

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAFAELA LORENZINI

ANÁLISE DA PRESENÇA DE TRIHALOMETANOS NA
ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO DO ESTADO DO RIO
GRANDE DO SUL NO PERÍODO DE 2014 A 2020

PORTO ALEGRE

2021

Rafaela Lorenzini

**Análise da Presença de Trihalometanos na Água para
Consumo Humano do Estado do Rio Grande do Sul no
período de 2014 a 2020**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do
Rio Grande do Sul como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Bacharel em Enge-
nharia Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Mariliz Gutterres Soares
Coorientador: MSc. Luciano Barros Zini

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler, Universidade Federal do Rio Grande do Sul
MSc. Aristeu de Oliveira Junior, Ministério da Saúde
MSc. Henrique Mezzomo, Secretaria Estadual de Saúde do Rio Grande do Sul

Porto Alegre
2021

Lorenzini, Rafaela

Análise da Presença de Trihalometanos na Água para Consumo Humano do Estado do Rio Grande do Sul no período de 2014 a 2020/
Rafaela Lorenzini. – 2021.

57 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade do Rio Grande do Sul,
Departamento de Engenharia Química, Porto Alegre, RS, 2021.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Mariliz Gutterres Soares; Coorientador: MSc. Luciano Barros Zini

1. Desinfecção 2. Subprodutos de Desinfecção 3. Trihalometanos

Dedicado a minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família, Antonino Lorenzini e Rosa Bernardete Lorenzini, por todo o amor e apoio dedicado a mim durante toda a minha vida e também ao meu irmão Charles Lorenzini por todo apoio, companheirismo e exemplo.

À minha orientadora Prof.^a. Dr.^a Mariliz pelos ensinamentos e direcionamentos que balizaram este documento. Ao meu coorientador MSc. Luciano pelas reflexões e experiências que guiaram esta monografia. À Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela qualidade e pelo ensino de excelência.

Ao Centro Estadual de Vigilância em Saúde (CEVS), principalmente ao Programa da Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (VIGIAGUA) pelos dois anos de estágio de muito acolhimento e aprendizado em meio a uma pandemia. Agradecimento especial à Julce Clara da Silva, primeiro grande exemplo de engenheira química a seguir. Ao André Jarenkow, à Camila Bernardes Azambuja e ao Luciano Barros Zini, três grandes exemplos de engenheiros químicos. Todo meu carinho especial à Lisiane de Barros Trombin, mulher forte e com coração enorme. À Margot Vieceli e a Maria de Fátima Freitas Korndorfer pelo acolhimento desde o primeiro momento de estágio. Aos estagiários que comigo foram parceiros nessa jornada, Eduardo, Luana e Mariana. E a todos colegas do CEVS e VIGIAGUA. Além disso, quero agradecer e dizer que o VIGIAGUA pertence ao SUS.

Finalmente, um grande agradecimento aos meus colegas de curso, aos meus amigos, e em especial à Ana Carolina por todo amor e companheirismo.

RESUMO

Embora a desinfecção na água seja importante para remoção de patógenos, pode haver a geração de produtos secundários da desinfecção, onde destacam-se os trihalometanos (THMs). Estudos recentes sugerem a associação entre a exposição a longo prazo a THMs na água e câncer humano, como câncer de bexiga e colorretal. A taxa e o grau de formação de THMs aumentam em função da concentração de cloro e ácido húmico, temperatura, pH e concentração de íon brometo. O objetivo deste trabalho foi avaliar os resultados de presença de produtos secundários da desinfecção na água para consumo humano de sistemas de abastecimento de água do Rio Grande do Sul de 2014 a 2020, a partir dos dados de controle realizados pelos prestadores de serviço de abastecimento de água. Foram avaliados 17.245 análises, onde 8.761 tiveram presença de THMs. A água dos sistemas abastecidos por manancial superficial apresentaram maior concentração de THMs comparada ao manancial subterrâneo e misto. 33 municípios apresentaram presença de THMs com concentração acima do valor máximo permitido ($0,1 \text{ mg.L}^{-1}$), o que corresponde a 1.925.192 pessoas expostas pelo menos em algum momento entre 2014 a 2020. A correlação de Spearman mostrou que o aumento de chuva ou temperatura ocasiona um aumento de concentração de THMs. Ao avaliar os compostos de THMs entre 2014 e 2015, as concentrações foram maiores para clorofórmio e bromodiclorometano. Como possíveis ações para reduzir a concentração de THMs pode-se otimizar a clarificação para remoção de precursores, reduzir a concentração de cloro ou substituir o produto de desinfecção.

Palavras-chaves: Desinfecção. Produtos secundários da desinfecção (PSD). Trihalometanos (THM).

ABSTRACT

Although disinfection in water is important for the removal of pathogens, there may be the generation of secondary disinfection products, in which trihalomethanes (THM) stand out. Recent studies suggest an association between long-term exposure to trihalomethanes in water and human cancer, such as bladder and colorectal cancer. The rate and degree of THMs formation increase depending on chlorine and humic acid concentration, temperature, pH, and bromide ion concentration. The objective of this work was to evaluate the results of the presence of secondary products of disinfection in water for human consumption of water supply systems in the Rio Grande do Sul from 2014 to 2020, based on the control data carried out by water supply service providers. 17,245 analyzes were evaluated, where 8,761 had the presence of THMs. The water in the systems supplied by surface water showed a higher concentration of THMs compared to the underground and mixed water sources. 33 municipalities showed the presence of THMs with a concentration above the maximum allowed value ($0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), which corresponds to 1,925,192 people exposed at least some time between 2014 and 2020. Spearman's correlation showed that the increase in rain or temperature causes an increase in THMs concentration. When evaluating THMs compounds between 2014 and 2015, the concentrations were higher for chloroform and bromodichloromethane. As possible actions to reduce the THMs concentration, the clarification can be optimized to remove precursors, reduce the chlorine concentration or replace the disinfection product.

Key-words: Disinfection. Disinfection byproduct (DBP). Trihalomethanes (THMs).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Representação esquemática de um sistema de abastecimento de água (SAA) convencional.	18
Figura 2	– Dados do número de análises de THMs referente ao ponto de coleta.	31
Figura 3	– Dados do número de análises de THMs referente ao manancial captado a água para consumo humano.	32
Figura 4	– Dados do número de análises com presença de THMs por estágio da água em função do ponto de coleta.	34
Figura 5	– Dados do número de análises com presença de THMs por manancial captado a água para consumo humano.	35
Figura 6	– Boxplot para dados da concentração de trihalometanos totais por trimestre.	37
Figura 7	– Matriz da correlação de Spearman para os parâmetros concentração de THM com chuva durante e antes a coleta.	39
Figura 8	– Contagem de análises de concentração acima do VMP por estação do ano.	39
Figura 9	– Municípios no Rio Grande do Sul que tiveram ao menos uma vez a concentração de THMs acima do VMP por manancial de captação de água.	42
Figura 10	– Faixa de concentração para os componentes do THM que possuem bromo na composição no RS entre 2014 e 2015.	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais desinfetantes/oxidantes e suas condições	21
Tabela 2 – Vantagens e desvantagens dos desinfetantes usados no tratamento da água para consumo humano.	22
Tabela 3 – Desinfetante e sua formação de produtos secundários da desinfecção na água para consumo humano.	24
Tabela 4 – Dados regulamentados com base na toxicidade e valor máximo permitido. . .	25
Tabela 5 – Número mínimo de amostras e frequência para os PSDs pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação N° 5/2017 e a Portaria N° 888/2021.	26
Tabela 6 – Plano de amostragem para coletas de produtos secundários da desinfecção de acordo com o manancial e população abastecida.	28
Tabela 7 – Dados do Número de Análises previstas e presentes por manancial abastecido no RS.	31
Tabela 8 – Valores do método analítico desenvolvido na análise de THMs.	33
Tabela 9 – Número de Análises e de presença de THMs.	33
Tabela 10 – Ocorrência e análise estatística descritiva de trihalometanos por mananciais para captação de água.	36
Tabela 11 – Correlação contínua e não paramétrica de Spearman.	38
Tabela 12 – Municípios que possuem resultados de concentração de THMs acima do VMP.	41
Tabela 13 – Número de análises e de presença dos quatro componentes dos trihalometanos no Rio Grande do Sul entre 2014 e 2015.	43
Tabela 14 – Ocorrência dos quatro componentes dos trihalometanos por manancial de abastecimento no Rio Grande do Sul entre 2014 e 2015.	44
Tabela 15 – Ocorrência dos quatro componentes dos trihalometanos por ponto de coleta no Rio Grande do Sul entre 2014 e 2015.	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CORSAN	Companhia Riograndense de Saneamento
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COT	Carbono Orgânico Total
ETA	Estação de Tratamento de Água
EUA	Estados Unidos da América
HA	Haloaldeído
HAA	Ácido Haloacético
HAN	Haloacetoneitrilo
HAconAm	Haloacetamida
HK	Halocetona
HNM	Halonitrometano
IARC	Agência Internacional de Pesquisa em Câncer
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MOA	Matéria Orgânica Aquagênica
MON	Matéria Orgânica Natural
MOP	Matéria Orgânica Pedogênica
MS	Ministério da Saúde
pH	Potencial Hidrogeniônico
PDF	Formato de Documento Portátil
POA	Processo Oxidativo Avançado
PSD	Produtos Secundários da Desinfecção

SAA	Sistema de Abastecimento de Água
SH	Substâncias Húmicas
SISAGUA	Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano
THM	Trihalometanos
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
UV	Ultravioleta
VMP	Valor Máximo Permitido
WHO	World Health Organization

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivo Geral	15
2.2	Objetivos Específicos	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	Sistema de Abastecimento de Água	16
3.2	Captação de Água	16
3.2.1	Captação de Águas Superficiais	16
3.2.2	Captação de Águas Subterrâneas	17
3.3	Tratamento da Água	18
3.4	Desinfecção da Água	20
3.5	Precusores de Produtos Secundários da Desinfecção	22
3.6	Produtos Secundários da Desinfecção	24
3.7	Trihalometanos (THMs)	26
4	METODOLOGIA	28
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
5.1	Análises de controle de trihalometanos em Sistemas de Abastecimento de Água no Rio Grande do Sul	30
5.2	Ocorrência de trihalometanos	32
5.3	Sazonalidade e condição climática	36
5.4	Municípios e população exposta a água contendo concentrações de THMs superiores ao valor máximo permitido	39
5.5	Concentração dos quatro tipos de THMs no período de 2014 a 2015	42
6	CONCLUSÃO	46
6.1	Trabalhos Futuros	47
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48
	APÊNDICES	52
	APÊNDICE A – CÓDIGO NO PYTHON	53

APÊNDICE B – MUNICÍPIOS QUE NÃO POSSUEM RESULTADOS DE THMS	57
---	-----------

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso essencial no apoio e manutenção da saúde humana e no desenvolvimento das atividades sociais e econômicas. O crescimento populacional, a urbanização, a industrialização, a agricultura e as mudanças no padrão de consumo têm gerado demandas cada vez maiores por recursos de água doce em todo o mundo (UNESCO, 2020). A ingestão de água potável de má qualidade pode levar a vários riscos à saúde, sendo um dos principais vetores de organismos causadores de doenças, por isso, a desinfecção deve ser considerada indispensável e prioritária sempre que a água estiver contaminada (BRASIL, 2006a).

A desinfecção é uma etapa crucial no tratamento da água para consumo humano com intuito de promover a eliminação ou inativação de organismos possivelmente patogênicos, que após o processo de clarificação ainda estejam presentes (WHO, 2017). Entretanto, é necessário encontrar um equilíbrio entre a eficiência da desinfecção e a formação de produtos secundários da desinfecção indesejáveis na água destinada ao consumo humano para que ela atenda ao padrão de potabilidade brasileiro. A reação de formação ocorre entre a matéria orgânica natural oxidada (substâncias húmicas) e produtos químicos utilizados na desinfecção (DU et al., 2017). Além disso, as principais causas da formação de produtos secundários da desinfecção é causada pela diminuição da qualidade dos recursos hídricos, o aumento da demanda de água e lançamento de efluentes no meio ambiente pelas atividades industriais, agrícolas e centros urbanos sem acesso a saneamento (SUN et al., 2016).

Os trihalometanos (THMs) mais comumente presentes em água potável são triclorometano (clorofórmio), tribromometano (bromofórmio), bromodiclorometano e dibromoclorometano, que em 1974, foram identificados como os primeiros produtos secundários da desinfecção em água desinfetada (BELLAR, 1974) e, no mesmo ano, o clorofórmio foi relatado (ROOK, 1974). Desde então, há mais de 700 produtos secundários da desinfecção relatados na literatura. No entanto, a maior presença nos produtos secundários da desinfecção se deve aos trihalometanos e ácidos haloacéticos. Além disso, em 1976, o Instituto Nacional do Câncer dos Estados Unidos da América publicou resultados mostrando que o clorofórmio era cancerígeno em animais de laboratório (INSTITUTE, 1976). Estudos recentes sugerem a associação entre a exposição a longo prazo a trihalometanos na água e câncer humano, como câncer de bexiga e colorretal (AMJAD et al., 2013; EVLAMPIDOU et al., 2020).

A legislação brasileira de potabilidade da água, por meio do Anexo XX da Portaria de Consolidação N° 5 do Ministério da Saúde de 28 de setembro de 2017, pouco comenta e recomenda sobre os produtos secundários da desinfecção, limitando-se a fixar $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ para trihalometanos totais como um valor máximo permitido para águas tratadas e distribuídas em sistemas de abastecimento de água (BRASIL, 2017), sem diferenciação entre os quatro

componentes formadores dos trihametanos (bromodiclorometano, bromofórmio, clorofórmio e dibromoclorometano), somente a soma total.

O presente estudo avaliou a presença de produtos secundários da desinfecção em água para consumo humano no Estado Rio Grande do Sul entre 2014 e 2020, ao que se refere a trihalometanos e em relação a aspectos como população abastecida, manancial de captação (superficial, subterrâneo e misto), estágio da água em função do ponto de coleta (água bruta, tratada e distribuída), sazonalidade e condição climática.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem o objetivo geral de avaliar os resultados retirados dos dados de controle da qualidade da água realizados pelos responsáveis pelo abastecimento público quanto a presença de THMs na água para consumo humano de sistemas de abastecimento de água do Rio Grande do Sul.

2.2 Objetivos Específicos

- Determinar o cumprimento do plano de amostragem de THMs e atendimento ao padrão brasileiro de potabilidade para estes subprodutos de desinfecção da série histórica de 2014 a 2020 do Estado do Rio Grande do Sul;
- Determinar a proporção de ocorrência de THMs entre tipos de manancial e pontos de coleta;
- Determinar os municípios e a população que foi exposta a água não potável em função de concentrações de THMs superiores ao valor máximo permitido;
- Determinar aspectos relacionados à sazonalidade e se há correlação de presença de THMs com a condição climática;
- Para 2014 e 2015 avaliar separadamente, a partir de relatórios da CORSAN, o que há de presença para cada um dos quatro componentes do THM.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão tratados tópicos necessários para o entendimento do que será exposto no trabalho. Nesta seção está reunido o que se encontra na literatura da área a respeito de sistema de abastecimento e tratamento da água, precursores e formação de produtos secundários da desinfecção com ênfase nos trihalometanos.

3.1 Sistema de Abastecimento de Água

Os sistemas de abastecimento de água (SAA) para consumo humano são assim definidos por possuírem instalação composta por um conjunto de obras civis, materiais e equipamentos, desde a zona de captação até as ligações prediais, destinada à produção e ao fornecimento coletivo de água potável, por meio de rede de distribuição (BRASIL, 2017). Além das obras de engenharia, os SAA devem também operar com eficiência a fim de proteger a população abastecida contra os riscos à saúde humana. Em um SAA, o controle de riscos à saúde inicia-se na escolha do manancial de onde é captada a água, sendo que devem ser priorizados mananciais com menos impacto ambiental, protegidos de contaminação de natureza química ou biológica por processos antrópicos (BRASIL, 2006a).

