



ANÁLISE DE ÁCIDOS HALOACÉTICOS (HAACS) NAS ÁGUAS DE MARINGÁ-PR

Daniela Jandussi Palumbo¹, Ricardo Andreola²

¹ Acadêmica do Curso de Engenharia Civil, Centro Universitário de Maringá – UNICESUMAR, Maringá – PR.
Bolsista PROBIC-UniCesumar. danielajandussi@hotmail.com

² Orientador, Doutor, Docente do Curso de Engenharia Civil, UNICESUMAR

RESUMO

Para a água se tornar potável ao consumo humano ela deve ser submetida ao processo de desinfecção onde a matéria orgânica é destruída por meio da ação do cloro. O cloro é um agente desinfetante que em baixas concentrações atende a requisitos como não ser tóxico ao homem e impede a proliferação de microrganismos. Porém, o contato do cloro com a água faz com que este reaja com compostos orgânicos, resultando em subprodutos da cloração extremamente prejudiciais à saúde humana, como os trihalometanos, ácidos haloacéticos e outros subprodutos halogenados. O presente trabalho teve por objetivo coletar e analisar amostras de água tratada de cavaletes e reservatórios provenientes da cidade de Maringá-PR. Foram realizadas análises de ácidos haloacéticos, compostos orgânicos naturais e cloro residual livre (esta última, in loco). Os pontos de coleta de água foram escolhidos de modo a maximizar a concentração de ácidos haloacéticos que caracterizam pontas de rede e, também, amostras próximas à estação de tratamento de água (ETA). Com os resultados, comparou-se a formação de ácidos haloacéticos entre a água de entrada do cavalete e a água do reservatório dos pontos de coleta, onde se obteve valores maiores nos reservatórios. Ainda, comparou-se entre os níveis de ácidos haloacéticos da água fornecida próxima à ETA e os locais de pontas de rede, resultando em valores maiores nas pontas de rede, onde se obteve em um cavalete 0,170 mg/L. A Portaria do Ministério da Saúde n. 2914/2011 foi usada quanto aos valores máximos permissíveis (VMPs) em cloro residual livre e ácidos haloacéticos.

PALAVRAS-CHAVE: Cloro; Desinfecção; Composto orgânico natural; Subprodutos.

1 INTRODUÇÃO

No processo de potabilização da água destinada ao consumo humano, as Estações de Tratamento de Água (ETAs) observam os parâmetros da água bruta, como turbidez e matéria orgânica para regular a quantidade de produtos químicos a serem adicionados. Isso faz com que águas com maior concentração de matéria orgânica requeiram maiores dosagens de cloro ou normalmente outro desinfetante a base deste (LOPES; LIBÂNIO, 2005).

Grande quantidade de matéria orgânica oriunda dos mananciais superficiais é removida pelo processo de tratamento das ETAs, mas grande parcela reage com o cloro livre usado como agente desinfetante da água, produzindo assim, vários compostos halogenados também conhecidos como subprodutos da desinfecção (PAIXÃO; SILVA; ANDREOLA, 2014).

A Portaria do Ministério da Saúde n. 2914/2011 (BRASIL, 2011) apresenta diretrizes de controle e vigilância da qualidade da água para fins de consumo humano e seu padrão de potabilidade quando também menciona valores máximos permissíveis



(VMPs) para os subprodutos da desinfecção por cloro: trihalometanos (THMs) e ácidos haloacéticos (HAACs).

Um desinfetante para a água deve ter a capacidade de destruir e inativar organismos patogênicos, não ser tóxico ao ser humano e animais domésticos, não causar sabor ou odor água, ter custo razoável, de fácil aplicação e concentração rapidamente determinável, além de constituir uma barreira sanitária que impeça a recontaminação da água antes do uso. Assim,, o cloro (Cl_2) é o agente oxidante e desinfetante mais utilizado nos tratamento de água. (ROSSIN, 1987 apud MEYER, 1994).

