

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Faculdade de Ciências Farmacêuticas
Campus de Araraquara
Departamento de Alimentos e Nutrição

FABÍOLA GREICE CRUZ

**PRESENÇA DE TRIHALOMETANOS E QUALIDADE SANITÁRIA DA ÁGUA NAS
ESTAÇÕES DE TRATAMENTO E RESERVATÓRIOS DOMICILIARES NOS
MUNICÍPIOS DE ARARAQUARA E BARIRI/SP.**

Araraquara/SP

2012

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Faculdade de Ciências Farmacêuticas
Campus de Araraquara
Departamento de Alimentos e Nutrição

**PRESENÇA DE TRIHALOMETANOS E QUALIDADE SANITÁRIA DA ÁGUA NAS
ESTAÇÕES DE TRATAMENTO E RESERVATÓRIOS DOMICILIARES NOS
MUNICÍPIOS DE ARARAQUARA E BARIRI/SP.**

FABÍOLA GREICE CRUZ

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Alimentos e Nutrição, da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, para obtenção do título de Mestre em Alimentos e Nutrição, área de Ciência dos Alimentos.

Orientador:

Prof. Dr. Adalberto Farache Filho

Araraquara/SP

2012

Ficha Catalográfica

Elaborada Pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação
Faculdade de Ciências Farmacêuticas
UNESP – Campus de Araraquara

Cruz, Fabíola Greice
C957p Presença de trihalometanos e qualidade sanitária da água nas estações de
tratamento e reservatórios domiciliares nos municípios de Araraquara e Bariri
- SP / Fabíola Greice Cruz. – Araraquara, 2012
85 f.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista. “Júlio de
Mesquita Filho”. Faculdade de Ciências Farmacêuticas. Programa de Pós
Graduação em Alimentos e Nutrição

Orientador: Adalberto Farache Filho

1. Trihalometanos. 2. Desinfecção. 3. Subprodutos da desinfecção.
3. Reservatórios domiciliares. 4. Câncer. I. Farache Filho, Adalberto, orient. II.
Título.

CAPES: 50700006

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Adalberto Farache Filho
(Orientador)

Prof. Dr. Wellington Cyro De Almeida Leite

Prof. Dr. João Bosco Faria

Araraquara/SP

2012

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho ao meu pai, sempre presente em
minha mente e coração.*

AGRADECIMENTOS

À minha mãe pela dedicação, amor e apoio incondicional em todos os momentos, sem a qual não seria possível a realização deste mestrado.

Ao meu irmão e irmã pela compreensão e paciência.

À toda minha família pelo apoio.

Às minhas “pimas” e amigos, pela força e amizade.

Ao Prof. Dr. Adalberto Farache Filho, pela orientação e confiança.

Às técnicas Joselma e principalmente à Adriana, pessoa fundamental para a realização desse projeto, me ajudando sempre quando precisava.

Ao DAAE de Araraquara e a Renata, responsável pelo Laboratório de Controle de Qualidade pela autorização para as análises e coletas das amostras de água.

Aos funcionários da Faculdade de Ciências Farmacêuticas e à Secretaria de Pós Graduação da UNESP-Araraquara.

Por fim, agradeço a Deus por mais esta conquista de muitas que ainda virão!

“Por vezes sentimos que aquilo que
fazemos não é senão uma gota de água
no mar. Mas o mar seria menor se lhe
faltasse uma gota”

Madre Teresa de Calcuta

LISTA DE ADREVIATURAS

AHAs – Ácidos haloacéticos

ETA – Estação de tratamento de água

ETAs – Estações de tratamento de água

MON – Matéria orgânica natural

SPD – Subprodutos da desinfecção

THMs – Trihalometanos

THMt – Trihalometanos totais

UFC – unidades formadoras de colônias

uT – Unidades de turbidez

USEPA – United States Environmental Protection Agency

VMP – Valor máximo permitido

PRESENÇA DE TRIHALOMETANOS E QUALIDADE SANITÁRIA DA ÁGUA NAS ESTAÇÕES DE TRATAMENTO E RESERVATÓRIOS DOMICILIARES NOS MUNICÍPIOS DE ARARAQUARA E BARIRI/SP.

**PRESENCE OF TRIHALOMETHANES AND SANITARY QUALITY OF WATER IN
TREATMENT STATIONS AND HOME RESERVOIRS AT ARARAQUARA AND
BARIRI / SP.**

RESUMO

A estação de tratamento de água (ETA) tem por finalidade primária torná-la potável para o consumo humano. A principal etapa de um tratamento é a desinfecção, que elimina os organismos patogênicos presentes na água que oferecem riscos à saúde do consumidor. Um efeito indesejado da desinfecção é a interação do cloro com a matéria orgânica natural (MON) presente na água de mananciais, formando uma gama de produtos químicos secundários chamados de subprodutos da desinfecção (SPD). Mais de 700 SPD já foram relatados, sendo o grupo dos trihalometanos (THMs) formados em maior proporção. Os quatro principais compostos desse grupo são: Clorofórmio, Bromodiclorometano, Dibromoclorometano e Bromofórmio, referidos na literatura como trihalomentanos totais (THMt). A preocupação com a formação dos THMt se dá pelo fato de que várias pesquisas realizadas mostraram a correlação positiva principalmente do câncer de bexiga e intestino grosso com a água que contém esses compostos. No Brasil, o Ministério da Saúde recomenda um teor máximo de THMt de 100 µg/L em água potável. Este trabalho teve como objetivo identificar a presença de THMt e analisar a qualidade sanitária da água das estações de tratamento até os reservatórios domiciliares nas cidades de Araraquara e Bariri/SP, e verificar, se essas atendem ao padrão de potabilidade exigido pela Portaria nº 2.914 de 12 de Dezembro de 2011. A qualidade da água da ETA de Araraquara/SP pode ser considerada satisfatória, necessitando de uma maior atenção em relação à quantidade de cloro residual livre e a contagem de bactérias heterotróficas. Em Bariri/SP, foram encontrados vários pontos em desacordo com a legislação vigente, principalmente cloro residual livre, turbidez e coliformes totais, necessitando um maior controle e uma possível revisão do processo de tratamento. Em relação aos THMs, as amostras de Araraquara/SP variaram em todo processo de 11,34 a 107,66 µg/L, apenas uma amostra no tanque de cloração estava acima do padrão (107,66 µg/L). Em Bariri/SP, os resultados variaram de 17,00 a 182,33 µg/L; três amostras, uma em cada ponto de coleta estavam acima do padrão (109,67 µg/L; 144,00 µg/L; 182,33 µg/L).

Ficou comprovada a formação de THMt em quantidade significativas. Em relação à qualidade dos reservatórios domiciliares, os resultados obtidos indicaram que no município de Araraquara/SP o reservatório domiciliar não foi um fator deteriorador da qualidade água nele armazenada. Em Bariri/SP a água distribuída e armazenada não pode ser considerada satisfatória, havendo contaminação por coliformes totais e coliformes termotolerantes/*Escherichia coli*. Em relação aos THMs, suas concentrações foram encontradas dentro do limite em ambas as cidades, apresentando em média 55,80 e 34,60 µg/L de concentração do composto em Araraquara e Bariri / SP, respectivamente. Apesar de não fornecerem riscos imediatos os reservatórios domiciliares podem ser considerados como mais um fator de formação e exposição a estes compostos.

Palavras-chave: Trihalometanos, desinfecção, subprodutos da desinfecção, reservatórios domiciliares, câncer.

ABSTRACT

The water treatment stations (WTPs) has the primary purpose make it potable for human consumption. The principal stage of treatment is disinfection, which eliminates the pathogenic organisms present in the water that offer risks to consumer health. An unwanted effect of disinfection is the interaction of chlorine with natural organic matter (NOM) present in the water sources, forming a range of secondary chemicals called disinfection by-products (DBP). Over 600 SPD have been reported, and the group of trihalomethanes (THMs) formed in major proportion. The four major compounds of this group are: Chloroform, bromodichloromethane, and dibromochloromethane Bromoform, referred to in the literature as total trihalomentanos (THMt). The worry with the formation of THMt occurs by the fact that several surveys have shown a positive correlation especially bladder cancer and large intestine with water containing these compounds. In Brazil, the Ministry of Health recommends a maximum THMt of 100 µg / L in drinking water. This study aimed to identify the presence of THMt and analyze the sanitary quality of water in WTPs until reservoirs home of cities Araraquara and Bariri / SP, and check if they meet the potability standards. The water quality of the WTS Araraquara/SP, can be considered satisfactory, needing greater attention in relation to the amount of chlorine and heterotrophic bacterial count. In Bariri/SP, several points were found at variance with the law, mostly free residual chlorine, turbidity and total coliforms, requiring greater control and a possible revision of the treatment process.