Os SAAs são responsáveis pela maior parte do abastecimento de água no Rio Grande do Sul. Em 2021, a população abastecida por SAA corresponde a 9.714.040 de habitantes (85,38%) dos 11.377.239 de habitantes do estado (SISAGUA, 2021). Além disso, possui 32 sistemas integrados de abastecimento de água, com sistemas que abastecem mais de um município, ou seja, o município onde está localizado o SAA abastece municípios adjacentes a ele. Também pode ocorrer de um único município haver mais de um SAA e água ser misturada nas redes de abastecimento de distribuição (BRASIL, 2020).

3.2 Captação de Água

As captações variam de acordo com condições locais, hidrológicas, topográficas e hidrogeológicas (BRASIL, 2006b). Nos tópicos a seguir são descritas as formas de captação superficial e subterrânea.

3.2.1 Captação de Águas Superficiais

Mananciais superficiais são cursos d'água, represas e lagos (BRASIL, 2006a) e devem preencher os requisitos mínimos de aspectos quantitativos e qualitativos do ponto de vista físico, químico e biológico (TSUTIYA, 2004). As precipitações atmosféricas são responsáveis por abastecer as depressões naturais do terreno (lagos) ou represamentos artificiais, ou escoam

superficialmente e alimentam os cursos d'água (córregos, ribeirões, rios). Outra parcela infiltra-se no solo, constituindo os mananciais subterrâneos, os quais alimentam os mananciais superficiais (BRASIL, 2006b).

A Resolução CONAMA Nº 357 de 2005 classifica os corpos hídricos e determina aqueles suscetíveis à captação de água para consumo humano: águas doces de classe especial, classe 1, classe 2 e classe 3. Da classe especial para a classe 3, a concentração dos parâmetros da qualidade da água vai diminuindo e conseqüentemente o tratamento necessário vai se tornando mais complexo devido à concentração de substâncias indesejadas (BRASIL, 2005). Quanto maior é o grau de proteção do manancial a ser captada a água para consumo humano e da bacia hidrográfica em conjunto com suas nascentes, menos etapas de tratamento são necessárias, dada a melhor qualidade da água bruta. No entanto, esses mananciais vêm sofrendo degradações, principalmente devido ao avanço da urbanização e a carência de coleta e tratamento de esgoto. Geralmente as áreas mais protegidas encontram-se distantes de centros urbanos, o que aumenta o custo de bombeamento.

A captação de água em manancial superficial é a etapa inicial e engloba a estrutura construída junto ao corpo hídrico para a retirada de água. Essas obras devem ser projetadas e construídas a fim de funcionar ininterruptamente, com qualidade e quantidade suficiente para o abastecimento e devem possuir acesso facilitado para a operação e manutenção do sistema (TSUTIYA, 2004). A captação pode ser direta ou indireta. Os principais fatores para a definição do manancial superficial e do tipo de captação são a qualidade da água bruta, vazão mínima necessária e os custos das estruturas de captação, adução e tratamento. A captação indireta se dará pela construção de reservatórios de acumulação de água, sendo representadas por barragens e represas para que os períodos chuvosos cubram o déficit de água das épocas de estiagem (BRASIL, 2006b).

3.2.2 Captação de Águas Subterrâneas

Fontes de água encontrada abaixo da superfície do solo são classificadas em lençóis ou aquíferos, não confinados (freáticos) e confinados (artesianos). A captação ocorre em poços rasos ou profundos, galerias de infiltração ou nascentes, dentre outras formas (BRASIL, 2006b). O lençol não confinado (freático) está localizado entre a superfície do solo e uma camada impermeável (rocha), submetido à pressão atmosférica, normalmente de menor profundidade e conseqüentemente de menor custo de escavação. O lençol confinado (artesiano) encontra-se confinado entre camadas impermeáveis, geralmente possui maior profundidade em relação ao lençol freático, e submetido a pressão superior à atmosférica (BRASIL, 2006a).

A água bruta obtida por captação subterrânea, por conseqüência da percolação através dos interstícios granulares do solo, permite na maioria dos casos, dispensar em quase totalidade as operações unitárias de tratamento necessárias na captação superficial, restringindo-se à desinfecção, fluoretação e eventual correção de pH. Outro ponto favorável à captação subterrânea

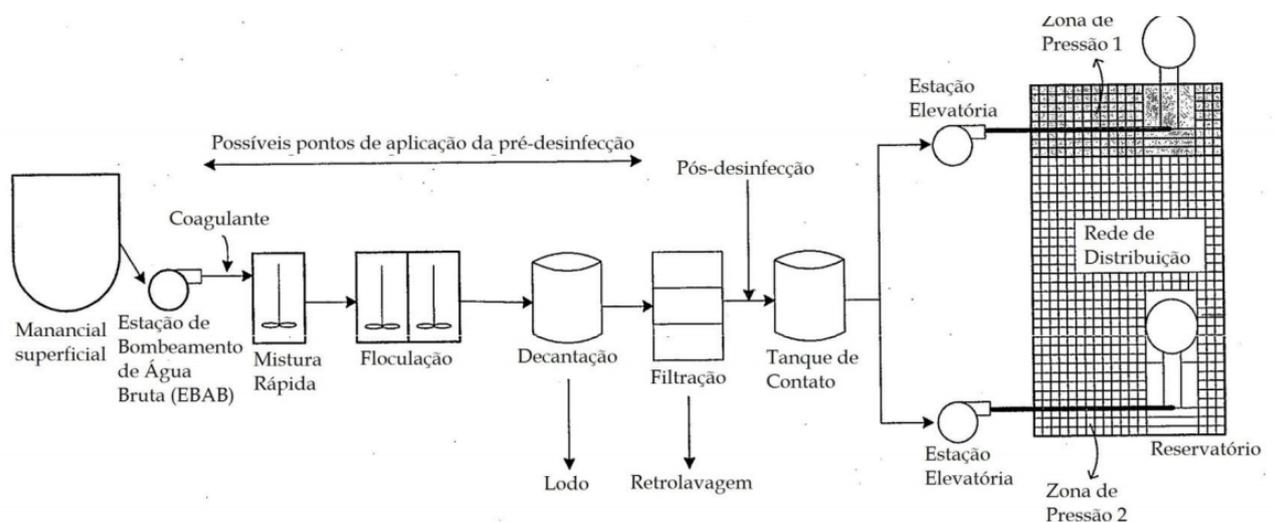
é que na maioria dos casos dispensa bombeamento de água bruta, pois a desinfecção pode ser instalada próxima ao poço (BRASIL, 2006a).

A Resolução CONAMA N° 396 de 2008 classifica águas subterrâneas e determina aqueles que devem ser utilizados para a captação de água para consumo humano: as águas subterrâneas de classe especial, classe 1, classe 2, classe 3 e classe 4. Da classe especial a classe 4, a concentração dos parâmetros da qualidade da água vão diminuindo, conseqüentemente o tratamento necessário vai se tornando mais complexo (BRASIL, 2008). A alteração da qualidade do manancial deve-se a atividades antrópicas. O lençol freático (poços rasos) possui a possibilidade de contaminação por fontes pontuais como fossas, postos de gasolina e outras fontes de poluição difusas. Na maioria dos casos, a contaminação de águas subterrâneas ocorre em função da inexistência de redes coletoras de esgoto (BRASIL, 2006a).

3.3 Tratamento da Água

O tratamento da água para consumo humano tem a finalidade de adequar as características da água aos padrões de potabilidade exigidos pelo Ministério da Saúde (MS) por meio do Anexo XX da Portaria de Consolidação N° 5 de 2017. O tratamento possui objetivos como a prevenção de doenças de veiculação hídrica, de origem microbiológica ou química, e prevenir a cárie dentária por meio da fluoretação. A sequência de etapas mais utilizadas em uma estação de tratamento de água (ETA) de ciclo completo ou convencional pode incluir: coagulação, floculação, sedimentação (ou flotação), filtração, desinfecção, fluoretação e correção de pH (BRASIL, 2006b).

Figura 1 – Representação esquemática de um sistema de abastecimento de água (SAA) convencional.



Fonte: Adaptado (USEPA, 1999).

A clarificação consiste em processos unitários de coagulação, floculação, decantação (sedimentação) e filtração. Essa etapa remove partículas, incluindo microrganismos (bactérias,

vírus e protozoários). É importante que os processos sejam otimizados e controlados para permitir um desempenho consistente e confiável (WHO, 2017). Esse conjunto de operações destinado à remoção de partículas em suspensão via sedimentação, promove a manutenção das condições físico-químicas da água.

A coagulação é uma etapa indispensável para a remoção satisfatória de partículas e outros contaminantes que são responsáveis pela turbidez, cor, odor e sabor nas águas para consumo humano. Também apresenta um grande significado na remoção de matéria orgânica, o que resulta em menor produção de subprodutos de desinfecção, como os trihalometanos e ácidos haloacéticos. Os principais agentes coagulantes utilizados são sulfato de alumínio, polícloro de alumínio, cloreto férrico, sulfato ferroso e hidróxido de cálcio.

Na etapa da floculação, ocorre a aglutinação de partículas pequenas em flocos maiores, ganhando tamanho e densidade, não ocorre remoção de impurezas, o que é feito nos decantadores ou filtros. Na decantação, os flocos com impurezas e partículas ficam depositados no fundo dos decantadores, de onde o lodo acumulado deve ser removido periodicamente em operações de limpeza dos decantadores (BRASIL, 2006b).

Águas provenientes de manancial superficial devem ser submetidas a processo de filtração (BRASIL, 2017), pois essa operação pode funcionar como uma barreira eficiente para a remoção de microrganismos patogênicos, em alguns casos ser a única barreira de tratamento (WHO, 2017). A filtração é a passagem de água por um leito filtrante de material granular, por meio do qual ocorre a remoção de partículas não retiradas no decantador. A seleção do filtro será em função da qualidade da água bruta e cada alternativa corresponderá a uma granulometria adequada para o leito filtrante, os filtros são classificados de acordo com o fluxo, ascendente e descendente, e em função da velocidade de filtração, rápida ou lenta (BRASIL, 2006b). O valor máximo permitido de turbidez após a filtração é de: 0,5 uT para a filtração rápida (tratamento completo ou filtração direta) e 1,0 uT para a filtração lenta (BRASIL, 2017). Também há os tratamentos avançados, entre eles a filtração por membrana (microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa), no entanto, são processos com custos elevados e com isso, ainda pouco utilizados no Brasil.

A desinfecção é o processo de destruição ou inativação de microrganismos pela aplicação de um agente de desinfecção de caráter físico ou químico. Dentre os quais os mais empregados são: oxidantes químicos, como o cloro, dióxido de cloro e ozônio, e radiação ultravioleta (BRASIL, 2006b). Na sequência será dado um detalhamento maior para o processo de desinfecção.

A fluoretação da água dos sistemas de abastecimento para consumo humano consiste em adicionar concentrações do íon fluoreto na água, a fim de produzir efeitos desejados à prevenção de cárie dental (BRASIL, 2017). A aplicação é realizada por meio de aparelhos dosadores, sendo inseridos o fluoreto de sódio, o fluossilicato de sódio ou o ácido fluossilícico (BRASIL, 2006b). De acordo com o Anexo XXI da Portaria de Consolidação N°5 do MS/2017, o valor máximo permitido para a concentração de íon fluoreto é de $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$ (BRASIL, 2017) e pela Portaria N° 10 da Secretaria da Saúde do Rio Grande do Sul de 1999, este valor deve permanecer entre

0,6 a 0,9 $mg.L^{-1}$ (SUL, 1999).

A maioria das ETAs possui correção de pH, já que o próprio tratamento da água tende a abaixar o mesmo. A correção ocorre pela adição de cal hidratada ou carbonato de sódio que servirá para corrigir a alcalinidade da água, e preservar a rede de distribuição de corrosão. A água tratada deve manter seu pH estabilizado entre 6 a 9,5 nas redes de distribuição (BRASIL, 2006b).

3.4 Desinfecção da Água

Nos anos de 1880, em Londres, o Dr. John Snow conduziu o caso mais famoso de estudo epidemiológica, comprovando empiricamente a relação água consumida com a transmissão da cólera. Após mais de 100 anos, hoje há uma lista extensa de potenciais doenças de veiculação hídrica devido à presença de microrganismos patogênicos, incluindo bactérias, protozoários, vírus, microalgas e cianobactérias. O primeiro uso do cloro em processo contínuo é datado antes de 1900 em estações de tratamento de água na Bélgica e na Inglaterra. Após a introdução de filtros e desinfecção em ETAs dos EUA, as doenças de veiculação hídrica foram praticamente erradicadas, como é o caso da febre tifóide e da cólera. Em Nova York, entre os anos de 1911 e 1915, o número de mortes por febre tifóide eram de 185 a cada 100 mil habitantes e este número foi para zero com a introdução dos processos de filtração e desinfecção com cloro (BRASIL, 2006a; USEPA, 1999).

Com intuito de promover a desinfecção da água para consumo humano é necessário que se utilizem mecanismos para a eliminação ou inativação de possíveis patógenos, que após os processos antecedentes do tratamento ainda estejam presentes na mesma por meio de um agente químico ou físico. Esses microrganismos são responsáveis por doenças de veiculação hídrica, por isso, a desinfecção deve ser considerada indispensável e prioritária sempre que a água estiver contaminada (BRASIL, 2006a). Além disso, a eficiência da desinfecção é resultante da oxidação ou ruptura da parede celular dos microrganismos, decorrente da desintegração das células e da difusão de um agente no interior da mesma, o qual interfere na sua atividade. A desinfecção é um processo seletivo que não destrói todas as formas vivas e nem elimina todos os organismos patogênicos, a destruição completa das formas vivas é denominada esterilização (BERNARDO; DANTAS, 2017).

Os desinfetantes possuem um papel fundamental numa estação de tratamento de água e devem apresentar as seguintes características que promovem a desinfecção: destruir, em tempo hábil, os organismos patogênicos na quantidade e nas condições em que se apresentam; não ser tóxico, não causar odor e sabor; ter custo razoável e oferecer condições seguras de transporte, armazenamento, manuseio e aplicação; ter concentração na água medida de forma rápida, através de métodos simples e confiáveis; produzir residuais persistentes, assegurando a qualidade da água contra eventuais contaminações na rede de abastecimento (BERNARDO; DANTAS, 2017).

Dentre os principais desinfetantes, utilizados na estações de tratamento de água para consumo humano no Rio Grande do Sul, destaca-se o cloro, pois é um dos métodos mais comuns para desinfecção de água devido ao seu potencial de oxidação eficaz, custo-benefício e simplicidade de operação. São usados para fins de cloração o cloro gasoso, hipoclorito de sódio e hipoclorito de cálcio (MEYER, 1994). A hidrólise desses desinfetantes produz ácido hipocloroso ($HOCl$) e íon hipoclorito (OCl^-) que são definidos como cloro livre. Além desses, a monocloroamina (NH_2Cl) e a dicloroamina ($NHCl_2$) também são encontradas, o que é chamado de cloro combinado. (BRASIL, 2006a). De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), recomenda-se dosagens de $0,2 - 0,5 mg.L^{-1}$ de cloro no processo de desinfecção, essas doses são consideradas adequadas para manter um cloro residual livre de $0,2 mg.L^{-1}$ após o tratamento e na rede de distribuição (WHO, 2017).

Nas últimas décadas tem-se procurado alternativas ao cloro, decorrente da possibilidade de formação de produtos secundários da desinfecção, tais como compostos halogenados que podem causar riscos à saúde pública, verificados quando o cloro livre está presente e a água contém precursores, normalmente matéria orgânica natural, geralmente substâncias húmicas. Entre essas alternativas será abordado brevemente os desinfetantes ozônio e dióxido de cloro.

