os valores dos coeficientes de correlação de Pearson (r) obtidos para cada par de variáveis.

Conforme observado na Figura 3, os valores dos coeficientes de Pearson para as correlações entre COR, DQO e TURB são iguais a 1,00, evidenciando que esses parâmetros podem estar representando características semelhantes da água analisada. Ainda na Figura 4, observa-se uma correlação significativa (a um nível de

significância de 5%) da formação de THM com a temperatura (TEMP), turbidez (TURB) e dosagem de hipoclorito (OCL).

**Figura 4 – Painel de correlação entre as variáveis**



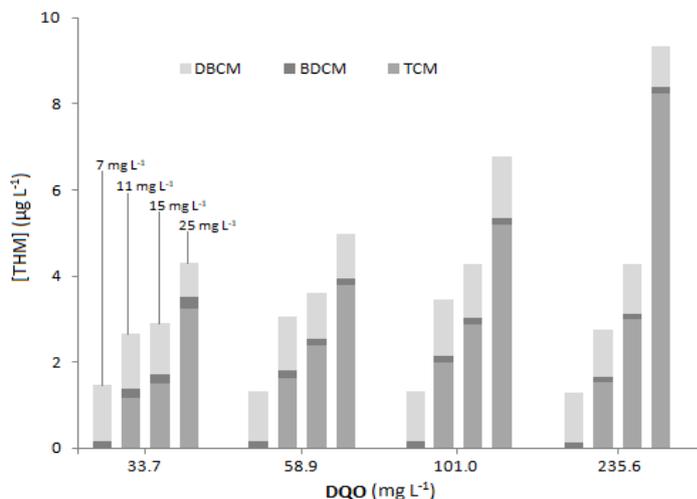
Legenda: \*  $p < 0,05$ ; \*\*  $p < 0,01$ ; \*\*\*  $p < 0,001$ .

Fonte: elaboração própria (2023).

## FORMAÇÃO E ESPECIAÇÃO DE THM

A formação de trihalometanos no processo de cloração da água está intimamente relacionada à quantidade e características da matéria orgânica e à quantidade de cloro presente no meio (Li et al., 2015). O comportamento de formação de trihalometanos, bem como das espécies identificadas, em função da quantidade de matéria orgânica (indicada pelo parâmetro DQO, em  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{O}_2$ ) e em função da dosagem de hipoclorito acrescentada, estão apresentados nos gráficos das Figuras 5 e 6, respectivamente.

**Figura 5 – Comportamento na formação e especiação de THM em função da dosagem de cloro**



Legenda: TTHM: total de trihalometanos; DBCM: dibromoclorometano; BDCM: bromodiclorometano; TCM: clorofórmio.

Fonte: elaboração própria (2019).

Na Figura 5, observa-se que, para uma mesma quantidade de matéria orgânica, o aumento da dosagem de hipoclorito acarreta no aumento da formação de trihalometanos total. Para um valor de DQO de  $33,7 \text{ mgL}^{-1}$  de  $\text{O}_2$ , no momento da cloração da água, a formação de TTHM aumentou cerca de 125% entre as dosagens de 7 e  $25 \text{ mg L}^{-1}$  de hipoclorito. Esse comportamento se repetiu para as demais amostras, nas quais o aumento na formação de THM foi de aproximadamente 126, 196 e 410% para os valores de DQO de 58,9, 101 e  $235,6 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{O}_2$ , respectivamente. Este resultado corrobora com o que está apresentado na literatura (Lu et al., 2009; Sun et al., 2009<sup>c</sup>; Zhang et al., 2013; Ramavandi et al., 2015).

Observa-se também, pelo gráfico da Figura 5, que a formação do clorofórmio (TCM) é diretamente proporcional ao aumento da dosagem de cloro, quando se mantém constante a concentração de matéria orgânica. Esse comportamento, também observado em outros estudos (Zhang et al., 2010; Li et al., 2015), ocorre devido a uma maior disponibilidade de cloro no processo de formação das espécies de trihalometanos. Além disso, observa-se que, em baixas concentrações de cloro, a concentração de espécies bromadas é predominante na formação de THM, assim como observado por Zhang et al. (2010).