Regarding THMt, the samples of Araraquara/SP has ranged in all process 11,34 to 107,66 µg/L, only a sample of chlorination in the tank has been above the standard (107,66 µg/L). In Bariri/SP, results ranged from 17,00 to 182,33 µg / L, three samples, at each collection point has been improved above the standard (109,67 µg/L; 144,00 µg/L; 182,33 µg/L). It has proved the formation of THMs in significant quantities. Regarding the quality of the home reservoirs, results indicated that the city of Araraquara / SP the water of home reservoir has not been a deterioration factor quality of water stored in it. In Bariri / SP distributed and stored water can not be considered able to consume, with total coliforms and thermotolerant coliforms / *Escherichia coli*. Regarding THMs, their concentrations has been found within the limits in both cities, with an average of 55,80 and 34,60 µg/L of compound concentration in Araraquara and Bariri / SP, respectively. Although no immediate risk provide, the home reservoirs can be considered as another factor of formation and exposure to these compounds.

Keywords: Trihalomethanes, disinfection, disinfection by-products, Home reservatories, cancer.

SUMÁRIO

<u>CAPÍTULO 1</u>	14
INTRODUÇÃO	14
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
1. TRATAMENTO DA ÁGUA	20
1.1 Clarificação	21
1.1.1 <i>Coagulação</i>	21
1.1.2 <i>Floculação</i>	21
1.1.3 <i>Decantação</i>	21
1.1.4 <i>Filtração</i>	21
1.2 Fluoretação	22
1.3 Desinfecção	23
2. RESERVATÓRIOS DOMICILIARES	25
3. MICROBIOLOGIA DA ÁGUA	26
1.4 Coliformes totais e coliformes termotolerantes/<i>Escherichia coli</i>	29
1.5 Bactérias Heterotróficas	30
4. CONTROLE FÍSICO-QUÍMICO DA ÁGUA	32
4.1 Turbidez	32
4.2 Cloro residual	33
4.3 pH	33
4.4 Flúor	33
5. SUBPRODUTOS DA DESINFECÇÃO	34
5.1 Trihalometanos	34
5.2 Fatores de influência na formação de Trihalometanos	36
5.3 Riscos à saúde pela ingestão de Trihalometanos	40
5.4 Trihalometanos em alimentos	47
5.5 Método de detecção de Trihalometanos	47
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49

<u>CAPÍTULO 2</u>	56
PRESENÇA DE TRIHALOMETANOS E QUALIDADE SANITÁRIA DA ÁGUA NAS ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ARARAQUARA E BARIRI / SP	56
RESUMO	56
ABSTRACT	57
1. INTRODUÇÃO	57
2. MATERIAL E MÉTODOS	59
2.1 Determinações bacteriológicas	60
2.1.1 <i>Determinação da presença/ausência de coliformes totais e coliformes termotolerantes/<u>Escherichia coli</u></i>	60
2.1.2 <i>Contagem de bactérias heterotróficas mesófilas</i>	61
2.2 Determinações físico-químicas	61
2.2.1 <i>Determinação do pH</i>	61
2.2.2 <i>Determinação da concentração de cloro residual livre</i>	61
2.2.3 <i>Determinação de turbidez</i>	61
2.2.4 <i>Determinação de trihalometanos</i>	61
2.3 Análise estatística	62
3. RESULTADOS	62
4. DISCUSSÃO	64
5. CONCLUSÃO	67
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68
<u>CAPÍTULO 3</u>	712
PRESENÇA DE TRIHALOMETANOS E QUALIDADE SANITÁRIA DA ÁGUA ARMAZENADA EM RESERVATÓRIOS DOMICILIARES DE ARARAQUARA E BARIRI / SP	72
RESUMO	72
ABSTRACT	73

1. INTRODUÇÃO	73
2. MATERIAL E MÉTODOS	75
2.2 Determinações bacteriológicas	76
2.2.1 Determinação da presença/ausência de coliformes totais e coliformes termotolerantes/ <i>Escherichia coli</i>	76
2.2.2 Contagem de bactérias heterotróficas mesófilas	76
2.3 Determinações físico-químicas	77
2.3.1 Determinação do pH.....	77
2.3.2 Determinação da concentração de cloro residual livre	77
2.3.3 Determinação de turbidez.....	77
2.3.4 Determinação da concentração de flúor	77
2.3.5 Determinação de trihalometanos.....	77
2.4 Análise estatística	78
3. RESULTADOS	78
4. DISCUSSÃO	80
5. CONCLUSÃO.....	83
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A água é consumida pelo homem em maior quantidade que todos os outros alimentos reunidos e este contato explica a facilidade com que parasitas macro ou microscópicos atingem o homem e nele se desenvolvem quando outros fatores coadjuvantes são favoráveis à sua sobrevivência, desenvolvimento ou multiplicação (TOMINAGA; MIDIO, 1999). Por isso, toda a água destinada ao consumo humano passa por um sistema de tratamento, fundamental para remover contaminantes e assegurar sua qualidade.

Sob condições ótimas de operação o sistema de tratamento pode remover mais de 99% dos patógenos microbianos presentes em um manancial. Para obter a proteção desejada é necessário realizar a desinfecção da água, e o desinfetante de uso mais frequente nesse processo é o cloro, que age penetrando na membrana celular inativando as enzimas que são essenciais ao metabolismo desses microrganismos (AZEVEDO NETTO, 1974; BRASIL, 2006b). Outros desinfetantes alternativos também são usados no processo de desinfecção, tais como: ozônio, dióxido de cloro e cloramina (BRASIL, 2006b).

Além de inativar ou destruir os patógenos, os desinfetantes servem como agentes oxidantes no tratamento da água, sendo utilizados para remoção de gosto e de cor, oxidação do ferro e manganês, e impedir a recontaminação microbiológica do sistema de distribuição de água (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1999).

O processo de desinfecção é afetado pelas características físico – químicas e biológicas da água, os tipos e natureza dos organismos presentes, bem como as condições do processo de tratamento (SADIQ; RODRIGUEZ, 2004; BRASIL, 2006b).

A ação de um desinfetante é proporcional à sua concentração e tempo de reação e, desse modo, pode-se utilizar altas concentrações em um curto tempo ou baixas concentrações em um tempo elevado (MEYER, 1994). A temperatura exerce influência marcante na velocidade das reações químicas, nas atividades metabólicas dos organismos e na solubilidade de substâncias (BRASIL, 2006a).

Os resíduos de desinfetantes esgotam rapidamente quando a temperatura da água está alta, o que explica a dificuldade de manter o nível residual mínimo nos sistemas de distribuição durante o verão, além disso, a atividade microbiana em sistemas de distribuição é maior em águas quentes do que em águas frias (SADIQ; RODRIGUEZ, 2004). Por isso, para

manter um nível adequado de desinfetante residual no sistema de distribuição, doses mais elevadas são aplicadas durante o verão (SADIQ; RODRIGUEZ, 2004).

O pH tem efeitos variados em diferentes desinfetantes mas, em geral, pH entre 6 a 9 favorecem a formação de cloro livre {ácido hipocloroso (HOCl) e íon hipoclorito (OCl⁻)}, que são as formas do desinfetante mais eficazes contra os microrganismos (BRASIL, 2006a).

A quantidade de matéria orgânica natural (MON) presente na água de mananciais pela decomposição de folhas da vegetação, degradação e lixiviação de detritos orgânicos na bacia (LIANG; SINGER, 2003; DELPLA et al., 2009), também influenciam no processo de tratamento da água, pois parte do desinfetante é consumida na ação de desinfecção e outra parte na oxidação da MON. A reação de oxidação da MON pelo desinfetante pode se tornar um inconveniente no processo de tratamento das águas de consumo, pois formam os chamados subprodutos da desinfecção (SPD) (RICHARDSON et al., 2007). Mais de 600 SPD já foram relatados, entre estes estão compostos ainda não regulamentados e apenas um pequeno grupo de compostos regulamentados pela legislação do Brasil e dos EUA (Quadro 1) (RICHARDSON et al., 2007).

Quadro 1. Principais grupos de SPD regulamentados e não regulamentados, desinfetantes formadores dos compostos e VMP.