O cloro adicionado à água quando esta apresenta pH menor que dois permanece sob a forma de cloro Cl_2 . Em águas com pH próximo de cinco há predominância do ácido hipocloroso ($HOCl$) e águas com pH dez, é predominante o íon hipoclorito (ClO^-). As águas das ETAs geralmente apresentam valores de pH entre cinco e dez, onde predomina o ácido hipocloroso e o íon hipoclorito, classificados assim, como cloro residual livre. O cloro adicionado em águas com a presença de amônia (NH_3), forma as cloraminas (NH_2Cl) que passa a ser denominado de cloro combinado (MEYER, 1994).

A água bruta (não tratada) contém ácidos fúlvicos e húmicos oriundos da decomposição de compostos orgânicos naturais (CONs). A reação entre esses compostos e o cloro livre ocasiona a formação de subprodutos halogenados. A caracterização exata dos compostos orgânicos naturais presentes na água não é completamente conhecida, tornando difícil prever a formação de subprodutos da desinfecção sem que sejam efetuados ensaios laboratoriais (FERREIRA FILHO; SAKAGUTI, 2008).

O método analítico para quantificar os subprodutos orgânicos halogenados é dado por meio da cromatografia gasosa com detector por captura de elétrons (CG-DCE), publicado e aprovado pela United States Environmental Protection Agency (USEPA, 2003). O ensaio analítico de CG-DCE tem sido utilizado com sucesso para detecção e quantificação de subprodutos da cloração (PASCHOALATO et al., 2013).

A Norma Brasileira n. 13407 (ABNT, 1995) prescreve o método para determinação de trihalometanos e ácidos haloacéticos. A reação entre a matéria orgânica e o cloro leva a formação de subprodutos, os quais conduzem a estudos importantes sobre sua toxicidade e carcinogenicidade em cobaias de laboratório. No Brasil, há investigação principalmente na formação de trihalometanos, juntamente com outros compostos halogenados, como ácidos haloacéticos, haloacetonas e haloacetonitrilas, que afetam igualmente a saúde pública (PASCHOALATO; TRIMIALOVAS; DI BERNARDO, 2008).

Segundo Tominaga e Mídio (1999), estudos apontam que os trihalometanos, ácidos haloacéticos e demais compostos halogenados possuem alto potencial de toxicidade e carcinogenicidade e, ainda, a exposição humana a estes agentes nocivos não se limita apenas à ingestão da água clorada. A exposição também se dá em qualquer outra atividade que utilize água tratada.

A responsabilidade da concessionária que abastece a cidade de Maringá-PR cessa no momento em que a água adentra ao domicílio, por meio do cavalete, domicílio este que recebe a água tratada da rede de distribuição. A partir deste ponto em diante, o usuário é quem responde pela qualidade da água de sua residência, ocorrendo muitas vezes, que o mesmo não se atenta à limpeza periódica semestral do reservatório de água, o que contribui para o aumento da concentração de matéria orgânica natural neste reservatório e, conseqüentemente, a formação de ácidos haloacéticos.

Com relação ao efeito do tempo sobre a formação de THMs, Zarpelon e Rodrigues (2002) reportam que em condições naturais a formação não ocorre instantaneamente. Em algumas circunstâncias a formação de THMs pode completar-se



em menos de uma hora, já em outras, é possível que se exijam vários dias antes que ocorra a máxima produção de THMs. Os mesmo autores ainda trazem que dentre vários outros aspectos, o pH e a temperatura da água também afetam a produção de THMs de forma que, quanto maior o aumento dessas variáveis, maior é a formação em THMs.

Com base neste estudo, tem-se as seguintes problemáticas: os níveis de ácidos haloacéticos, cloro residual residual livre e compostos orgânicos naturais aumentam conforme a rede de distribuição se distancia da ETA? No trajeto do cavalete até o reservatório, esses níveis também aumentam? Estes são os objetos de estudo desse trabalho.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização desta pesquisa, com ênfase nas análises de ácidos haloacéticos (HAACs), cloro residual livre (Cl₂ res) e compostos orgânicos naturais (CONs), seis pontos de amostragem da cidade de Maringá-PR foram escolhidos para as coletas de amostras de água, conforme mapa da rede de distribuição de água fornecido pela empresa concessionária que abastece a cidade. Dentre os seis pontos, cinco deles são os mais distantes possíveis da ETA, dentro do perímetro urbano, caracterizando-se assim, as pontas de rede e o sexto ponto de coleta é o de maior proximidade da ETA. Os mesmos foram classificados em A, B, C, D, E e F, conforme Figura 1. O ponto D é o ponto amostral próximo da ETA.

