

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO,
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA PARAÍBA

COORDENAÇÃO DO CURSO SUPERIOR DE
BACHARELADO EM ENGENHARIA CIVIL



WILDSON DE MOURA BARROS

**RISCOS ASSOCIADOS A UTILIZAÇÃO DO AGENTE
DESINFETANTE CLORO NO TRATAMENTO DE ÁGUA POTÁVEL:
UMA REVISÃO DE LITERATURA**

Cajazeiras-PB
2018

WILDSON DE MOURA BARROS

**RISCOS ASSOCIADOS A UTILIZAÇÃO DO AGENTE
DESINFETANTE CLORO NO TRATAMENTO DE ÁGUA POTÁVEL:
UMA REVISÃO DE LITERATURA**

Trabalho de Conclusão de Curso submetido à Coordenação do Curso de Bacharelado em Engenharia Civil do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de nível Superior em Engenharia Civil.

Orientador: Bruno de Medeiros Souza

**IFPB / Campus Cajazeiras
Coordenação de Biblioteca
Biblioteca Prof. Ribamar da Silva
Catalogação na fonte: Daniel Andrade CRB-15/593**

B277r

Barros, Wildson de Moura

Riscos associados a utilização do agente desinfetante cloro no tratamento de água potável: uma revisão de literatura / Wildson de Moura Barros; orientador Bruno de Medeiros Souza.-

63 f.: il.

Orientador: Bruno de Medeiros Souza.

TCC (Bacharelado em Eng. Civil) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba, Cajazeiras, 2019.

1 Tratamento de água 2 Cloro 3 Subproduto da desinfecção de água
4 Trihalometanos I Título

CDU 628.1(0.067)

WILDSON DE MOURA BARROS

**RISCOS ASSOCIADOS A UTILIZAÇÃO DO AGENTE
DESINFETANTE CLORO NO TRATAMENTO DE ÁGUA POTÁVEL:
UMA REVISÃO DE LITERATURA**

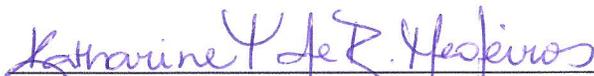
Trabalho de Conclusão de Curso submetido à
Coordenação do Curso de Bacharelado em
Engenharia Civil do Instituto Federal de
Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba,
como parte dos requisitos para a obtenção do
grau de nível Superior em Engenharia Civil.

Orientador: Bruno de Medeiros Souza

BANCA EXAMINADORA



Bruno de Medeiros Souza - (Orientador)
Unidade Acadêmica de Indústria do IFPB



Katharine Taveira de Brito Medeiros - (Membro)
Unidade Acadêmica de Indústria do IFPB.



Cícero de Souza Nogueira Neto - (Membro)
Unidade Acadêmica de Indústria do IFPB.

Cajazeiras-PB, 06 de novembro de 2018

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família, meus amigos e em especial aos meus pais pela dedicação e apoio em todos os momentos difíceis.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Federal da Paraíba, IFPB, pela oportunidade de realização de trabalhos em minha área de pesquisa.

Aos colegas do IFPB, discentes e docentes, pelo seu auxílio nas tarefas desenvolvidas durante o curso e apoio na revisão deste trabalho.

RESUMO

O homem depende de uma oferta adequada de água para a sua sobrevivência e qualidade de vida, visando isso, muitas técnicas têm sido utilizadas na desinfecção do tratamento da água, sendo o cloro o agente mais utilizado. Porém, ao decorrer do processo de desinfecção alguns subprodutos organoclorados podem ser gerados, como os compostos trihalometanos (THMs), que possuem potencial carcinogênico. A partir do pressuposto, foi feito um estudo bibliográfico, com publicações postas em diferentes bases de dados, como o ScienceDirect e SciElo, afim de compilar informações acerca dos subprodutos da desinfecção (SPD), em especial os THMs, os possíveis riscos à saúde causados por eles e alguns métodos alternativos de desinfecção que podem substituir a cloração. Foi avaliado que a quantidade de estudos que relacionam diretamente os THMs como possíveis causadores de anomalias congênitas ainda é relativamente baixa. Estudos feitos em animais indicam que a exposição aos THMs em grandes concentrações ou a longo prazo, podem causar alguns tipos de câncer, como o renal e de bexiga.

Palavras-Chave: Cloro; Subprodutos da desinfecção; Tratamento de Água; Trihalometanos.

ABSTRACT

Man depends on an adequate supply of water for his survival and quality of life. In order to do this, many techniques have been used in the disinfection of water treatment, chlorine being the most used oxidizing agent. However, in the course of the disinfection process, some organochlorine by-products can be generated, such as trihalomethanes (THMs), which have a carcinogenic potential. Based on the assumption, a bibliographic study was carried out, with publications published in different databases, such as ScienceDirect and SciELO, in order to compile information about the disinfection byproducts (SPD), in particular the THMs, the possible health risks caused for them and some alternative methods of disinfection that can replace chlorination. It was evaluated the number of studies that directly correlate THMs as possible causes of congenital anomalies is still relatively low. Studies in animals indicate that exposure to THMs in large concentrations or in the long term may cause some types of cancer, such as kidney and bladder cancer.

Keywords: Chlorine; Disinfection by-products; Water Treatment; Trihalomethanes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Inscrição que representa o processo de tratamento da água pelos egípcios, encontrada na parede da tumba do faraó Amenóphis II em Tebas, esculpida a cerca de 1450 a.C.....	5
Figura 3.2 – Etapas de uma ETA do tipo convencional.	7
Figura 3.3 - Distribuição das principais espécies cloradas em solução aquosa (cloro (Cl_2), ácido hipocloroso (HOCl) e íon hipoclorito (ClO^-)) em função do pH.	14
Figura 3.4: Efeito da variação do tempo de contato na formação de TTHM.	28
Figura 3.5: Efeito da variação de valores de pH na produção de clorofórmio (CHCl_3), em água tratada.	29
Figura 3.6: Estruturas moleculares dos principais compostos halogenados formados pelo cloro.	31
Figura 5.1: Representação gráfica da evolução das publicações científicas que relacionavam a presença de THMs em água potável e a finalidade do estudo.	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Principais doenças de veiculação hídrica.	9
Tabela 3.2: Potencial de oxidação de agentes oxidantes mais utilizados.	21
Tabela 3.3: algumas características dos agentes oxidantes.	22
Tabela 3.4: Vantagens / limitações dos sistemas primários de desinfecção.	23
Tabela 3.5: Vantagens / limitações dos sistemas secundários de desinfecção.	24
Tabela 3.6: Combinações da desinfecção interativa e da qualidade de água bruta.	25
Tabela 3.7: Implicações de subprodutos de diferentes desinfetantes.	27
Tabela 3.8: Influência da temperatura e dosagem de cloro na formação de THM.	29
Tabela 3.9: Classificação das substâncias segundo seu potencial carcinogênico.	32
Tabela 3.10: Potencial carcinogênico dos principais THMs.	33

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 5.1: Quantidade de publicações sobre trihalometanos utilizando ScienceDirect como ferramenta de busca. Palavra-chave: TRIHALOMETHANES.	36
Gráfico 5.2: Quantidade de publicações sobre trihalometanos utilizando o Portal de Periódicos da CAPES como ferramenta de busca. Palavra-chave: TRIHALOMETHANES.	37
Gráfico 5.3: Quantidade de publicações que mostram relação entre os THMs e os SPD com o câncer utilizando o ScienceDirect como ferramenta de busca. Palavras-chave: TRIHALOMETHANES, CANCER.	39

LISTA DE ABREVIATURAS

a.C. – Antes de Cristo

APTHM – Alto Potencial Formador de Trihalometanos

BPTHM – Baixo Potencial Formador de Trihalometanos

COA – Carbono Orgânico Assimilável

COT – Carbono Orgânico Total

EPA – Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental)

ETA – Estação de Tratamento de Água

EUA – Estados Unidos da América

HAAs – Ácidos Haloacéticos

MON – Matéria Orgânica Natural

MPTHM – Médio Potencial Formador de Trihalometanos

PPTHM – Potencial Formador de Trihalometanos

pH – Potencial Hidrogeniônico

POA – Processo Oxidativo Avançado

SH – Substâncias Húmicas

SPD – Subprodutos da Desinfecção

THMs – Trihalometanos

TTHM – Trihalometanos Totais

USEPA - United States Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)

UV – Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

mg/L – miligrama por litro

N – Concentração de coliformes fecais após tempo de concentração de 10 minutos

N_0 – Concentração inicial de coliformes fecais

nm – nanômetro

$\mu\text{g/L}$ – micrograma por litro

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. OBJETIVO GERAL.....	3
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3. REVISÃO DE LITERATURA	4
3.1. TRATAMENTO DA ÁGUA	4
3.1.1. Histórico do Tratamento da Água	4
3.1.2. Etapas do tratamento da Água.....	6
3.2. SISTEMA DE DESINFECÇÃO DA ÁGUA E AGENTES UTILIZADOS.....	8
3.2.1. Características da Desinfecção.....	8
3.2.2. Seleção de um Bom Desinfetante.....	12
3.2.3. Desinfetantes	12
3.2.3.1. Cloro.....	13
3.2.3.2. Cloramina	15
3.2.3.3. Dióxido de cloro.....	16
3.2.3.4. Ozônio	18
3.2.3.5. Radiação UV	19
3.2.3.6. Fenton.....	20
3.2.4. Algumas Características dos Agentes Oxidantes.....	21
3.2.5. Combinação de Desinfetantes.....	24
3.3. SUBPRODUTOS DA DESINFECÇÃO	26
3.3.1. Precursores de Subprodutos da Desinfecção	26
3.3.2. Fatores que Influenciam na Formação de SPD	27
3.3.2.1. Tempo de contato	28
3.3.2.2. pH.....	28
3.3.2.3. Temperatura	29
3.3.2.4. Dosagem e tipo do oxidante	30
3.3.2.5. Quantidade de matéria orgânica.....	30
3.3.3. Os Trihalometanos	30
3.4. RISCOS A SAÚDE PELA EXPOSIÇÃO AOS THMs.....	32
3.5. CONTROLE DA FORMAÇÃO DOS THMs	33
4. METODOLOGIA	35
5. ANÁLISE DOS RESULTADOS	36
6. CONCLUSÃO	41
REFERÊNCIAS.....	42

1. INTRODUÇÃO

A água é o recurso natural mais abundante que a natureza nos oferece, sendo impossível a vida no nosso planeta sem ela. O abastecimento de água é uma aplicação básica de interesse social, viabilizando as atividades humanas e industriais que influem na taxa de crescimento econômico (BRACHO et al., 2009). Como o homem depende de uma oferta adequada de água para sua sobrevivência e qualidade de vida, é fundamental que a água tratada apresente condições físicas, químicas e biológicas adequadas ao seu uso (BRAGA et al., 2002).

Com o aumento da poluição hídrica, cada vez mais é necessário incremento de diferentes produtos químicos ou físicos ao tratamento da água, objetivando a desinfecção e a oxidação de compostos prejudiciais à saúde do homem (SANTOS, 2005).

O tratamento da água, entretanto, implica na utilização de substâncias químicas que podem, por sua vez, afetar a saúde daqueles que a utilizam. O cloro é o agente mais usado pois, em qualquer dos seus diversos compostos, destrói ou inativa os organismos causadores de enfermidades, sendo que esta ação se dá à temperatura ambiente e em tempo relativamente curto (AZEVEDO NETTO, et. al., 1987; DYCHDALA, 1983). Sua aplicação é simples exigindo equipamentos de baixo custo. A determinação de sua concentração na água é fácil, sendo relativamente seguro ao homem nas dosagens normalmente adotadas para desinfecção da água. Fornece uma quantidade remanescente que protege a água de posteriores contaminações (AZEVEDO NETTO, et. al., 1987).

Várias técnicas têm sido utilizadas no tratamento da água para seus diversos fins, visando exercer as exigências de qualidade físico-química e microbiológica, porém ao decorrer do processo de desinfecção são aplicados tratamentos químicos que podem gerar reações secundárias com diversas substâncias existentes na água, levando à formação de subprodutos da desinfecção que podem ser nocivos à saúde humana (ANAGUÁ, 2011).

Os primeiros estudos sobre a formação de subprodutos da desinfecção foram apresentados por ROOK, em 1974 na Holanda e por BELLAR nos Estados Unidos, no mesmo ano (GARCIA-VILLANOVA et. al., 1997). Estes pesquisadores demonstraram que as reações de oxidação e desinfecção promovidas pelo cloro, resultavam aspectos negativos, em especial, a produção de compostos e subprodutos indesejáveis tais como os trihalometanos (BELLAR et al., 1974; ROOK, 1974 apud MACEDO, 2001).

Estudos posteriores (SÉRODES et al., 2003; YOON et al., 2003; WHITE et al., 2003; KIM et al., 2002) proporcionaram demonstrar que o uso do cloro como oxidante provoca também a formação, de outros subprodutos, tais como ácidos haloacéticos, haloacetoneitrilas, entre outros.

Em 1976, o Instituto Nacional do Câncer dos Estados Unidos (USNCI) publicou um relatório relacionando a presença de clorofórmio e o aparecimento de câncer em animais de laboratório (GARCIA-VILLANOVA et al., 1997). Desde então, estudos epidemiológicos têm sido realizados para levantar os riscos à população, correlacionando o consumo de água clorada com a incidência de câncer da bexiga, colo e reto (BORGES, 2003).

A Portaria de consolidação nº 5, norma nacional vigente para os padrões de potabilidade da água tratada, limita a concentração de 0,1 mg/L para trihalometanos totais como valor máximo permissível em águas tratadas para abastecimento público (BRASIL, 2017).

A presença de trihalometanos na água tratada vem suscitando, nas últimas décadas, um grande interesse da perspectiva da saúde pública. Desde que foram detectados pela primeira vez na água tratada nos anos 70, estudos epidemiológicos vêm sugerindo a possível relação entre a exposição em longo prazo a estes subprodutos do método de cloração e um maior risco de câncer e outros malefícios associados à saúde (VALLEJO-VARGAS et al., 2015).