Grupo	Compostos	Desinfetante formador do SPD	VMP*
Regulamentados			
Trihalometanos Totais (THMt)	Clorofórmio Bromodiclorometano Dibromoclorometano Bromofórmio	Cloro	100µg/L
Ácidos haloacéticos (AHAs)	Ácido cloroacético Ácido bromoacético Ácido dicloroacético Ácido dibromoacético Ácido tricloroacético	Cloramina, dióxido de cloro ou ozônio	80 µg/L
	Bromato	Ozônio ou dióxido de cloro	10 µg/L
	Clorito	Dióxido de cloro	1000 µg/L

Continua

Grupo	Compostos	Desinfetante formador do SPD	VMP*
Não regulamentados			
Halonitrometanos	Cloronitrometano Dicloronitrometano Tricloronitrometano Bromonitrometano Dibromonitrometano Tribromonitrometano Bromocloronitrometano Dibromocloronitrometano Bromodicloronitrometano	Cloro, cloramina, ozônio-cloro ou ozônio-cloramina	-
Haloamidos	Cloroamido Bromoamido Dicloroamido Dibromoamido Tricloroacetoamido	Cloro ou cloraminas	-
Haloacetônitrilos	Clorohaloacetônitrilo Bromoclorohaloacetônitrilo Dibromohaloacetônitrilo Tricloroacetônitrilo	Cloramina, cloro, dióxido de cloro ou ozônio	-
Aldeídos	Formaldeído Acetaldeído Tricloroacetaldeído	Cloro ou dióxido de cloro	-
	Clorato	Dióxido de cloro ou cloro	-

*VMP: Valor máximo permitido pela legislação brasileira.

Fonte: Richardson et al., 2007; BRASIL, 2011.

Dentre esses SPD, a formação dos trihalometanos (THMs) nas águas das estações de tratamento é de grande importância. Os quatro principais compostos desse grupo: Clorofórmio, Bromodiclorometano, Dibromoclorometano e Bromofórmio; são formados em maior proporção que os demais SPD e são referidos na literatura como trihalometanos totais (THMt) (RICHARDSON et al., 2007). Além de reduzir a quantidade de cloro disponível para desinfecção podendo não ser o suficiente para destruir os microrganismos patogênicos (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1999), essa preocupação com a formação de THMs se dá pelo fato de que várias pesquisas realizadas mostraram a correlação positiva de câncer, principalmente de bexiga e intestino grosso, com a

água que contêm estes compostos (VINCETI et al. 2004; BOVE JUNIOR et al., 2007; COSTET et al., 2011).

No início da década de 70 foram realizados bioensaios sobre a carcinogenicidade do clorofórmio (ROOK, 1974; NATIONAL CANCER INSTITUTE, 1976), o resultado positivo levou rapidamente ao estudo de um valor limite de concentração máxima aceitável para esses compostos e em 1979 a “United States Environmental Protection Agency” (USEPA), aconselhou que o limite máximo para a soma das concentrações dos THMt deveria ser de 100 µg/L na água para consumo (RICHARDSON et al., 2007).

Outros países seguiram os EUA, sendo adotados os padrões de 100 µg/L no Canadá, 25 µg/L na Alemanha, 75 µg/L na Holanda, e 10 µg/L na França (MEYER, 1994; BRASIL, 2006b). No Brasil, o teor máximo de THMt em água potável foi fixado em 100µg/L (BRASIL, 2011). Apenas um subconjunto dos THMs e alguns poucos SPD são atualmente regulados no Brasil e EUA (Quadro 1), mas suas concentrações são assumidas como substitutos adequados para exposição a misturas dos demais compostos químicos secundários presentes na água para consumo ainda não regulamentados (FRANCIS et al., 2009).

A reação de formação dos THMs se inicia já no tanque de desinfecção quando há o contato entre cloro livre e os precursores e pode continuar ocorrendo por muito tempo enquanto houver reagentes disponíveis durante todo o sistema de tratamento e distribuição (MEYER, 1994). Os reservatórios domiciliares também podem apresentar condições que favoreçam a formação dos THMs, pois se este não for bem preservado, haverá grande acúmulo de matéria orgânica, principal precursor da formação destes compostos (TOMINAGA; MIDIO, 1999; BRASIL, 2006b; SANTOS; GOUVEIA, 2011).

São diversas as variáveis que influenciam a formação de THMs, tanto as características da água quanto as condições do processo de tratamento, tais como: quantidade de matéria orgânica, dosagem de cloro e cloro livre residual, concentração de íons brometo, tempo de contato, época do ano, pH e temperatura (GOLFINOPOULOS; ARHONDITSIS, 2002; SADIQ; RODRIGUEZ, 2004; ROCCARO et al., 2008; YE et al., 2009; CHOWDHURY et al., 2010). Geralmente, os parâmetros físico-químicos que influenciam as condições de inativação dos patógenos, são os mesmos que tem impacto sob a formação de SPD (Quadro 2) (SADIQ; RODRIGUEZ, 2004).

O processo de tratamento de águas de abastecimento sempre foi operado de modo tal que fossem atingidos os propósitos de remoção de material particulado, cor aparente e produção de uma água final segura do ponto de vista microbiológico, no entanto, a partir da década de 70 com a descoberta da formação dos SPD a partir da reação do cloro com MON

presentes na água bruta, novos objetivos tiveram que ser considerados quanto à operação de estações de tratamento (FERREIRA FILHO; MARCHETTO, 2006).

Quadro 2. Impactos dos parâmetros na inativação de patógenos (desinfecção) e na formação de subprodutos da desinfecção (SPD).

Parâmetros	Impacto típico na inativação de patógenos.	Impacto típico na formação de THMs e demais SPD.
Tipo do desinfetante	Cloro= eficiente contra bactérias e vírus; Dióxido de cloro e ozônio= desinfetante mais potente, inclusive contra cistos e protozoários.	Cloro= forma principalmente THMs; Dióxido de cloro= forma cloritos; Ozônio= favorece bromatos e bromofórmio.
Dose do desinfetante	Aumentar a dose do desinfetante aumenta a taxa de desinfecção.	Aumentar a dose do desinfetante, normalmente, aumenta a taxa de formação da SPD.
Tempo de contato	Aumentar o tempo de contato diminui a dose de desinfetante necessário para um determinado nível de inativação.	O aumento do tempo de contato, em geral, favorece a formação de THMs.
pH	pH entre 8 e 10 favorece a formação de cloro livre, que é a forma eficiente na desinfecção.	pH entre 8 e 10 favorece a formação de cloro livre, que é a forma ativa na formação de THMs.
Temperatura	O aumento da temperatura aumenta a atividade microbiana sendo necessário aumentar a dose de desinfetante.	O aumento da temperatura é tipicamente associado com a rápida oxidação da MON, portanto, aumenta a formação da SPD.
Turbidez	Partículas responsáveis pela turbidez podem cercar e formar um escudo nos microrganismos patogênicos, protegendo-os da ação dos desinfetantes.	O aumento da turbidez pode estar associado com aumento da MON, o que representa um aumento da quantidade de precursores para a formação de SPD.
Compostos orgânicos dissolvidos	Compostos orgânicos dissolvidos podem interferir a desinfecção através da criação de uma demanda e assim, reduzir a quantidade de desinfetante disponível para inativação dos patógenos.	O aumento da matéria orgânica dissolvida irá representar uma maior quantidade de precursores para formação de SPD.

Fonte: UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1999; BRASIL, 2006b.

Além do controle da qualidade da água bruta, algumas estratégias para o controle da formação de SPD podem ser realizadas, tais como (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1999):

- Modificar o local da dosagem de cloro. Muitas estações de tratamento de água para abastecimento público eliminaram a pré-cloração e se preocuparam em reduzir a concentração da matéria orgânica na água antes de realizar a cloração, nestes casos, a alteração no ponto de desinfecção se apresentou como uma alternativa eficaz devido à impossibilidade de remover a matéria orgânica de origem natural antes da cloração, diminuindo a formação de SPD;
- Usar dois diferentes oxidantes em diferentes pontos da planta;
- Usar um desinfetante alternativo como dióxido de cloro ou cloraminas;
- Remoção dos compostos orgânicos precursores de subprodutos da desinfecção em águas de abastecimento.

Essas medidas podem ser tomadas se forem caracterizadas altas concentrações de matéria orgânica na água bruta, se a reação com o cloro durante o processo de tratamento nas ETAs estiver produzindo altas concentrações de THMt ao longo da rede e se essa oxidação das substâncias orgânica e inorgânicas estiverem reduzindo a concentração de cloro residual, afetando assim, a desinfecção dos microrganismos (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1999).

É importante o conhecimento da formação de THMs no sistema de abastecimento, pois se houver necessidade, amparando-se no programa de pesquisa e controle de qualidade da água, pode-se verificar qual é a melhor técnica de tratamento aplicável. Contudo, qualquer mudança não deve afetar a segurança bacteriológica da distribuição de água (BRASIL, 2006a).