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) descreve, por meio do *Safe Water Treatment Rule*, critérios exigidos na desinfecção em sistemas de abastecimento público superior a 10 mil habitantes, tais como 3 log de inativação de cistos de *Giardia*, 4 log de inativação de vírus e 2 log de inativação de *Cryptosporidium*. Além disso, sugere os valores máximos permitidos dos residuais cloro e dióxido de cloro, respectivamente, 4 mg Cl_2/L e 0,8 mg ClO_2/L . Na Tabela 1, é apresentado um resumo dos principais desinfetantes e seu desempenho.

Tabela 1 – Principais desinfetantes/oxidantes e suas condições

Condição	Cloro	Ozônio	Dióxido de cloro
Produz THM em água COT	S	AV	N
Produz compostos orgânicos oxidados	AV	S	AV
Produz subprodutos inorgânicos	N	AV	S
Produz compostos orgânicos bromados	AV	S	AV
Interferência da turbidez	AV	S	AV
Inativação de <i>Giardia</i> > 2 log	N	S	S
Inativação de <i>Cryptosporidium</i> > 2 log	N	S	N
Inativação de vírus > 2 log	S	S	S
Habilidade do operador (1:baixa; 5:alta)	1	5	5
Aplicável para instalações médias ou grandes	S	S	S

S: Sim; N: Não; AV: às vezes. Fonte: Adaptado de (USEPA, 1999).

Como mostra na Tabela 1, a escolha de um desinfetante ou a combinação de alguns deles depende essencialmente da qualidade da água bruta, a concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) e de brometos, principalmente quando a pré-desinfecção for necessária. Na

desinfecção final, o agente deve garantir a produção de água isenta de organismos patogênicos, como *Escherichia Coli*, cistos de *Giardia*, oocistos de *Cryptosporidium*, e vírus (USEPA, 1999); (BERNARDO; DANTAS, 2017). Além disso, analisando a Tabela 1 observa-se que o ozônio é o desinfetante mais eficiente para a maior parte dos microrganismos patogênicos encontrados em águas superficiais destinadas ao abastecimento. Entretanto, devido ao custo de implantação, operação e manutenção relativamente alta, o dióxido de cloro pode ser uma alternativa, nas quais há necessidade de pré-desinfecção e a água bruta possui precursores da formação de compostos orgânicos halogenados. As principais vantagens e desvantagens dos desinfetantes usados no tratamento de água encontram-se resumidos na Tabela 2.

Tabela 2 – Vantagens e desvantagens dos desinfetantes usados no tratamento da água para consumo humano.

Desinfetante	Vantagens	Desvantagens
Cloro	Oxidante poderoso; sistema de dosagem relativamente simples; residual persistente; uso comum	Forma compostos orgânicos halogenados quando a água possui precursores; problemas de sabor e odor; influência do pH na formação de espécies de cloro
Ozônio	Oxidante poderoso; geralmente forma quantidades pequena de compostos orgânicos halogenados; não apresenta problemas de odor e sabor; pequena influência do pH; ajudante de coagulação	Meia-vida curta; geração no local da ETA; consumo excessivo de energia elétrica; produz alguns compostos biodegradáveis; complexa geração e medição de residuais nos meios gasoso e líquido; corrosivo
Dióxido de cloro	Oxidante poderoso; residual relativamente persistente; geralmente forma quantidades pequenas de compostos orgânicos halogenados; não há influência do pH	Formação de alguns compostos organohalogenados (diferentes dos trihalometanos); possíveis subprodutos (clorito e clorato); geração no local da ETA

Fonte: Adaptado de (USEPA, 1999).

3.5 Precursores de Produtos Secundários da Desinfecção

Os precursores de produtos secundários da desinfecção são definidos como uma mistura de compostos orgânicos e inorgânicos que podem formar produtos secundários da desinfecção em algum ponto no processo de desinfecção, vindos de fontes naturais ou antropogênicas (CHEN; WESTERHOFF, 2010). Exceto para a matéria orgânica natural que deve estar na reação de formação, vários produtos químicos e contaminantes na água, como agrotóxicos, produtos farmacêuticos, agentes antibacterianos, estrogênios, corantes têxteis, surfactantes, antibióticos e produtos de cuidados pessoais, algas, produtos microbianos solúveis, aminoácidos, também servem como precursores significativos de produtos secundários da desinfecção (LAN et al., 2018).

Precusores inorgânicos, como B^- , I^- , e outros íons inorgânicos não receberam preocupação suficiente em comparação com precursores produtos secundários da desinfecção orgânicos. Brometo e iodeto são componentes mais reativos a formação de subprodutos da desinfecção, que por sua vez podem ser ainda mais tóxicos do que seus equivalentes clorados (KRASNER et al., 2006; ZHAO et al., 2016).

A matéria orgânica natural (MON) representa toda matéria orgânica existente nos mananciais diferindo da matéria orgânica e dos compostos de origem antrópica. Cerca de 20% da MON consiste em compostos orgânicos com estrutura química definida, como carboidratos, aminoácidos e hidrocarbonetos. Os restante (80%) correspondem a massa de matéria orgânica detríticas, pertencentes a um grupo de estrutura química indefinida, com tempo de residência mais longo no ambiente e relativamente resistente à degradação; são denominadas matéria orgânica refratária (MOR). A matéria orgânica natural pode ser classificada de acordo com a origem das plantas, que serviram como material de partida para a formação desses compostos. A matéria orgânica natural aquagênica (MOA) e aquela formada na água, pela excreção e decomposição de plâncton e bactérias aquáticas, ao passo que a pedogênica (MOP) refere-se a decomposição de plantas terrestres e de microrganismos, incluindo material lixiviado dos solos e aportado nos sistemas aquáticos. A MOP é formada pela degradação de lignina, carboidratos e proteínas, os quais levam a formação de compostos aromáticos (especialmente substâncias carboxílicas, fenólicas e benzenicas) e, em menor quantidade, de compostos alifáticos. A matéria orgânica encontrada em lagos e rios e predominantemente decorrente de processo de lixiviação da MOP do solo. Desta forma, processos unicamente de MOA ocorrem apenas em águas oceânicas (ROCHA, 2009). Substâncias húmicas (SH) são os principais constituintes da matéria orgânica natural (MON), globalmente distribuídas em ambientes terrestres e aquáticos. Estima-se que cerca de 50% do carbono orgânico dissolvido (COD) em águas superficiais e oceânicas consiste em matéria orgânica refratária do tipo SH (ŚWIETLIK et al., 2004; ROCHA, 2009).

A presença de MON cria sérios problemas à qualidade da água e seus processos de tratamento. Esses problemas incluem efeito negativo na qualidade da água devido à cor, sabor e odor; aumento dos requisitos de dosagem de coagulante e desinfetante, o que por consequência aumenta o lodo e produz subprodutos de desinfecção; promove crescimento biológico no sistema de distribuição e aumento de metais pesados complexados e poluentes orgânicos adsorvidos (JACANGELO et al., 1995). Algumas medidas da existência de MON podem ser efetuadas por parâmetros indiretos que fornecem informações importantes, como a análise de carbono orgânico total (COT) ou carbono orgânico dissolvido (COD); a absorvância da radiação UV específica, que é a absorvância medida no comprimento de onda de 254nm dividida pela concentração de COD; potencial de formação de THM; THMs de amostras coletadas em diferentes pontos do sistema de abastecimento de água; e oxigênio consumido (BERNARDO; DANTAS, 2017). A maior parte da MON pode ser removida pela coagulação e floculação seguida de sedimentação e filtração, outras opções de tratamento para a remoção adsorção com carvão ativado, técnicas de filtração por membrana e processos de oxidação avançados (JACANGELO et al., 1995).

3.6 Produtos Secundários da Desinfecção

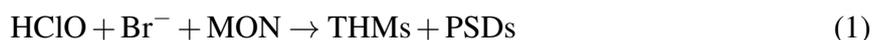
O uso de cloro como desinfetante no tratamento de água potável para inativar o patógeno reduziu muito as doenças transmitidas pela água, como cólera e febre tifóide. No entanto, as reações entre desinfetantes e matéria orgânica na água bruta podem produzir produtos secundários da desinfecção (PSDs), também relatados como subprodutos da desinfecção (ABBAS et al., 2014), muitos deles são relatados como carcinogênicos, mutagênicos, citotóxicos e genotóxicos (BENSON, 2017). Os primeiros PSDs identificados em água desinfetada foram os trihalometanos (THMs) (BELLAR, 1974) e o clorofórmio foi relatado em água potável clorada em 1974 (ROOK, 1974). Desde então, mais de 700 PSDs foram relatados na água desinfetada. Os PSDs são classificados entre alifáticos e aromáticos, os alifáticos incluem: trihalometanos (THMs), ácidos haloacéticos (HAAs), halocetonas (HKs), haloaldeídos (HAs) e PSDs nitrogenados, como haloacetanitrilos (HANs), halonitrometanos (HNMs) e haloacetamidas (HAconAms); e PSDs aromáticos incluem: fenólicos e heterocíclicos. Como mostra a Tabela 3, a desinfecção com cloro produz PSDs halogenados, não halogenados e inorgânicos, enquanto o dióxido de cloro produz somente PSDs inorgânicos.

Tabela 3 – Desinfetante e sua formação de produtos secundários da desinfecção na água para consumo humano.

Desinfetante	Produtos Organohalogênicos	Produtos Inorgânicos	Produtos não halogenados
Cloro, hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio	THMs, HAAs, HANs, HKs, HAs, N-cloraminas, clorofenóis, cloropicrina, hidratos de cloral, furanonas de halo, bromoidrinas	Clorato	Aldeídos, ácidos carboxílicos, benzeno, ácido alcanoico, ácido cianoalcanoico
Dióxido de cloro		Clorito, Clorato	Desconhecido

Fonte: Adaptado de (WHO, 2017)

A equação geral para a formação de THMs e outros PSDs halogenados, se há presença de MON e brometos é descrita a seguir:



A MON é o principal precursor com quem os halogênios reagem para formar subprodutos. Na ausência íons brometos, somente PSDs clorados são formados, na presença destes, o ácido hipocloroso os oxida rapidamente a ácido hipobromoso *HBrO*, o qual, juntamente com o residual de ácido hipocloroso, formam os compostos que possuem cloro e bromo (BERNARDO; DANTAS, 2017). A formação de PSDs dependente do número de fatores influentes como: dosagem de cloro aplicada; temperatura; pH; tempo de contato; conteúdo de matéria orgânica; turbidez; nutrientes (nitrogênio, fósforo e enxofre); residual de cloro livre e concentrações de brometos; e tipo de o material do tubo (ABBAS et al., 2014; LI et al., 2019).

Tabela 4 – Dados regulamentados com base na toxicidade e valor máximo permitido.

PSDs	Grupo de Câncer ^b (EPA)	OMS	USEPA (mg.L ⁻¹)	União Europeia (mg.L ⁻¹)	Brasil (mg.L ⁻¹)
THM4			0,08	0,1	0,1
Clorofórmio	B2	0,3	0,07		
Bromodiclorometano	B2	0,06	0		
Clorodibromometano	C	0,1	0,06		
Bromofórmio	B2	0,1	0		
HAA5			0,06		0,08
Ácido dicloroacético	B2	0,05	0		
Ácido trihaloroacético	C	0,2	0,02		
Ácido monocloraacético	D	0,02	0,07		
Ácido monobromoacético	D	^a			
Ácido dibromoacético	D	^a			
HANS					
Dibromoacetnitrila	C	0,07			
Dicloroacetnitrila	C	0,02			
Bromocloroacetnitrila		^a			
Tricloroacetnitrila		^a			
HKs					
Cloroacetonas (1,1-dicloroacetona)		^a			
HAs					
Tricloroacetaldeído	C	0,01			
PSD fenil					
2- clorofenol	D	^a			
2,4-diclorofenol	D	^a			
2,4,6-triclorofenol	B2	0,2			0,02

Fonte: Adaptado de (KALI et al., 2021).

^a Dados inadequados disponíveis para definir os valores de referência.

^b B2 = Provável carcinógeno humano com base em dados suficientes de estudos com animais; C = Possível carcinógeno humano; D = Não classificado como cancerígeno para humanos de acordo com (IARC, 2004).

Fonte: Adaptado de (KALI et al., 2021).

No Brasil, diante da necessidade de controle dos PSD, o Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 do Ministério da Saúde de 2017 — define como valor máximo permitido (VMP) a concentração de 0,1 mg.L para THM, 0,08 mg.L para HAA e 0,02 para 2,4,6-triclorofenol, conforme mostra a Tabela 4, juntamente com os dados de toxicidade dos PSDs. O número mínimo de amostras e frequência de coleta para o controle da qualidade da água de SAA, a respeito dos THMs, depende do tipo de manancial, para o manancial superficial: saída do tratamento - 1 análise trimestral, sistema de distribuição - o número de análises depende da população abastecida, quando for menor que 50 mil habitantes, 1 análise trimestral, e quando for

maior que 50 mil habitantes, 4 análises trimestrais; para o manancial subterrâneo: é dispensada a análise na saída do tratamento, sistema de distribuição o número de análises depende da população abastecida, quando for menor que 50 mil habitantes, 1 análise anual, e quando for maior que 50 mil habitantes, 1 análise semestral. A análise de PSDs é dispensada no ponto de captação. A Portaria GM/MS Nº 888, de 4 de maio de 2021 que alterou o Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 do Ministério da Saúde de 2017, modificou a frequência de análises e adicionou outro PSD formado a partir da cloração, o 2,4-diclorofenol. A Tabela 5 resume como é a legislação e como ficará a partir da publicação referente ao número mínimo de amostras e frequência .

Tabela 5 – Número mínimo de amostras e frequência para os PSDs pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação Nº 5/2017 e a Portaria Nº 888/2021.

Portaria	Manancial	Saída do Tratamento		Sistema de Distribuição			
		Nº Amostras	Frequência	Nº Amostras	Frequência		
PRC 5/2017	Superficial	1	Trimestral	1 ^a	4 ^b	4 ^c	Trimestral ^{abc}
PRC 5/2017	Subterrâneo	Dispensada a análise		1 ^a	1 ^b	1 ^c	Anual ^a Semestral ^{ab}
Port. Nº 888/2021	Superficial	Dispensada a análise		1 ^a	4 ^b	8 ^c	Bimestral ^{abc}
Port. Nº 888/2021	Subterrâneo	Dispensada a análise		1 ^a	2 ^b	3 ^c	Anual ^a Semestral ^{ab}

^a <50.000 habitantes abastecidos; ^b 50.000 a 250.000 habitantes abastecidos; ^c >250.000 habitantes abastecidos.

Para a redução de PSDs, vários pontos devem ser considerados durante a seleção de estratégias de controle, ou seja, eficiência no processo, eficácia de custo e riscos potenciais à saúde. A coagulação e a otimização do processo de desinfecção são técnicas econômicas. No entanto, adsorção com carvão ativado, tecnologias de membrana, processos oxidativos avançados (POAs) e tratamentos combinados são métodos caros, mas eficientes para o controle de PSDs (KALI et al., 2021).

3.7 Trihalometanos (THMs)

Os trihalometanos (THMs) são compostos de carbono único substituídos por halogênio com fórmula geral CHX_3 , onde X representa um halogênio, que pode ser flúor, cloro, bromo ou iodo, ou combinações dos mesmos. Os THMs mais comuns presentes na água potável são triclorometano (clorofórmio), tribromometano (bromofórmio), bromodiclorometano e dibromoclorometano (WHO, 2005), no padrão de potabilidade brasileiro é considerado como trihalometanos total (BRASIL, 2017).

São formados na água potável principalmente como resultado da cloração de produtos de matérias orgânicas presentes em fontes de água bruta. A taxa e o grau de formação de THM aumentam em função de concentração de cloro e ácido húmico, temperatura, pH e concentração de íon brometo (STEVENS et al., 1976). Bem como sendo o THM mais comum, o clorofórmio também é o principal produto secundário da desinfecção em água potável clorada. Na presença de

brometos, THMs bromados são formados preferencialmente e as concentrações de clorofórmio diminuem (SAIDAN et al., 2016).