A presença do íon brometo é característica importante na especiação dos trihalometanos formados no processo de cloração da água. Devido à maior toxicidade dessas espécies em comparação às espécies cloradas (Zhang et al., 2010; Sakai et al., 2016) e à possível necessidade de regulação dessas espécies separadamente enquanto parâmetro de qualidade da água (Brown; Bridgeman; West, 2011), sendo necessário maior atenção ao processo de especiação na formação de trihalometanos.

A formação de espécies bromadas ocorre devido à oxidação do íon brometo pelo ácido hipocloroso (HOCl), considerada uma reação rápida quando há a presença dessas duas espécies na água, formando ácido hipobromoso (HOBr) (Deborde; von Gunten, 2008). O HOBr, assim como o HOCl, é capaz de oxidar a matéria orgânica, resultando na formação de THM e, como o bromo tem maior poder de substituição que o cloro, a formação de espécies bromadas é favorecida (Sun et al., 2009<sup>a</sup>; Zhang et al., 2013; Li et al., 2015).

O comportamento de formação das espécies bromadas de trihalometanos é influenciado pela relação  $\text{OCl}^-/\text{Br}^-$ . À medida que se aumenta a concentração de hipoclorito na água, o ácido hipocloroso é capaz de oxidar não somente os íons brometos presente na água (reação rápida), mas também a matéria orgânica, favorecendo a formação de espécies com maior quantidade de cloro em sua composição, como o clorofórmio. No presente estudo, a obtenção das amostras se deu pela diluição de um efluente de esgoto, proveniente da ETE-UFLA, em quatro concentrações. Como a fonte de brometo nessas amostras provém apenas do efluente, para o comportamento apresentado no gráfico da Figura 5, à medida que se aumenta a dosagem de cloro, numa mesma concentração de matéria orgânica, aumenta-se a relação  $\text{OCl}^-/\text{Br}^-$ .

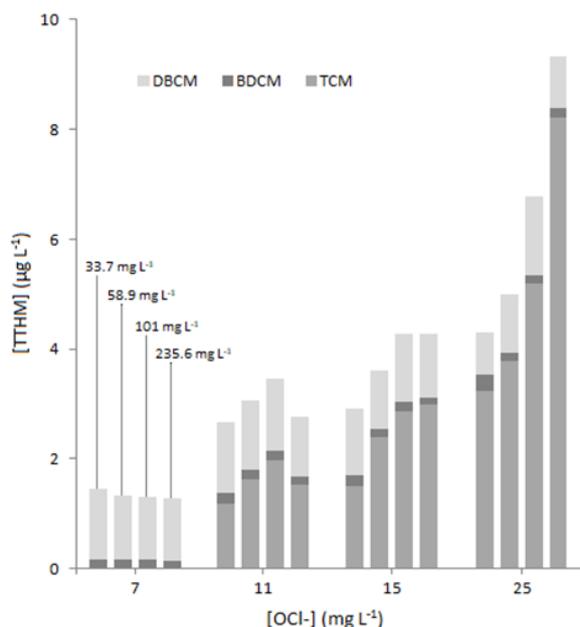
Observa-se no gráfico da Figura 5, para o valor de DQO igual a  $33,7 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ , um aparente aumento na formação da espécie BDCM (74%), quando aumenta-se a dosagem de hipoclorito de 7 para  $25 \text{ mg L}^{-1}$ . Esse comportamento é observado para o valor mais baixo de DQO, provavelmente devido à menor quantidade de matéria orgânica disponível para consumir o ácido hipocloroso, restando uma maior concentração deste para a etapa de substituição dos sítios da matéria orgânica, enquanto que para as amostras com maiores valores de DQO, a quantidade formada da espécie BDCM se mostra aproximadamente constante.