Este trabalho teve como objetivo a avaliação da qualidade da água destinada ao consumo humano, tratadas e distribuídas pelas estações de tratamento e rede de distribuição das cidades de Araraquara/SP e Bariri/SP e a influência dos reservatórios domiciliares no armazenamento da mesma. Foram considerados alguns parâmetros bacteriológicos e físico-químicos, tais como: coliformes totais e coliformes termotolerantes/*Escherichia coli*, bactérias heterotróficas, pH, turbidez, cloro residual livre, flúor e presença de THMt.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. TRATAMENTO DA ÁGUA

O tratamento da água para consumo humano tem por finalidade primária torná-la potável, de tal maneira que os parâmetros microbiológicos, físicos, químicos e radioativos atendam ao padrão de potabilidade exigido pela Portaria nº 2.914, de 12 de Dezembro de 2011 e não ofereçam riscos à saúde do consumidor (BRASIL, 2011).

Os sistemas de tratamento e abastecimento de água geralmente são compostos pelos seguintes componentes: manancial, captação, adução, tratamento, reservatório, distribuição, ligações prediais e estações elevatórias (Figura 1) (BRASIL, 2006b).

O tipo de manancial, superficial ou subterrâneo, é um fator determinante das características da água bruta e na escolha do processo de tratamento mais adequado (BRASIL, 2006b). Os processos de tratamento para águas superficiais incluem: coagulação, floculação, sedimentação, filtração, desinfecção e fluoretação. A maior parte das águas subterrâneas são submetidas apenas aos processos de desinfecção e fluoretação (BERGER et al., 2009).

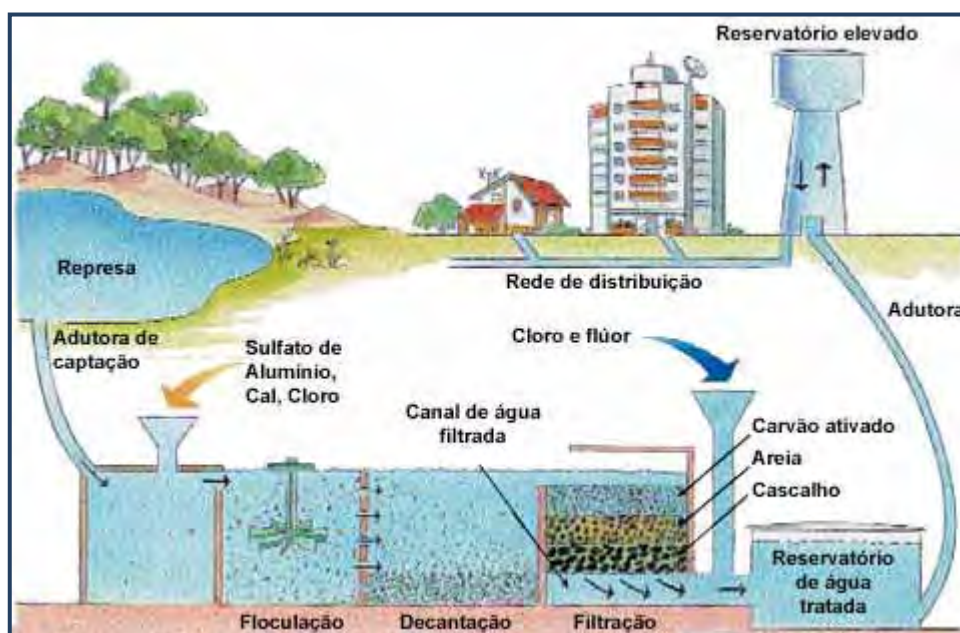


Figura 1. Esquema do processo de tratamento de água superficial.

Fonte: Oliveira et al., 2004.

1.1 Clarificação

Conjunto de operações destinadas à remoção de partículas em suspensão que são as principais responsáveis pela turbidez da água. A remoção da turbidez garante a aparência estética da água e indica a remoção de protozoários e alguns microrganismos patogênicos que podem estar protegidos por partículas de matéria orgânica da ação do desinfetante. As operações que podem ocorrer durante o processo de clarificação são: coagulação, floculação, decantação/sedimentação e filtração (BRASIL, 2006b).

1.1.1 Coagulação

Consiste na adição de um coagulante que desestabiliza as partículas com posterior formação de flocos. As reações do coagulante na água são instantâneas, portanto o coagulante deve ser introduzido em local de intensa turbulência da água (BRASIL, 2006b). Coagulantes comumente usados incluem sulfato de alumínio, óxido de cálcio, sulfato ferroso e cloreto férrico (BERGER et al., 2009).

1.1.2 Floculação

É a formação de flocos, realizada por flocladores hidráulicos ou mecanizados. Nessa fase ocorre a desestabilização das partículas formadas na coagulação e posteriormente sua aglutinação, ganhando tamanho e densidade. A energia introduzida deve ser suave para evitar a quebra dos flocos gradualmente formados (BRASIL, 2006b).

1.1.3 Decantação

Separação dos flocos pela ação da gravidade quando os sólidos presentes na água são depositados no fundo dos decantadores (BRASIL, 2006b).

1.1.4 Filtração

Passagem da água por um leito de material granular (usualmente areia e pedra), por meio do qual ocorre a remoção das partículas não retidas no decantador. Os filtros são classificados em função do sentido do fluxo, descendentes ou ascendentes e em função da velocidade de filtração, rápidos ou lentos, nesse processo pode ser utilizado um pré-filtro:

- Pré-filtro de pedregulho: Utilizado como pré-tratamento para a filtração lenta, retém algumas impurezas, especialmente os sólidos em suspensão. O meio filtrante é usualmente constituído de pedregulho ou areia grossa (BRASIL, 2006b).
- Filtração lenta: Filtros constituídos de areia fina. Formam uma camada biológica gelatinosa composta por bactérias, algas e plâncton, sendo assim capaz de exercer uma eficiente função bactericida. A filtração lenta pode ser realizada em fluxo ascendente ou descendente (BRASIL, 2006b).
- Filtração rápida: Estes filtros podem ser areia de sílica, carvão antracito e outros materiais. Os filtros são normalmente configurados para fornecer gradação no meio filtrante com as partículas mais grossas na parte superior e mais finas na parte inferior (BERGER et al., 2009). Esse processo é usado para águas superficiais menos protegidas e de vazões mais elevadas. A filtração rápida pode ser direta logo após a coagulação ou precedida do tratamento completo (coagulação, floculação e decantação), a opção será baseada na qualidade da água bruta e no controle adequado dos mecanismos de coagulação. Ao tratamento completo associa-se o importante conceito de barreiras múltiplas de proteção (BRASIL, 2006b).

1.2 Fluoretação

A aplicação de flúor tem por objetivo a prevenção da cárie dentária, principalmente em consumidores até os 14 anos de idade. A aplicação é realizada por meio de aparelhos dosadores, sendo usados o fluoreto de sódio, o fluossilicato de sódio e o ácido fluossilícico. A concentração ótima situa-se em torno de 1,0 mg/l, dosagens excessivas podem ser prejudiciais à saúde provocando o desenvolvimento de fluorose dentária e osteoporose (BRASIL, 2006b). Os valores recomendados para concentração de íon fluoreto devem seguir a Portaria nº 635 de 30 de janeiro de 1976, esta legislação ainda encontra-se em vigor e estabelece os limites para a concentração do fluoreto em razão da média das temperaturas máximas diárias (BRASIL, 1976), não podendo ultrapassar o VMP de 1,5mg/L (BRASIL, 2011). O clima e a temperatura de cada região definem o teor de flúor na água, pois isso afeta o consumo médio diário de água por pessoa (SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2012). Para o Estado de São Paulo, o teor ideal de flúor é 0,7 mg/L, podendo variar entre 0,6 a 0,8 mg/L; a ausência temporária ou variações da substância não tornam a água imprópria para consumo (SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2012).

1.3 Desinfecção

A desinfecção é o um processo de destruição ou inativação de microrganismos pela aplicação de um agente desinfetante, dentre os quais os mais empregados são os oxidantes químicos, como: cloro, dióxido de cloro e ozônio, e radiação ultravioleta. Na escolha do agente desinfetante, deve-se considerar: potencial desinfetante, potencial de manutenção de residuais desinfetantes, formação de subprodutos secundários tóxicos, potencial de geração de odor e sabor, custo, complexidade de operação e manutenção. A inativação dos microrganismos ocorre pela ação de uma dose de cloro por um determinado tempo de contato. Normalmente, em ordem crescente de resistência à desinfecção, apresentam-se as bactérias, os vírus, os protozoários e os helmintos, estes praticamente imunes. Aplica-se a desinfecção como processo isolado de tratamento para águas subterrâneas que apresentam boa qualidade físico-química, com o intuito de ao menos, garantir residuais desinfetantes no sistema de distribuição (BRASIL, 2006b).