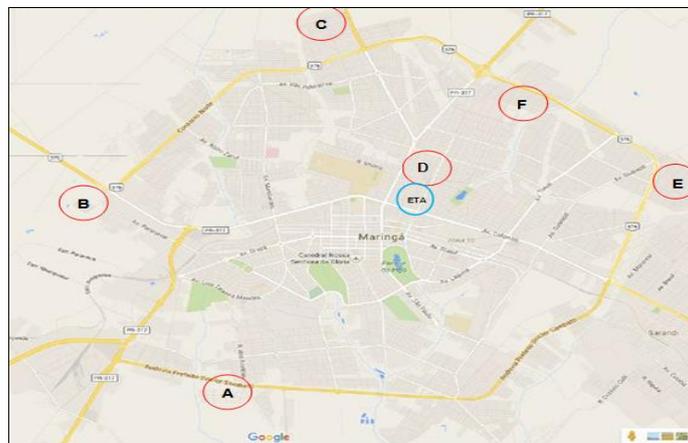


Figura 1 – Mapa de localização dos seis pontos de coletas de água que caracterizam pontas da rede de distribuição e Estação de Tratamento de Água (ETA), Maringá-PR.

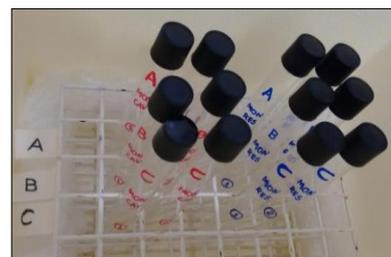
Fonte: Google Maps 2016, adaptado pelos autores.

As amostras de água foram tomadas na torneira do cavalete e torneira do reservatório de cada ponto. Foram preservadas conforme estabelece a Norma Brasileira n. 9898 (ABNT, 1987) à qual dispõe sobre a preservação e técnicas de amostragem de água e efluentes líquidos e Guia de Coleta e Preservação de Amostras da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2011).

Para melhor identificação dos frascos de cada amostra de água e seus respectivos locais de coleta, foram designadas nomenclaturas pertinentes para todas as amostras coletadas nos seis pontos, a exemplo destas para o ponto A: A-HAAC-Cav; A-HAAC-Res; A-Cl₂-Cav; A-Cl₂-Res; A-CON-Cav e A-CON-Res (Figura 2).



(2A)



(2B)

Figura 2 – (2A) Vials com septo de silicone para análises de ácidos haloacéticos (amostra A-cavelete, em duplicata). (2B) Tubos de ensaio com tampa rosqueável, em duplicata.

Fonte: Autores, 2016.

As análises de ácidos haloacéticos totais (HAACs) foram realizadas por meio de um laboratório externo à Instituição, credenciado às normas de qualidade ISO. O método usado foi o prescrito pela USEPA, United States Environmental Protection Agency, 552.3 (USEPA, 2003).

A análise de cloro residual livre ocorreu in loco, mediante a análise colorimétrica DPD (N, N-dietil-p-fenil fenileno diamina) disposto pelo método 4500 Cl-A do Standard Methods (APHA; AWWA; WEF, 1998). Neste método o cloro residual livre (Cl₂ res), o ácido hipocloroso (HClO) e íons hipoclorito (ClO⁻) reagem com o DPD formando um complexo de cor lilás. A intensidade da cor é observada e comparada por meio do disco colorimétrico de comparação visual (Figura 3).