O teste estatístico não paramétrico Friedman ANOVA, a um nível de significância de 5%, resultou em diferença não significativa para os dados de concentração das espécies bromadas, tanto individualmente, quanto somadas, enquanto que para o clorofórmio, nas mesmas condições de análise, o teste resultou em diferença significativa para os tratamentos. Dessa forma, considera-se que a variação na dosagem de cloro para qualquer quantidade de matéria orgânica, dentre os valores analisados, não acarreta em diferença significativa na formação de espécies bromadas.

Ainda observando a Figura 5, é notável a diferença na fração de composição da espécie DBCM quando comparada a da espécie BDCM, resultado possivelmente explicado pela alta capacidade do poder de substituição do bromo frente ao cloro. Porém, esse dado difere do observado em outros estudos que avaliam a formação de espécies de trihalometanos e que concluem que a espécie BDCM ocorre em maior quantidade do que a espécie DBCM (Li et al., 2015; Sakai et al., 2016). Uma provável justificativa é a diferença nas características da matéria orgânica que compõe as águas analisadas, sejam essas residuárias ou águas de coleta para abastecimento (Sirivedhin; Gray, 2005; Hua; Yeats, 2009; Sun et al., 2009<sup>c</sup>).

Na Figura 6, observa-se que, para uma mesma dosagem de hipoclorito acrescentada à água, quando aumenta-se a quantidade de matéria orgânica, há o aumento na formação de TTHM até um valor máximo para as concentrações de 7, 11 e 15 mg L<sup>-1</sup> de hipoclorito, a partir do qual ocorre uma diminuição na formação desse subproduto. Para as dosagens de hipoclorito de 7 e 11 mg L<sup>-1</sup>, houve um aumento respectivo de 17 e 40% na formação de TTHM, entre os valores de DQO de 33,7 e 101 mg L<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>, concentração na qual se observou formação máxima de TTHM e a partir da qual ocorreu um decréscimo de cerca de 20% na quantidade formada para ambas. Para a dosagem de hipoclorito de 15 mg L<sup>-1</sup>, entre os valores de DQO de 33,7 e 101 mg L<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>, houve um aumento de 35% na formação de TTHM, e então houve um ligeiro decréscimo (0,2%) com o aumento da DQO para 235,6 mg L<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>. Para a dosagem de hipoclorito de 25 mg L<sup>-1</sup>, observou-se o aumento de 111% na formação de TTHM entre os valores de 33,7 e 235,6 mg L<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>, sem que ocorresse decréscimo na quantidade formada.

**Figura 6 – Comportamento na formação e especiação de THM em função da concentração de matéria orgânica.**



Legenda: TTHM: total de trihalometanos; DBCM: dibromoclorometano; BDCM: bromodiclorometano; TCM: clorofórmio.

Fonte: elaboração própria (2019).

Acredita-se que a formação de THM, a partir da reação do cloro com a matéria orgânica, ocorra em etapas que envolvem reações de hidrólise e oxidação, que resultam em compostos intermediários, e de halogenação (Adin et al., 1991; Hua; Yeats, 2009; Brown; Bridgeman; West, 2011), o que pode auxiliar na compreensão do comportamento de formação de THM ilustrado na Figura 6: com o aumento da quantidade de matéria orgânica disponível na água, há a redução da razão OCI<sup>-</sup>/DQO e a matéria orgânica presente no meio poderá ser oxidada a produtos intermediários, porém a quantidade de cloro não será suficiente para finalizar o mecanismo de formação de THM (Ramavandi et al., 2015). Além disso, a complexidade da matriz permite que variados compostos presentes na água residuária sofram a oxidação pelo cloro, sendo que elementos e compostos em sua forma reduzida, como ferro, manganês e amônia, são oxidados rapidamente, enquanto que compostos de estrutura mais complexa, como a matéria orgânica, passam pelo processo de oxidação de forma mais lenta (Deborde; von Gunten, 2008; Brown; Bridgeman; West, 2011).