A exposição ocorre por ingestão de água potável, inalação pelo ar pela volatilização da água, vias de absorção dérmica e ingestão por alimentos. Eles possuem diferentes propriedades físico-químicas e toxicológicas (VILLANUEVA et al., 2017). Os quatro compostos de THMs são líquidos à temperatura ambiente. Eles variam entre relativamente e extremamente volátil, com pressões de vapor a 25°C variando de 0,8 kPa para o bromofórmio a 23,33 kPa para o clorofórmio (WHO, 2005).

O clorofórmio é usado como solvente e na produção de outros produtos químicos (WHO, 2004). O bromodichlorometano é usado na síntese de outros produtos químicos e como solvente, enquanto o dibromoclorometano é um intermediário na fabricação de refrigerantes, agrotóxicos, propelentes e outros produtos químicos orgânicos. O bromofórmio é usado na síntese de farmacêuticos, como solvente, e nas indústrias de aeronaves e construção naval como um ingrediente em produtos químicos resistentes ao fogo e fluido de medição. Os THMs são lançados no ambiente como fontes industriais (WHO, 2005).

Em 1974, Rook e outros relataram a identificação dos primeiros PSDs em água potável clorada: clorofórmio e outros trihalometanos (THMs) (ROOK, 1974). Em 1976, a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA) publicou os resultados de uma pesquisa nacional que mostrou que o clorofórmio e os outros THMs eram onipresentes na água potável clorada. No mesmo ano, o National Cancer Institute publicou resultados mostrando que o clorofórmio era cancerígeno em animais de laboratório (INSTITUTE, 1976). Além disso, os primeiros relatórios apareceram no final dos anos 1970, mostrando que os extratos orgânicos de água potável eram mutagênicos no ensaio de mutagenicidade de *Salmonella* (LOPER, 1980). Eles não são mutagênicos, mas têm efeitos cancerígenos e outros efeitos tóxicos graves em humanos (ABBAS et al., 2014). Há estudos que sugerem que há uma associação significativa entre a exposição a longo prazo a THMs na água e câncer humano, como câncer de bexiga, colorretal (EVLAMPIDOU et al., 2020). Além disso, estudos recentes indicaram que os THMs podem causar outros efeitos à saúde, por exemplo, retardo do crescimento intrauterino, baixo peso ao nascer, parto prematuro, malformações congênitas e natimortos (FAKHRI et al., 2017).

4 METODOLOGIA

O método utilizado neste estudo foi a análise de resultados da qualidade da água que compõem o monitoramento realizado pelos prestadores de serviço de abastecimento do Estado do Rio Grande do Sul. Esses resultados estão contidos no relatório de controle que deve ser encaminhado ao órgão de saúde pública de acordo com o Anexo XX da Portaria de Consolidação N°5 do Ministério da Saúde de 2017. As análises de produtos secundários da desinfecção (subprodutos da desinfecção) devem ser realizadas na saída do tratamento e rede de distribuição, com número mínimo de amostras e frequência de coleta para o controle da qualidade da água de SAA de acordo com o tipo de manancial e a população abastecida. A análise no ponto de captação não é exigida em função da ausência de previsão de parâmetros de produtos secundários da desinfecção no CONAMA N°396 de 2008 e CONAMA N°357 de 2005 (BRASIL, 2017). A frequência de coleta de acordo com o tipo de manancial e população abastecida é apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 – Plano de amostragem para coletas de produtos secundários da desinfecção de acordo com o manancial e população abastecida.

Manancial	Saída do Tratamento		Sistema de Distribuição				
	Nº Amostras	Frequência	Nº Amostras		Frequência		
Superficial	1	Trimestral	1 ^a	4 ^b	4 ^c	Trimestral ^{abc}	
Subterrâneo	Dispensada a análise		1 ^a	1 ^b	1 ^c	Anual ^a	Semestral ^{ab}

^a <50.000 habitantes abastecidos; ^b 50.000 a 250.000 habitantes abastecidos; ^c >250.000 habitantes abastecidos.

Para o desenvolvimento de um banco de dados contendo os relatórios de controle do período de 2014 a 2020 foram realizadas duas metodologias de coleta de dados. A primeira foi a extração de dados dos relatórios físicos disponibilizados pela maior responsável pelo abastecimento do Estado do Rio Grande do Sul. E a segunda também foi a extração de dados, porém de outro banco de dados disponibilizados pelo Portal Brasileiro de Dados Abertos.

A Companhia Riograndense de Saneamento (CORSAN), concentrou o maior número de relatórios, já que é responsável pelo abastecimento de 316 municípios, totalizando aproximadamente 80% dos SAAs do Rio Grande do Sul. Esses relatórios da CORSAN estavam em formato de documento portátil (PDF) e para este trabalho de conclusão foi utilizado a interface do Google (Colaboratory, Drive e Planilhas) para a extração de dados. O Google Colaboratory utiliza como linguagem de programação o Python e as principais bibliotecas utilizadas para a extração de dados no formato PDF, conversão em texto e após compilação de dados em planilha foram Pdfplumber e Pandas, o *script* está presente no Apêndice A. Nesta etapa houve limitações do código, a linguagem de programação utilizada era capaz de ler somente texto, com isso, não diferenciou resultados abaixo do limite de detecção (LD) e abaixo do limite de

quantificação (LQ) que estavam em formato imagem. A partir disso, os dados presentes neste estudo, são resultados referentes a análises que apresentaram valores acima do LQ, isto é, maior que a menor concentração que o método analítico pode determinar com precisão e exatidão. Para os anos de 2014 e 2015, os resultados também apresentaram-se pelas concentrações dos quatro compostos de THMs separadamente (bromodiclorometano, bromofórmio, clorofórmio e dibromoclorometano) e com isso, foram analisados posteriormente separados.

Para os demais SAAs que não são de administração de abastecimento pela CORSAN, foram extraídos os dados de monitoramento da qualidade da água realizados pelo prestador de serviço presentes no Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (Sisagua) disponível no Portal Brasileiro de Dados Abertos, link: <<https://dados.gov.br/dataset/control-estremal>> em 01/03/2021. Para a exclusão de possíveis incorreções dos dados do Sisagua, foi aplicado o teste de Grubbs, que opera usando a média e o desvio padrão dos dados. Este teste é aplicado para testar a hipótese nula de que um valor suspeito é um *outlier* versus a hipótese alternativa de que o valor suspeito não é um *outlier* (COHN et al., 2013).

Após a coleta de dados pelas duas metodologias, foi transformado em um banco de dados contendo os dados de concentração de THMs no estágio da água em função do ponto de coleta (ponto de captação, saída do tratamento e rede de distribuição), município, nome do SAA, manancial abastecido, data da coleta e valores do método analítico (limite de detecção e limite de quantificação).

Dados de população abastecida, captação superficial, subterrânea e mista (sistema de abastecimento contendo as duas formas de captação de água) foram obtidos na data 01/03/2021, a partir dos cadastros das formas de abastecimento da água no Sisagua. Os aspectos de sazonalidade foram avaliados a partir da data de coleta dos laudos. Os dados de condição climática foram extraídos da série histórica anual do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), disponível em: <<https://portal.inmet.gov.br/dadoshistoricos>> em 01/03/2021, foi selecionado os dados de chuva horária e temperatura do ar de bulbo seco. No entanto, no Rio Grande do Sul, há somente 44 estações meteorológicas, com isso, nem todos os municípios tinham uma estação em seu território. A partir disso, foi empregado o *software* QGIS Development Team, versão 3.18.2 de 2021, com sistema de informação geográfica, para interpolar espacialmente dados de chuvas diárias para uma malha regular de diâmetro de 75km.

Os critérios para enquadrar o tempo como chuvoso e seco seguiram a metodologia proposta por Delpla (2017) e Aguilar *et al.* (2015) (DELPLA, 2017; AGUILAR et al., 2005). A partir da literatura, considerou-se a soma de chuva de 3 dias antecedentes à coleta como parâmetro de chuva antes da coleta. Após essas avaliações, associou-se a data de coleta das análises de manancial superficial com a data de chuva e temperatura e aplicou-se a correlação de Spearman.

Para a análise de dados, foi utilizado Google Planilhas, Python e R.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados de presença de THMs em SAA no Rio Grande do Sul no período de janeiro de 2014 a julho de 2020, retirados do banco de dados formado a partir do controle da qualidade da água realizado pelo responsável pelo abastecimento.

5.1 Análises de controle de trihalometanos em Sistemas de Abastecimento de Água no Rio Grande do Sul

Os dados descritos neste item referem-se às análises de THMs no RS no período de janeiro de 2014 a julho de 2020. De acordo com a necessidade de cumprir a legislação do padrão de potabilidade em questão de THMs, os 377 municípios com ao menos um SAA em seu território, deveriam ter dados de análises para esse parâmetro, no entanto, somente 331 possuem dados em algum momento no período analisado, o restante, 46 municípios não estão atendendo ao plano de amostragem exigido pelo padrão brasileiro de potabilidade, o que representa uma população estimada de 131.751 habitantes sem dados para THMs, o Apêndice B apresenta estes municípios por manancial e população abastecida em 2020. Além disso, dentre esses municípios desassistidos, 3 possuem captação em manancial superficial: Candiota, Paraíso do Sul e Turuçu, como consta na literatura, é no manancial superficial que há predomínio de matéria orgânica natural para a reação de formação dos THMs (ABBAS et al., 2014). Ainda a partir dos municípios sem dados, somente 2 são de administração pública indireta: Inhacorá (CORSAN) e Ivoti (autarquia municipal), o restante é de domínio da administração pública direta, principalmente municípios pequenos e de captação subterrânea.

A Tabela 7 apresenta o número de análises previstas e realizadas no período. Foram analisados 12.574 relatórios de controle da qualidade da água da CORSAN e 1.090 do Sisagua. Totalizando 17.245 análises de THMs, o número é abaixo das 36.751 previstas pelo plano de amostragem, o que representa cumprimento de aproximadamente 47% em função do total da exigência do padrão brasileiro de potabilidade. Embora eram esperados 14.924 análises de água de sistema abastecido por manancial superficial, foram analisadas 5.950 análises, o que representa 40% do cumprimento do plano de amostragem em função do total de análises previstas para este tipo de manancial a ser captado a água. Para a água proveniente de sistema abastecido por manancial subterrâneo e misto, o percentual de análises realizadas em função das previstas foi de 52% e 51% respectivamente.

As 17.245 análises de THMs realizadas separadas por ano no período analisado foram: 1.612 (2014), 2.225 (2015), 2.621 (2016), 2.729 (2017), 2.795 (2018), 2.800 (2019) e 2.463 (até julho de 2020). A Figura 2 apresenta as análises de THMs realizadas em função do ponto de coleta (água bruta, tratada e rede de distribuição). De acordo com o padrão de potabilidade

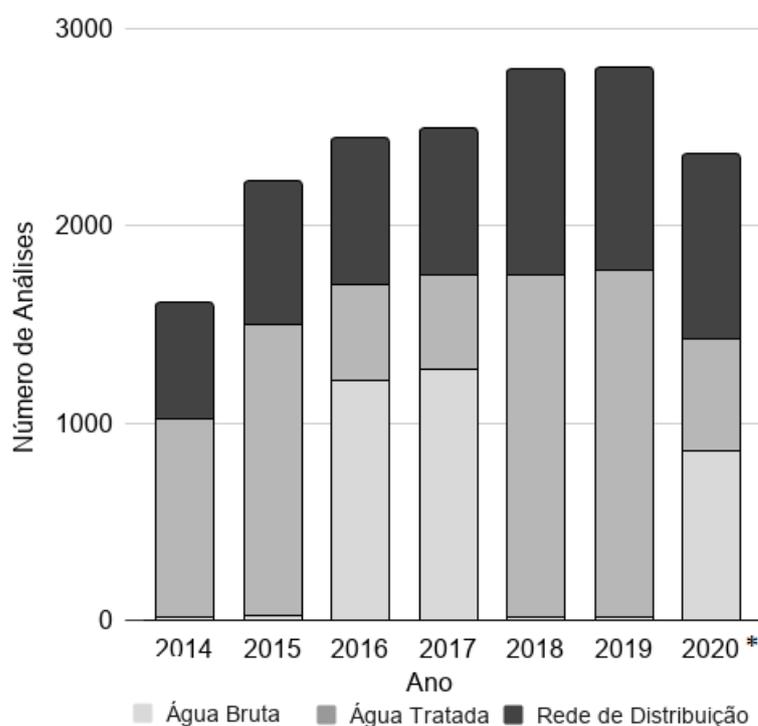
Tabela 7 – Dados do Número de Análises previstas e presentes por manancial abastecido no RS.

Manancial	Nº de Análises Previstas*	Nº de Análises Realizadas	% do Cumprimento do Plano de Amostragem
Superficial	14924	5950	40%
Subterrâneo	12818	6669	52%
Misto	9009	4626	51%
Total	36751	17245	47%

*Número de análises prevista no plano de amostragem do padrão brasileiro de potabilidade

brasileiro, as amostras devem ser coletadas, preferencialmente, em pontos de maior tempo de detenção da água na rede de distribuição (BRASIL, 2017). Porém, 11.457 (66,4%) análises são coletadas em pontos anteriores à rede de distribuição: 3590 (20,8%) são dados em ponto de captação e 7867 (45,6%) são na saída do tratamento. As análises em água bruta foram realizadas pela CORSAN, pois o Sisagua não possui entrada para THMs neste estágio. Somente 5788 análises são na rede de distribuição, o que representa 33,6% do total de dados. Também observa-se uma diminuição do número de análises na água bruta entre 2017 e 2018, no entanto, em 2020, houve um aumento nesse estágio da água. Além disso, o número de análises na água tratada e rede de distribuição aumentou, significativamente, de 2017 a 2018 de 636 para 1740 para água tratada (273,58%) e 746 para 1035 amostras para água na rede de distribuição (138%).

Figura 2 – Dados do número de análises de THMs referente ao ponto de coleta.

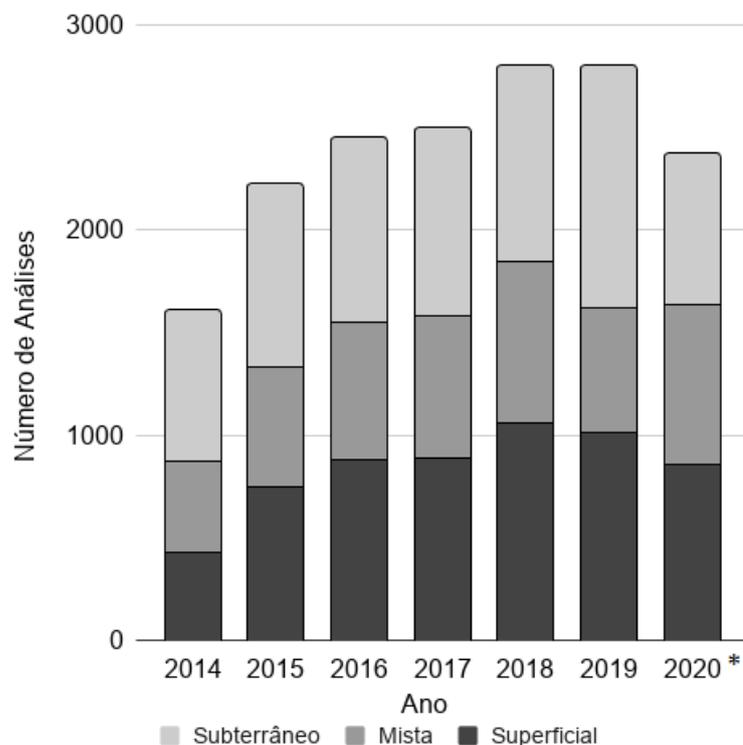


*Dados até julho de 2020.

A Figura 3 detalha o número de análises de THMs realizadas por tipo de manancial

captado a água para abastecimento público, nota-se que o número de análises por manancial possui um aumento gradual.

Figura 3 – Dados do número de análises de THMs referente ao manancial captado a água para consumo humano.



*Dados até julho de 2020.