Os desinfetantes mais frequentemente utilizados são:

- Cloro: é o agente desinfetante mais utilizado e pode ser aplicado sob as formas de cloro gasoso (Cl_2), hipoclorito de sódio (NaOCl) e hipoclorito de cálcio (Ca(OCl)_2) (FERREIRA FILHO; SAKAGUTI, 2008). Entre suas vantagens estão: a elevada eficiência na inativação de bactérias e vírus, efeito residual relativamente estável, seu baixo custo, o manuseio relativamente simples e a grande disponibilidade no mercado. Mas esse desinfetante possui algumas desvantagens como: limitada eficiência na inativação de cistos de protozoários e ovos de helmintos, na presença de matéria orgânica pode formar compostos tóxicos principalmente os trihalometanos (THMs) e em doses elevadas pode produzir forte odor e sabor (BRASIL, 2006b).
- Dióxido de cloro (ClO_2): tem sido muito utilizado atualmente como um desinfetante alternativo. O uso do dióxido de cloro é restrito em função dos problemas de estocagem e manuseio e por exigir capacitação técnica para sua utilização em decorrência de seu efeito explosivo, o que leva à sua produção no próprio local de uso (SANCHES et al., 2003). Entre suas vantagens estão: desinfetante mais potente inclusive na inativação de cistos de protozoários, contagem de coliformes totais inferiores quando se usa cloro, não forma THMs e eficiência estável em amplas faixas de pH. Mas pode apresentar algumas desvantagens como: na presença de matéria orgânica pode formar outros subprodutos tóxicos (clorito), residuais desinfetantes

menos estáveis e em doses elevadas pode produzir forte odor e sabor (BRASIL, 2006b).

- Ozônio (O_3): é o desinfetante mais potente, inclusive na inativação de cistos de protozoários, possui menor risco de formação de subprodutos tóxicos, não provoca odor e sabor e resulta em contagem de coliformes totais inferiores aos do cloro. Entre suas desvantagens estão: formação de outros subprodutos tóxicos (bromatos), não apresenta poder residual, custo elevado e técnicas de aplicação mais sofisticadas (BRASIL, 2006b).
- Radiação ultravioleta: possui elevada eficiência na destruição dos mais diversos microrganismos em tempo de contato reduzido, não forma subprodutos, não provoca odor e sabor. Entre suas desvantagens, este composto não apresenta poder residual e sua eficiência reduz significativamente com o aumento da cor ou turbidez da água, além de possuir custos elevados e técnicas de aplicação mais sofisticadas (BRASIL, 2006b).

Uma das principais preocupações em relação ao processo de desinfecção é a formação de subprodutos, principalmente os THMs, que são formados através da reação entre o cloro e a matéria orgânica presente naturalmente em águas de mananciais. Todos os desinfetantes acima citados formam algum tipo de SPD, porém alguns processos podem remover ou minimizar essa formação, os mais utilizados são a aeração e o uso do carvão ativo em pó que removem THMs. Por serem voláteis, os THMs tendem a evaporar quando a água clorada é armazenada por algum tempo. Na aeração, se a água é armazenada a temperatura ambiente em recipientes abertos por um período de três dias, ocorre a volatilização completa, a desvantagem desse processo é que o ambiente aberto favorece a recontaminação da água, além disso, o uso de aeradores é descartado em função do custo e da manutenção dos equipamentos necessários para uma aeração mecânica (SANCHES et al., 2003). Na remoção dos THMs através de carvão ativo em pó, a eficiência varia de pobre a muito boa, dependendo da fração de matéria orgânica natural existente na água (SANCHES et al., 2003). Uma segunda estratégia no controle de THMs é a remoção dos compostos precursores (matéria orgânica) antes de sua reação com o cloro, impedindo assim a formação do subproduto (SANCHES et al., 2003).

2. RESERVATÓRIOS DOMICILIARES

Após o tratamento, a água chega às residências por meio do sistema de distribuição, e por razões culturais ou por necessidade diante de uma possível falha do abastecimento, as casas possuem pequenos reservatórios domiciliares (BRASIL, 2006b).

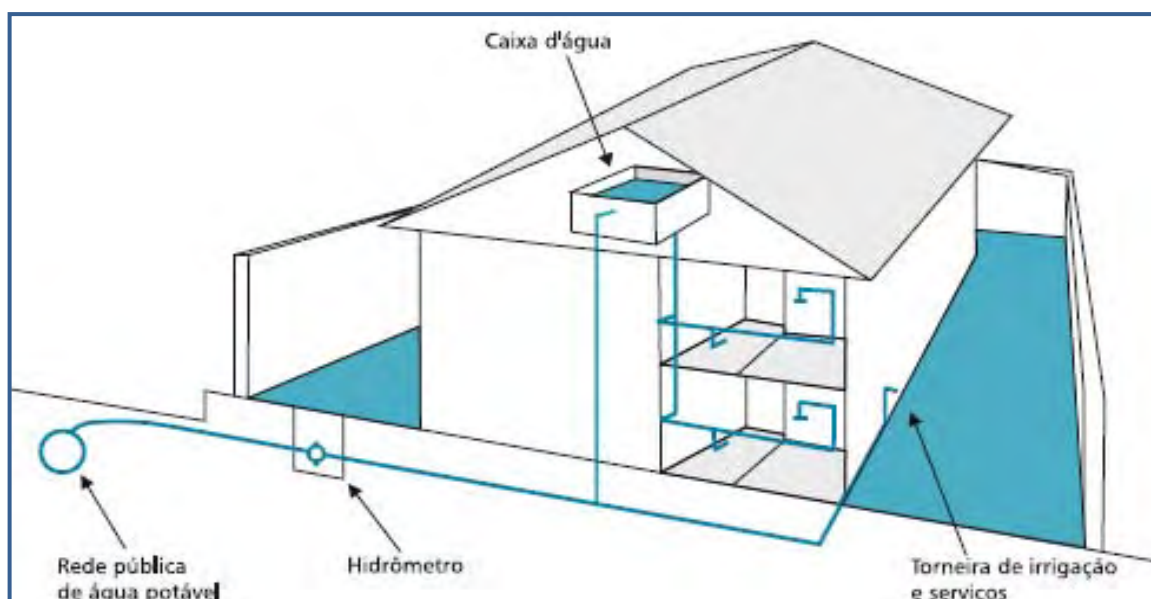


Figura 2. Instalação hidráulica residencial.

Fonte: BRASIL, 2006b.

As responsabilidades do controle de qualidade da água pelas agências de tratamento vão até a entrada da residência, onde estão o cavalete e o hidrômetro que registra o consumo de água; a partir deste ponto a conservação da água recai sobre os proprietários ou usuários do imóvel (BRASIL, 2006b; SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2012).

Nos domicílios, os níveis de contaminação elevam-se pela precariedade das instalações hidráulico-sanitárias, pela falta de manutenção dos reservatórios domiciliares e pelo manuseio inadequado da água (BRASIL, 2006c).

O reservatório domiciliar é um fator deteriorante da qualidade da água nele armazenada, muitas vezes não esta adequada aos padrões de potabilidade (CAMPOS et al., 2003; SILVA et al., 2009). Os reservatórios domiciliares podem acumular impurezas trazidas pela rede de distribuição ou por falta de proteção e limpeza, geralmente estas estão instaladas em locais de difícil acesso, acumulando assim grande quantidade de matéria orgânica e causando alterações de pH, turbidez e diminuição do cloro residual, além de criar condições

para crescimento de bactérias proporcionando a formação de biofilme nas paredes internas (CAMPOS et al., 2003; JULIÃO, 2011).

A qualidade da água armazenada nos reservatórios domiciliares geralmente não é conhecida, pois chega tratada do sistema de distribuição, mas no momento do consumo já sofreu alterações durante o tempo que permaneceu armazenada (D'ÁGUILA et al., 2000).

3. MICROBIOLOGIA DA ÁGUA

A exposição aos contaminantes presentes na água pode ocorrer através do contato, ingestão e inalação de aerossóis (BARTRAM et al., 2004). As águas contêm uma diversidade de microrganismos entre vírus, protozoários, bactérias, algas e helmintos (Quadro 3). Alguns agentes patogênicos são encontrados naturalmente no ambiente, enquanto outros podem contaminar os mananciais por resíduos animais através da agropecuária ou resíduos humanos devido a esgotos lançados diretamente nas águas e até mesmo aterros sanitários que atingem os poços e lençóis freáticos (DELPLA et al., 2009). Na tubulação dos sistemas de distribuição os microrganismos podem formar biofilmes se o desinfetante residual não for o suficiente para impedir uma recontaminação (BERRY et al., 2006).