Deste modo, este trabalho visa compilar e atualizar as informações disponíveis do quadro atual de pesquisas que abordam a presença de compostos trihalometanos na água tratada para o consumo humano, bem como os possíveis danos que esses venham a causar à saúde humana.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

- Analisar os riscos associados a utilização do agente desinfetante cloro no tratamento de água potável e citar métodos alternativos para o controle dos trihalometanos.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Compreender as etapas do tratamento da água bruta;
- Verificar e avaliar a desinfecção da água tratada pelo cloro e pelos processos alternativos;
- Analisar estudos correspondentes aos subprodutos da desinfecção, com foco nos trihalometanos;
- Avaliar os riscos que os trihalometanos podem causar a saúde da população.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. TRATAMENTO DA ÁGUA

3.1.1. Histórico do Tratamento da Água

Os primeiros manuscritos da humanidade, feitos pelos sumérios há cerca de 4.000 a.C., detalhavam instruções sobre a irrigação de lavouras dispostas em forma de terraços. Com isso, é notório, que as antigas civilizações se preocupavam com a água e seu fator econômico. Sendo que, algumas das primeiras leis, as quais se tem registro, são códigos que regulam o uso da água (FERREIRA JÚNIOR, 2002).

No Egito, na Mesopotâmia e na Grécia, se têm notícia das primeiras construções relacionadas a utilização, armazenamento e transporte da água, como poços, chafarizes, barragens e aquedutos. Os sistemas de irrigação já eram utilizados pelos mesopotâmios a cerca de 4000 a.C.. Na Índia, por volta de 3200 a.C., existia a galeria de esgotos em Nipur e os sistemas de água e drenagem no Vale dos Hindus. Em 2000 a.C., a poluição dos recursos hídricos era punida entre os persas (ROCHA, 1997 apud RESENDE; HELLER, 2002).

Com o aumento das doenças, e tendo a água como principal transmissor, os egípcios por cerca de 2000 a.C., utilizavam o sulfato de alumínio para a clarificação da mesma, também data dessa época alguns dos mais antigos escritos que relatavam os cuidados que se deviam manter com a água de consumo, tais como armazenar em vasos de cobre, expor a água ao sol e sua filtração através do carvão. Descreviam também algumas técnicas utilizadas para a purificação, tais como a fervura pelo fogo, aquecimento ao sol ou a introdução de uma barra de ferro aquecida na água, e em seguida filtração com areia e cascalho grosso (AZEVEDO NETTO, 1984 apud RESENDE; HELLER, 2002).

Há registros históricos encontrados na cultura chinesa e indiana, sobre a qualidade da água, e mostrando que eles acreditavam no poder da água em acumular energias positivas de purificação em razão da sua transparência e pureza. Por isso, utilizavam um coagulante feito de carvão e sais de alumínio para a clarificação das águas turvas (FERREIRA JÚNIOR, 2002).

Os Egípcios em 1500 a.C., com a finalidade de sedimentar partículas suspensas, eles desenvolveram o princípio da coagulação, isso utilizando o alumínio. Inscrições (Figura 3.1) dessa técnica foram encontradas nas paredes dos túmulos de Amenóphis II e Ramsés II (BUFFALO WATER, sd; FERREIRA JÚNIOR, 2002).

Figura 3.1 – Inscrição que representa o processo de tratamento da água pelos egípcios, encontrada na parede da tumba do faraó Amenóphis II em Tebas, esculpida a cerca de 1450 a.C.



Fonte: BUFFALO WATER, sd.

Os romanos se destacaram por erguer grandes estruturas hidráulicas destinadas ao transporte de água, mantendo o cuidado de conduzir uma água limpa, sem doenças. Em Roma as canalizações antigas eram feitas de barro, mas devido ao fato de terem de conduzir a água sob pressão, utilizaram canos de pedras, ocasionando mudanças na qualidade da água, como a concentração de cálcio e o aumento da turbidez. Porém, eles se utilizavam de tanques de tratamento, onde toda essa água transportada através de canalizações de pedras, teriam que passar, acontecendo assim a precipitação das partículas calcárias. Nas residências dos nobres, essa água ainda passava por filtro de areia (FERREIRA JÚNIOR, 2002). No que refere à desinfecção doméstica, utilizava-se a prata coloidal para preservar a água armazenada em jarros (TEBBUTT, 1977).

Os investimentos em saneamento na Idade Média não receberam grande atenção, fazendo com que a precariedade da água e da coleta de esgoto acarretassem em situações de perigo para a saúde pública, ocorrendo assim endemias e proliferação de pestes. Apenas nos séculos XIV e XV pode-se notar uma melhoria na salubridade das cidades (BRITO, 1943). O inglês Francis Bacon, por volta do século XVII, publica artigos relatando os resultados em seus experimentos de tratamento de água, onde ele se utilizava de filtração, fervura, destilação e coagulação (PÁDUA, 2009).

Com o avanço do conhecimento, no século XIX, deu início ao tratamento da água através da tecnologia de filtros lentos, que foi desenvolvida por James Gibb na Escócia em 1804, objetivando inicialmente a melhoria estética da água, sendo implantada a técnica de filtros lentos na cidade de Londres em 1829. Com o invento do microscópio, Arthur Hassal em Londres e Ferdinand Cohn em Berlim, relacionam a impureza da água com a presença de

microrganismos. Logo, o tratamento da água teve reconhecido sua necessidade vista à proteção da saúde (AWWA, 1964).

Assim a água compõe o imaginário dos povos, demonstrando ser um elemento fundamental na formação e organização das sociedades desde os primórdios da civilização.

3.1.2. Etapas do tratamento da Água

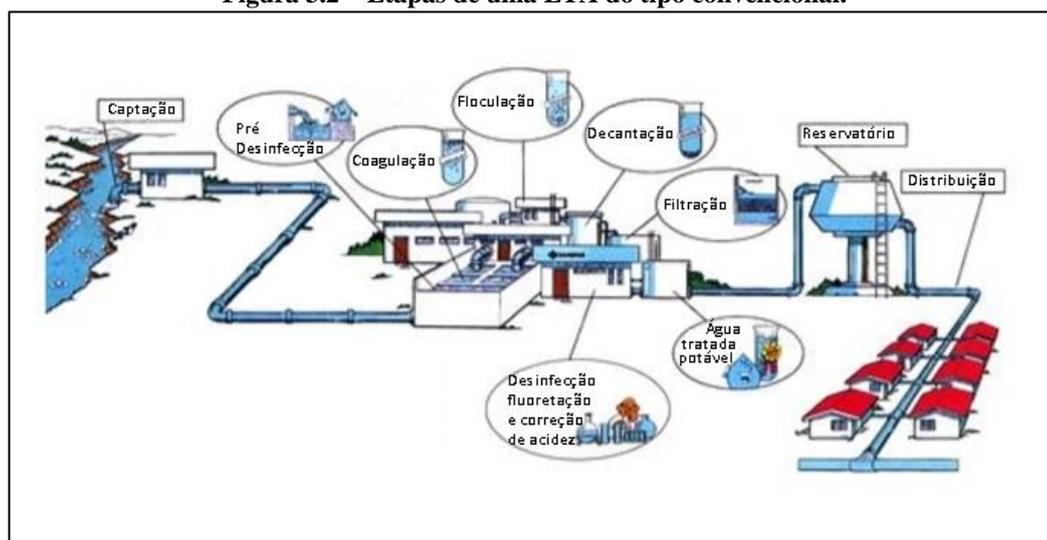
O tratamento da água é composto de várias etapas com a finalidade de tornar a água bruta própria para consumo humano. A legislação brasileira, por meio da portaria de consolidação nº 5, define que água para consumo humano tem de ser potável e obedecer aos padrões de potabilidade presentes na mesma, sem que ofereça riscos à saúde do consumidor e também conceitua água tratada como sendo àquela submetida a processos físicos, químicos ou a combinação de ambos, que no final atenda ao padrão de potabilidade (BRASIL, 2017).

Para a escolha do tratamento a ser utilizado é necessário o conhecimento dos tipos de impurezas, dos seus efeitos e do modo que se encontram na água, sendo elas que determinam as condições da água bruta, e assim fixando os processos a serem adotados. A determinação dessas características é feita através de análises físico-químicas e bacteriológicas (HARDENBERGH, 1964; LEME, 1984).

O processo de tratamento e desinfecção da água nas estações de tratamento de água (ETA) se dá ocorrendo em etapas: físicas, químicas e bioquímicas. O tratamento convencional segue as etapas de sedimentação, coagulação e filtração, removendo parte dos organismos patogênicos presentes na água (FRANCISCO et al., 2011).

As estações de tratamento convencionais adotam as seguintes etapas para o tratamento da água, esquematizado na Figura 3.2, com cada etapa sendo explicada a seguir.

Figura 3.2 – Etapas de uma ETA do tipo convencional.



Fonte: FRANCISCO et al., 2011.

- **Captação:** essa etapa consiste na retirada de água bruta de mananciais, e em seguida ela é direcionada, por meio de tubulações para a ETA;
- **Coagulação:** essa etapa é indispensável à remoção de partículas suspensas e outros contaminantes responsáveis pela turbidez, cor, odor e sabor nas águas para abastecimento. Nela a água entra em contato com reagentes chamados coagulantes, que possuem a função de aglomerar partículas sólidas que se encontram na água (FRANCISCO et al., 2011). MACEDO (2007) considera que a coagulação é uma das etapas mais importantes que compõe as ETA's, haja vista a necessidade de desestabilização química das partículas contidas nas águas brutas, para a posterior aglutinação e sedimentação nas unidades de floculação e decantação, respectivamente;
- **Floculação:** essa etapa é um processo físico, onde a água é sujeita a se movimentar em tanques, provocando a aglutinação das partículas em flocos maiores (BRANDÃO, 2011). O processo de aglutinação é relativamente rápido que depende do pH, da temperatura e da quantidade de impureza (FRANCISCO et al., 2011);
- **Decantação:** se resume a um fenômeno físico natural, onde através da ação da gravidade, os flocos formados nas etapas anteriores ficam depositados no fundo dos tanques, separando-se da água (FRANCISCO et al. 2011);
- **Filtração:** os flocos que não foram removidos na etapa de decantação, serão retirados através da passagem da água por camadas de seixos, areia e carvão

antracito. Essa etapa é importante não só para a remoção da turbidez da água, mas nela também inicia a remoção de microrganismos patogênicos (CESAN, sd);

- **Desinfecção:** essa etapa possui como objetivo eliminar os organismos patogênicos que por ventura possam ainda estar presentes na água (CESAN, sd). A desinfecção é realizada pelo contato da água por meio de dois tipos de agentes, o físico (como exemplo, a luz ultravioleta) e o químico (como exemplo, o cloro) (MACEDO, 2007). A portaria de consolidação nº 5, estabelece que a companhia de abastecimento deve assegurar que a água fornecida contenha um teor mínimo de cloro residual livre de 0,5 mg/L e máximo de 2 mg/L (BRASIL, 2017);
- **Fluoretação:** não é considerada uma forma de tratamento, corresponde apenas, adição de flúor na água, com a finalidade de prevenir a decomposição dos esmaltes dos dentes (HELLER & PÁDUA, 2006);
- **Correção de pH:** sempre que necessário deve-se fazer a correção do pH da água antes de distribuí-la. O pH elevado pode provocar incrustação na tubulação, e o pH baixo pode provocar corrosão da tubulação. Como exemplo podemos citar a cal hidratada, utilizada para elevar o pH (PÁDUA, 2007). A portaria de consolidação nº 5 recomenda que, no sistema de distribuição, o pH da água seja mantido na faixa de 6,0 a 9,5 (BRASIL, 2017).

É de suma importância o monitoramento de todas as etapas que compõe o tratamento da água, pois se todos eles não são controlados ou falharem continuamente, somente uma supercloração permitirá obter uma desinfecção correta da água, que por consequência, pode vir a gerar subprodutos tóxicos, sabor e odores desagradáveis (CAMPOS et al., 1999).

3.2. SISTEMA DE DESINFECÇÃO DA ÁGUA E AGENTES UTILIZADOS

3.2.1. Características da Desinfecção

No mundo desenvolvido, a utilização da etapa de desinfecção no tratamento da água como medida de saúde pública, é responsável por uma grande diminuição na disseminação de doenças pela água potável. Na Tabela 3.1 são apresentadas as principais doenças de veiculação hídrica, os respectivos agentes etiológicos e os sintomas usuais.

Tabela 3.1: Principais doenças de veiculação hídrica.

Doença	Agente etiológico	Sintomas
Febres tifoide e paratifoide	Salmonella typhi Salmonella paratyphi A e B	Febre elevada, diarreia
Disenteria bacilar	Shigella dysenteriae	Diarreia
Disenteria amebiana	Entamoeba histolytica	Diarreia, abscessos no fígado e intestino delgado
Cólera	Vibrio cholerae	Diarreia e desidratação
Giardíase	Giardia lamblia	Diarreia, náusea, indigestão, flatulência
Hepatite A e B	Vírus da hepatite A e B	Febre, icterícia
Poliomielite	Vírus da poliomielite	Paralisia
Criptosporidiose	Cryptosporidium parvum Cryptosporidium muris	Diarreia, anorexia, dor intestinal, náusea, indigestão, flatulência
Gastroenterite	Escherichia coli, Campylobacter jejuni, Yersinia enterocolitica, Aeromonas hydrophila, Rotavírus e outros vírus entéricos	Diarreia

Fonte: DANIEL, 2001.

Diante de todas essas enfermidades, cresce a necessidade de uma forma de eliminação desses organismos patogênicos presentes na água, capaz de torná-la própria para o consumo humano, sem a preocupação de contaminação. Logo a desinfecção da água de consumo humano torna-se algo essencial para manutenção da saúde e bem-estar social.

O objetivo principal da desinfecção no tratamento da água é a destruição de organismos patogênicos causadores de doenças. Esses organismos podem sobreviver na água por várias semanas, sendo que sua sobrevivência não depende somente da temperatura, mas conjuntamente com outros fatores, sendo eles, ecológicos, fisiológicos e morfológicos, tais como, pH, turbidez, oxigênio, nutrientes, competição com outros organismos, resistência a substâncias tóxicas, capacidade de formação de esporos, entre outros (MEYER, 1994).