A temperatura da água coletada deve estar na faixa de 15°C a 25°C para este método. Para isso, utilizou-se de um termômetro de mercúrio em graus Célsius, aferindo a temperatura das amostras de água no momento das coletas (Figura 4).



Figura 3 – Teste de Cloro DPD, MColortest.
Fonte: Autores, 2016.



Figura 4 – Termômetro utilizado nas amostragens.
Fonte: Autores, 2016.

As análises de CONs foram realizadas no laboratório de Engenharia Ambiental e Sanitária do Centro Universitário de Maringá (UniCesumar) e consistiu no método indireto de determinação de concentração de matéria orgânica dissolvida. Este método é reportado pelo Standard Methods sob o n. 5910 B (APHA; AWWA; WEF, 1998) por meio de absorção UV a 254 nm, onde este apresenta a concentração de matéria orgânica da amostra em absorbância. Foi calculada a média aritmética dos valores encontrados por se tratar de amostras de água em duplicata. O espectrofotômetro foi ajustado em zero de absorbância por meio de uma cubeta de quartzo contendo água ultrapura "miliQ" (destilada, deionizada e osmose reversa). Antes das análises testou-se o espectrofotômetro com uma cubeta negra para verificar 0%T.



3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 são apresentados os resultados das análises de ácidos haloacéticos totais (HAACs) nos cavaletes e reservatórios de seis pontos em Maringá/PR. O limite mínimo de detecção para esta análise reportado pelo método utilizado foi de 0.050 mg/L.

É esperada uma concentração maior de HAACs nos cavaletes das pontas de rede, em comparação com o cavalete do ponto amostral próximo à ETA em virtude do tempo proporcionado à reação para a formação de HAACs. Em relação ao valor encontrado de HAACs do cavalete D (próximo à ETA) para os valores das análises dos cavaletes A, B, C e F houve aumento desses valores possivelmente em decorrência do tempo proporcionado pela distância no percurso da água, com exceção do cavalete E. Como abaixo de 0.050 mg/L não se tem o valor exato da concentração de HAACs não se pôde inferir a comparação para o cavalete E.

Tabela 1 – Resultado analítico de HAACs nos cavaletes e reservatórios de cada ponto de amostragem.

Pontos de coleta de água	CAV – Cavalete (mg/L)	RES – Reservatório (mg/L)
A	0.094	0.128
B	0.170	0.085
C	0.066	0.052
D	<0.050	0.095
E	<0.050	0.139
F	0.136	<0.050

Fonte: Autores, 2016.

Apesar do valor encontrado no cavalete do ponto D (próximo à ETA) apresentar valor menor de 0.050 mg/L, nos demais pontos citados, com exceção da análise no ponto E, obteve-se valores maiores, resultados estes que estão de acordo com a afirmação de Zarpelon e Rodrigues (2002) quanto ao tempo de reação. Com relação à magnitude dos valores obtidos nas análises em HAACs dos cavaletes, dos seis pontos de amostragem apenas três (pontos C, D e E) estão abaixo do VMP de 0.080 mg/L conforme consta na Portaria MS n. 2914/2011. Com relação à magnitude dos valores de HAACs nos reservatórios, apenas dois pontos apresentaram valores abaixo do VMP de 0.080 mg/L (pontos C e F). Possivelmente em função do período de limpeza variável do reservatório, a concentração de HAACs aumentou do cavalete para o reservatório em três pontos (A, D e E) e diminuiu em três pontos (B, C e F).

De acordo com a Portaria MS n. 2914/2011, o valor máximo permissível (VMP) para HAACs é de 0.080 mg/L quando nas amostras dos cavaletes analisados que se caracterizam como pontas de rede, em três deles (A, B e F) ultrapassou-se o valor máximo permissível, sendo estes valores respectivamente de 0.094 mg/L, 0.170 mg/L e 0.136 mg/L. Ressalta-se nestes pontos a preocupação com a saúde das pessoas que fazem uso dessa água em virtude de estudos relacionando a incidência de câncer e a ingestão de subprodutos da desinfecção, como THMs e HAACs.