5.2 Ocorrência de trihalometanos

Os resultados de concentração de THMs analisados dependem do desenvolvimento do método analítico utilizado, com isso a Tabela 8 apresenta os valores de LD e LQ por ano mais recorrentes. Em relação à limitação da metodologia utilizada não conseguir diferenciar valores de LD e LQ, os resultados de THMs são de presença com sua respectiva concentração na água e não indica, necessariamente, que a água está fora do padrão.

Os dados relativos aos THMs extraídos do Sisagua, foram submetidos a tratamento estatístico, esses valores por serem digitados manualmente na plataforma, eram mais incertos. A partir do possível erro, o conjunto de dados com presença de THMs foi submetido ao teste estatístico de Grubbs para exclusão de *outliers*. Tanto para dados de saída do tratamento, quanto para a rede de distribuição antes de aplicar o teste, haviam valores de concentração muito acima do padrão, com valores máximos de $22,42 \text{ mg.L}^{-1}$ na água tratada e $39,5 \text{ mg.L}^{-1}$ na rede de distribuição. Não há dados de ponto de captação, pois a legislação ambiental não prevê a concentração de THMs. Após o teste de Grubbs, 15 dados quantificados foram retirados

da lista, 14 pertenciam a um mesmo município, São Leopoldo, o restante a Vera Cruz. Esses poucos valores induziam erroneamente a médias e desvios padrão acima do esperado. Os valores de médias (\bar{x}) e desvio padrão (DP) antes e depois de aplicar o teste de Grubbs eram respectivamente para cada ponto de coleta: água tratada ($\bar{x} = 0,046 \text{mg.L}^{-1}$; DP = $0,642 \text{mg.L}^{-1}$) e rede de distribuição ($\bar{x} = 0,086 \text{mg.L}^{-1}$; DP = $1,279 \text{mg.L}^{-1}$) antes ao teste; e água tratada ($\bar{x} = 0,021 \text{mg.L}^{-1}$; DP = $0,021 \text{mg.L}^{-1}$) e rede de distribuição ($\bar{x} = 0,027 \text{mg.L}^{-1}$; DP = $0,025 \text{mg.L}^{-1}$) depois ao teste.

Tabela 8 – Valores do método analítico desenvolvido na análise de THMs.

Ano	LD (mg.L^{-1})	LQ (mg.L^{-1})
2014	0,002	0,04
2015	0,002	0,04
2016	0,00038	0,00095
2017	0,0003	0,00095
2018	0,00078	0,00127
2019	0,00018	0,00059
2020	0,00018	0,00059

LD: Limite de detecção; LQ: Limite de quantificação.

São apresentados na Tabela 9 o número de análises de THMs e sua respectiva presença em água para consumo humano entre 2014 e 2020. Embora sem a exigência de analisar a concentração de THMs na água bruta em ausência pela legislação ambiental, houve a presença em 46,5% das amostras e 15 delas estavam acima do VMP, neste caso, a água bruta não segue o VMP informado no padrão de potabilidade brasileiro. Em percentual, as análises na saída do tratamento apresentaram maior presença de THMs, houve presença de THMs em 56,2% das amostras e 44 estavam acima do VMP. As amostras na rede de distribuição apresentaram um percentual menor de presença, 50,8%, no entanto, obtiveram a maior média e o maior desvio padrão da concentração de THMs e também, houve o maior número de concentrações acima do VMP, a hipótese para explicação se deve ao maior tempo de detenção da água na rede.

Tabela 9 – Número de Análises e de presença de THMs.

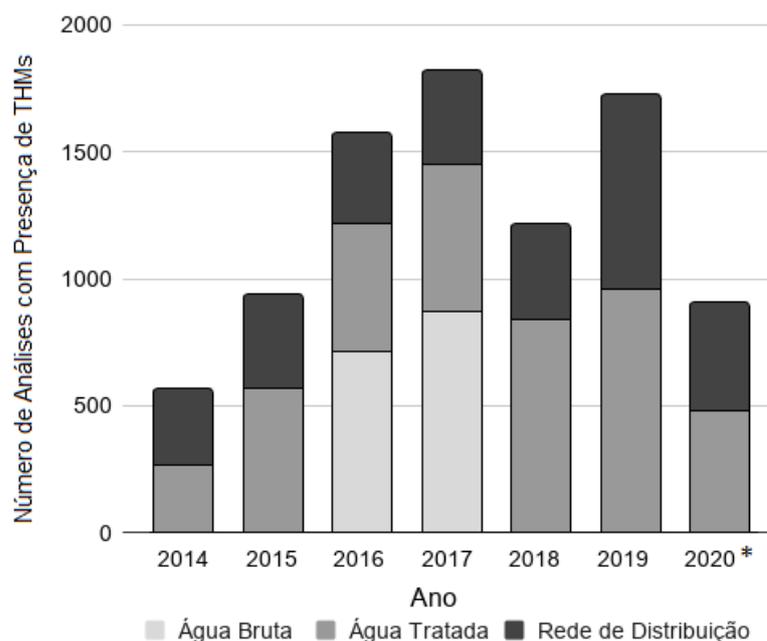
Matriz	N	NP	NP%	Média	DP	Acima do VMP
Água Bruta	3590	1597	44,5%	0,015	0,020	15
Água Tratada	7867	4220	53,6%	0,021	0,021	36
Rede de Distribuição	5788	2944	50,9%	0,027	0,025	47
Total	17245	8746	50,8%	0,022	0,023	98

N: número de análises; NP: número de presença; DP: desvio padrão; VMP = 0,1 mg/L (PRC N° 05/2017, Anexo XX).

A Figura 4 apresenta os resultados referente ao número de análises com presença de THMs por ponto de coleta realizado pelo prestador de serviço. Observa-se a presença de THMs

em água bruta nos anos de 2016 e 2017, já em 2020 que também foi analisada em água bruta, não houve presença. Uma das hipóteses da ausência de THMs em 2020 é a suspensão da etapa da pré-cloração após solicitações nas inspeções sanitárias em estações de tratamento de água desenvolvidas pelo setor de saúde, outra hipótese se deve à coleta não ser mais água bruta, principalmente em sistemas abastecidos por manancial subterrâneo, que alguns sistemas possuem coleta para análise de água somente após à desinfecção. Houve um aumento no número total de amostras com presença de THMs na rede de distribuição em 2019 comparado a 2018, pode ser pelo fato de que o volume de chuva em 2019 (1542mm) foi maior que em 2018 (1446mm), além disso, em 2019 houve meses muito chuvosos (277 mm), intercalado com meses secos (19,2 mm), aumentando os precursores de PSDs, como a MON, e com isso, alterando o desempenho da estação de tratamento de água, em comparação com 2018, que a pluviosidade média aproximadamente igual em todos os meses.

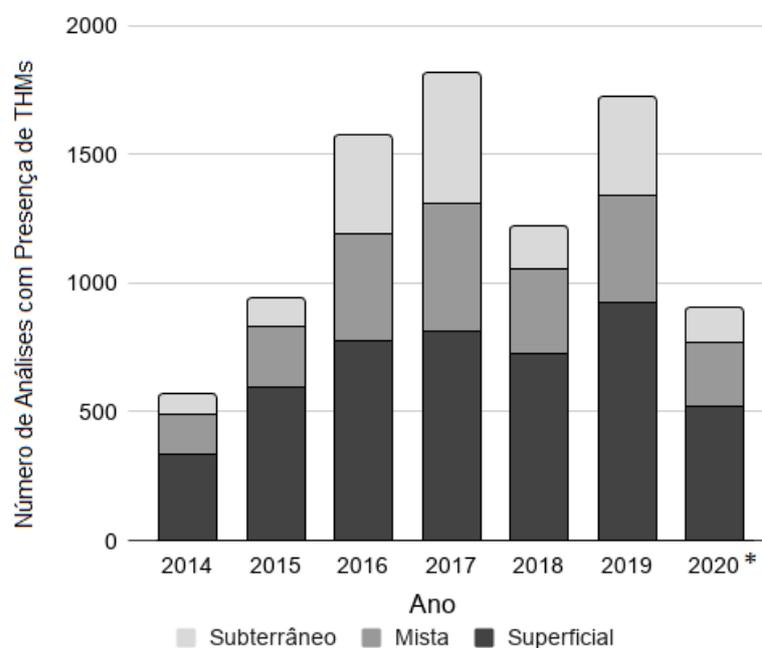
Figura 4 – Dados do número de análises com presença de THMs por estágio da água em função do ponto de coleta.



*Dados até julho de 2020.

A Figura 5 detalha a presença de THMs por tipo de manancial. A ocorrência de THMs por manancial de abastecimento também é mostrada na Tabela 10, através do número de análises, presença para THMs e estatística descritiva das amostras. O manancial superficial apresenta mais precursores para a formação de produtos secundários da desinfecção e com isso, reflete no número de análises com presença de THMs.

Figura 5 – Dados do número de análises com presença de THMs por manancial captado a água para consumo humano.



*Dados até julho de 2020.

Em relação à Tabela 10, as amostras analisadas na água tratada de manancial de água superficial houve presença de THMs em 85,6% das amostras. A água da rede de distribuição apresenta também um valor elevado de amostras com presença de THMs, 79,3%, são nesses dois pontos de coleta que concentraram o maior número de amostras com concentração de THMs acima do VMP (73 amostras - 74,4p% do total de amostras acima do VMP).

No que se refere a análise estatística descritiva do manancial superficial, são observadas as maiores medianas de concentração e consequentemente, as maiores concentrações (água bruta: $0,20 \text{ mg.L}^{-1}$; água tratada: $0,20 \text{ mg.L}^{-1}$; rede de distribuição: $0,24 \text{ mg.L}^{-1}$), isso se reflete no valor do percentil 75% e 99% com concentrações mais elevadas.

No que diz respeito à água proveniente de manancial subterrâneo, é a água bruta que apresenta o maior percentual de presença de THMs em comparação à água tratada e rede distribuída, 40,5% das amostras com presença de THMs, também observa-se, a maior concentração máxima ($0,13 \text{ mg.L}^{-1}$) e consequentemente, 2 amostras acima do VMP e percentil 75% 99% com concentrações mais elevadas. A água tratada e distribuída possui percentuais de presença de THMs menores que em relação à água bruta, no entanto, a média da concentração é mais elevada.

Quanto à água proveniente de manancial misto, a rede de distribuição apresenta a maior presença de THMs em comparação aos outros pontos de coleta, 61,3% das amostras analisadas com presença de THMs, no entanto, nota-se que em todos os pontos de coleta obtive

concentrações acima do VMP.

Tabela 10 – Ocorrência e análise estatística descritiva de trihalometanos por mananciais para captação de água.

Manancial	Ponto de Coleta	N	NP	%NP	Média	Mín.	Máx.	Acima do VMP	Mediana	Perc. 75%	Perc. 99%
Superficial	Bruta	869	520	59,8%	0,027	0,0006	0,15	11	0,020	0,033	0,12
	Tratada	2749	2354	85,6%	0,026	0,0005	0,25	31	0,020	0,032	0,115
	Rede	2332	1849	79,3%	0,031	0,0007	0,33	42	0,024	0,040	0,140
Subterrâneo	Bruta	1478	598	40,5%	0,006	0,0005	0,13	2	0,002	0,004	0,080
	Tratada	2865	744	26,0%	0,011	0,0005	0,10	0	0,004	0,015	0,070
	Rede	2326	395	17,0%	0,017	0,0003	0,10	0	0,010	0,015	0,070
Misto	Bruta	1243	479	38,5%	0,012	0,0005	0,12	2	0,007	0,017	0,060
	Tratada	2253	1114	49,7%	0,019	0,0006	0,12	5	0,014	0,025	0,080
	Rede	1130	693	61,3%	0,022	0,0008	0,19	5	0,018	0,030	0,100

N: número de análises; NP: número de presença; NP%: percentual do número de presença; Média e Mediana: ($mg.L^{-1}$); Mín.: Concentração mínima ($mg.L^{-1}$); Máx.: concentração máxima ($mg.L^{-1}$); Perc: Percentil em ($mg.L^{-1}$).

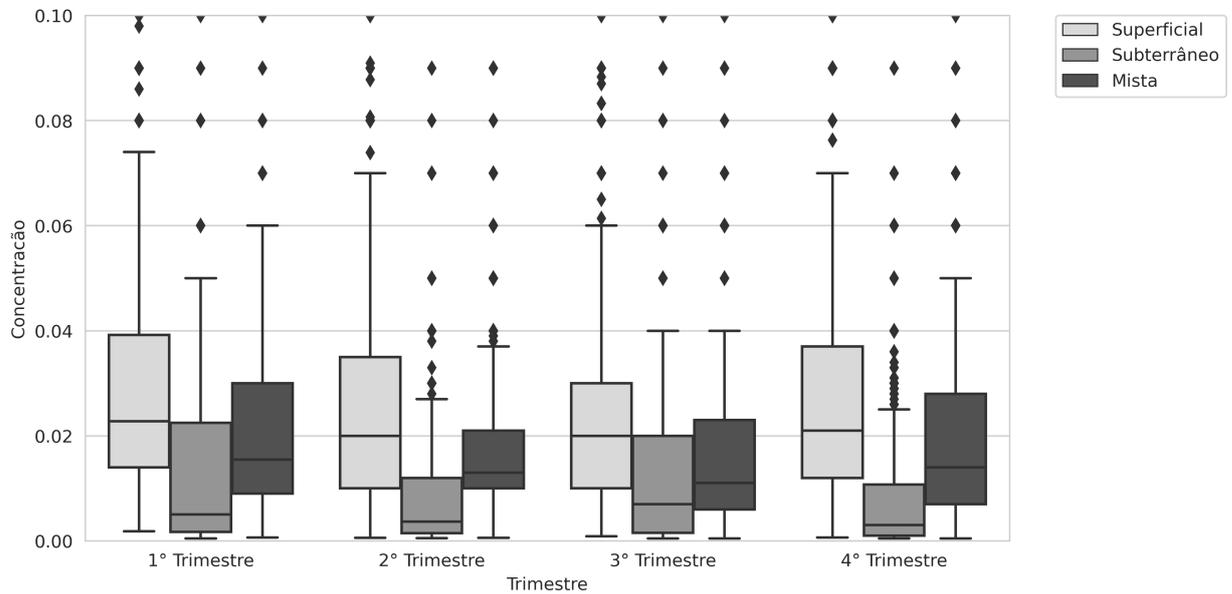
VMP = 0,1 mg/L (PRC N° 05/2017, Anexo XX).

5.3 Sazonalidade e condição climática

Sabendo que a frequência de análise de produtos secundários da desinfecção em manancial superficial possui periodicidade trimestral, foi analisada a concentração de THMs por trimestre do ano utilizando boxplot, os dados constam na Figura 6. Pode-se observar que a água de sistema abastecido por manancial superficial se destaca no boxplot, pois apresenta as maiores concentrações medianas de THMs, que são aproximadamente iguais em todos os trimestres do ano. Nota-se também, a maior variação entre mínimos e máximos. Em contrapartida, a água dos sistemas abastecidos por manancial subterrâneo possui as menores concentrações medianas de THMs e, exceto no terceiro trimestre, apresentou as menores concentrações máximas e as menores variações entre mínimos e máximos. Também, observa-se um padrão entre o primeiro e terceiro trimestre em comparação ao segundo e quarto trimestre, pode ser pelo fato da frequência de análise de THMs em manancial subterrâneo ter periodicidade semestral ou anual. Em relação às análises em manancial misto, observa-se pequena variabilidade na concentração mediana de THMs em todos os trimestres do ano. Além disso, possuem valores intermediários entre o manancial superficial e subterrâneo, as máximas concentrações são no primeiro e quarto trimestre, e no terceiro trimestre apresenta a mesma concentração máxima em comparação ao manancial subterrâneo, somente a mediana é maior. Os pontos fora do boxplot representam *outliers*, isto é, valores discrepantes que o sistema identificou, isso se deve ao total de análises

realizadas (17.245 análises) sem diferenciá-las por ponto de coleta (água bruta, água tratada, rede de distribuição), a variável utilizada foi o manancial abastecido.

Figura 6 – Boxplot para dados da concentração de trihalometanos totais por trimestre.