A desinfecção nem sempre implica na destruição total de todas as formas vivas, apesar de que muitas vezes seja levado até o ponto de esterilização (MEYER, 1994). Em contraste com a

remoção, o conceito de inativação de patógenos na água refere-se ao efeito que a aplicação de um desinfetante tem em destruir a estrutura celular dos microrganismos ou interromper seu metabolismo, biossíntese ou capacidade de crescer e se reproduzir.

A ação dos desinfetantes afeta os microrganismos sob três mecanismos principais de inativação, que são (STANIER et al., 1963, apud DANIEL, 2001):

- Destruição ou danificação da organização estrutural da célula – o desinfetante atua sobre os constituintes da parede celular, que são destruídos ou danificados, gerando disfunções na ação da membrana semipermeável. O desinfetante age, ainda, combinando-se com ácidos ribonucleicos, no interior do núcleo ou do citoplasma;
- Interferência no nível energético do metabolismo – ocorre pela inativação de enzimas, competição com substratos de enzimas etc.;
- Interferência na biossíntese e crescimento devido à combinação de vários mecanismos, como a síntese de proteínas, ácidos nucleicos, coenzimas ou células estruturais.

No tratamento da água há dois tipos predominantes de sistemas de desinfecção, sendo eles a oxidação, com posterior abertura da parede celular, e a difusão no interior das células, com decorrente perturbação na atividade celular. Assim, esses mecanismos se tornam pré-requisitos básico para qualquer desinfetante ser tido como eficiente (DANIEL, 2001).

Segundo Laubush (1971, apud MEYER, 1994), alguns fatores interferem no processo de desinfecção e no tipo de tratamento considerado adequado para determinada água, tais como:

- Espécie e concentração do organismo a ser destruído;
- Tipo e concentração do desinfetante;
- Tempo de contato;
- Características químicas e físicas da água;
- Grau de dispersão do desinfetante na água.

Há uma considerável variação de resistência em algumas espécies de microrganismos a desinfetantes específicos, como por exemplo as bactérias não esporuladas possuem uma resistência menor que as formadoras de esporos, formas encistadas e vírus podem ter uma resistência elevada (ROSSIN, 1987).

A presença de matéria orgânica pode reduzir, significativamente, a eficiência de um agente desinfetante através da competição na ação oxidante ou promovendo a proteção do germe. O acréscimo de matéria orgânica a um sistema de desinfecção de microrganismos pode resultar em (PELCZAR et al., 1980):

- Combinação do desinfetante com a matéria orgânica, resultando na formação de produtos não microbicidas;
- Combinação do desinfetante com a matéria orgânica para formar um precipitado, o que afasta o desinfetante de uma possível combinação com os microrganismos;
- Acúmulo de matéria orgânica na superfície da célula microbiana, formando um agregado que impede o contato com o desinfetante, necessitando dessa forma, de altas doses de desinfetante para atingir o alvo.

A morte dos organismos não acontece de forma instantânea, sendo em geral em etapas, onde podem ocorrer processos físicos, químicos e bioquímicos. A eliminação de organismos através de desinfetantes é proporcional à concentração do agente desinfetante e seu tempo de reação, podendo ser utilizadas grandes quantidades e pouco tempo, ou baixas concentrações e um tempo elevado (MEYER, 1994).

As características da água a ser tratada têm influência marcante no processo de desinfecção. Quando o agente desinfetante é um oxidante, a presença de material orgânico e outros compostos oxidáveis irá consumir parte da quantidade de desinfetante necessária para destruir os organismos (DEGRÉMONT, 1979). Quando em contato com a água, alguns desinfetantes podem sofrer um processo de hidrólise e se desassociarem, formando compostos distintos da substância inicial com ação germicida diferente. A temperatura do sistema também influencia o caráter químico da água, podendo alguns compostos se apresentarem de formas distintas de acordo com a temperatura do meio. Geralmente, altas temperaturas ajudam na eficiência da ação desinfetante (MEYER, 1994).

No que se refere as características físicas da água, a turbidez exerce um papel significativo no rendimento do processo de desinfecção, proporcionando um efeito de escudo sobre os microrganismos, protegendo-os da ação do desinfetante. Além da turbidez, outros fatores também interferem na eficiência do sistema de desinfecção, como a presença de matéria orgânica, presença de compostos inorgânicos que reagem com o desinfetante, o pH e a temperatura da água (DANIEL, 2001).

A respeito da dispersão do desinfetante na água, este deve ser uniformemente distribuído no meio aquoso, garantido assim uma concentração uniforme em todo o sistema, logo, a agitação acaba por favorecer a desinfecção (MEYER, 1994).

3.2.2. Seleção de um Bom Desinfetante

Com base na qualidade final da água e na eficiência de inativação de determinados organismos, o desinfetante utilizado deve possuir algumas características para um bom rendimento, podendo serem resumidas em (FAIR et al. apud ROSSIN, 1987):

- Capacidade de destruir, em um tempo razoável, os organismos patogênicos a serem eliminados, na quantidade em que se apresentam e nas condições encontradas na água;
- O desinfetante não deve ser tóxico para o homem e para os animais domésticos e, nas dosagens usuais, não deve causar à água cheiro e gosto que prejudiquem o seu consumo;
- Seu custo de utilização deve ser razoável, além de apresentar facilidade e segurança no transporte, armazenamento, manuseio e aplicação;
- A concentração na água tratada deve ser fácil e rapidamente determinável;
- Deve produzir concentrações residuais resistentes na água, de maneira a constituir uma barreira sanitária contra eventual recontaminação antes do uso.

3.2.3. Desinfetantes

Existem vários sistemas de desinfecção, tanto químicos como físicos, e é importante ter em conta a eficiência de cada processo. Nos sistemas de desinfecção químicos, a eficiência depende na sua maioria da concentração de desinfetante presente, enquanto que nos sistemas físicos depende da intensidade do agente físico (REBELO, 2010a).

Dentre os agentes químicos utilizados na desinfecção, em geral, emprega-se oxidantes tais como: cloro gasoso, cal clorada, hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio, cloraminas (cloração mais amônia), ácido peracético, dióxido de cloro, ozônio, permanganato de potássio e peróxido de hidrogênio; e dentre os agentes físicos destacam-se o calor e a radiação ultravioleta (WHITE, 1999).

Os agentes químicos mais utilizados no sistema de desinfecção são o cloro, as cloraminas, o dióxido de cloro e o ozônio, e o agente físico é a radiação ultravioleta, sendo a partir do segundo agente citado, meios alternativos que não utilizam cloro livre (SANTOS, 1987).

O agente oxidante mais comumente empregado em processos de desinfecção e tratamento de água tem sido o cloro, na forma de cloro gasoso (Cl_2), hipoclorito de sódio (NaOCl) e

hipoclorito de cálcio ($\text{Ca}(\text{OCl})_2$), tanto como pré-oxidante como pós-oxidante, devido entre outras coisas, ao baixo custo e à alta solubilidade em água, o que facilita a sua aplicação (MACEDO, et al., 1999).

3.2.3.1. Cloro

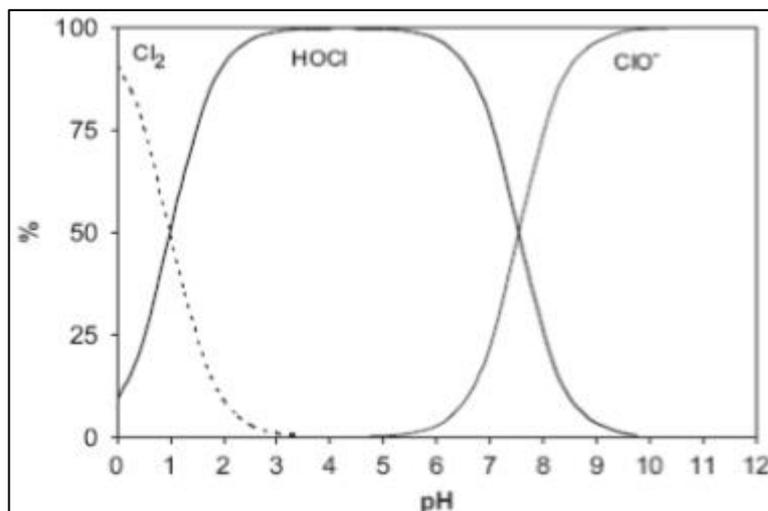
O cloro é o desinfetante mais largamente utilizado para a inativação de agentes patogênicos disseminados pela água e, historicamente, tem certamente feito a maior contribuição para a proteção da saúde pública dos consumidores de água tratada. Além da sua utilização como desinfetante primário e após o tratamento, o nível residual que se mantém nos sistemas de distribuição assegura que a conformidade microbiológica possa ser garantida com qualidade ao consumidor, bem como a proteção contra recontaminação no sistema de distribuição (EPA, 2011).

A cloração é um processo relativamente simples e rentável, que não requer conhecimentos técnicos extensos e que é capaz de lidar com sistemas de abastecimento de tamanho variável, alterando os sistemas de dosagem ou o armazenamento para contato com produtos químicos (EPA, 2011).

Sua ação germicida elimina e controla o crescimento de agentes patogênicos presentes na água tais quais: bactérias, protozoários como a *Giardia*, além de ser razoavelmente eficiente em inativar alguns tipos de vírus, enquanto que seu controle químico fica encarregado de eliminar os compostos nitrogenados e a amônia que podem prover um sabor desagradável e prejudicar o processo de desinfecção (BRASIL, 2006).

As implicações da especificação química do cloro livre em meio aquoso são significativas, especialmente com respeito a desinfecção, pois o poder desinfetante do HOCl é muito maior do que o do OCl^- , prefere-se baixos valores de pH para a desinfecção com este agente. Em valores de pH abaixo de 6,5 o cloro está predominantemente na forma de HOCl , enquanto que acima de 8,5 passa a OCl^- (DANIEL, 2001). O cloro existente na água sob as formas de ácido hipocloroso e de íon hipoclorito é definido como cloro residual livre.

Figura 3.3 - Distribuição das principais espécies cloradas em solução aquosa (cloro (Cl_2), ácido hipocloroso (HOCl) e íon hipoclorito (ClO^-)) em função do pH.



Fonte: Deborde e Gunten, 2008.

Há diversos fatores que influenciam a eficácia do cloro no tratamento da água, sendo eles, o pH, o tempo de contato, a concentração, a temperatura, a turbidez, a matéria orgânica presente na água, entre outros. Logo, a eficiência do cloro é maior quando se utilizam concentrações elevadas do agente, tempos de contato adequados, pH baixo e ausência de materiais que podem interferir no processo (ANÁGUA, 2011).

Vantagens da cloração (EPA, 2011):

- A cloração é um desinfetante extremamente eficaz para a inativação de bactérias e vírus;
- Sua principal vantagem é a produção de um resíduo para a manutenção da qualidade da água nos sistemas de distribuição;
- É o método de desinfecção mais fácil e menos dispendioso, independentemente do tamanho do sistema de distribuição;
- A tecnologia para cloração é bem desenvolvida, pois é o método de desinfecção mais amplamente utilizado e mais conhecido;
- O cloro está disponível como hipoclorito de cálcio e sódio, cujas soluções são mais vantajosas para sistemas menores do que o gás cloro e, conseqüentemente, são mais seguras e exigem equipamentos e instrumentação menos complexos em comparação com o gás cloro;
- Os produtos químicos de cloração utilizados são compostos relativamente estáveis que podem ser fabricados fora do local, importados e armazenados para uso no local.

Limitações do uso da cloração (EPA, 2011):

- *Cryptosporidium* e outros patógenos transmitidos pela água são altamente resistentes à cloração;
- A cloração é menos eficaz como desinfetante em pH elevado devido à predominância do íon hipoclorito sobre o ácido hipocloroso;
- Quando adicionado à água, o cloro livre reage com matéria orgânica natural e brometo, para formar subprodutos de desinfecção (principalmente trihalometanos (THMs) e alguns ácidos haloacéticos (HAAs));
- Dependendo da qualidade da água a ser tratada e as taxas de dosagem requeridas a serem aplicadas, a água potável pode ter problemas de sabor e odor, cuja percepção pode variar entre os consumidores;
- O hipoclorito de sódio degrada com o tempo e com a exposição à luz, resultando na formação de clorato como subproduto;
- O cloro na forma de solução gasosa ou hipoclorito são perigosos e extremamente corrosivos.

3.2.3.2. Cloramina

Além do cloro aplicado em diferentes formas, podem residir na água: amônia ou outros compostos amoniacais. Quando estes interagem com o cloro, são formados outros compostos clorados ativos, as cloraminas (DOMÍNGUEZ-TELLO et al., 2015). Sob a forma de ácido hipocloroso, o cloro combinado com a amônia na água pode resultar em: monoclорamina (NH_2Cl), dicloramina (NHCl_2) e tricloramina (NCl_3). Dentre estas, a dicloramina é que apresenta o maior efeito bactericida (BAIRD, 2011).

O processo de cloraminação é dependente tanto do pH da água quanto da relação de concentração relativa da amônia adicionada à dose de cloro precedente (EPA, 2011). As cloraminas que são formadas durante a distribuição da água tratada funcionam como uma fonte secundária de cloro (por serem mais estáveis do que a molécula de cloro residual livre) perante outras possíveis substâncias oxidáveis que venham a surgir na rede e provocar recontaminação, além de poderem minimizar a formação de compostos organoclorados (BAIRD, 2011).

As cloraminas competem em eficiência de desinfecção com os hipocloritos, porém são um pouco menos eficientes que o cloro gasoso em relação a destruição de vírus e *Giardia*. Permanece o residual na rede de distribuição de água potável, reduzindo a formação de

compostos trihalometanos. Por outro lado, as cloraminas afetam o uso de máquinas empregadas para diálise e a criação de peixes em aquários, além de interferir nas membranas de filtração manométricas (DANIEL, 2001).