Quadro 3. Patógenos microbianos presentes na água.

Organismo	Doença	Transmissão e origem	Características Clínicas
Helmintos			
<i>Schistosoma spp.</i>	Esquistossomose	Contato com a água de superfície infectada com cercarias.	Danos nos tratos urinários ou intestinais, câncer de bexiga.
Protozoários			
<i>Giardia duodenalis</i>	Giardíase	Disseminação por via oral-fecal através da água potável ou de recreação.	Diarréia e dor abdominal, perda de peso e déficit de crescimento.
<i>Cryptosporidium parvum</i>	Criptosporidiose	Disseminação por via oral-fecal através da água potável de recreação.	Diarréia muitas vezes prolongada.

Continua

Organismo	Doença	Transmissão e origem	Características Clínicas
Protozoários			
<i>Entamoeba histolytica</i>	Amebíase	Disseminação por via oral-fecal através da água potável.	Diarréia e disenteria podem ser graves.
<i>Toxoplasma gondii</i>	Toxoplasmose	Água contaminada por animais felinos.	Febre glandular, danos fetal em mulheres grávidas.
Amebas de vida livre	Meningoencefalite amebiana.	Aspiração de água de superfície infectada.	Encefalite fatal.
Algas			
Cianobactérias	-	Toxinas na água potável ou contato direto com florações de água de superfície.	Hepatite, dermatite, sintomas respiratórios potencialmente fatais.
Bactérias			
<i>Vibrio cholerae</i>	Cólera	Água potável.	Diarréia aquosa pode ser grave.
<i>Salmonella spp.</i>	Salmonelose	Surtos ocasionais com água potável.	Diarréia, dor abdominal com cólicas e febre.
<i>Salmonella typhi</i>	Tifóide	Água potável.	Mal-estar, febre e dor abdominal com alta mortalidade.
<i>Shigella spp.</i>	Shigelose (disenteria bacilar)	Água potável e de lazer.	Diarréia freqüentemente com perda de sangue.
<i>Campylobacter spp.</i>	Campilobacteriose	Água potável e de lazer.	Diarréia freqüentemente com perda de sangue.
<i>E. coli</i> enterotoxigênica	-	Água potável.	Diarréia aquosa.
<i>E. coli</i> enterohemorrágica	-	Água potável e de lazer.	Diarréia sanguinolenta e a síndrome hemolítica urêmica em crianças.
<i>Yersinia spp.</i>	-	Água potável.	Febre, diarréia e dor abdominal.

Continua

Organismo	Doença	Transmissão e origem	Características Clínicas
Bactérias			
<i>Helicobacter pylori</i>	-	Água potável.	Gastrite que pode evoluir para o câncer gástrico.
<i>Mycobacteria spp. não a M. tuberculosis</i>	-	Instalações de água potável em hospitais, alguns de recreação.	Incluem doenças respiratórias, infecções de feridas, doenças de pele, entre outras.
<i>Pseudomonas</i>	-	Água mineral.	Infecções com ampla localização e severidade, no trato respiratório, trato urinário e corrente sanguínea.
<i>Legionella</i>	Legionelose ou doença do legionário	Sistemas de distribuição de água.	Doenças respiratórias, pneumonia aguda com sintomas como febre alta, dores de cabeça, calafrios, diarreia e tosse seca.
<i>Aeromonas</i>	-	Amplamente difundida nos ambientes aquáticos, sendo isoladas de águas doces, salgadas, tratadas, estuários e esgotos domésticos.	Causam gastroenterites, septicemias e infecções do tecido mole em humanos.
Vírus			
Hepatite A e vírus da hepatite E	Hepatite viral.	Água potável e de lazer.	Hepatite.
Enterovírus	Diversas, incluindo a poliomielite.	Água potável e de lazer.	Vários.

Fonte: Adaptado de Hunter, 2003.

Alguns organismos causam sérios agravos à saúde, como por exemplo, a febre tifóide, a cólera e a hepatite, outros são responsáveis por consequências mais amenas como diarreias provocadas por rotavírus e *Cryptosporidium*, porém o quadro pode agravar se os acometidos forem grupos vulneráveis como idosos ou crianças subnutridas ou indivíduos imunocomprometidos (BRASIL, 2006a). A distribuição de muitos agentes patogênicos varia substancialmente de um país para outro, alguns patógenos como *Vibrio cholerae*, vírus da

hepatite E e esquistossomose são restritos a certos países tropicais enquanto outros, tais como criptosporidiose e campilobacteriose são provavelmente generalizada (HUNTER, 2003). Os regulamentos para monitoramento microbiológico nas águas é definido por cada país (ROMPRE et al., 2002). No Brasil, a Portaria nº 2.914 de 12 de Dezembro de 2011 regula a qualidade para água de consumo e usa como parâmetro microbiológico de potabilidade os coliformes totais e coliformes termotolerantes/*Escherichia coli*, que são indicadores de contaminação fecal, além da contagem padrão em placa de bactérias heterotróficas em 20% das amostras analisadas; em complementação recomenda-se a inclusão de pesquisa de organismos patogênicos como de enterovírus, cistos de *Giardia* spp e oocistos de *Cryptosporidium* SP (BRASIL, 2006a).

1.4 Coliformes totais e coliformes termotolerantes/*Escherichia coli*

A identificação dos microrganismos patogênicos na água é geralmente demorada, complexa e cara (ROMPRE et al., 2002). Por essa razão, se recorre à identificação dos organismos indicadores de contaminação e qualidade da água, as bactérias do grupo coliforme são de utilização tradicional e quase universal, classicamente definidas como:

- Coliformes totais (CT): São bacilos gram-negativos, aeróbios ou anaeróbios facultativos, não formadores de esporos, oxidase-negativos, que fermentam a lactose com produção de ácido, gás e aldeído a $35,0 \pm 0,5$ °C em 24-48 horas e que podem apresentar atividade da enzima β -galactosidase (BRASIL, 2006b). A esse grupo pertencem os gêneros *Escherichia*, *Citrobacter*, *Klebsiella* e *Enterobacter*, que não são exclusivamente de origem fecal podendo ocorrer naturalmente no solo, na água e em plantas, não sendo patogênicos (BRASIL, 2006b; SOLLER et al., 2010). A presença de CT em água potável fornece uma indicação de qualquer falha no processo de desinfecção ou um forte crescimento de biofilme no sistema de distribuição e até possível infiltração da água de superfície nas tubulações (ROMPRE et al., 2002; DUNLING; WANDA, 2008; SOLLER et al., 2010)
- Coliformes termotolerantes: É um subgrupo dos coliformes totais que também inclui bactérias de origem não exclusivamente fecal, porém em proporção bem menor. Os termotolerantes fermentam a lactose a $44,5 \pm 0,2$ °C em 24 horas; tendo como principal representante a *Escherichia coli* de origem exclusivamente fecal (BRASIL, 2006b).

- *Escherichia coli*: Produz indol a partir do triptofano, oxidase-negativa, não hidrolisa a uréia e apresenta atividade das enzimas β -galactosidase e β -glicoronidase, sendo considerado o mais específico indicador de contaminação fecal e de eventual presença de organismos patogênicos (ROMPRE et al., 2002; BRASIL, 2006b).

Um bom organismo indicador deve ser de origem exclusivamente fecal, apresentar maior resistência que os patogênicos aos processos de tratamento, ser removido ou inativado por meio do tratamento da água pelos mesmos mecanismos e na mesma proporção que os patogênicos, apresentar-se em maior número que os patogênicos, ser de fácil identificação e não se reproduzir no meio ambiente (BRASIL, 2006b). Sendo assim, os coliformes termotolerantes são considerados bons indicadores de contaminação fecal, pois possuem melhor relação com a presença de *E. coli*, aliado à simplicidade das técnicas laboratoriais de detecção (BRASIL, 2006b).

O pressuposto do emprego de organismos indicadores é o de que a ausência dos indicadores expressa a ausência dos patogênicos e a presença dos indicadores pode indicar falha ou insuficiência no tratamento (BRASIL, 2006b). O número de amostras necessárias para o monitoramento microbiológico depende do tipo de sistema e da população que é servida (SOLLER et al., 2010; BRASIL, 2011). No Brasil, de acordo com a Portaria nº 2.914 de 12 de Dezembro de 2011, para os coliformes totais no sistema de distribuição (reservatórios e rede) que abastece menos de 20000 habitantes apenas uma amostra entre as examinadas no mês poderá apresentar resultado positivo, já para sistemas que abastecem a partir de 20000 habitantes, deve haver ausência em 95% das amostras examinadas no mês e para *Escherichia coli*, é recomendado ausência em qualquer amostra no sistema de distribuição (BRASIL, 2011).