Para a hipótese que o aumento de chuva afeta no aumento de THMs em mananciais superficiais pelo arraste de MONs e em mananciais subterrâneos pela percolação através dos interstícios granulares do solo. E a hipótese para o aumento de temperatura afeta no aumento de concentração de MON. Baseado na literatura utilizada e referenciada na metodologia, correlacionou-se à concentração total e chuva antes e durante não segue um padrão normal para a correlação de Pearson, com isso foi aplicado a correlação não paramétrica e contínua de Spearman.

A Correlação de Spearman para uma amostra de 5551 parâmetros contendo valores de chuva para águas provenientes de manancial superficial (resultados das análises de THM com os dados de chuva), mostrou que há uma correlação positiva e fraca entre concentração de THM e chuva durante a coleta ($\rho = 0,045$; $p < 0,001$); concentração de THM e chuva antes a coleta ($\rho = 0,056$; $p < 3,1e-05$); concentração de THM e temperatura e ($\rho = 0,042$; $p < 0,002$). O aumento de chuva antes ou durante a coleta, ocasiona um aumento da concentração de THMs, o mesmo ocorre com a temperatura, quando aumenta a temperatura, ocasiona um aumento da concentração de THMs. Os valores da correlação de Spearman (ρ) e a significância (p-valor) para cada parâmetro, estão detalhados na Tabela 11. E a Figura 7 resume em uma matriz a correlação de Spearman para os parâmetros concentração de THM com chuva durante e antes a coleta em um gradiente de cores cinzas. Dados de literatura mostram que a formação de subprodutos da desinfecção é frequentemente maior durante os períodos mais quentes (primavera e verão) (SERRANO et al., 2015), no estudo realizado por esses autores, encontraram concentrações de PSDs presentes na água bruta até 6 vezes maiores nas estações do ano mais quentes. RAMAVANDI *et al.* (2015),

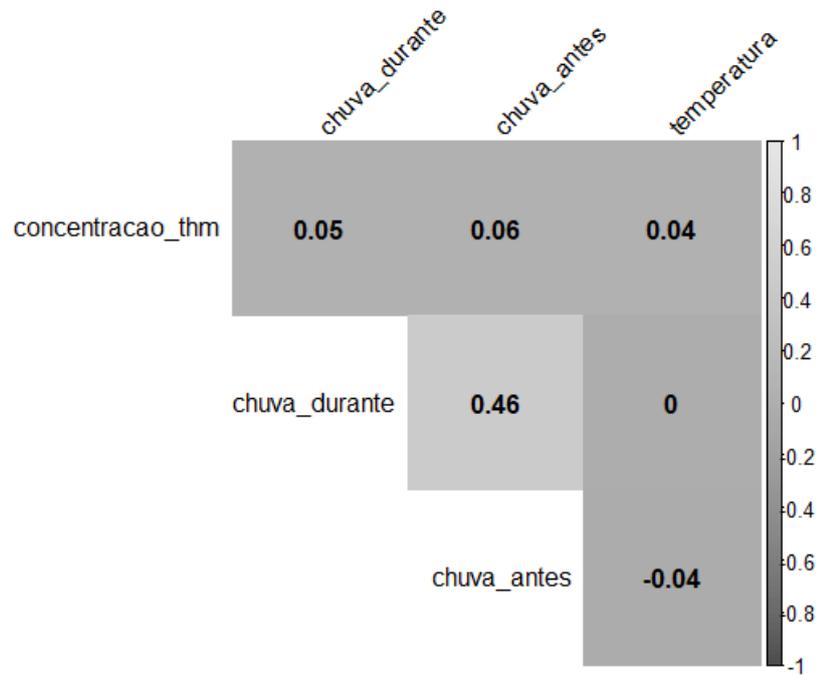
encontrou valores acima do VMP para os THMs nos meses de verão, exceto para a primavera, pois a temperatura média para essa estação no Irã era 15,21°C (RAMAVANDI et al., 2015). CUNHA, SABOGAL-PAZ e DODDS (2016) encontraram valores médios do potencial de formação de THM maiores nos meses chuvosos em comparação aos meses mais secos (CUNHA; SABOGAL-PAZ; DODDS, 2016). A respeito das chuvas, MURSHED *et al.* (2014) relataram o aumento de matéria orgânica dissolvida e turbidez após eventos de chuva e maiores fluxos de rios (MURSHED et al., 2014). MELLO e JÚNIOR (2009), em estudo desenvolvido pelo monitoramento realizado pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), relatou correlação entre o potencial de formação de THMs com índices de chuva (MELLO; JÚNIOR, 2009).

Tabela 11 – Correlação contínua e não paramétrica de Spearman.

		Conc. THM	Chuva durante	Chuva antes	Temperatura
Conc. THM	Correlação	1,000	0,045	0,056	0,042
	P-valor	.	0,001	3,1e-05	0,002
Chuva durante	Correlação	0,045	1,000	0,462	0,000
	P-valor	0,001	.	2,2e-16	0,998
Chuva antes	Correlação	0,056	0,462	1,000	-0,038
	P-valor	3,1e-05	2,2e-16	.	0,005
Temperatura	Correlação	0,042	0,000	-0,038	1,000
	P-valor	0,002	0,998	0,005	.

Para a correlação de Spearman foram utilizados 5551 parâmetros contendo valores de chuva para águas provenientes de manancial superficial relacionados à concentração de THMs.

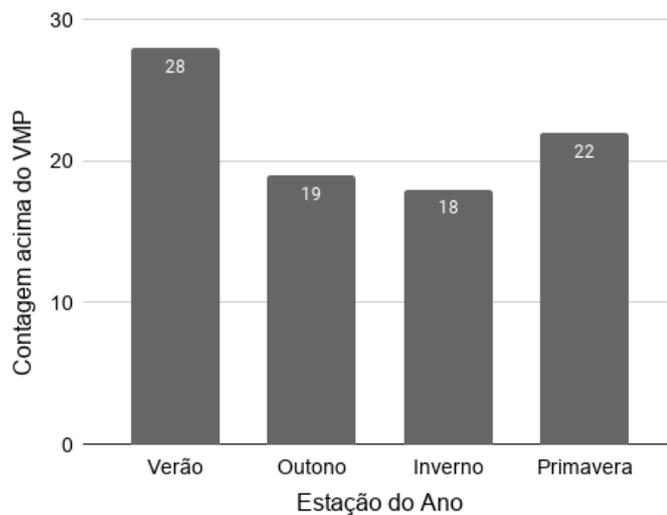
Figura 7 – Matriz da correlação de Spearman para os parâmetros concentração de THM com chuva durante e antes a coleta.



5.4 Municípios e população exposta a água contendo concentrações de THMs superiores ao valor máximo permitido

A variação sazonal em relação à concentração de THM acima do VMP por estação do ano é apresentada na Figura 8. Pode se observar que a primavera e o verão concentram-se as maiores quantidades de análises de THM acima do VMP, 22 e 28 respectivamente. Além disso, nota-se que o inverno apresenta o menor quantitativo.

Figura 8 – Contagem de análises de concentração acima do VMP por estação do ano.

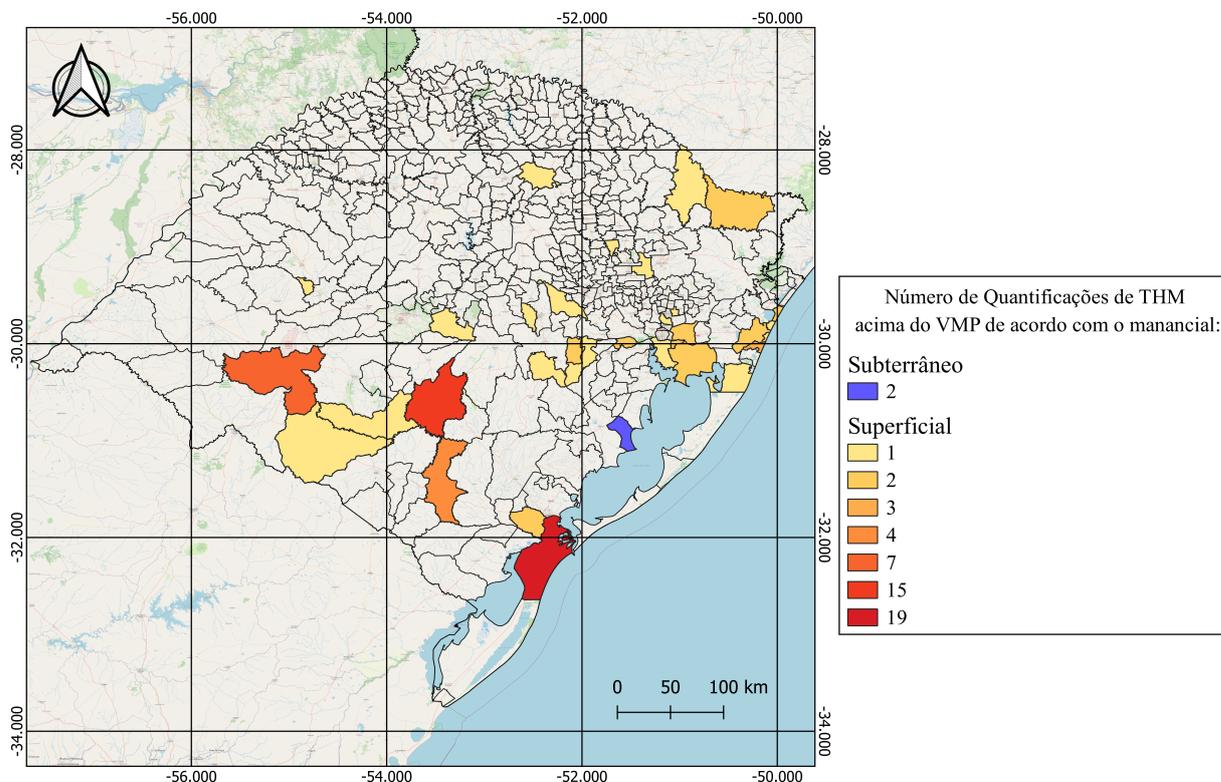


O número de análises com concentração de THMs por estágio da água em função do ponto de coleta e manancial a ser captado a água foi mostrado na Tabela 10. Do total de 98 análises com concentração acima do VMP realizadas no período entre 2014 e 2020, foram consideradas apenas 87, pois as 11 análises restantes são de água bruta proveniente de manancial superficial e se pressupõe que a estação de tratamento de água seja eficiente para a remoção da concentração de THMs. Com isso, as 87 concentrações acima do VMP, correspondem à 33 municípios terem consumido água contendo concentração de THMs acima do VMP pelo menos em algum momento no período analisado, representando uma população estimada de 1.925.192 pessoas abastecidas pelas formas de abastecimento, a Tabela 12 apresenta os municípios com o número de amostras com concentração acima do VMP. Desses municípios, 26 possuem captação estritamente superficial, o manancial mais impactado pertence ao município de Rio Grande, com 19 amostras acima do VMP entre 2014 a 2019 (12 na rede de distribuição e 7 na saída do tratamento), a ETA de Rio Grande é abastecida pelo Canal de São Gonçalo com vazão de $777,35 L.s^{-1}$ e abastece uma população estimada de 193.631 habitantes em 2020, além disso, o Arroio Vieira é utilizado como suporte às baixas do Canal São Gonçalo. Pode haver períodos de misturas, e períodos com apenas uma das duas fontes. O Arroio Vieira é uma fonte com altos teores de MON, possui cor intensa e baixo teor de partículas em suspensão. Outro município impactado é Caçapava do Sul, apresenta 15 amostras acima do VMP entre 2014 a 2020 (7 na rede de distribuição e 8 na saída do tratamento), todas na ETA de Minas do Camaquã que é abastecida pelo Arroio do Salso com vazão de $15,21 L.s^{-1}$ e abastece uma população estimada de 2.856 habitantes em 2020. Há também os municípios que possuem forma de abastecimento com captação mista com análises de THMs acima do VMP, sendo os municípios: Bom Jesus, Cotiporã, Cruz Alta, Farroupilha, Tramandaí e Venâncio Aires. Ainda há o manancial subterrâneo, a necessidade de passar por todo o processo de clarificação, neste tipo de manancial consta o município de Arambaré que possui 2 análises em 2017 acima do VMP no ponto de captação. Os municípios que tiveram ao menos uma vez amostras com concentração de THM acima do VMP por manancial entre 2014 a 2020 estão presentes no mapa da Figura 9.

Tabela 12 – Municípios que possuem resultados de concentração de THMs acima do VMP.

Município	Manancial	Total de Amostras acima do VMP	% Acimas acima do VMP
Rio Grande	Superficial	19	21,84%
Caçapava do Sul	Superficial	15	17,24%
Rosário Do Sul	Superficial	7	8,04%
Pinheiro Machado	Superficial	4	4,60%
Tramandaí	Mista	3	3,45%
Alvorada	Superficial	2	2,30%
Arambaré	Subterrâneo	2	2,30%
Bom Jesus	Mista	2	2,30%
Capão Da Canoa	Superficial	2	2,30%
Capão Do Leão	Superficial	2	2,30%
Charqueadas	Superficial	2	2,30%
Cotiporã	Mista	2	2,30%
Gravataí	Superficial	2	2,30%
Minas Do Leão	Superficial	2	2,30%
Osório	Superficial	2	2,30%
Viamão	Superficial	2	2,30%
Butiá	Superficial	1	2,30%
Campo Bom	Superficial	1	1,15%
Cruz Alta	Mista	1	1,15%
Dom Pedrito	Superficial	1	1,15%
Farroupilha	Mista	1	1,15%
Imbé	Superficial	1	1,15%
Lavras do Sul	Superficial	1	1,15%
Nova Esperança do Sul	Superficial	1	1,15%
Palmares do Sul	Superficial	1	1,15%
Pantano Grande	Superficial	1	1,15%
Passo Fundo	Superficial	1	1,15%
Porto Alegre	Superficial	1	1,15%
Restinga Seca	Superficial	1	1,15%
São Leopoldo	Superficial	1	1,15%
Vacaria	Superficial	1	1,15%
Venâncio Aires	Mista	1	1,15%
Xangri-lá	Superficial	1	1,15%
Total		87	100%

Figura 9 – Municípios no Rio Grande do Sul que tiveram ao menos uma vez a concentração de THMs acima do VMP por manancial de captação de água.



5.5 Concentração dos quatro tipos de THMs no período de 2014 a 2015

A Tabela 13 apresenta os dados referente ao número de análises e de presença dos quatro componentes do THM separadamente entre 2014 e 2015, estes dados foram obtidos a partir dos relatórios da CORSAN antes da adequação dos relatórios no formato do Sisagua que considera somente trihalometanos totais. Foram analisadas 13.204 amostras com um percentual de formação de THMs de 26,5%. A cinética de formação de THMs é inicialmente muito rápida e depois diminui (MOULY et al., 2010), por esse fato, a máxima concentração encontrada foi na água tratada com concentração de $0,208 \text{ mg.L}^{-1}$ e percentual de presença de THMs de 21,3%. A análise proveniente da rede de distribuição obteve percentual de formação mais elevado que a água tratada, porém, com concentração máxima menor. Variações temporais na concentração de PSDs e cloro residual livre podem ser influenciadas pelo tempo de residência da água na rede (MOULY et al., 2010).

Tabela 13 – Número de análises e de presença dos quatro componentes dos trihalometanos no Rio Grande do Sul entre 2014 e 2015.