Como desinfetante secundário, as cloraminas possuem as seguintes vantagens (EPA, 2011):

- As cloraminas não são tão reativas com material orgânico como o cloro livre e, conseqüentemente, formam subprodutos de desinfecção menos tóxicos;
- Um resíduo de monocloramina é mais estável e persistente no sistema de distribuição do que o cloro e o dióxido de cloro;
- A monocloramina mostrou-se eficaz contra a formação de biofilmes nas redes de distribuição;
- Se as taxas de dosagem de cloro e amônia forem controladas adequadamente, as cloraminas podem diminuir as preocupações quanto ao sabor e ao odor por não interagirem facilmente com compostos orgânicos.

Limitações da cloraminação (EPA, 2011):

- As cloraminas devem ser fabricadas no local;
- A capacidade de desinfecção das cloraminas é muito menor do que para outros métodos de desinfecção;
- O sistema de distribuição deve ser avaliado antes do fornecimento de água clorada para pacientes em diálise, aquários e empresas de piscicultura;
- Cloraminas não oxidam ferro ou manganês na água;
- Risco de sabor e odor;
- A química da cloraminação não é simples, como é para a cloração. O processo para gerar cloramina requer controle preciso nos trabalhos de tratamento para assegurar que o produto desejado (monocloramina) seja formado e não dicloramina ou tricloramina;
- Formação de nitrito e nitrato como subproduto;
- Nitrificação devido ao excesso de amônia na rede de distribuição.

3.2.3.3. Dióxido de cloro

Devido à sua natureza altamente reativa, o dióxido de cloro não pode ser armazenado, transportado ou usado como gás porque é explosivo sob pressão. Em vez disso, é produzido no local como uma solução sob demanda (EPA, 2011).

O dióxido de cloro é um oxidante forte e eficaz na inativação de patógenos. Sua capacidade de oxidação é menor que o ozônio, mas muito mais forte que o cloro e as cloraminas. No entanto, os diferentes microrganismos têm sensibilidade diferente ao ClO_2 , o *Cryptosporidium* requer valores de Ct de ordem de grandeza maiores em comparação com *Giardia* e vírus (EPA, 2011).

Em torno de 50 a 70% do dióxido de cloro aplicado se converte em clorito, este íon está associado ao odor de “urina de gato” em águas (RITTMAN, 2006), motivo pelo qual a dosagem máxima de dióxido de cloro aplicada em ETA deve ser controlada para que a concentração de clorito não exceda o limite máximo permitido pela legislação brasileira, que é de 1mg/L (BRASIL, 2011).

Vantagens da utilização do dióxido de cloro na desinfecção (EPA, 2011; DANIEL, 2001):

- O dióxido de cloro é um desinfetante eficaz contra bactérias, vírus e *Giardia* e é mais eficaz contra a *Giardia* do que a cloração;
- A eficiência de ClO_2 é relativamente não afetada por mudanças de pH na região de pH de 6-9, enquanto o desempenho de Cl_2 diminui com o aumento do pH;
- Como ClO_2 não clora os compostos orgânicos, a formação de THMs e HAAs será muito reduzida em comparação com cloração;
- O dióxido é um oxidante forte e como parte de um processo de tratamento pode oxidar de forma eficaz compostos como ferro, manganês, sulfetos, bem como fenóis clorados e alguns outros compostos causadores de sabor e odor;
- O dióxido de cloro é relativamente fácil de gerar;
- O dióxido de cloro produz residual na rede.

Limitações da aplicação do dióxido de cloro (EPA, 2011; DANIEL, 2001):

- A desinfecção com ClO_2 produz subprodutos inorgânicos específicos, cloritos e cloratos;
- Como o gás ClO_2 é explosivo sob pressão, ele deve ser gerado no local;
- Devido ao seu baixo ponto de ebulição (11°C), o ClO_2 pode rapidamente vaporizar e dar origem a um forte odor;
- Embora os resíduos possam persistir na distribuição, o baixo ponto de ebulição, juntamente com sua alta reatividade, significa que os resíduos de ClO_2 se dissipam rapidamente;
- Dificuldades com a eficiência e otimização do gerador de ClO_2 podem formar Cl_2 em excesso, resultando na formação de THMs e HAAs;

- Altos custos são associados ao monitoramento de cloritos e cloratos.

3.2.3.4. Ozônio

O ozônio é um agente oxidante muito potente capaz de oxidar compostos orgânicos e inorgânicos na água, porém pouco utilizado no Brasil, é bastante praticado na Europa e em muitos pequenos sistemas de tratamento de água nos EUA, sendo utilizado para desinfecção e oxidação. Quando aplicado em conjunto com a água oxigenada, é denominado de processo peroxônio (EPA, 2011; DANIEL, 2001).

É um gás altamente instável requerendo sua produção no local de consumo. É eficiente contra bactérias e vírus, sendo mais eficaz que o cloro, eficaz contra Giardia, e o mais eficaz de todos os desinfetantes químicos usados no tratamento de água contra o Cryptosporidium. Decai mais rapidamente que outros desinfetantes, portanto não mantém um resíduo persistente. O ozônio só pode ser usado como desinfetante primário e deve ser utilizado em conjunto com um desinfetante secundário para um sistema completo de desinfecção, objetivando a geração de residual verificável em redes de distribuição (EPA, 2011; DANIEL, 2001).

Através de mecanismos complexos o ozônio, de forma espontânea, se decompõe na água e gera os radicais livres hidroxilas. Esses são muito reativos e possui meia vida de microssegundos (DANIEL, 2001).

Em solução aquosa, o ozônio pode agir com vários compostos através de dois mecanismos, oxidação direta pelo ozônio molecular ou oxidação dos compostos pelas hidroxilas (DANIEL, 2001; LANGLAIS, 1991). Sob condições ácidas, a oxidação direta com ozônio molecular é a principal reação; em altos pH, exposição à radiação UV ou a adição de H₂O₂ predomina o mecanismo de oxidação pelo radical livre hidroxila (DANIEL, 2001).

A diminuição da temperatura e do pH eleva a solubilidade do gás, favorecendo as reações de oxidação e desinfecção pelo aumento da concentração de ozônio disponível (MONACO, 2006).

Vantagens da utilização do ozônio como desinfetante (EPA, 2011; DANIEL, 2001):

- É um desinfetante muito eficaz para bactérias, vírus e Giardia;
- É mais eficaz contra Cryptosporidium do que outros desinfetantes químicos;
- É menos sensível à variação do pH como desinfetante do que o cloro;
- Não produz diretamente THMs ou HAAs;

- Outros benefícios do tratamento, como a remoção de pesticidas, podem ocorrer em paralelo.

Limitações da aplicação do ozônio (EPA, 2011; DANIEL, 2001):

- Não fornece residual desinfetante na distribuição;
- O ozônio decai particularmente em altos níveis de pH, o custo de capital do equipamento de ozonização é alto comparado com outros desinfetantes químicos;
- Também é caro operar em comparação com outros desinfetantes, pois requer geração no local e alto consumo de energia;
- Requer planta complexa para a qual é necessária uma entrada de manutenção altamente qualificada;
- A formação de bromato pode ser um subproduto de desinfecção.

3.2.3.5. Radiação UV

A radiação UV é uma forma estabelecida, bastante estudada e utilizada e de crescente aplicação como alternativa aos agentes químicos tradicionais no processo de desinfecção de águas de abastecimento e, também, de águas residuárias.

Diferente dos desinfetantes que possuem ação química, a radiação ultravioleta (UV) danifica, através de reações fotoquímicas, o material genético dentro da célula de tal forma que os organismos não são mais capazes de crescer ou se reproduzir (DANIEL, 2001; EPA, 2011).

A utilização da radiação UV artificial de 206 a 254 nm surge como alternativa eficiente na inativação de microrganismos patogênicos, micro poluentes farmacêuticos, inibidores de corrosão e biocidas e sem risco de surgimento de substâncias carcinogênicas que comprometam a saúde dos seres humanos e a qualidade ambiental (ZHAO et al., 2011; DE LA CRUZ et al., 2012).

Através de lâmpadas especiais é que se obtém a radiação UV que é aplicada para a desinfecção da água. Grande parte dessas lâmpadas são fabricadas com vapor de mercúrio ionizado de baixa e média pressão, possuindo diferentes valores de potência. Logo, esse método de desinfecção utiliza, para gerar a radiação UV, energia elétrica (DANIEL, 2001).

Vantagens de utilizar a radiação UV como desinfetante (EPA, 2011; DANIEL, 2001):

- Para a inativação de bactérias e vírus é utilizada doses relativamente pequenas;
- Mínimos riscos à saúde, pois a formação de subprodutos é mínima;
- Nenhum produto químico tóxico é manuseado, transportado ou armazenado;

- Simplicidade e baixo custo de operação e manutenção, comparados ao ozônio e ao dióxido de cloro;
- Pequeno tempo de contato, doses efetivas em poucos segundos, não necessitando de grandes tanques de contato.

Limitações da aplicação do ozônio (EPA, 2011; DANIEL, 2001):

- A desinfecção UV não deixa resíduos na água tratada e, portanto, não oferece proteção contra reinfecção na tubulação de distribuição;
- Limita-se a lidar com impurezas químicas nas águas, uma vez que não remove a cor nem oxida o ferro ou o manganês presente na água;
- Não tem efeito sobre problemas de sabor ou odor que possam surgir na água tratado;
- A matéria dissolvida ou em suspensão reduz a intensidade de radiação quando atravessa a lâmina líquida.

3.2.3.6. Fenton

O uso de processo oxidativo avançado (POA) é interessante por promover, quimicamente, a destruição do contaminante em fase aquosa e não apenas a mudança de fase dos poluentes, como ocorre nos processos de adsorção, coagulação e floculação. Os produtos finais desejáveis ao final do processo são o gás carbônico, água, íons inorgânicos e, na maioria das vezes, subprodutos com menor toxicidade. Se a extensão da oxidação for suficiente, pode-se atingir a total mineralização dos compostos orgânicos e obter CO_2 , H_2O e íons inorgânicos (QUEIROZ et al., 2011; CASTRO E FARIA, 2001).

Dentre os POAs, o processo Fenton tem despertado grande interesse da comunidade científica. Nele, a geração do radical $\cdot\text{OH}$ ocorre devido à reação entre o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o íon ferro II (Fe_2^+) em meio ácido.

No processo Fenton ocorre a oxidação catalítica de compostos orgânicos na presença de sais de ferro e peróxido de hidrogênio em pH próximo a 3. Nesse método o peróxido de hidrogênio é decomposto cataliticamente pelos íons ferrosos gerando os radicais hidroxila que serão os responsáveis pela degradação da matéria orgânica (TARR, 2003).

O pH do meio é uma variável importante uma vez que, em pH próximo a 3, as espécies de ferro no meio aquoso são mais eficientes para catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio. Reações realizadas em diferentes valores de pH podem apresentar menor eficiência em termos de remoção de matéria orgânica (TARR, 2003).

Vantagens de utilizar o Fenton como desinfetante (QUEIROZ et al., 2011; DE JULIO, 2006):

- Forte poder oxidante;
- Estabilidade térmica;
- Facilidade de manuseio dos reagentes;
- Procedimentos operacionais relativamente simples;
- Pré-oxidação e coagulação de substâncias húmicas;
- Não há a possibilidade de formação de compostos halogenados durante o processo.

Limitações da aplicação do Fenton (QUEIROZ et al., 2011):

- Pode gerar custos relativamente elevados;
- Pode apresentar riscos devido ao transporte e armazenamento;
- Necessidade de ajuste de pH, com grande quantidade de produtos químicos;
- Necessidade de separação dos sais de ferro.

3.2.4. Algumas Características dos Agentes Oxidantes

Os valores de potenciais de oxidação de alguns produtos utilizados no tratamento de águas de abastecimento podem ser observados na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Potencial de oxidação de agentes oxidantes mais utilizados.

Agente oxidante	Potencial (V)
Radical Hidroxila ($\cdot\text{OH}$)	2,8
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	1,77
Dióxido de cloro (ClO_2)	1,57
Ácido hipocloroso (HOCl)	1,49
Monocloramina	1,4
Cloro (Cl_2)	1,36
Oxigênio (O_2)	1,23

Fonte: Adaptado de DANIEL, 2001.

A escolha do desinfetante a ser utilizado no tratamento deve obedecer aos seguintes pré-requisitos: eliminar os microrganismos patogênicos, evitar a produção de subprodutos da

desinfecção e manter um residual na rede de abastecimento (USEPA, 1999). Na tabela 3.3, são mostradas algumas características dos oxidantes / desinfetantes mais utilizados no tratamento de água, quanto a formação de subprodutos e inativação de microrganismos, baseadas em suas aplicações típicas.

Tabela 3.3: Algumas características dos agentes oxidantes.

Condição	Cloro	Ozônio	Dióxido de Cloro	Cloramina	UV
Produz THM com MON	s	a	n	s	n
Produz orgânicos oxidados	a	s	a	n	a
Produz orgânicos halogenados	s	a	n	s	n
Produz subprodutos inorgânicos	n	a	s	n	n
Inativação de giárdia < 2 log	s	s	s	n	n
Inativação de giárdia > 2 log	n	s	s	n	n
Inativação de crypto < 2 log	n	s	s	n	n
Inativação de crypto > 2 log	n	s	n	n	n
Inativação de vírus < 2 log	s	s	s	n	s
Inativação de vírus > 2 log	s	s	s	n	s
Deixa residual na rede	s	n	a	s	n
Habilidade do operador (1-baixa; 5-alta)	1	5	5	2	3
Aplicável a ETA de grande porte	s	s	s	s	n
Aplicável a ETA de pequeno porte	s	s	s	s	s

s = Sim; n = Não; a = Às vezes

Fonte: Adaptado de USEPA, 1999.

A seguir é apresentada uma visão geral das principais vantagens técnicas e limitações dos agentes desinfetantes mais utilizados, sendo separados no uso de sistemas para desinfecção primária (Tabela 3.4) e seu uso na manutenção de um desinfetante residual (Tabela 3.5) em sistemas de distribuição. Neste último caso, apenas os desinfetantes que podem fornecer um residual de longa duração são comparados.

Tabela 3.4: Vantagens / limitações dos sistemas primários de desinfecção.