1.5 Bactérias Heterotróficas

O termo “heterotrófico” refere-se a todos os organismos que utilizam nutrientes orgânicos para seu crescimento e multiplicação; e nesse grupo estão as bactérias, os bolores e as leveduras (ALLEN et al., 2004; BARTRAM et al., 2004, EDBERGA; ALLEN, 2004). Estão naturalmente presentes nas águas, alimentos, vegetação, solo e ar (ALLEN et al., 2004).

O teste usado para a análise desses microrganismos nas águas é referido como “contagem de bactérias heterotróficas” ou “heterotrophic plate count” (HPC) (BARTRAM et al., 2004; EDBERGA; ALLEN, 2004). Os termos heterotróficos e “contagem de bactérias heterotróficas” não são sinônimos, o método enumera apenas uma fração das bactérias

heterotróficas e não é possível diferenciar se estão presentes os patógenos em potencial (ALLEN et al., 2004; BARTRAM et al., 2004). O número de bactérias na água potável varia muito dependendo da qualidade da água, do tipo de tratamento, da idade e a condição do sistema de armazenamento e distribuição, da concentração de compostos orgânicos dissolvidos na água, da temperatura da água, do tempo decorrido entre a estação de tratamento e os locais de amostragem, e por fim do método de contagem utilizado com tempo e temperatura de incubação específicos (ALLEN et al., 2004). O método de incubação leva a uma ampla gama de resultados quantitativos e qualitativos; as temperaturas empregadas variam de cerca de 20 a 40 ° C, o tempo de incubação de algumas horas a dias e as condições de nutrientes varia de baixa para alta concentração (BARTRAM et al., 2004). Nenhum meio ou método enumera todas as bactérias na água analisada e os organismos recuperados também variam entre amostras consecutivas em um único local (ALLEN et al., 2004; BARTRAM et al., 2004).

O nível “de preocupação” comumente usado é 500 unidades formadoras de colônias/mL (UFC/mL), originado a partir de estudos que examinaram o efeito causado quando há uma grande densidade de bactérias heterotróficas na análise de coliformes totais pelos métodos de tubos múltiplos e membrana filtrante, as pesquisas realizadas sugerem que a alta contagem de heterotróficas interferem no crescimento de coliformes em meios de laboratório, ocultando assim sua presença na amostra (ALLEN et al., 2004).

Certas bactérias heterotróficas são consideradas patógenos oportunistas, ou seja, capaz de causar doenças em humanos vulneráveis e imunocomprometidos (ALLEN et al., 2004; BARTRAM et al., 2004). Os patógenos oportunistas em água potável incluem *Pseudomonas*, *Klebsiella* e *Aeromonas*, porém não há provas de que concentrações encontradas na água sejam suficientes para causar doenças em seres humanos saudáveis (ALLEN et al., 2004). As bactérias que ocorrem naturalmente (flora autóctone) não possuem fatores de virulência, tornando seus números na água potável irrelevantes para o risco a saúde, exceto nas populações imunocomprometidas (ALLEN et al., 2004).

De acordo com a USEPA, a contagem de bactérias heterotróficas é um método analítico usado para medir a variedade de bactérias que são comuns na água e quanto menor a concentração melhor é o sistema de manutenção na estação de tratamento. Portanto, este método presta-se ao papel de indicador auxiliar da qualidade da água ao fornecer informações adicionais sobre eventuais falhas na desinfecção, colonização e formação de biofilmes no sistema de distribuição, eventuais alterações na qualidade da água ou possível não-integridade do sistema de distribuição (BARTRAM et al., 2004; BRASIL, 2006b). Adicionalmente, a

contagem de bactérias heterotróficas serve como um controle de qualidade das análises de coliformes, já que elevadas densidades de bactérias podem inibir o crescimento dos coliformes em meios de cultura à base de lactose (ALLEN et al., 2004; BRASIL, 2006b).

4. CONTROLE FÍSICO-QUÍMICO DA ÁGUA

4.1 Turbidez

A turbidez de uma amostra de água é o grau de atenuação de intensidade que um feixe de luz sofre ao atravessá-la devido à presença de sólidos em suspensão, tais como partículas inorgânicas (areia, silte, argila) e detritos orgânicos (algas, bactérias, plâncton, vegetação) (COMPANHIA ESTADUAL DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL, 2009).

Os mananciais superficiais podem apresentar variações significativas entre períodos de chuva e estiagem. A erosão das margens dos rios em estações chuvosas é um exemplo de fenômeno que resulta em aumento da turbidez das águas e que exige manobras operacionais, como alterações nas dosagens de coagulantes nas estações de tratamento de águas (COMPANHIA ESTADUAL DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL, 2009).

Na água filtrada, a turbidez assume uma função de indicador sanitário, pois a remoção de turbidez por meio da filtração indica a remoção de partículas em suspensão incluindo cistos de *Giardia spp.* e oocistos de *Cryptosporidium spp.* (BRASIL, 2011).

A turbidez da água após a pré-desinfecção, precedida ou não de filtração, é também um parâmetro de controle da eficiência da desinfecção, pois as partículas em suspensão podem proteger os microrganismos da ação do desinfetante (BRASIL, 2006b).

O Quadro 4, mostra o padrão de turbidez para água pós-filtração ou pré-desinfecção segundo a Portaria MS nº2914/2011.

Quadro 4. Padrão de turbidez para água pós-filtração ou pré-desinfecção segundo a Portaria MS nº 2914/2011.

TRATAMENTO DA ÁGUA	VMP (Valor máximo permitido)
Desinfecção (águas subterrâneas)	1,0 uT* em 95% das amostras
Filtração rápida (tratamento completo ou filtração direta)	0,5 uT* em 95% das amostras
Filtração lenta	1,0 uT* em 95% das amostras

*uT= unidade de turbidez

4.2 Cloro residual

No sistema de distribuição a manutenção de residuais de cloro tem por objetivo prevenir a recontaminação sendo sua medida também um indicador da segurança da água distribuída, onde deve ser mantido no mínimo 0,2 mg/L e no máximo 2,0 mg/L de cloro residual livre (BRASIL, 2011). Em geral, considera-se que os problemas de odor e sabor na água são mais sentidos em concentrações acima de 1,0 mg/L e que nenhum efeito adverso à saúde é observado até teores de cloro livre de 5,0 mg/L (BRASIL, 2006a).

4.3 pH

Muitos processos do tratamento da água são dependentes do pH, tais como a coagulação, a floculação e a desinfecção. Em meio mais ácido ($\text{pH} < 8$) o cloro adicionado à água forma rapidamente o ácido hipocloroso (HClO), também conhecido como cloro livre, componente ativo responsável pela capacidade de desinfecção do cloro (BRASIL, 2006c). A própria distribuição da água final é afetada pelo pH, sabe-se que as águas ácidas são corrosivas e que as alcalinas são incrustantes, por isso, o pH final da água deve ser corrigido com a adição de cal para ser mantido próximo à neutralidade, para que não ocorra nenhum dos efeitos indesejados mencionados (BRASIL, 2006b; COMPANHIA ESTADUAL DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL, 2009).

As águas para abastecimento público devem apresentar valores na faixa entre 6,0 a 9,5; de acordo com a Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011).

4.4 Flúor

A aplicação de flúor objetiva a prevenção da cárie dentária, principalmente em consumidores até 14 anos de idade. O flúor é aplicado sob a forma de fluoreto de sódio, fluossilicato de sódio e ácido fluossilícico (BRASIL, 2006a). O VMP é de 1,5mg/L (BRASIL, 2011). Para o Estado de São Paulo, o teor ideal pode variar entre 0,6 a 0,8 mg/L; este valor foi calculado seguindo a Portaria n.º 635/1976 que estabelece os limites para a concentração do fluoreto em razão da média das temperaturas máximas diárias durante um período de 5 anos, isso deve ser feito pois o clima e a temperatura de cada região afeta o consumo médio diário de água por pessoa (BRASIL, 1976; SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2012)

O fluoreto ingerido através da água é quase completamente absorvido pelo corpo humano e uma vez absorvido, é distribuído rapidamente, grande parte é retida nos ossos

enquanto que uma pequena parte nos dentes (COMPANHIA ESTADUAL DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL, 2009). O fluoreto reduz a solubilidade da parte mineralizada do dente, tornando-o mais resistente à ação de bactérias e inibindo processos enzimáticos que dissolvem a substância orgânica protéica e o material calcificante do dente (COMPANHIA ESTADUAL DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL, 2009). Dosagens excessivas além do VMP pela legislação vigente podem ser prejudiciais à saúde, provocando o desenvolvimento de fluorose dentária, caracterizada pela hipomineralização e maior porosidade da região imediatamente abaixo da superfície do esmalte dentário (BRASIL, 2006a; COMPANHIA ESTADUAL DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL, 2009; FRAZÃO et al., 2011).