Matriz	N	NP	%NP	Média	Mínimo	Máximo
Água Bruta	24	3	12,5%	0,004	0,0015	0,008
Água Tratada	8470	1803	21,3%	0,009	0,0006	0,208
Rede de Distribuição	4710	1693	35,9%	0,011	0,0006	0,182
Total	13204	3499	26,5%	0,01	0,0006	0,208

N: número de análises; NP: número de presença; NP%: percentual do número de presença; Média, Mínimo e Máximo: $mg.L^{-1}$

A Tabela 14 apresenta a ocorrência dos quatro componentes dos THMs em manancial de abastecimento e em águas tratadas no RS entre 2014 e 2015. Estudos anteriores confirmaram que alguns íons na água têm efeitos significativos na formação de PSDs. O íon mais extensivamente investigado é o Br^- que está amplamente presente nas águas subterrâneas ou superficiais, especialmente em cidades costeiras devido à introdução de água salgada (TA et al., 2020). Em todos os mananciais há predominância do clorofórmio e bromodiclorometano e a maior concentração corresponde ao dibromoclorometano ($0,208 mg.L^{-1}$). Os valores condizem com a literatura, pois o clorofórmio é o THM mais comum em água clorada (WHO, 2005). No estudo de (ABBAS et al., 2014) a ocorrência de THMs foi encontrada na seguinte ordem: clorofórmio = bromodiclorometano > dibromoclorometano > bromofórmio, o que vai ao encontro dos dados da CORSAN de 2014 a 2015.

O íon Br^- é o precursor iônico para a formação de THM bromados. Quanto maior a presença do íon na água bruta a ser tratada, maior será a substituição Br^- em THM clorados para a formação de espécies mais bromadas (TA et al., 2020). Por isso, a ocorrência de espécies bromadas, principalmente o bromofórmio, é baixa para todos os mananciais presentes na Tabela 11.

Tabela 14 – Ocorrência dos quatro componentes dos trihalometanos por manancial de abastecimento no Rio Grande do Sul entre 2014 e 2015.

Manancial	Parâmetro	N	NP	NP%	Mín.	Máx.	Média
Superficial	Bromodiclorometano	715	303	42,4%	0,0011	0,011	0,003
	Bromofórmio	696	16	2,3%	0,0009	0,164	0,002
	Clorofórmio	776	388	50%	0,0009	0,056	0,004
	Dibromoclorometano	761	92	12,1%	0,0006	0,208	0,010
Misto	Bromodiclorometano	585	222	37,9%	0,0006	0,046	0,004
	Bromofórmio	611	17	2,8%	0,001	0,013	0,004
	Clorofórmio	601	307	51,8%	0,0009	0,154	0,016
	Dibromoclorometano	608	67	11%	0,0009	0,039	0,004
Subterrâneo	Bromodiclorometano	2005	821	41%	0,0006	0,031	0,004
	Bromofórmio	1983	35	1,7%	0,001	0,032	0,004
	Clorofórmio	1933	988	51,1%	0,0009	0,046	0,004
	Dibromoclorometano	1930	243	12,6%	0,0006	0,026	0,004

N: número de análises; NP: número de presença; NP%: percentual do número de presença; Mín.: Concentração mínima ($mg.L^{-1}$); Máx.: concentração máxima ($mg.L^{-1}$); Média: ($mg.L^{-1}$)

A Tabela 15 apresenta dados dos quatro componentes dos THMs por ponto de coleta no RS entre 2014 e 2015. Embora o predomínio de análises seja na água tratada, o percentual de amostras com presença de THMs é na água da rede de distribuição para todos os compostos presentes nos THMs. Esse efeito pode ser explicado quando, ao longo da rede de distribuição ocorre a diminuição do cloro residual livre adicionado na estação de tratamento. Nessas situações, a adição de cloro livre na rede de distribuição (recloração) provoca o reinício da formação de THMs (MOULY et al., 2010).

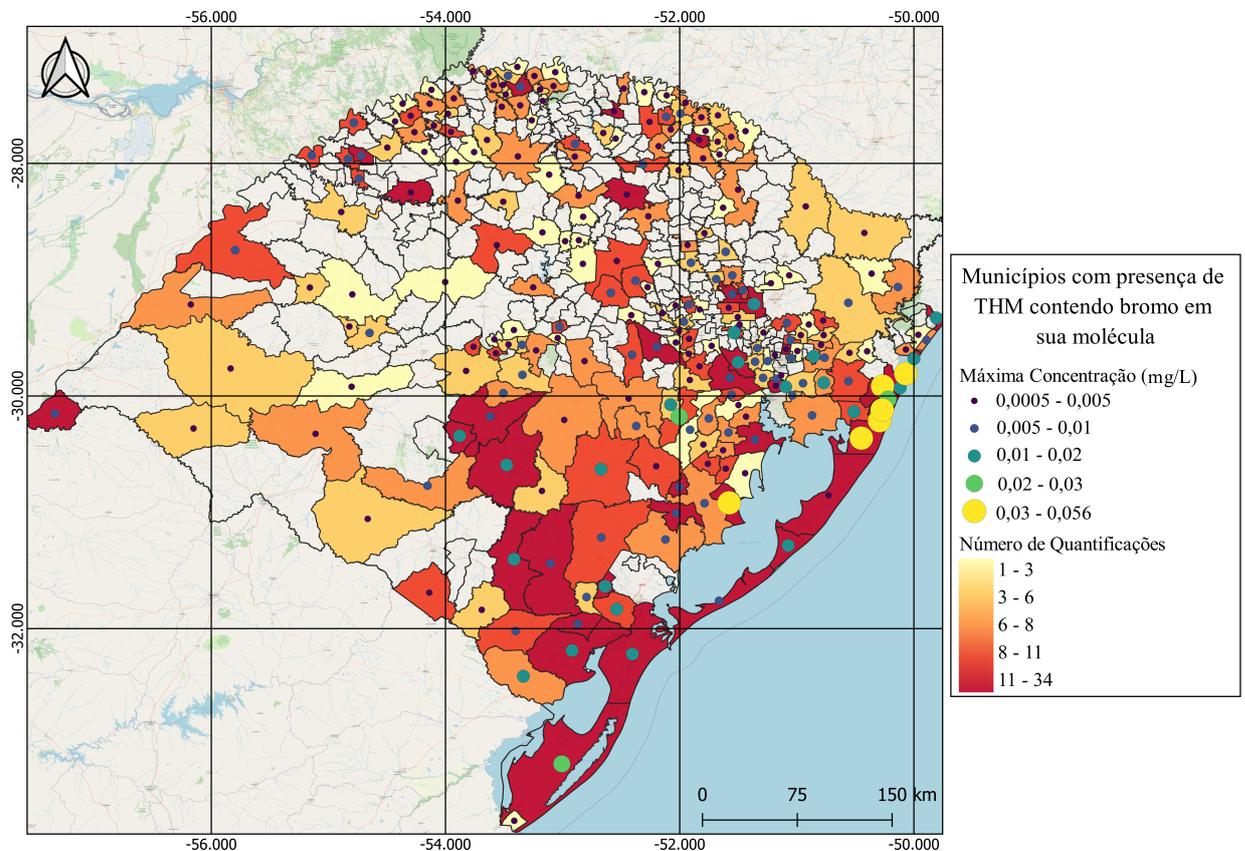
A presença de íon brometo (Br^{-}) que é oxidado em ácido hipobromoso (HOBr) impacta a formação de THMs bromados, com maiores riscos à saúde do que seus análogos clorados (UYAK; TOROZ, 2007). Com isso, a Figura 8 mostra a faixa de concentração do número de análises com presença de THMs bromados no RS entre 2014 e 2015. A ocorrência prevalece em municípios litorâneos e as máximas concentrações predominam no litoral norte do RS, devido a introdução da água do mar. No entanto, são 240 municípios que apresentaram em algum momento a concentração de THM bromado entre 2014 e 2015 no Rio Grande do Sul.

Tabela 15 – Ocorrência dos quatro componentes dos trihalometanos por ponto de coleta no Rio Grande do Sul entre 2014 e 2015.

Parâmetro	Ponto de Coleta	N	NP	NP%	Mín.	Máx.	Média
Bromodiclorometano	Água Bruta	6	1	16,67%	0,00272	0,00272	0,00272
	Água Tratada	2117	689	32,55%	0,00055	0,0311	0,00312
	Rede de Distribuição	1182	656	55,50%	0,00055	0,046	0,00423
Bromofórmio	Água Bruta	6	0	0%	0	0	0
	Água Tratada	2118	22	1,04%	0,00115	0,0094	0,00324
	Rede de Distribuição	1166	46	3,95%	0,00097	0,0324	0,00421
Clorofórmio	Água Bruta	6	1	16,67%	0,008	0,008	0,008
	Água Tratada	2117	1114	43,98%	0,00092	0,208	0,01473
	Rede de Distribuição	1187	751	63,27%	0,00092	0,182	0,01952
Dibromoclorometano	Água Bruta	6	1	16,67%	0,00149	0,00149	0,00149
	Água Tratada	2118	161	7,60%	0,00088	0,044	0,00334
	Rede de Distribuição	1175	240	20,43%	0,00089	0,056	0,00428

N: número de análises; NP: número de presença; NP%: percentual do número de presença; Mín.: Concentração mínima ($mg.L^{-1}$); Máx.: concentração máxima ($mg.L^{-1}$); Média: ($mg.L^{-1}$).

Figura 10 – Faixa de concentração para os componentes do THM que possuem bromo na composição no RS entre 2014 e 2015.



6 CONCLUSÃO

O presente estudo comparou a ocorrência, formação e risco à saúde de THMs em água para consumo humano.

As principais conclusões deste trabalho são, ressaltando que o § 5º do Art. 44 da Portaria MS Nº 888/2021 (antigo § 6º do Art. 41 no Anexo XX da Portaria de Consolidação Nº 5/2017): *"Na verificação do atendimento ao padrão de potabilidade expressos nos Anexos 9 a 11, a detecção de eventuais ocorrências de resultados acima do VMP deve ser analisada em conjunto com o histórico do controle de qualidade da água."*:

- Foram analisadas 17.245 amostras, o que representa aproximadamente 47% do cumprimento do plano de amostragem previsto para análise do padrão de potabilidade de THMs;
- 1.925.192 pessoas foram expostas a concentração de THMs acima do VMP em 33 municípios em algum momento entre 2014 a 2020;
- 46 municípios descumpriram o padrão brasileiro de potabilidade pela ausência de análises de THMs;
- A água dos sistemas abastecidos por manancial superficial apresentou maior concentração de THMs comparada aos tipos de manancial, subterrâneo e misto;
- A presença de THMs em água bruta em 2016 e 2017 mostrou possível pré-cloração em água proveniente de manancial superficial com presença de precursores de formação de THMs (matéria orgânica);
- Água bruta de sistemas abastecidos por manancial subterrâneo com presença de THMs sugere a necessidade de processos de tratamento da água anteriores ao processo da desinfecção;
- A correlação de Spearman mostrou que o aumento de chuva ou temperatura ocasiona um aumento de concentração de THMs;
- A presença de concentrações de clorofórmio e bromodiclorometano foram maiores comparadas ao bromofórmio e dibromoclorometano no período de 2014 e 2015.
- Componentes do THM que possuem bromo na composição estão presentes em 240 municípios do RS, especialmente em cidades costeiras devido à introdução de água do mar;

- Como possíveis ações para reduzir a concentração de THMs pode-se otimizar a clarificação para remoção de precursores, reduzir a concentração de cloro ou substituir o produto de desinfecção.

6.1 Trabalhos Futuros

- Correlacionar resultados de presença de THMs com dados de câncer de bexiga e colorretal no Estado do Rio Grande do Sul;
- Estimar a concentração de ácidos haloacéticos a partir da concentração de THMs no período de 2014 a 2015 pela metodologia de Roberts *et al.* (2002) (ROBERTS; SINGER; OBOLENSKY, 2002).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS, S. et al. Monitoring of chlorination disinfection by-products and their associated health risks in drinking water of Pakistan. *Journal of Water and Health*, v. 13, n. 1, p. 270–284, 08 2014. ISSN 1477-8920. Disponível em: <<https://doi.org/10.2166/wh.2014.096>>. Citado 4 vezes nas páginas 24, 27, 30 e 43.

AGUILAR, E. et al. Changes in precipitation and temperature extremes in central america and northern south america, 1961–2003. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, v. 110, n. D23, 2005. Disponível em: <<https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2005JD006119>>. Citado na página 29.

AMJAD, H. et al. Cancer and non-cancer risk assessment of trihalomethanes in urban drinking water supplies of pakistan. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 91, p. 25–31, 2013. ISSN 0147-6513. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651313000110>>. Citado na página 13.

BELLAR, T. A. The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters. *Journal-American Water Works Association*, Wiley Online Library, v. 66, n. 12, p. 703–706, 1974. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 24.

BENSON, N. U. Disinfection byproducts in drinking water and evaluation of potential health risks of long-term exposure in nigeria. *Journal of environmental and public health*, Hindawi, v. 2017, 2017. Citado na página 24.

BERNARDO, L. D.; DANTAS, A. D. B. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. [S.l.]: LDiBe, 2017. Citado 4 vezes nas páginas 20, 22, 23 e 24.

BRASIL. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005 do conselho nacional do meio ambiente. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil nº 053, de 18/03/2005, págs. 58-63*, Brasília, DF, 2005. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Citado na página 17.

BRASIL. Manual de procedimentos de vigilância em saúde ambiental relacionada à qualidade da água para consumo. *Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde*, Brasília, DF, p. 284, 2006. Citado 6 vezes nas páginas 13, 16, 17, 18, 20 e 21.

BRASIL. Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano. *Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde*, Brasília, DF, p. 212, 2006. Citado 5 vezes nas páginas 16, 17, 18, 19 e 20.

BRASIL. Resolução nº 396, de 3 de abril de 2008 do conselho nacional do meio ambiente. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil nº 66, de 7 de abril de 2008, Seção 1, páginas 64-68*, Brasília, DF, 2008. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>>. Citado na página 18.

BRASIL. Anexo xx da portaria de consolidação nº 5. *Gabinete do Ministro do Ministério da Saúde*, Brasília, DF, 2017. Disponível em: <<https://portalarquivos2.saude.gov.br/images/pdf/2018/marco/29/PRC-5-Portaria-de-Consolida----o-n---5--de-28-de-setembro-de-2017.pdf>>. Citado 6 vezes nas páginas 13, 16, 19, 26, 28 e 31.

BRASIL. Módulo iv: InformaÇÕES sobre qualidade da Água para consumo humano. *CURSO BÁSICO DE VIGILÂNCIA DA QUALIDADE DA ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO*, v. 1, 2020. Citado na página 16.

CHEN, B.; WESTERHOFF, P. Predicting disinfection by-product formation potential in water. *Water Research*, Elsevier, v. 44, n. 13, p. 3755–3762, 2010. Citado na página 22.

COHN, T. et al. A generalized grubbs-beck test statistic for detecting multiple potentially influential low outliers in flood series. *Water Resources Research*, Wiley Online Library, v. 49, n. 8, p. 5047–5058, 2013. Citado na página 29.

CUNHA, D. G. F.; SABOGAL-PAZ, L. P.; DODDS, W. K. Land use influence on raw surface water quality and treatment costs for drinking supply in são paulo state (brazil). *Ecological Engineering*, v. 94, p. 516–524, 2016. ISSN 0925-8574. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925857416303883>>. Citado na página 38.

DELPLA, I. Variability of disinfection by-products at a full-scale treatment plant following rainfall events. *Chemosphere*, v. 166, p. 453–462, 2017. ISSN 0045-6535. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653516312978>>. Citado na página 29.

DU, Y. et al. Formation and control of disinfection byproducts and toxicity during reclaimed water chlorination: A review. *Journal of Environmental Sciences*, v. 58, p. 51–63, 2017. ISSN 1001-0742. Water treatment and disinfection by-products. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074216311378>>. Citado na página 13.

EVLAMPIDOU, I. et al. Trihalomethanes in drinking water and bladder cancer burden in the european union. *Environmental Health Perspectives*, v. 128, n. 1, p. 017001, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 27.

FAKHRI, Y. et al. Health risk assessment induced by chloroform content of the drinking water in iran: systematic review. *Toxin Reviews*, Taylor Francis, v. 36, n. 4, p. 342–351, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/15569543.2017.1370601>>. Citado na página 27.

IARC. Working group on the evaluation of carcinogenic risks to humans. some drinking-water disinfectants and contaminants, including arsenic. *IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum.*, v. 84, 2004. Citado na página 25.