Processo	Vantagens	Limitações
Cloração	Bem entendida capacidade desinfetante.	Os subprodutos da cloração e os problemas de sabor e odor podem afetar a aceitabilidade. Ineficaz contra <i>Cryptosporidium</i> .
	Tecnologia de dosagem estabelecida.	
Cloraminação	Não há problemas significativos de subprodutos.	Consideravelmente menos eficaz do que o cloro. Geralmente não é prático como desinfetante primário.
	Geralmente menos problemas de sabor e odor que o cloro.	
Ozônio	Oxidante forte e desinfetante altamente eficaz comparado ao cloro.	O subproduto de bromato e o carbono orgânico assimilável (COA) aumentado podem afetar o crescimento da distribuição. Equipamento complexo, intensivo em energia e caro comparado com a cloração. Residual insuficientemente duradouro para distribuição.
	Benefícios da destruição de micropoluentes orgânicos (pesticidas, sabor e compostos de odor).	
Dióxido de Cloro	Pode ser mais eficaz que o cloro em pH mais alto e menos problemas de sabor e odor e subprodutos.	Oxidante mais fraco que ozônio ou cloro. Dose limitada pela consideração de produtos inorgânicos (clorato e clorito).
UV	Geralmente altamente eficaz para protozoários, bactérias e a maioria dos vírus e particularmente para <i>Cryptosporidium</i> . Não há implicações significativas de subprodutos.	Menos eficaz para vírus do que o cloro. Nenhum resíduo para distribuição.

Fonte: EPA, 2011.

Tabela 3.5: Vantagens / limitações dos sistemas secundários de desinfecção.

Processo	Vantagens	Limitações
Cloração	Resíduo estável em redes limpas.	Formação de subprodutos durante a distribuição. Perda de residuais em sistemas de distribuição com longos tempos de residência.
	O potencial para usar cloro tanto na desinfecção primária como na distribuição, torna a aplicação simples.	
Cloraminação	Resíduo estável sem problemas significativos de subprodutos. Geralmente menor taxa de queixas de sabor e odor do que o cloro.	Precisa de controle efetivo do processo para evitar o gosto e o odor devido à dicloramina ou à tricloramina. A mistura com suprimentos não-cloraminados na rede pode causar problemas de sabor e odor.
Dióxido de Cloro		Limitado pela consideração de formação de subproduto inorgânico (clorito e clorato).

Fonte: EPA, 2011.

3.2.5. Combinação de Desinfetantes

Há vários estudos laboratoriais que mostram benefícios da utilização da desinfecção interativa, que implica em aproveitar o efeito sinérgico da utilização de dois ou mais desinfetantes, isto é, a inativação global é maior do que a soma da inativação obtida para cada desinfetante individualmente (EPA, 2011; DANIEL, 2001).

Sabe-se que a combinação de desinfetantes leva a uma maior inativação quando os desinfetantes são adicionados em série e não individualmente. Por exemplo o dióxido de cloro mostra um efeito sinérgico quando combinado com outros desinfetantes como ozônio, cloro e cloraminas (EPA, 2011).

A seguir, na Tabela 3.6, são mostrados alguns exemplos de combinações de desinfetantes de acordo com a qualidade da água bruta e comentários sobre o sistema.

Tabela 3.6: Combinações da desinfecção interativa e da qualidade de água bruta.

Combinação primário/secundário	Aplicação típica	Comentários
Cloro/cloro	Águas brutas de BPTHM, baixo COT, tratamento convencional.	Sistema mais empregado. Sistema eficiente.
Cloro/cloraminas	Águas brutas de MPTHM, tratamento convencional.	Cloro para desinfecção. Cloraminas para controlar a formação de subprodutos.
Dióxido de cloro/dióxido de cloro	Alta produção de subprodutos, filtração para remover Cryptosporidium, baixa demanda de ClO ₂ na água produzida.	Usos requerem baixa dosagem de ClO ₂ para limitar cloritos e cloratos.
Dióxido de cloro/cloraminas	Águas brutas de APTHM, filtração para remover Cryptosporidium.	ClO ₂ primário na dose mínima para cloritos e cloratos. Cloraminas para residual.
Ozônio/cloro	Moderada formação de subprodutos, águas brutas de BPTHM.	Desinfecção eficiente com grande LogN/N ₀ . Baixo PFTHM e cloro residual.
Ozônio/cloramina	Moderada formação de subprodutos, águas brutas de APTHM.	Desinfecção eficiente com grande LogN/N ₀ . Baixo PFTHM e cloro combinado.
UV/cloro	Tratamento por membranas para remover Giardia e Cryptosporidium. Inativação apenas de vírus por UV. Aplicável a águas subterrâneas de baixo PFTHM.	Pouco aplicado. Não há inativação de Giardia e Cryptosporidium.

UV/cloramina	Tratamento por membranas para remover Giardia e Cryptosporidium. Inativação apenas de vírus por UV. Aplicável a águas subterrâneas de moderado PFTHM.	Pouco aplicado. Não há inativação de Giardia e Cryptosporidium.
---------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------

Fonte: DANIEL, 2001.

3.3. SUBPRODUTOS DA DESINFECÇÃO

3.3.1. Precursores de Subprodutos da Desinfecção

Os processos de desinfecção podem resultar na formação de subprodutos de desinfecção orgânica e inorgânica. Os mais conhecidos são os subprodutos organoclorados, como os compostos de THMs e os HAAs, relacionados à cloração.

A formação de trihalometanos durante o processo de cloração ocorre em razão das reações do cloro livre com as substâncias húmicas (SH), naturalmente presentes nas águas dos mananciais (DANIEL, 2001).

As SH são constituídas principalmente pelos ácidos húmicos e ácidos fúlvicos, tendo sido, por muito tempo, reconhecidas como a fração da matéria orgânica natural (MON) responsável pela produção de subprodutos da desinfecção (SPD), durante o processo de tratamento de água (ROOK, 1977; NORWOOD et al., 1987).

A água bruta contém ácidos fúlvicos e húmicos que, em sua maior parte, contêm radicais cetona, que podem causar a formação de halofórmios, após a reação com o cloro (VAN BREMEM, 1984 apud MEYER, 1994).

As cetonas de estrutura geral RCOCH_3 , quando tratadas com soluções contendo cloro em meio básico, sofrem a conhecida reação halofórmica por meio do mecanismo de adição-eliminação à carbonila originando ânion carboxilato e clorofórmio (GUTSCHE, 1969).

A Agência Americana de Proteção Ambiental (USEPA, 1999) assinala que os subprodutos halogenados são formados quando a MON reage com o cloro livre, ou com o bromo livre, e destaca também que, podem ocorrer a formação de subprodutos não halogenados, quando poderosos oxidantes reagem com compostos orgânicos da água.

Os processos de desinfecção podem resultar na formação de subprodutos de desinfecção orgânica e inorgânica. As questões de subproduto que preocupam os principais processos de desinfecção estão resumidas na Tabela 3.7.

Tabela 3.7: Implicações de subprodutos de diferentes desinfetantes.

Processo	Problemas de subproduto
Cloração	Os trihalometanos, ácidos tri-halogenéticos são formados pela reação com matéria orgânica natural na água. Quando o cloro é obtido a partir do hipoclorito, o clorato e a formação de bromato podem ser um problema dependendo do teor de brometo do sal utilizado na fabricação e das condições subsequentes de armazenamento do hipoclorito. Pode ser controlado por especificação de produto apropriada e gerenciamento de armazenamento.
Cloraminação	Não há problemas significativos de subprodutos. A formação de nitritos na distribuição tem sido uma questão indireta.
Ozônio	Formação de bromato em águas com alta concentração de brometo.
Dióxido de cloro	É provável que as taxas de dosagem no futuro sejam limitadas pela consideração de produtos inorgânicos (clorato e clorito) de acordo com a prática internacional atual.
UV	Sem problemas significativos de subprodutos.

Fonte: EPA, 2011.

Após a aplicação do desinfetante como parte do processo de tratamento, os subprodutos ainda podem continuar a se formar dentro dos sistemas de armazenamento e distribuição de água tratada a jusante, dependendo do tempo de retenção nos tanques e tubulações de armazenamento e da força da dose de desinfetante necessária para manter o residual nas áreas periféricas de um sistema de distribuição.

3.3.2. Fatores que Influenciam na Formação de SPD

Durante os processos da desinfecção, compostos orgânicos e inorgânicos presentes em águas naturais podem se combinar com o agente oxidante para formar os SPD. A presença,

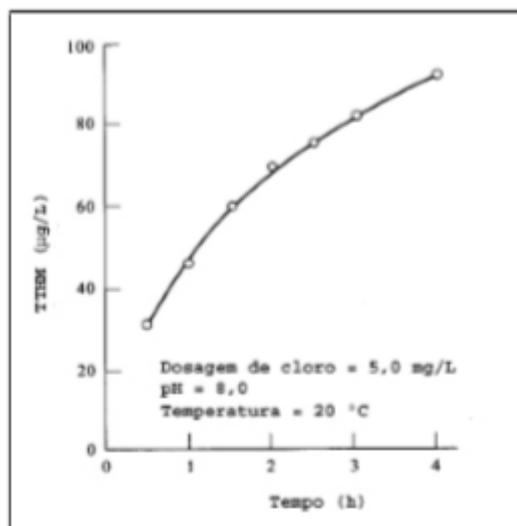
frequência e distribuição na massa de água dos SPD halogenados formados depende de vários fatores, tais como a quantidade e características da MON, tipo e dosagem de oxidante, bem como o seu ponto de aplicação, tempo de contato, concentração de íon brometo, pH e temperatura (SINGER, 1999; USEPA, 1999). Os itens a seguir descrevem a forma em que cada um desses fatores influencia na formação dos SPD.

3.3.2.1. Tempo de contato

Em condições naturais a formação de THMs e outros SPD não são instantânea, podendo ocorrer em alguns minutos ou até em dias (BORGES, 2003). Em princípio, quanto maior o tempo de contato entre o oxidante e os precursores de SPD, maior será a probabilidade de formação de THMs.

Na Figura 3.4 são mostrados, de forma gráfica, os resultados para a formação de THMs obtidos por MOHAMED e ALI (1995), para a cloração de amostras de água do rio Nilo. Foi observado que a concentração de trihalometanos totais (TTHM) aumenta progressivamente com o tempo de contato, com a maior formação nas primeiras horas.

Figura 3.4: Efeito da variação do tempo de contato na formação de TTHM.



Fonte: MOHAMED e ALI, 1995.

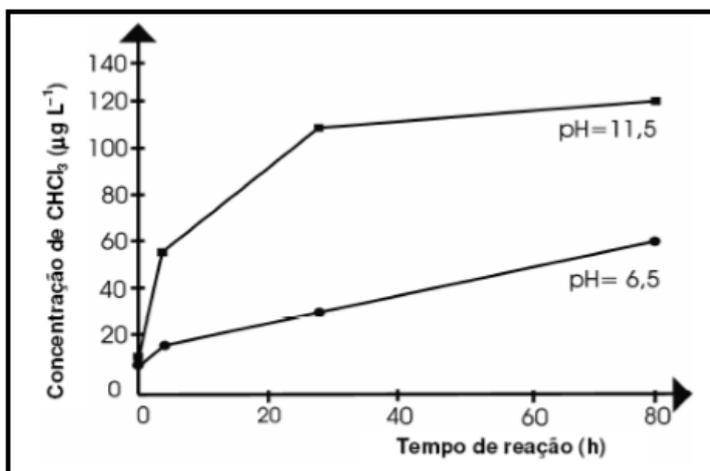
3.3.2.2. pH

ROOK (1974) apud MACEDO (2001) demonstrou que a formação de THMs é maior para valores de pH mais altos, especialmente na faixa de 8,0 a 10,0. O aumento da concentração para

valores maiores de pH ocorre, dado que, a reação halofórmica é catalisada por uma predominância no ambiente de caráter básico (SYMONS et al., 1981 apud MACEDO, 2001).

Uma correlação entre a produção de clorofórmio em diferentes tempos de reação e valores de pH, a 25°C, mantido a concentração de cloro residual total em 10 mg/L, é apresentada na Figura 3.5.

Figura 3.5: Efeito da variação de valores de pH na produção de clorofórmio (CHCl₃), em água tratada.



Fonte: MACEDO, 2001.

3.3.2.3. Temperatura

Em pesquisa realizada por BORGES (2003), conforme mostrado na Tabela 3.8, pode se observar a influência da temperatura na formação de THMs. Neste estudo, um aumento de 20°C para 25°C causou um aumento substancial na formação do subproduto.

Tabela 3.8: Influencia da temperatura e dosagem de cloro na formação de THM.

Dosagem de cloro (mg/L)	Concentração de THM (µg/L)	
	20°C	25°C
2,5	28	42
5	64	76
10	75	104
20	99	116

Fonte: Adaptado BORGES, 2003.

A formação de THMs varia sazonalmente, aumentando no verão devido às temperaturas mais elevadas. Outros fatores que contribuem para este fato são a variação na concentração de precursores, que aumenta nesta estação, e a maior demanda de cloro necessária para se manter o residual na rede (USEPA, 1999).

3.3.2.4. Dosagem e tipo do oxidante

MOHAMED e ALI (1995) concluem em seus estudos que, quanto maior a dosagem de cloro aplicada à água, maior a concentração de trihalometanos. Todavia, a formação de THMs não é diretamente proporcional às dosagens de cloro utilizadas, pois a partir de um certo valor não há concentração suficiente de precursores para que a reação continue com a mesma intensidade. A mesma relação também é descrita em estudos realizados por BORGES (2003), podendo ser verificado na Tabela 3.8.

3.3.2.5. Quantidade de matéria orgânica

A maior concentração de ácidos húmicos e fúlvicos em águas aumenta a formação de THMs. As características químicas da água e destes precursores presentes também influenciam a formação de THMs. Existe uma dependência de primeira ordem entre a concentração de ácidos húmicos e a formação dos THMs (STEVENS et al., 1976).