Ainda no gráfico da Figura 6, observa-se a especiação na formação de trihalometanos com a variação da matéria orgânica, mantendo-se fixa a dosagem de cloro. Neste caso, considerando que o efluente filtrado é a fonte do brometo presente nas amostras, para uma mesma concentração de hipoclorito, a concentração de brometo aumenta conforme se aumenta a concentração de matéria orgânica, diminuindo a relação OCI<sup>-</sup>/Br<sup>-</sup>. Observa-se

ainda que a formação do clorofórmio se assemelha ao comportamento de formação de THM total, no qual, para uma dosagem fixa de cloro e aumentando-se a concentração de matéria orgânica, há um aumento de formação de TCM até um valor máximo. Além disso, nota-se também uma ligeira redução no percentual de composição da espécie DBCM, resultado também observado por Li et al. (2015).

O teste não paramétrico Friedman ANOVA, a um nível de significância de 5%, resultou em diferença significativa na formação de TCM para os tratamentos submetidos, enquanto que na formação de espécies bromadas, para um mesmo nível de significância, não houve diferença significativa.

Dessa forma, conclui-se que a variação na razão  $OCI^-/Br^-$ , ocasionada pelas diferentes dosagens de cloro ou pelas diferentes concentrações de matéria orgânica nas amostras, não foi suficiente para se avaliar o comportamento na formação das espécies bromadas, tendo em vista a não diferença nos resultados observados de acordo com os testes estatísticos empregados. Possivelmente, a dosagem mínima de hipoclorito acrescentada às amostras já foi suficiente para oxidar o brometo ali presente, portanto, as espécies bromadas são formadas em sua máxima concentração em todas as amostras.

## CONCLUSÕES/RECOMENDAÇÕES

Com base nos resultados obtidos, concluiu-se que:

- O aumento da dosagem de cloro na água acarreta o aumento da formação de trihalometanos total, em especial do clorofórmio, que é a espécie formada em maior quantidade;
- O aumento da concentração de matéria orgânica acarreta o aumento da formação de trihalometanos total até um valor máximo, a partir do qual a quantidade formada diminui;
- As quantidades de espécies bromadas de THM formadas não apresentaram variação significativa com a variação da dosagem de cloro e da quantidade de matéria orgânica.

Recomenda-se:

- Ampliar a faixa de valores das variáveis pH e temperatura para avaliar o comportamento na formação de THM;
- Avaliar a interferência do tempo de contato com o cloro e a concentração de brometo na formação de THM.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADIN, A. et al. *Trihalomethane formation in chlorinated drinking water: a kinetic model*. *Water Research*, v. 25, n. 7, p. 797-805, 1991.
2. AMARAWANSHA et al. *Trihalomethanes in drinking water from three First Nation reserves in Manitoba, Canada*. *Environmental Monitoring and Assessment*, v.195, p.1-12, 2023.
3. ATES, N. et al. *Occurrence of disinfection by-products in low DOC surface waters in Turkey*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 142, p. 526–534, 2007.
4. BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Regional. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS), 2022. Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos. Brasília, DF.
5. BROWN, D.; BRIDGEMAN, J.; WEST, J. R. *Predicting chlorine decay and THM formation in water supply systems*. *Rev. Environ Sci. Biotechnol.*, v. 10, p. 79-99, 2011.
6. CARLOS, E. A., et al. *Determinação simultânea de trihalometanos e agrotóxicos em água por cromatografia gasosa*. *Química Nova*, v. 34, p. 272-278, 2010.