INSTITUTE, N. C. Report on the carcinogenesis bioassay of chloroform (cas no. 67-66-3). *National Cancer Institute carcinogenesis technical report series*, v. 1976, p. 1–60, 1976. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 27.

JACANGELO, J. G. et al. Selected processes for removing nom: an overview. *Journal AWWA*, v. 87, n. 1, p. 64–77, 1995. Disponível em: <<https://awwa.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/j.1551-8833.1995.tb06302.x>>. Citado na página 23.

KALI, S. et al. Occurrence, influencing factors, toxicity, regulations, and abatement approaches for disinfection by-products in chlorinated drinking water: A comprehensive review. *Environmental Pollution*, v. 281, p. 116950, 2021. ISSN 0269-7491. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749121005327>>. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 26.

KRASNER, S. W. et al. Occurrence of a new generation of disinfection byproducts. *Environmental Science & Technology*, v. 40, n. 23, p. 7175–7185, 2006. PMID: 17180964. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/es060353j>>. Citado na página 23.

- LAN, J. et al. Genotoxicity assessment of drinking water disinfection byproducts by dna damage and repair pathway profiling analysis. *Environmental science & technology*, ACS Publications, v. 52, n. 11, p. 6565–6575, 2018. Citado na página 22.
- LI, R. A. et al. Disinfectant residual stability leading to disinfectant decay and by-product formation in drinking water distribution systems: A systematic review. *Water Research*, v. 153, p. 335–348, 2019. ISSN 0043-1354. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135419300648>>. Citado na página 24.
- LOPER, J. C. Mutagenic effects of organic compounds in drinking water. *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*, Elsevier, v. 76, n. 3, p. 241–268, 1980. Citado na página 27.
- MELLO, G. S. L. de; JÚNIOR, N. M. I-003–relação do potencial de formação de trihalometanos com as variáveis chuva, carbono orgânico dissolvido e número de células de cianobactérias nos mananciais do estado de são paulo. *25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, 2009. Citado na página 38.
- MEYER, S. *O uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública*. [S.l.]: Caderno de Saúde Pública V10, 1994. Citado na página 21.
- MOULY, D. et al. Variations in trihalomethane levels in three french water distribution systems and the development of a predictive model. *water research*, Elsevier, v. 44, n. 18, p. 5168–5179, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 44.
- MURSHED, M. F. et al. Changes in the quality of river water before, during and after a major flood event associated with a la niña cycle and treatment for drinking purposes. *Journal of Environmental Sciences*, v. 26, n. 10, p. 1985–1993, 2014. ISSN 1001-0742. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074214001235>>. Citado na página 38.
- RAMAVANDI, B. et al. Effect of water quality and operational parameters on trihalomethanes formation potential in dez river water, iran. *Water Resources and Industry*, v. 11, p. 1–12, 2015. ISSN 2212-3717. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212371715000244>>. Citado na página 38.
- ROBERTS, M. G.; SINGER, P. C.; OBOLENSKY, A. Comparing total haa and total thm concentrations using icr data. *Journal AWWA*, v. 94, n. 1, p. 103–114, 2002. Disponível em: <<https://awwa.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/j.1551-8833.2002.tb09386.x>>. Citado na página 47.
- ROCHA, J. C. *Introdução à Química Ambiental*. [S.l.]: Artmed, 2009. Citado na página 23.
- ROOK, J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters j soc water treat exam 23: 234–243. 1974. Citado 3 vezes nas páginas 13, 24 e 27.
- SAIDAN, M. N. et al. Effect of bromide and other factors on brominated trihalomethanes formation in treated water supply in jordan. *Desalination and Water Treatment*, Taylor & Francis, v. 57, n. 33, p. 15304–15313, 2016. Citado na página 27.
- SERRANO, M. et al. Seasonal evaluation of the presence of 46 disinfection by-products throughout a drinking water treatment plant. *Science of The Total Environment*, v. 517, p. 246–258, 2015. ISSN 0048-9697. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969715002132>>. Citado na página 37.

SISAGUA. *Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano*. Ministério da Saúde, 2021. Disponível em: <<http://sisagua.saude.gov.br/sisagua/login.jsf>>. Citado na página 16.

STEVENS, A. A. et al. Chlorination of organics in drinking water. *Journal AWWA*, v. 68, n. 11, p. 615–620, 1976. Disponível em: <<https://awwa.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/j.1551-8833.1976.tb02506.x>>. Citado na página 26.

SUL, R. G. do. Portaria n.º 10. *Secretaria Estadual da Saúde*, Porto Alegre, RS, p. 1, 1999. Citado na página 20.

SUN, Y. et al. Characteristics of water quality of municipal wastewater treatment plants in china: implications for resources utilization and management. *Journal of Cleaner Production*, Elsevier, v. 131, p. 1–9, 2016. Citado na página 13.

ŚWIETLIK, J. et al. Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone. *Water research*, Elsevier, v. 38, n. 3, p. 547–558, 2004. Citado na página 23.

TA, N. et al. Effects of ions on thm formation during chlorination of bromide-containing water. *Water Air Soil Pollut*, v. 231, n. 427, 2020. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s11270-020-04786-6>>. Citado na página 43.

TSUTIYA, M. T. *Abastecimento de água*. [S.l.]: Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 17.

UNESCO. The united nations world water development report 2021: Valuing water. *United Nations*, Paris - FR, 2020. Citado na página 13.

USEPA. *Alternative disinfectants and oxidants guidance manual*. [S.l.]: US Environmental Protection Agency, Office of Water, 1999. v. 99. Citado 4 vezes nas páginas 18, 20, 21 e 22.

UYAK, V.; TOROZ, I. Investigation of bromide ion effects on disinfection by-products formation and speciation in an istanbul water supply. *Journal of hazardous materials*, Elsevier, v. 149, n. 2, p. 445–451, 2007. Citado na página 44.

VILLANUEVA, C. M. et al. Colorectal cancer and long-term exposure to trihalomethanes in drinking water: A multicenter case–control study in spain and italy. *Environmental Health Perspectives*, v. 125, n. 1, p. 56–65, 2017. Citado na página 27.

WHO. Chloroform. *United Nations Environment Programme*, 2004. Citado na página 27.

WHO. Trihalomethanes in drinking-water. *World Health Organization*, 2005. Citado 3 vezes nas páginas 26, 27 e 43.

WHO. Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first addendum. *World Health Organization*, v. 38, n. 4, 2017. Disponível em: <<https://www.who.int/publications/i/item/9789241549950>>. Citado 4 vezes nas páginas 13, 19, 21 e 24.

ZHAO, Y. et al. Effects of metal ions on disinfection byproduct formation during chlorination of natural organic matter and surrogates. *Chemosphere*, Elsevier, v. 144, p. 1074–1082, 2016. Citado na página 23.

Apêndices

APÊNDICE A – CÓDIGO NO PYTHON

Instalando Bibliotecas

In []:

```
## Conectando ao Drive
from google.colab import drive
drive.mount('/content/drive')
```

In []:

```
## Instalando a biblioteca pdfplumber
pip install pdfplumber
```

In []:

```
## Inportando as bibliotecas
import os
import pdfplumber
import pandas as pd
import numpy as np
```

Rodando os PDFs

In []:

```
## Criando dataframe (planilha)
monitoramento_agua_semestral_junt = pd.DataFrame()

## Entrando na pasta do Drive e acessando arquivos
pasta = sorted(os.listdir('/content/drive/MyDrive/VIGIAGUA/6. SETOR/Rafaela/Laudos Semestrais/'))

## Para cada arquivo, lê o pdf, transforma em texto e converte para a planilha
for arquivos in pasta:
    lines = []
    with pdfplumber.open('/content/drive/MyDrive/VIGIAGUA/6. SETOR/Rafaela/Laudos Semestrais/' + arquivos) as pdf:
        pages = pdf.pages
        for page in pdf.pages:
            text = page.extract_text() ## extraindo os dados do pdf
            ## toda vez que aparece escrito Ponto de captação Saída do tratamento Sistema de Distribuição
            for line in text.split('Ponto de captação Saída do tratamento Sistema de Distribuição'):
                lines.append(line)
    ## nome do município, semestre e nome do SAA
    municipio = lines[0].split('Município ')[1].split(' Ano')[0]
    semestre_ano = lines[0].split('Semestre/ano ')[1].split(' Data')[0]
    nome_saa = lines[0].split('Nome da ETA/UTA ')[1].split('\n')[0]
```

```
## Criando listas vazias
ponto_captacao = []
saida_tratamento = []
sistema_distribuicao = []
dados = []
parametros = []
datacoleta = []
vmp = []
dataanalise = []
ld = []
lq = []
resultados = []

## toda vez que aparece \n corta e adiciona em um novo item
for i in range(1,len(lines),1):
    if len(lines[i].split('\n'))>3:
        dados.append(lines[i].split('\n'))

for i in range(0,len(dados),1):

    if len(dados[i])==9:    ### para cada cada lista contendo 9 itens (tamanho)

        resultados.append(dados[i][2].split(' '))
        parametros.append(dados[i][3])
        datacoleta.append(dados[i][1])
        vmp.append(dados[i][4].split('VMP: ')[1].split('<')[0])
        dataanalise.append(dados[i][5])
        ld.append(dados[i][6].split(' '))
        lq.append(dados[i][7].split(' '))

    if len(resultados[i])==10: ### para cada cada lista contendo 10 itens (tamanho)
        resultados.append(dados[i][2].split('/L')[1].split(' '))
        parametros.append(dados[i][3])
        datacoleta.append(dados[i][1])
        vmp.append(dados[i][5].split('VMP: ')[1].split('<')[0])
        dataanalise.append(dados[i][6])
        ld.append(dados[i][7].split(' '))
        lq.append(dados[i][8].split(' '))

    if len(dados[i])==11: ### para cada cada lista contendo 11 itens (tamanho)
        resultados.append(dados[i][2].split(' '))
        parametros.append(dados[i][3])
        datacoleta.append(dados[i][1])
        vmp.append(dados[i][4].split('VMP: ')[1].split('<')[0])
        dataanalise.append(dados[i][5])
        ld.append(dados[i][6].split(' '))
        lq.append(dados[i][7].split(' '))
```

```
for i in range(0,len(resultados),1):    ### para resultados, divide por ponto de captação
    ponto1 = resultados[i][0]
    ponto2 = resultados[i][1]
    ponto3 = resultados[i][2]
    ponto_captacao.append(ponto1)
    saida_tratamento.append(ponto2)
    sistema_distribuicao.append(ponto3)

## valor do LD e LQ

ldponto_captacao= []
ldsaida_tratamento= []
ldsistema_distribuicao = []
lqponto_captacao= []
lqida_tratamento= []
lqsistema_distribuicao = []
for i in range(0,len(ld),1):
    ponto1 = ld[i][-3]
    ponto2 = ld[i][-2]
    ponto3 = ld[i][-1]
    ldponto_captacao.append(ponto1)
    ldsaida_tratamento.append(ponto2)
    ldsistema_distribuicao.append(ponto3)
for i in range(0,len(lq),1):
    if lq[i][0]=='LQ':
        ponto1 = lq[i][-3]
        ponto2 = lq[i][-2]
        ponto3 = lq[i][-1]
    else:
        ponto1 = '-'
        ponto2 = '-'
        ponto3 = '-'
    lqponto_captacao.append(ponto1)
    lqsaida_tratamento.append(ponto2)
    lqsistema_distribuicao.append(ponto3)

## data da coleta e data da análise
data_coletafinal = []
data_analisefinal = []
for i in range(0,len(datacoleta),1):
    data = datacoleta[i].split(' ')[-1]
    if data == 'coleta':
        data = '-'
    data_coletafinal.append(data)

for i in range(0,len(dataanalise),1):
    data = dataanalise[i].split(' ')[-1]
    if data == 'análise':
```

```

    data = '-'
    data_analisefinal.append(data)
    ## colocando os dados finais do relatório na planilha
    tabela = pd.DataFrame(parametros)
    tabela['ponto_captacao'] = ponto_captacao
    tabela['saida_tratamento'] = saida_tratamento
    tabela['sistema_distribuicao'] = sistema_distribuicao
    tabela['vmp'] = vmp
    tabela['data_coleta'] = data_coletafinal
    tabela['data_analise'] = data_analisefinal
    tabela.columns=['Parametro','Ponto de captação', 'Saída do tratamento', 'Sistema de distr
                    'Data da Coleta','Data da Análise']
    tabela['Município'] = municipio
    tabela['Semestre/ano'] = semestre_ano
    tabela['Nome da SAA'] = nome_saa
    tabela['LD ponto de captacao'] = ldponto_captacao
    tabela['LD saida do tratamento'] = ldsaida_tratamento
    tabela['LD sistema de distribuicao'] = ldsistema_distribuicao
    tabela['LQ ponto captacao'] = lqponto_captacao
    tabela['LQ saida do tratamento'] = lqida_tratamento
    tabela['LQ sistema de distribuicao'] = lqsistema_distribuicao
    tabela.drop(0,inplace=True)

    monitoramento_agua_semestral_junt = monitoramento_agua_semestral_junt.append(tabela)
    print(monitoramento_agua_semestral_junt)

```

Colocando no Google Sheets

In []:

```

## instalando a bibiloteca
!pip install --upgrade gspread

```

In []:

```

from google.colab import auth
auth.authenticate_user()

import gspread
from oauth2client.client import GoogleCredentials as GC
gc = gspread.authorize(GC.get_application_default())
from gspread_dataframe import set_with_dataframe

## criando o nome da nova planilha
nome_planilha = 'Laudos Semestrais 2020/1'
gc.create(nome_planilha)
sheet = gc.open(nome_planilha).sheet1
## adicionando os dados dentro da planilha do google
set_with_dataframe(sheet, monitoramento_agua_semestral_junt)

```

APÊNDICE B – MUNICÍPIOS QUE NÃO POSSUEM RESULTADOS DE THMS

Município	Manancial	População Abastecida
Alto Feliz	Subterrâneo	2.910
Anta Gorda	Subterrâneo	4.188
Arroio do Padre	Subterrâneo	1.386
Bom Princípio	Subterrâneo	8.048
Candiota	Superficial	7.843
Canudos do Vale	Subterrâneo	485
Capão do Cipó	Subterrâneo	1.444
Capitão	Subterrâneo	2.729
Cerro Branco	Subterrâneo	764
Dois Lajeados	Subterrâneo	1.683
Estrela Velha	Subterrâneo	1.314
Forquetinha	Subterrâneo	1.896
Gramado Xavier	Subterrâneo	1.959
Guabiju	Subterrâneo	1.060
Herveiras	Subterrâneo	1.968
Hulha Negra	Subterrâneo	3.317
Ibarama	Subterrâneo	1.576
Imigrante	Subterrâneo	1.984
Inhacorá	Subterrâneo	1.449
Itacurubi	Subterrâneo	1.358
Ivoti	Subterrâneo	20.720
Jari	Subterrâneo	1.047
Monte Alegre dos Campos	Subterrâneo	1.396
Muçum	Subterrâneo	4.862
Nova Pádua	Subterrâneo	1.306
Novo Cabrais	Subterrâneo	937
Paraíso do Sul	Superficial	3.850
Passo do Sobrado	Subterrâneo	5.109
Picada Café	Subterrâneo	5.625
Pinhal da Serra	Subterrâneo	432
Pinhal Grande	Subterrâneo	774
Progresso	Subterrâneo	3.060
Protásio Alves	Subterrâneo	628
Quevedos	Subterrâneo	1.640
Relvado	Subterrâneo	1.663
São Martinho da Serra	Subterrâneo	2.129
São Valentim do Sul	Subterrâneo	2.080
São Vendelino	Subterrâneo	2.243
Segredo	Subterrâneo	2.827
Sério	Subterrâneo	891
Sinimbu	Subterrâneo	5.681
Toropi	Subterrâneo	945
Turuçu	Superficial	3.113
Vale Real	Subterrâneo	5.698
Vespasiano Coreia	Subterrâneo	727
Westfalia	Subterrâneo	3.007
Total		131.751