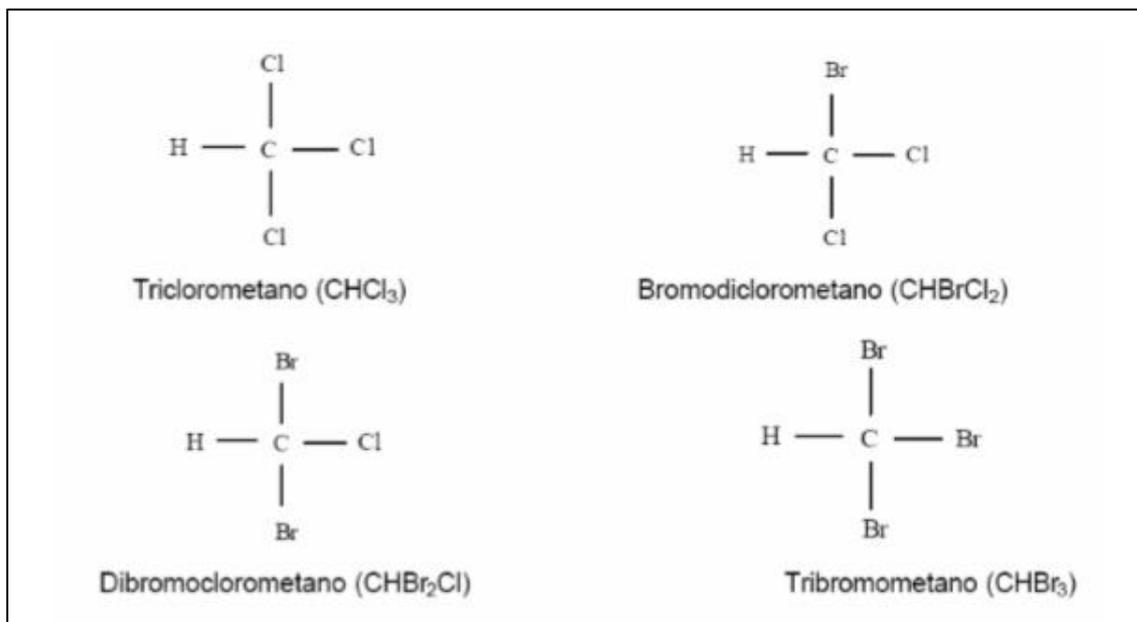
3.3.3. Os Trihalometanos

Os subprodutos halogenados são normalmente formados quando no processo de desinfecção, a água apresenta MON que, por sua vez, reage com o cloro ou o bromo livre. Sendo o cloro o desinfetante de maior utilização no tratamento de água, as maiores ocorrências de SPD são os produtos halogenados, os THMs e os HAAs (DANIEL, 2001).

Dentre os THMs, o composto que ocorre com maior frequência e concentração nas águas de abastecimento é o clorofórmio, principalmente quando a cor verdadeira está presente devido a existência de compostos orgânicos dissolvidos. Quando a concentração de brometo na água do manancial é considerável ocorre a oxidação do mesmo pelo íon hipoclorito gerando compostos bromados (SYMONS et al., 1981).

Na Figura 3.6 podemos observar as estruturas moleculares dos principais compostos halogenados formados a partir de sistemas de desinfecção que utilizam o cloro, tais compostos estão presentes nas águas de abastecimento público.

Figura 3.6: Estruturas moleculares dos principais compostos halogenados formados pelo cloro.



Fonte: MACEDO et al., 1999.

Na década de 70 um estudo de análise de amostras de água provenientes de diversas estações de tratamento realizado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (Environmental Protection Agency - USEPA) foi capaz de detectar a presença de vários compostos orgânicos com potencial patogênico (MEYER, 1994).

Como consequência deste estudo, a USEPA, em união com a Organização Mundial de Saúde (OMS) e a União Europeia (UE), introduziu as primeiras regulamentações para concentração de THMs em água tratada, aconselhando preventivamente, em 1979, o limite máximo permissível para a soma das concentrações dos THMs de 100 $\mu\text{g/L}$, que nos dias atuais esse valor é estabelecido em 80 $\mu\text{g/L}$, na água para o consumo humano (MEYER, 1994; VALLEJO-VARGAS et al., 2015).

A partir de 2004, o controle da concentração de TTHM passou a ser exigido pela legislação brasileira em águas para abastecimento, com base na Portaria nº 518 do Ministério da Saúde, que atualmente está fundada na portaria de consolidação nº 5, limitando em 0,1 mg/L a concentração de TTHM em águas de abastecimento público, porém, não estabelece limites para a concentração de AHA (BRASIL, 2017).

3.4. RISCOS A SAÚDE PELA EXPOSIÇÃO AOS THMs

Estudos realizados nos EUA, a partir de 1974, expressaram as primeiras indicações de correspondência entre a água de abastecimento, os trihalometanos e o desenvolvimento de câncer (MACEDO, 2001). Em 1976, a National Academy's Safe Drinking Water Committee propôs a hipótese de que ingestão de água contendo clorofórmio na concentração de 20 µg/L, no decorrer do período natural de uma vida, ocasiona um caso a mais de câncer que o normal em cada 33.000 habitantes, com nível de confiança de 95% (ABDEL-RAHMAN, 1982 apud MACEDO, 2001).

Analisando os possíveis efeitos dos SPD à saúde, a USEPA (1999) apresenta uma classificação baseada em estudos epidemiológicos e toxicológicos realizados em animais de laboratório definindo o potencial carcinogênico para cada possível subproduto contaminante. As Tabelas 3.9 e 3.10 apresentam as classificações das substâncias segundo seu potencial carcinogênico e a classificação dos principais THMs, respectivamente.

Tabela 3.9: Classificação das substâncias segundo seu potencial carcinogênico.

Grupo A	Cancerígeno aos humanos	Evidências suficientes em estudos epidemiológicos mostram associação entre exposição e o câncer
Grupo B	Provável cancerígeno aos humanos	Evidências limitadas suficientes em estudos epidemiológicos (B1) e/ou estudos em animais (B2)
Grupo C	Possível cancerígeno aos humanos	Evidências limitadas de estudos em animais e dados inadequados ou inexistentes para humanos
Grupo D	Não classificado	Evidências inadequadas ou inexistentes em estudos com animais e humanos
Grupo E	Sem evidências de ser cancerígeno aos humanos	Sem evidências de ser cancerígeno em pelo menos dois testes adequados em animais em diferentes espécies ou em estudos adequados epidemiológicos e em animais

Fonte: Adaptado USEPA, 1999.

Tabela 3.10: Potencial carcinogênico dos principais THMs.

Contaminante	Classificação
Clorofórmio	B2
Bromodiclorometano	B2
Dibromoclorometano	C
Bromofórmio	B2

Fonte: Adaptado USEPA, 1999.

O ser humano está sujeito à exposição ao clorofórmio via oral, inalatória e dérmica (TOMINAGA; MIDIO, 1999; BAIRD, 2011). Alguns estudos estimam que 1 hora de natação equivalha à exposição de 65 µg/kg de clorofórmio (em um indivíduo de peso médio), um número 141 vezes maior que o equivalente ao tempo de 10 minutos em um banho e 93 vezes mais que a ingestão de água de torneira (TOMINAGA; MIDIO, 1999). Em experimentos com ratos a intoxicação por clorofórmio foi capaz de causar sérios danos a órgãos como fígado e rins (MEYER, 1994; TOMINAGA; MIDIO, 1999; BAIRD, 2011).

Segundo TOMINAGA e MIDIO (1999), desde a descoberta dos THMs, muitos estudos com coleta de dados, particularmente nos Estados Unidos, para se avaliar a presença destes compostos na água e sua correlação com o câncer foram realizados.

Os dados epidemiológicos sugerem, que esses subprodutos podem causar certos tipos de câncer na população humana. Aceita-se que existe uma alta probabilidade de relação entre câncer de bexiga, cólon e reto na exposição a estes compostos (TOMINAGA e MIDIO, 1999). Estudos indicam que a exposição aos THMs pode também resultar em problemas no sistema reprodutivo (GALLAGHER et al., 1998 apud BORGES, 2003) e até mesmo abortos espontâneos (WALLER et al., 1998 apud BORGES, 2003).

3.5. CONTROLE DA FORMAÇÃO DOS THMs

A presença de compostos orgânicos na água bruta gera grande preocupação pelo seu potencial de formação de SPD, sendo que a grande maioria dos sistemas de desinfecção existente utilizam a cloração como oxidante, por esse motivo, medidas devem ser tomadas para o controle dos precursores, a minimização da formação dos SPD e sua remoção. De acordo com DiBernardo, Dantas (2005) e DeSalvo (2002), podem ser adotadas as seguintes propostas:

- Minimização da concentração de precursores – o controle do crescimento de algas e seus nutrientes, mudança da profundidade da coleta de água bruta, monitoramento dos brometos, insuflação de ar para remoção de algas;
- Remoção dos precursores – aumento da eficiência dos processos de coagulação e separação de sólidos, utilização de carvão ativado em pó, filtração em membranas;
- Uso de oxidantes e desinfetantes alternativos – monoclорamina, ozônio, dióxido de cloro, permanganato de potássio, radiação UV. A utilização destes reduzem ou elimina a formação de THMs, e se utilizados na pré-oxidação podem reduzir a concentração de precursores;
- Remoção de THMs – pode ser feita com o uso de carvão ativado em pó, carvão ativado granular, arraste com ar ou filtração em membranas.

4. METODOLOGIA

Foi realizado levantamento teórico observado em artigos, revistas e periódicos, trabalhos de conclusão de curso, teses, dissertações, livros, manuais, sites governamentais e consulta à legislação vigente no Brasil, sendo todo material publicado em português, inglês ou espanhol.

As bases de pesquisa consultadas foram: Scientific Electronic Library Online (SciELO), ScienceDirect, Portal de Periódicos da CAPES e cadernos, boletins e relatórios publicados pelo Ministério da Saúde do Brasil.

O levantamento teórico teve como objetivo compilar e atualizar as informações sobre o método de cloração, métodos alternativos de desinfecção, a formação de trihalometanos e suas consequências à saúde humana e pesquisas relacionadas ao tema.

Foram analisados trabalhos, documentos e livros publicados entre os anos de 1995 a 2018, isso porque, em nos anos 90 que os estudos a respeito dos THMs e suas consequências começaram a ter maiores publicações.

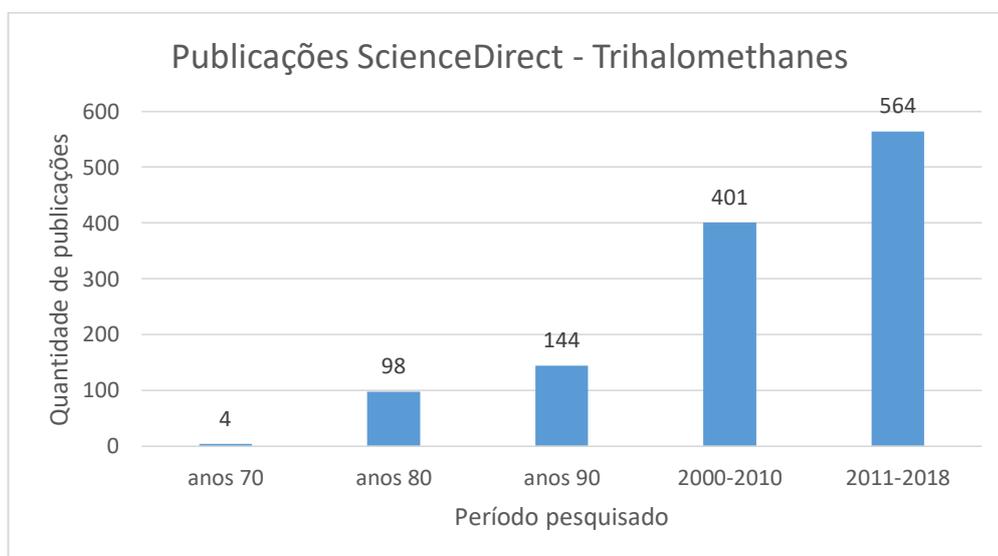
A busca pelo material compreendeu as palavras trihalomethanes (trihalometanos), chlorine (cloro), cancer (câncer) e disinfection by-products (subprodutos da desinfecção), sendo a busca realizada com uma ou mais palavras em associação.

5. ANÁLISE DOS RESULTADOS

Para os resultados mostrados a seguir foram excluídos os levantamentos feitos na base de dados SciElo, devido aos números obtidos não serem satisfatório para o desenvolvimento do estudo.

O número de publicações sobre, ou relacionadas, aos compostos THMs encontrado no banco de dados do ScienceDirect foi de 1221 (mostrado no Gráfico 5.1), sendo contabilizados arquivos desde a 1970 até 2018. Para essa busca foi utilizado como palavra-chave “TRIHALOMETHANES”.

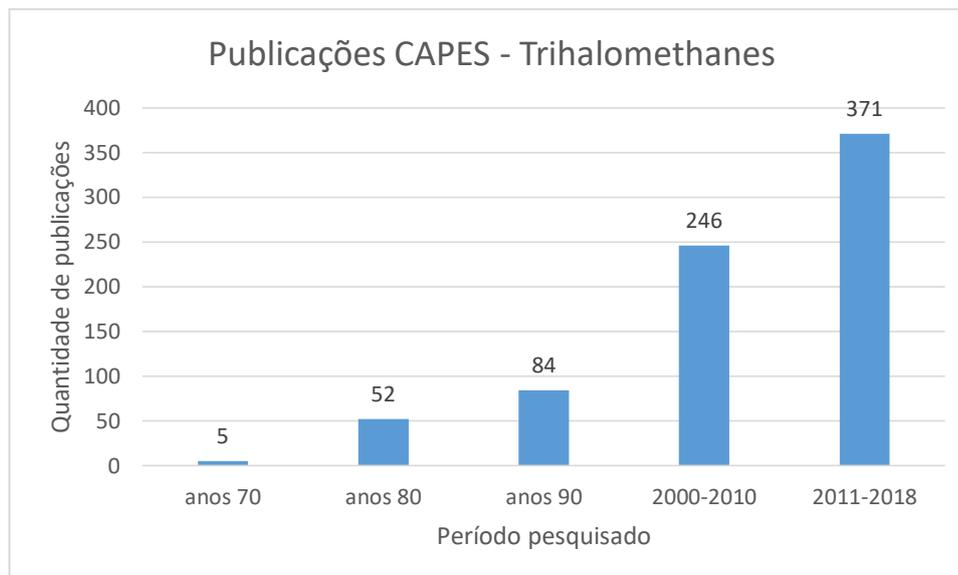
Gráfico 5.1: Quantidade de publicações sobre trihalometanos utilizando ScienceDirect como ferramenta de busca. Palavra-chave: TRIHALOMETHANES.