7. COTRUVO, J. A., AMATO, H. *Trihalomethanes: Concentrations, Cancer Risks, and Regulations. Journal AWWA*, v. 111, p. 12-20, 2019.
8. DEBORDE, M.; VON GUNTEN, U. *Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment – kinetics and mechanisms: a critical review. Water Research*, Amsterdam, v. 42, p. 13-51, 2008.
9. DOEDERER, K. et al. *Factors affecting the formation of disinfection by-products during chlorination and chloramination of secondary effluent for the production of high quality recycled water. Water Research*, Amsterdam, v. 48, p. 218-228, 2014.
10. GONÇALVES, R. F. et al. *Desinfecção de efluentes sanitários*, ABES, Rio de Janeiro, 2003.
11. HASAN, H. A.; MUHAMMAD, M. H.; ISMAIL, N. I. *A review of biological drinking water treatment technologies for contaminants removal from polluted water resources. Journal of Water Process Engineering*, v. 33, p. 101035, 2020.
12. HUA, G.; YEATS, S. *Control of Trihalomethanes in Wastewater Treatment. In: Florida Water Resources Conference, 2009, Florida. Anais... Florida: Florida Water Resources Journal*, 2010. p. 6-12.
13. HUO, Z-Y. et al. *Nanowire-Modified Three-Dimensional Electrode Enabling Low-Voltage Electroporation for Water Disinfection. Environ. Sci. Technol.*, v. 50, p. 7641-7649, 2016.
14. IMANISHI, Z. M. et al. *Zimbabwe Typhoid Fever Outbreak Working Group 2011–2012. Tropical Medicine and Hygiene Household Water Treatment Uptake during a Public Health Response to a Large Typhoid Fever Outbreak in Harare, Zimbabwe. Am. J. Trop. Med. Hyg.*, v. 90, n. 5, p. 945-954, 2014.
15. KOLB, C., GOOD, K. D., VANBRIESEN, J. M. *Modeling Trihalomethane Increases Associated with Source Water Bromide Contributed by Coal-Fired Power Plants in the Monongahela River Basin. Environ Sci Technol.*, v. 54, p. 726–734, 2020.
16. KRASNER, S. W. et al. *Occurrence of Disinfection Byproducts in United States Wastewater Treatment Plant Effluents. Environ. Sci. Technol.*, v. 43, p. 8320-8325, 2009.
17. LANTAGNE, D. S.; CLASEN, T. F. *Use of Household Water Treatment and Safe Storage Methods in Acute Emergency Response: Case Study Results from Nepal, Indonesia, Kenya, and Haiti. Environ. Sci. Technol.*, v. 46, p. 11352-11360, 2012.
18. LI, R. et al. *Effects of chlorination operating conditions on trihalomethane formation potential in polyaluminum chloride-polymer coagulated effluent. Journal of Hazardous Materials*, v. 285, p. 103-108, 2015.
19. LIU, J-L.; LI, X-Y. *Biodegradation and biotransformation of wastewater organics as precursors of disinfection byproducts in water. Chemosphere*, v. 81, p. 1075-1083, 2010.
20. LU, J. et al. *Evaluation of disinfection by-products formation during chlorination and chloramination of dissolved natural organic matter fractions isolated from a filtered river water. Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 140-145, 2009.
21. MA, D. et al. *Evaluation of a submerged membrane bioreactor (SMBR) coupled with chlorine disinfection for municipal wastewater treatment and reuse. Desalination*, v. 313, p. 134-139, 2013.
22. Mazhar, M. A. e al. *Chlorination disinfection by-products in municipal drinking water – A review. Journal of Cleaner Production*. v. 273, p. 1-13, 2020.