Na Tabela 2, observa-se a diminuição das concentrações de cloro residual livre (Cl₂ res) entre o cavalete e o reservatório. Esta diminuição ocorre em virtude da reação dos compostos orgânicos naturais (CONs) presentes na água com o cloro, bem como sua tendência natural, de acordo com o equilíbrio da reação, em volatilizar.



Tabela 2 – Valores obtidos de cloro residual livre (Cl₂ res) determinados no cavalete e reservatório de cada ponto de amostragem.

Pontos de coleta de água	CAV – Cavalete (mg/L)	RES – Reservatório (mg/L)
A	0.6	0.4
B	0.8	0.4
C	0.6	0.4
D	0.6	0.4
E	0.6	0.4
F	0.4	0.2

Fonte: Autores, 2016.

Observa-se que na análise F obteve-se a menor concentração de cloro residual livre, quando esta diminuiu de 0.4 mg/L (CAV) para 0.2 mg/L (RES). Ainda assim, o valor de 0.4 mg/L está acima do VMP preconizado pela Portaria MS n. 2914/2011 que é de 0.2 mg/L. Na análise do ponto B a concentração de cloro residual livre no cavalete (0.8 mg/L) foi superior às demais amostras, quando o valor máximo permissível é de 2.0 mg/L, ou seja, estando dentro do preconizado pela Portaria MS n. 2914/2011. Este valor de 0.8 mg/L indica possivelmente cloração pontual. Para os valores encontrados nos reservatórios, apenas no reservatório do ponto F é que encontrou-se o valor de 0.2 mg/L, sendo o valor mais baixo, mas ainda assim satisfazendo à legislação.

Na Tabela 3, observa-se que os valores em compostos orgânicos naturais (CONS) das análises A, B, E e F foram maiores no reservatório em relação ao cavalete, possivelmente devido a atividade microbológica no interior do reservatório ou da rede de distribuição através por microfissuras nas tubulações. As microfissuras podem ocorrer durante a depressurização da rede em horários de elevado consumo de água. Estas trazem ao interior da tubulação microrganismos e matéria orgânica.

Tabela 3 – Média aritmética dos valores obtidos em duplicata de absorbância para Compostos Orgânicos Naturais (CONS) determinados em cada ponto de amostragem.

Pontos de coleta de água	CAV – Cavalete (cm-1)	RES – Reservatório (cm-1)
A	0,030	0,031
B	0,025	0,040
C	0,052	0,032
D	0,040	0,026
E	0,035	0,040
F	0,035	0,039

Fonte: Autores, 2016.

Para as amostras C e D houve a diminuição dos valores de CONS entre o cavalete e o reservatório, quando esta diminuição pode ser entendida como resultado da limpeza do reservatório ou consumo de matéria orgânica pelo cloro. A média aritmética das temperaturas do cavalete resultou em 20.5°C e do reservatório em 18.2°C. Todos os valores ficaram dentro da faixa de 18°C a 25°C como requerido pela análise de cloro residual livre.



4 CONCLUSÃO

Com os resultados encontrados conclui-se que os níveis de HAACs dos cavaletes aumentaram conforme o ponto de coleta se distanciou da ETA, o que caracteriza as pontas de rede de distribuição com os maiores valores em HAACs. Vários pontos de amostragem no cavalete apresentaram valores acima do permitido pela Portaria MS n. 2914/2011. As análises dos pontos A, C, D e E dos reservatórios possuem aumento nos níveis de HAACs em relação a seus respectivos cavaletes.

O cloro residual livre possui maiores níveis no cavalete em todos os pontos de amostragem em relação aos seus respectivos reservatórios, ou seja, não houve aumento de cloro residual livre em relação ao ponto máximo D, próximo da ETA. Todos os valores ficaram dentro do preconizado pela Portaria MS n. 2914/2011.

A análise do ponto C apresentou o maior nível em compostos orgânicos naturais (CONS), até mesmo quando comparado ao cavalete do ponto de amostragem D, próximo à ETA. Isso mostra contaminação por matéria orgânica na rede de distribuição. A Portaria do MS n. 2014/2011 não traz valores máximos para este parâmetro.