Fonte: Dados coletados no ScienceDirect.

Para o banco de dados do Portal de Periódicos da CAPES, as publicações encontradas são em total de 758 (mostrado no Gráfico 5.2), sendo contabilizados arquivos do mesmo período e com a mesma palavra-chave.

Gráfico 5.2: Quantidade de publicações sobre trihalometanos utilizando o Portal de Periódicos da CAPES como ferramenta de busca. Palavra-chave: TRIHALOMETHANES.



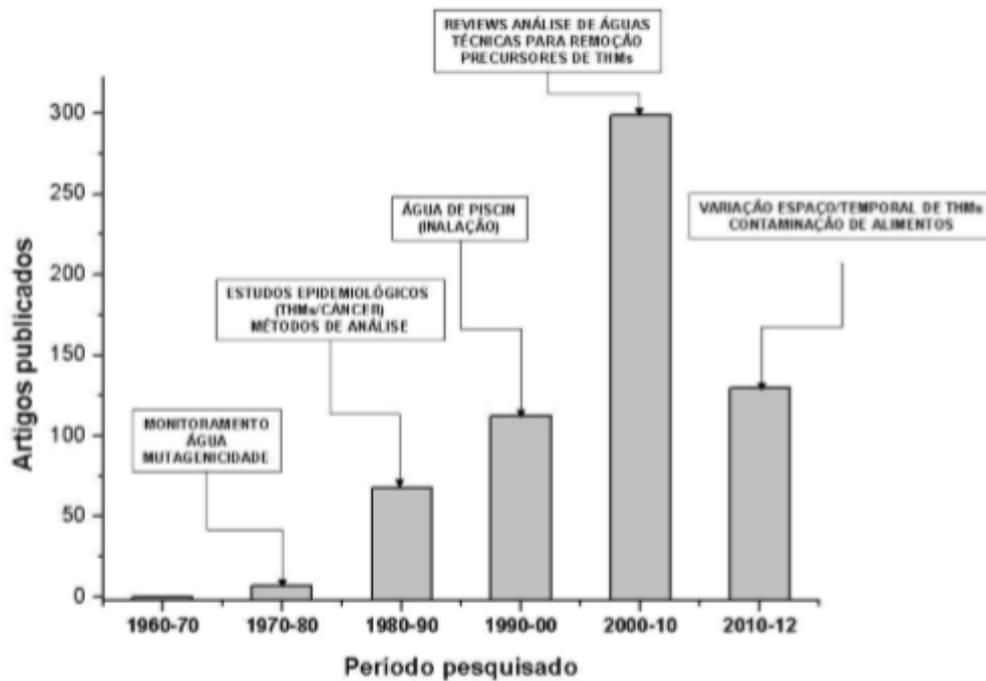
Fonte: Dados coletados no Portal de Periódicos da CAPES.

Delimitando o filtro de busca para publicações com palavras chaves: TRIHALOMETHANES e CANCER, a quantidade se reduz significativamente. Na base de dados ScienceDirect o número de publicações no período de 1970 até 2018 é de 80. Já na base de dados da CAPES, passa a 33 publicações no mesmo período.

Podemos notar nos Gráficos 5.1 e 5.2, o crescimento na quantidade de pesquisas referentes aos THMs nas últimas décadas se comparado ao número de pesquisas disponíveis nos primeiros anos de estudos referentes a essas substâncias.

Na Figura 5.1, estudos bibliográficos feitos por Bach (2014) na plataforma de dados ScienceDirect (utilizando como palavras-chave: trihalomethanes e water), mostra que até 2012 a maioria das diretrizes de pesquisa envolvendo THMs focavam as revisões a respeito dos SDP da cloração. Nela é reproduzido graficamente a evolução dos trabalhos científicos que relacionavam o estudo da presença de THMs em água potável e a finalidade do estudo, e também mostra que os estudos relacionados à análise de água e técnicas para remoção, ou métodos alternativos à cloração e desinfecção das águas, são as áreas mais abordadas nas publicações. O levantamento do referencial teórico para o presente trabalho, foi observado que esses temas ainda são os mais abordados nas publicações científicas.

Figura 5.1: Representação gráfica da evolução das publicações científicas que relacionavam a presença de THMs em água potável e a finalidade do estudo.



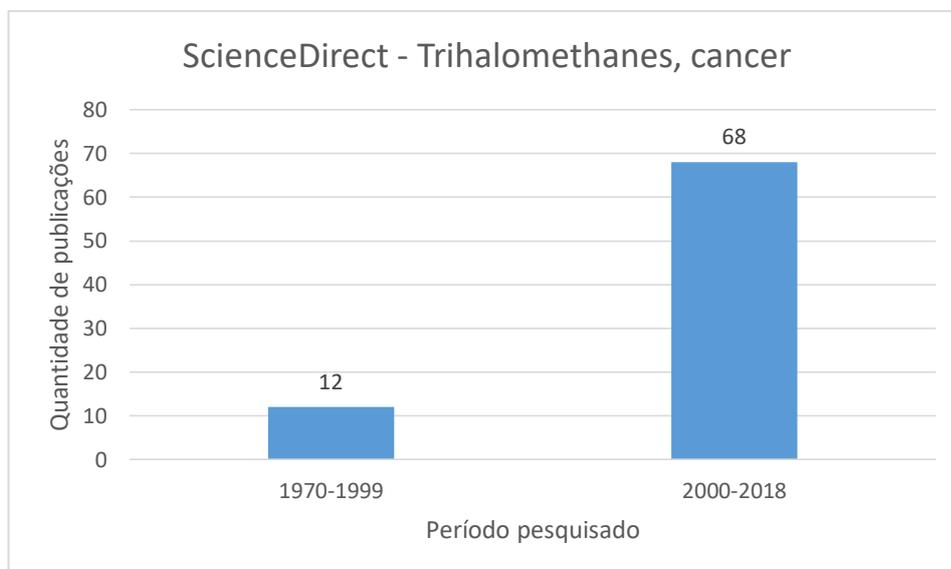
Fonte: Bach, 2014.

O objetivo principal de muitos dos artigos mais atuais é o teste de novas tecnologias e o seu desempenho frente a remoção ou redução da quantidade de THMs ou MON presentes nas águas que já foram ou ainda a serem tratadas (BRUM; OLIVEIRA, 2007; CUNHA et al., 2010).

Durante o levantamento de referencial teórico para o presente trabalho, também foi observado um aumento na produção de artigos que associam os THMs e os subprodutos da cloração a alguns tipos de câncer, conforme mostrado no Gráfico 5.3.

No período de 1970-1999, na plataforma ScienceDirect, foram feitas 12 publicações, e de 2000-2018 foram 68 publicações. No Portal de Periódicos da CAPES para o primeiro período foram feitas 5 publicações, e para o segundo um total de 28.

Gráfico 5.3: Quantidade de publicações que mostram relação entre os THMs e os SPD com o câncer utilizando o ScienceDirect como ferramenta de busca. Palavras-chave: TRIHALOMETHANES, CANCER.



Fonte: Dados coletados no ScienceDirect.

Esse aumento considerável nas pesquisas que relacionam os THMs com câncer é resultado da crescente preocupação com o crescimento dos casos de câncer que podem ter conexão com ao THMs e outros subprodutos da cloração presentes na água tratada, e não somente a fatores já conhecidos (SCHÄFER, 2016).

Vários dos estudos utilizam animais, como ratos, para testes de potencial mutagênico e carcinogênico que os THMs e subprodutos da cloração podem causar ao organismo (TOMINAGA; MIDIO, 1999; GOLFINOPOULOSA; ARHONDITSIS, 2002; ALVARADO et al., 2007; GOPAL et al. 2007; DOS SANTOS; GOUVEIA, 2011; ALI et al. 2014; BACH, 2014; SILVA; MELO, 2015; EL-TAWIL, 2016).

Algumas pesquisas indicaram que a exposição aos THMs em grandes concentrações ou a longo prazo, podem induzir alguns tipos de câncer em modelos animais, como o renal e de bexiga (TOMINAGA, 1999; BRACHO et al., 2009; BACH, 2014). Formação de células malignas e declínio significativo nos níveis de fibrinogênio e tempo de protrombina em camundongos machos em altas doses tem sido relatada junto com mudanças em muitos parâmetros hematológicos (DEANGELO et al., 2007).

Estudos em animais sugeriram uma associação entre a exposição à SPD e o câncer colorretal. Lesões pré-neoplásicas foram produzidas nos intestinos de roedores que receberam SPD via água potável em bioensaios crônicos (DEANGELO et al., 2002; MCDORMAN et al., 2003).

Esse aumento na preocupação devido a relação dos THMs com o câncer, se dá também ao fato dos mesmos serem absorvidos pelo organismo humano de diferentes formas, seja pela ingestão direta de água clorada, como também pelo consumo de alimentos que possam ter entrado em contato com essa água durante sua produção, processamento ou higiene, sendo também pela inalação ou contato através da pele durante banhos em chuveiro ou piscina e até mesmo na lavagem de roupas (TOMINAGA, 1999; BAIRD, 2011; CARDADOR; GALLEGO, 2016). Estudos revelaram que a concentração de THMs individuais varia após o consumo de água clorada e mesmo após o banho (LYNBERG et al., 2001). A presença de clorofórmio e bromofórmio foi detectada no sangue humano por vários pesquisadores (RIEDERER et al., 2014).

6. CONCLUSÃO

A desinfecção de água potável é uma parte importante da saúde pública, e muitas pessoas estão expostas aos subprodutos da cloração não só através da ingestão, mas também através de outras atividades, como tomar banho e natação. A vigilância contínua de quaisquer possíveis efeitos adversos para a saúde é essencial.

Sabe-se que a exposição ao clorofórmio, um dos principais THMs, nas concentrações encontradas, parece não ocasionar efeitos agudos à saúde humana. Todavia, as evidências toxicológicas e epidemiológicas, à luz das informações científicas disponíveis, induzem a admitir que estas substâncias constituem um risco à saúde humana em períodos de exposição com longa duração.

Diante do exposto, pode-se concluir que o número de estudos que verificam o potencial carcinogênico dos compostos THMs aos seres humanos, ainda é relativamente baixo, e ainda, esses estudos não trazem um resultado totalmente positivo que determina os THMs como causador de câncer nos humanos, porém é algo que não deve ser deixado despercebido. Logo, é de fundamental importância o investimento em pesquisas que englobam esse tema, focadas no conhecimento dos riscos reais que os THMs podem causar a saúde humana.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-RAHMAN, M. S. **The presence of trihalometanes in soft drinks**. *Journal of Applied Toxicology*, v. 2, n. 3, p. 165-166, 1982
- ALI, A.; KURZAWA-ZEGOTA, M.; NAJAFZADEH, M.; GOPALAN, R. C.; PLEWA, M. J., ANDERSON, D. **Effect of drinking water disinfection by-products in human peripheral blood lymphocytes and sperm**. *Mutation Research*, v. 770, p. 136-143, 2014.
- ALVARADO, D. M.; GARCIA, H. C.; SOLANO, A. M. **Cáncer gástrico en Costa Rica: ¿existe o no relación con la cloración del agua para consumo humano?** *Rev. costarric. salud pública*, San José, v. 16, n. 30, p. 62-73, July 2007.
- AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA). **Água - Tratamento e Qualidade**. 2. ed. Tradução de Allyrio Macedo Filho e Zadir Castello Branco. Rio de Janeiro: Livro Técnico, 1964. 465 p. [tradução Water Quality and Treatment. USAID].
- ANÁGUA, T. A. **Trihalometanos como Subprodutos da Cloração**. 2011. 73f. dissertação de mestrado – Universidade da Beira Interior, Covilhã, 2011.
- AZEVEDO NETTO, J. M.; PARLATORE, A. C.; ROSSIN, A. C.; MANFRINI, C.; HESPAHOL, I.; CAMPOS, J. R. et al. **Técnica de abastecimento e tratamento de água**. 3ª ed. São Paulo: CETESB; 1987. v.2.
- BACH, L. **Avaliação da formação de tri-halometanos em processos de cloração de água e estudo do efeito do pré-tratamento fundamentado no uso de radiação ultravioleta**. 2014. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação de Química da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.
- BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4. ed, Porto Alegre: Bookman, 2011. 844 p.
- BELLAR, T. A., LICHTENBERG, J. J., KRONER, R. C. **The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters**. *Journal of the American Water Works Association*, v.66, p. 703-706, 1974.
- BORGES, J. T. **A utilização da técnica MIMS na determinação de trihalometanos em águas de abastecimento e a influência do íon brometo, da amônia e de algas na formação**

desses compostos. Campinas: 2003. (Tese de Doutorado), Faculdade de Engenharia Civil, Unicamp, 2003.

BRACHO, N.; CASTILLO, J.; VARGAS, L.; MORALES, R. **Formación de trihalometanos durante el proceso de desinfección en la potabilización de agua.** Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia, Maracaibo, v. 32, n. 3, p. 231-237, dez. 2009.

BRAGA, B. et al. **Introdução à engenharia ambiental.** 1. ed. São Paulo: Prentice Hall, 2002. 305p.

BRANDÃO, V. A. **A importância do tratamento adequado da água para eliminação de microrganismos.** 2011. 36p. Monografia – Universidade de Brasília, Brasília, 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. Portaria de consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017. **Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde.** Diário Oficial da União, Brasília, DF, 28 set. 2017.

BRASIL. **Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano.** Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde. – Brasília: Ministério da Saúde, 2006. 212 p.

BRITO, F.S.R. **Abastecimento de águas: parte geral, tecnologia e estatística.** v. 3. Rio de Janeiro: Imprensa Nacional, 1943.

BRUM, M. C., OLIVEIRA, J. F. **Removal of humic acid from water by precipitate flotation using cationic surfactants.** Minerals Engineering, v. 20, p. 945-949. 2007.

BUFFALO WATER. **Water Treatment History.** Disponível em: <<http://www.buffalowater.org/Quality/Treatment/WaterTreatmentHistory>>. Acesso em: 28/08/2018.