23. MIRANDA, A. C. et al. *Surface water disinfection by chlorination and advanced oxidation processes: Inactivation of an antibiotic resistant E. coli strain and cytotoxicity evaluation. Science of the Total Environment*, v. 554-555, p. 1-6, 2016.
24. NGUYEN, P. D. et al. *Reducing disinfection byproduct precursors consuming substances by a special integration of biofiltration and ozonation: A pilot study. Journal of Water Process Engineering.*, v.37, p.1-8, 2020.
25. OECD. *OECD Environmental Outlook to 2050: The Consequences of Inaction*, OECD Publishing, Paris, 2012.
26. OHAR, Z.; OSTFELD, A. *Optimal design and operation of booster chlorination stations layout in water distribution systems processes in surface waters. Water Research*, v. 45, p. 1951-1960, 2014.
27. PARK, K-Y. et al. *Comparison of formation of disinfection by-products by chlorination and ozonation of wastewater effluents and their toxicity to Daphnia magna. Environmental Pollution*, v. 215, p. 314-321, 2016.
28. RAMAVANDI, B. et al. *Effect of water quality and operational parameters on trihalomethanes formation potential in Dez River water, Iran. Water Resources and Industry*, v.1, p. 1-12, 2015.
29. REYNAUD, A., ROMANO, G. *Advances in the Economic Analysis of Residential Water Use: An Introduction. Water*, v.10, p.1162, 2018.
30. RICHARDSON, S. D. et al. *Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection byproducts in drinking water: a review and roadmap for research. Rev. Mutat. Res.*, v. 636, p. 178-242, 2007.
31. RODRIGUEZ, M. J.; SÉRODES, J. B. *Spatial and temporal evolution of trihalomethanes in three water distribution systems. Water Research*, v. 35, p.1572-1586, 2001.
32. SAKAI, H. et al. *Comparison of chlorination and chloramination in carbonaceous and nitrogenous disinfections by product formation potentials with prolonged contact time. Water Research*, v. 88, p. 661-670, 2016.
33. SEDLAK, D. L.; VON GUNTEN, U. *The Chlorine Dilemma. Science*, v. 331, p. 42-43, 2011.
34. SIRIVEDHIN, T.; GRAY, K. A. *Comparison of the disinfection by-product formation potentials between a wastewater effluent and surface waters. Water Research*, v. 39, p. 1025-1036, 2005.
35. SUN, Y-X. et al. *Effect of ammonia on the formation of THMs and HAAs in secondary effluent chlorination. Chemosphere*, v. 76, p. 631-637, 2009<sup>b</sup>.
36. SUN, Y-X. et al. *Effect of bromide on the formation of disinfection by-products during wastewater chlorination. Water Research*, v. 43, p. 2391-2398, 2009<sup>a</sup>.
37. SUN, Y-X. et al. *Effects of operating conditions on THMs and HAAs formation during wastewater chlorination. Journal of Hazardous Materials*, v. 168, p. 1290-1295, 2009<sup>c</sup>.
38. TEAM, R. C. *A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing*, Viena, Áustria, 2019.
39. UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS. *Plano de Desenvolvimento Institucional - PDI 2021-2025*. Lavras, 2022.
40. UYAK, V., TOROZ, I., MERİÇ, S. *Monitoring and modeling of trihalomethanes (THMs) for a water treatment plant in Istanbul. Desalination*, v.176, p.91-101, 2005.

41. VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 4. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA/UFMG), 2014.
42. WANG, J. et al. *Inactivation of two Mycobacteria by free chlorine: Effectiveness, influencing factors, and mechanisms. Science of the Total Environment*, v. 648, p.271-284, 2019.
43. WHO. Guidelines for drinking-water quality, 2017. Geneva.
44. WINWARD, G. P. et al. *A study of the microbial quality of grey water and an evaluation of treatment technologies for reuse. Ecological Engineering*, v.32, p.187-197, 2008.
45. YEE, L. F. et al. *Hydrophobicity characteristics of natural organic matter and the formation of THM. The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, v.13, p.94-99, 2009.
46. ZHANG, D.; LI, G.; YU, J. C. *Inorganic materials for photocatalytic water disinfection. Journal of Materials Chemistry*, v.20, p.4529-4536, 2010.
47. ZHANG, F. et al. *Reduction of organic matter and trihalomethane formation potential in reclaimed water from treated municipal wastewater by coagulation and adsorption. Chemical Engineering Journal*, v.223, p.696-703. 2013.
48. ZHAO, Q. et al. *Removal and transformation of organic matters in domestic wastewater during lab-scale chemically enhanced primary treatment and a trickling filter treatment. Journal of Environmental Sciences*, v.25, p.59-68, 2013.