Sugere-se uma continuação do presente estudo aprofundando a relação entre tempo de limpeza do reservatório e níveis de HAACs.

REFERÊNCIAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Norma Brasileira Regulamentadora NBR 13407. Água – Determinação de trihalometanos em água tratada para abastecimento por extração líquido/líquido. Rio de Janeiro, 1995.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Norma Brasileira Regulamentadora. NBR 9898. Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. Rio de Janeiro, 1987.22 p.

ANA – Agência Nacional das Águas; CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo. Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. Brasília: ANA; São Paulo: CETESB, 2011, 326 p.

APHA – American Public Health Association; AWWA – American Water Works Association; WEF – Water Environment Federation. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20. ed. Washington: APHA, 1998.

BRASIL. Portaria MS 2914, de dezembro de 2011. Dispõe de procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília: MS, 2011. Disponível em <<http://bvsmms.saude.gov.br>> Acesso em: 30 abril 2015

FERREIRA FILHO, Sidney Seckler; SAKAGUTI, Mariane. Comportamento cinético do cloro livre em meio aquoso e formação de subprodutos da desinfecção. Eng. Sanit. Ambient. Rio de Janeiro, v.13, n.2, p. 198-206. 2008. Disponível em <<http://www.scielo.br>> Acesso em : 02 maio 2015.



LOPES, Vanessa Cristina; LIBANIO, Marcelo. Proposição de um índice de qualidade de estações de tratamento de água (IQETA). Eng. Sanit. Ambient. Rio de Janeiro, v.10, n.4, p. 318-328. 2005. Disponível em <<http://www.scielo.br>> Acesso em: 02 maio 2015.

MEYER, Sheila T. O uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. Cad. Saúde Pública, Rio de Janeiro, v.10, n.1, p. 99-110. 1994. Disponível em <<http://www.scielo.br>> Acesso em: 13 agosto 2015.

PAIXÃO, Rebecca Manesco; SILVA, Luiz Henrique Biscaia da; ANDREOLA, Ricardo. A cloração e a formação de trihalometanos. Iniciação Científica Cesumar, Maringá, v.16, n.2, p.191-198. 2014. Disponível em <<http://periodicos.unicesumar.edu.br>> Acesso em: 20 agosto 2015.

PASCHOALATO, C.F.P.R.; ROSÁRIO, G.; LOPES, C.S.G.; AFONSO, M.M.F.; SILVA, B.M.; DIAS, T.R.S.B.B. Aplicação da técnica por cromatografia a gás para investigação da formação de subprodutos da desinfecção em água potável. Eng. Sanit. Ambient. Rio de Janeiro, v.18, n.3, p.289-294. 2013. Disponível em <<http://www.scielo.br>> Acesso em: 20 agosto 2015.

PASCHOALATO, Cristina Filomena Pereira Rosa; TRIMAILOVAS, Márcio Resende; DI BERNARDO, Luiz. Formação de subprodutos orgânicos halogenados nas operações de pré-oxidação com cloro, ozônio e peroxônio e pós-cloração em água contendo substância húmica. Eng. Sanit. Ambient. Rio de Janeiro, v.13, n.3, p.313-322. 2008. Disponível em <<http://www.scielo.br>> Acesso em: 28 setembro 2015.

TOMINAGA, Maria Y; MIDIO, Antonio F. Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada. Rev. Saúde Pública. São Paulo, v.33, n.4, p.413-421. 1999. Disponível em <<http://www.scielo.br>> Acesso em: 28 setembro 2015.

USEPA – US Environment Protection Agency. EPA n.815B03002. Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid microextraction, derivatization and gas chromatography with electron capture detection. USA, 2003. 56 p. Disponível em <<https://www.epa.gov>> Acesso em: 28 setembro 2015.

ZARPELON, A., RODRIGUES, E.M. Os trihalometanos na água consumo humano. Rev. Tec. da Sanepar SANARE, n.17, Janeiro a Junho, 2002.