CAMPOS, J. R.; REALI, M. A. P.; DANIEL, L. A. **Conceitos Gerais sobre Técnicas de Tratamento de Água de Abastecimento, Esgoto Sanitários e Desinfecção.** São Carlos: Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Hidráulica e Saneamento, 1999. 48 p.

CARDADOR, M. J.; GALLEGU, M. **Static headspace–gas chromatography–mass spectrometry for the simultaneous determination of trihalomethanes and haloacetic acids in canned vegetables.** Journal of Chromatography A, v. 1454, p. 9-14. 2016.

CASTRO, J. P.; FARIA, P. **Oxidação Química com Reagente de Fenton**. Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 2001.

CESAN. **Apostila tratamento de água**. Disponível em: < http://www.cesan.com.br/wp-content/uploads/2013/08/APOSTILA_DE_TRATAMENTO_DE_AGUA-.pdf>. Acesso em 01 de setembro de 2018.

CUNHA, G.; ROMÃO, L. P. C.; SANTOS, M. C.; ARAÚJO, B. R.; NAVICKIENE, S.; PÁDUA, V. L. **Adsorption of trihalomethanes by humin: Batch and fixed bed column studies**. Bioresource Technology, v. 101, p. 3345-3354. 2010.

DANIEL, L. A. (Coordenador). **Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável**. São Carlos. ABES, Prosab 2 (2001). 139p.

DE JULIO, M.; NEVES, E. F. A.; TROFINO, J. C.; DI BERNARDO, L. **Emprego do reagente de fenton como agente coagulante na remoção de substâncias húmicas de água por meio da flotação por ar dissolvido e filtração**. Revista Engenharia Sanitária e Ambiental, v.11, n.3, p. 260-268, 2006.

DE LA CRUZ, N.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S.; GRANDJEAN, D.; ALENCASTRO, L. F.; PULGARÍN, C. **Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photofenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge**. Water Research, v. 46, p. 1947-1957, 2012.

DE SALVO, M. T. **Redução de precursores de trihalometanos por coagulação otimizada**. Campinas: 2002. (Dissertação de Mestrado), Faculdade de Engenharia Civil, Unicamp, 2002.

DEANGELO, A. B.; GETER, D. R.; ROSENBERG, D.W.; CRARY, C.K.; GEORGE, M. H. 2002. **The induction of aberrant crypt foci (ACF) in the colons of rats by trihalomethanes administered in the drinking water**. Cancer Lett 187:25–31. 2002.

DEANGELO, A. B.; JONES, C. P.; MOYER, M. P. 2007. **Development of normal human colon cell cultures to identify priority unregulated disinfection by-products with a carcinogenic potential**. Water Science and Technology 56 (12), 51–55. 2007.

DEBORDE, M.; GUNTEN, U. V. (2008). **Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment–Kinetics and mechanisms: a critical review.** Water Research, 42, 13-51.

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

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de Tratamento de água.** Volumes 1 e 2. 2. ed. São Carlos, SP. Rima Editora. 2005.

DOMÍNGUEZ-TELLO, A.; ARIAS-BORREGO, A.; GARCÍA-BARRERA, T.; GÓMEZ-ARIZA, J.L. **Seasonal and spatial evolution of trihalomethanes in a drinking water distribution system according to the treatment process.** Environ Mon Assess, v. 187, n. 11, nov. 2015.

DOS SANTOS, S. M.; GOUVEIA, N. **Presença de trihalometanos na água e efeitos adversos na gravidez.** Rev. bras. epidemiol. São Paulo, v. 14, n. 1, p. 106-119, mar. 2011.

DYCHDALA, G. R. **Chlorine and chlorine compounds.** In: Block SS, editor. Disinfection, sterilization and preservation. 3ª ed. Philadelphia: Lea & Febiger; 1983. p.157-82.

EL-TAWIL, A. M. **Colorectal cancers and chlorinated water.** World Journal of Gastrointestinal Oncology, v. 8, n. 4, p. 402-409. 2016.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Water Treatment Manual: Disinfection.** Irlanda: 2011.

FAIR, G. M.; GEYER, J. C. & OKUM, D. A., 1954. **Water and Wastewater Engineering.** New York: John Wiley & Sons.

FERREIRA JÚNIOR, L. G. **Monitoramento e avaliação da contaminação de água potável através do método do substrato definido – cromogênico a nível municipal do SUS.** 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Saúde Pública) – Programa de Pós Graduação da Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro, 2002.

FRANCISCO, A. A.; POHLMANN, P. H. M.; FERREIRA, M. A. **Tratamento convencional de águas para abastecimento humano: uma abordagem teórica dos**

processos envolvidos e dos indicadores de referência. II Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, Londrina: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental; 2011.

GALLAGHER, M. D. et al. (1998) **Exposure to trihalomethanes and adverse pregnancy outcomes.** Epidemiology. v.9, n.5, p.484-489.

GARCIA-VILLANOVA, R. J. et al. **Formation, evolution and modeling of trihalomethanes in the drinking water of a town: I. at the municipal treatment utilities.** Water Research, vol. 31, n. 6, p. 1299-1308, 1997.

GOLFINOPOULOSA, S. K.; ARHONDITSI, G. B. **Quantitative assessment of trihalomethane formation using simulations of reaction kinetics.** Water Research, v. 36, p. 2856–2868. 2002.

GOPAL, K., TRIPATHY, S.S., BERSILLON, J., DUBEY, S.P. **Chlorination by products, their toxicodynamics and removal from drinking water.** Journal of Hazardous Materials, v. 140, p. 1-6. 2007.

GUTSCHE, C. D.; **Química de Compostos Carbonílicos.** São Paulo. Ed. Edgard Blücher Ltda, 1969.

HARDENBERGH, W. A. **Abastecimento e Purificação de Água.** 3ª ed. Centro de Publicações Técnicas da Aliança. Rio de Janeiro, 1964.

HELLER, L.; PÁDUA, V. L. **Abastecimento de água para consumo humano.** Minas Gerais: UFMG, 2006.

KIM, J. et al., **Chlorination by-products in surface water treatment process.** Desalination, v. 15, p. 1-9, 2002.

LANGLAIS, B. **Ozone in water treatment: application and engineering.** Lewis Publishers. (1991). 569 p.

LAUBUSCH, E. J., 1971. **Chlorination and other disinfection processes.** In: Water Quality and Treatment: A Handbook of Public Water Supplies (American Water Works Association), pp. 158-224, New York: McGraw-Hill Book Company.

LEME, F. P. **Engenharia do Saneamento Ambiental.** LTC A.S. RIO DE Janeiro, 1984.

LYNBERG, M.; NUCKOLS, J.; LANGLOIS, P.; ASHLEY, D.; SINGER, P.; MENDOLA, P.; FORRESTER, M. 2001. **Assessing exposure to disinfection by-products in women of reproductive age living in Corpus Christi, Texas, and Cobb county, Georgia: descriptive results and methods.** Environmental Health Perspectives 109 (6), 597–604.

MACEDO, J. A. B. **Águas & Águas.** 3. ed. rev. atual. Belo Horizonte: CRQ – MG, 2007.

MACEDO, J. A. B. **Subprodutos do processo de desinfecção de água pelo uso de derivados clorados.** 1 ed. Juiz de Fora: Jorge Macedo, 2001. 67 p.

MACEDO, J. A. B.; ANDRADE, N. J.; CHAVES, J. B. P.; ARAÚJO, J. M. A.; SILVA, M. T. C.; JORDÃO, C. P. (1999). **Formação de trihalometanos em soluções sanificantes utilizadas no processo de desinfecção de indústrias de alimentação.** Revista do instituto de laticínios Cândido Tostes, 54(309), 216-230. 1999.

MCDORMAN, K. S.; CHANDRA, S.; HOOTH, M. J.; HESTER, S. D.; SCHOONHOVEN, R.; WOLF, D. C. 2003. **Induction of transitional cell hyperplasia in the urinary bladder and aberrant crypt foci in the colon of rats treated with individual and a mixture of drinking water disinfection by-products.** Toxicol Pathol 31:235–242.

MEYER, S. T. **O uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública.** Cad. Saúde Pública. Rio de Janeiro, Jan/Mar, 1994.

MOHAMED, A. E.; ALI, R. K. **THMs formation during chlorination of raw Nile river water.** Water Research, vol. 29, n. 1, p. 375-378, 1995.

MONACO, B. P. **Inativação de indicadores patogênicos em sistemas combinados de tratamento e pré-desinfecção de esgoto sanitário.** 136p. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos. (2006).

NORWOOD, D. L., CHRISTIAN, R. F.; HATTCHEP, P. G. **Structural characterization of aquatic humic material. 2. Phenolic content and its relationship to chlorination mechanism in an isolated aquatic fulvic acid.** Environmental Science Technology, v. 21 (8), 791-798, 1987.

OLIVEIRA, M. V.; MOREIRA, M. P. **Aplicação do reagente de fenton como técnica avançada para o tratamento de água.** Revista Ciências Exatas e Naturais – RECEN. Paraná, p. 256-268, jul-dez de 2016.

PÁDUA, V. L. **Operação e manutenção de estações de tratamento de água: guia do profissional em treinamento/nível 1.** Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental (org). Belo Horizonte: ReCESA, 2007. 80 p.

PÁDUA, V. L. **Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano.** Rio de Janeiro: ABES, 2009. 392 p.

PELCZAR, M.; REID, R.; CHAN, E. C. S. **Microbiologia.** São Paulo: Mcgraw-Hill. (1980). 566p.

QUEIROZ, M. T. A; FERNANDES, C. M; ALVIM, L. B; COSTA, T. C; AMORIM, C. C. **Produção mais limpa: fenton homogêneo no tratamento de efluentes têxteis.** VIII Simpósio de excelência em gestão e tecnologia. 2011

REBELO, A. (2010a). **Subprodutos da desinfecção por cloração contaminação dos recursos hídricos por trihalometanos.** Relatório no âmbito da unidade curricular Seminário de Investigação em Química na Universidade da Beira Interior.

RESENDE, S. C.; HELLER L. **O saneamento no Brasil: políticas e interfaces.** Belo Horizonte: UFMG - Escola de Engenharia, 2002. 310 p.

RIEDERER, A. M.; DHINGRA, R.; BLOUNT, B. C.; STEENLAND, K. 2014. **Predictors of blood trihalomethane concentrations in NHANES 1999–2006.** Environmental Health Perspectives 122 (7), 695–702.

ROOK, J. J. **Chlorination reactions of fulvic acids in natural waters.** Environmental Science Technology, v.11, p. 478-482, 1977.

ROOK, J. J. **Formation of haloforms during chlorination of natural waters.** Water Treatment Technology, v.23, p. 234-243, 1974.

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

SANTOS, B. V. A. P. **Formação e remoção de trihalometanos em águas de abastecimento utilizando permanganato de potássio e carvão ativado em pó.** 2005. Dissertação (Mestrado em Saneamento e Ambiente) – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

SANTOS, C. L. **Trihalometanos Resumo Atual.** Engenharia Sanitária, 26: p. 190-194. 1987.

SCHÄFER, T. N. **Monitoramento das Concentrações de trihalometanos na água para consumo humano.** 2016. 68p. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

SÉRODES, J. B. et al. **Occurrence of THMs and HAAs in experimental chlorinated waters of the Quebec City area.** (Canada), v 51, p. 253-263, 2003.

SILVA, B. H. L.; MELO, M. A. B. **Trihalometanos em Água Potável e Riscos de Câncer: Simulação Usando Potencial de Interação e Transformações de Bäcklund.** Quím. Nova, São Paulo, v. 38, n. 3, p. 309-315, mar. 2015.

SINGER, P. C. **Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection byproducts.** Water Science & Technology, v. 40, n. 9, p. 25-30, 1999.

STANIER, R. Y.; DOUDOROFF, M.; ADELBERG, E. A. (1963). **The Microbial World.** New Jersey, Prentice-Hall. Apud MONTGOMERY, J.M. (1985). Desinfection. In: Water treatment principles and design. New York, Wiley-Interscience Publication, v.2, p.262-283.

STEVENS, A. A.; SLOCUM, C. J.; SEEGER, D.R.; ROBECK, G. G. **Chlorination of organics in drinking water.** Journal of the American Water Works Association, v. 68, n. 11, p. 615-620, 1976.

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

TARR, M. A. **Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants. Environmental and Industrial Applications.** New York: Marcel Dekker, Inc. 2003.

TEBBUTT, T. H. Y. **Principles of Water Quality Control.** 2. ed. Great Britain: Butler & Tanner, 1977. 201 p.

TOLEDANO, M.B.; NIEUWENHUIJSEN, M. J.; ELLIOTT, P. **Uptake of chlorination disinfection by-products: a review and a discussion of its implications for epidemiological studies.** J Expos Anal Environ Epidemiol 2000; 10:586-599.

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.

U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. **Alternative Disinfectants and Oxidants.** Guidance Manual. United States: April 1999.

VALLEJO-VARGAS, O. I.; BELTRÁN, L.; FRANCO, P.; MONTOYA-NAVARRETE, C H.; ALZATERODRÍGUEZ, E. J.; REYES, H. **Determinación de trihalometanos en aguas de consumo humano por microextracción en fase sólida- cromatografía de gases en Pereira, Colombia.** Rev., Colom. Quím., v. 44, n. 1, p. 23-29. 2015.

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

WALLER, K, et al., (1998) **Trihalomethanes in drinking water and spontaneous abortion.** Epidemiology, v.9, n.2, p.134 -140.

WHITE, D.M. et al. **Natural organic matter and DBP formation potencial in Alaskan water supplies.** Water Research, v. 37, n. 4, p. 939-947, 2003.

WHITE, G. C. (1999) **Handbook of chlorination and alternative disinfectants.** Van Nostrand Company, New York, NY, 4th ed.

YOON, J. et al. **Low trihalomethane formation in Korean drinking water.** The Science of Total Environment, n. 302, p. 157-166, 2003.

ZHAO, J., Davis, L. C., VERPOORTE, R. **Elicitor signal transduction leading to production of plant secondary metabolites.** Biotechnol. Adv. 2011, vol.23, pp.283–333.