5. SUBPRODUTOS DA DESINFECÇÃO

5.1 Trihalometanos

A cloração é utilizada como um método de desinfecção no tratamento de água para eliminar agentes patogênicos e proteger a saúde humana contra doenças de veiculação hídrica. No entanto a matéria orgânica presente naturalmente na água reage com o cloro durante o tratamento formando os SPD, tais como: Trihalometanos, Ácido haloacéticos, Haloacetonitrilas, Halocetonas, dentre outros compostos conhecidos e desconhecidos, mais de 600 já foram relatados (RICHARDSON et al., 2007). Os THMs são os compostos de maior prevalência na formação de espécies halogenadas (KIM et al., 2002; BRASIL, 2006b; ATES et al., 2007). São formados por carbono simples, substituídos por halogênios e possuem a fórmula geral CHX_3 , onde X pode ser cloro, bromo e, possivelmente, iodo (TOMINAGA; MIDIO, 1999).

Quadro 5. Fórmulas químicas e denominações dos trihalometanos

Fórmula química	Denominações
1. $CHCl_3$	Triclorometano, Clorofórmio
2. $CHBrCl_2$	Bromodiclorometano
3. $CHBr_2Cl$	Dibromoclorometano
4. $CHBr_3$	Tribromometano, Bromofórmio
5. $CHCl_2I$	Dicloroiodometano
6. $CHClBrI$	Bromocloroiodometano
7. $CHClI_2$	Clorodiiodometano
8. $CHBr_2I$	Dibromoiodometano
9. $CHBrI_2$	Bromodiiodometano
10. CHI_3	Triiodometano, Iodofórmio

Fonte: TOMINAGA E MIDIO, 1999.

Clorofórmio, Bromodiclorometano, Dibromoclorometano e Bromofórmio são referidos na literatura como os trihalometanos totais (THMt). Entre os THMt o clorofórmio é o composto mais frequentemente detectado (RICHARDSON et al., 2007; CHOWDHURY et al., 2010).

Os primeiros cientistas tornaram-se conscientes dos SPD no início de 1970, quando foi relatada a presença de clorofórmio e outros compostos na água clorada (ROOK, 1974). Em 1976, a USEPA publicou os resultados de uma pesquisa nacional que mostrou que o clorofórmio e outros THMs foram onipresentes em água clorada (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1998). No mesmo ano, o “National Cancer Institute” publicou os resultados de um estudo mostrando que o clorofórmio foi carcinogênico em animais de laboratório (NATIONAL CANCER INSTITUTE, 1976). Como resultado dessas observações, o clorofórmio foi reconhecido como uma questão de saúde pública (RICHARDSON et al., 2007).

Apenas um subconjunto dos THMs e alguns poucos SPD são atualmente regulados no Brasil e EUA (Quadro 1), mas suas concentrações são assumidas como substitutos adequados para exposição a misturas dos demais compostos químicos secundários presentes na água para consumo (FRANCIS et al., 2009). No Brasil o VMP pela Portaria MS nº 2914/2011 é de 100 µg/L, porém o cumprimento desse valor nunca deve vir em prejuízo dos padrões microbiológicos (BRASIL, 2006b). Por causa dos benefícios principais da cloração da água e devido a seus resultados associados à formação de SPD uma análise de risco entre os níveis microbiológicos e os riscos químicos torna-se necessários, no entanto, na prática isso constitui um grande desafio, porque muitas vezes as condições que levam a melhor eficiência da desinfecção também podem levar a uma maior formação de subprodutos, o regime regulatório (Figura 3) deve estabelecer os níveis de risco aceitáveis para ambos (SADIQ; RODRIGUEZ, 2004).

São diversas as variáveis que influenciam a formação de THMs, tais como: concentração e propriedades da matéria orgânica, dosagem de cloro e cloro residual livre, concentração de íons brometo, tempo de contato, pH, época do ano e temperatura.

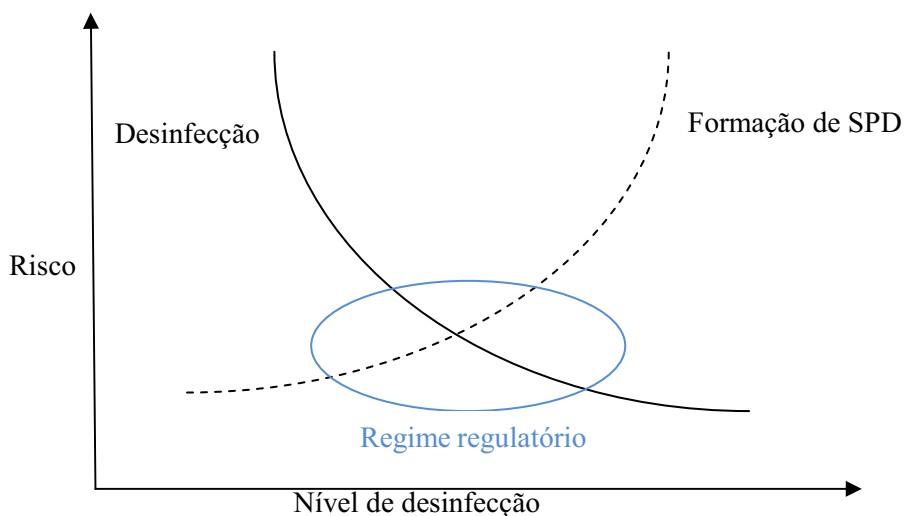


Figura 3. Regime regulatório entre desinfecção e formação de subprodutos.

Fonte: SADIQ; RODRIGUEZ, 2004.

5.2 Fatores de influência na formação de Trihalometanos

As estações do ano exercem uma influência direta sobre a temperatura da água e a desinfecção em uma estação de tratamento é afetada por essa mudança. Geralmente, as condições que interferem na eficiência da desinfecção e nos requisitos para manter resíduos de desinfetante nos sistemas de distribuição, são as mesmas que afetam a formação de SPD (SADIQ; RODRIGUEZ, 2004).

Além da dosagem de cloro necessária para a desinfecção, as estações de tratamento necessitam manter o cloro residual entre 0,2 a 2,0 mg/L, com a finalidade de evitar o reaparecimento de microrganismos ao longo dos sistemas de distribuição de água (BRASIL, 2011). Porém, durante as épocas do ano em que as águas ficam quentes, é mais difícil manter esse residual em todas as partes do sistema de distribuição, pois com o aumento da temperatura o desinfetante reage mais rápido com produtos químicos e orgânicos dissolvidos na água e com os microrganismos que se multiplicam mais rapidamente (BEGER et al., 2009; SADIQ; RODRIGUEZ, 2004). Portanto, para manter-se entre a faixa adequada no sistema de distribuição, doses de cloro mais elevadas são aplicadas durante o verão e conseqüentemente ocorrerá uma maior produção de THMs (SADIQ; RODRIGUEZ, 2004). Golfopoulos e Arhonditsis (2002) observaram a correlação entre temperatura e dosagem de cloro em águas

de uma estação de tratamento em Atenas, atribuindo as altas concentrações de subprodutos principalmente à aplicação de doses mais elevadas durante os meses quentes, a fim de compensar as perdas devido a temperatura da água mais elevada. A sazonalidade em relação à quantidade de THMs (Clorofórmio e Diclorobromometano) foi observada por esses autores, havendo uma tendência crescente durante o verão e decrescente durante o inverno, enquanto primavera e outono mantiveram-se em níveis intermediários.

O tempo de resistência ou tempo de contato é citado em diversos trabalhos como um fator que também contribui para a formação de THMs. Em condições naturais a formação de subprodutos não é instantânea e as concentrações tendem a aumentar com o tempo de residência da água em reservatórios e ao longo do sistema de distribuição (TOMINAGA; MIDIO, 1999; BAYTAK et al., 2008). Mas isso ocorrerá apenas se houver cloro residual e MON suficiente para satisfazer a reação de formação de THMs, caso contrário a concentração do composto se manterá (MEYER, 1994).

O princípio de que quanto mais elevada a temperatura, a dose de cloro e o tempo de contato, maior será a probabilidade de formação de THMs é aceito por diversos autores e comprovado tanto em análises de campo como em laboratório, esses fatores podem se correlacionar ou agir isoladamente (GOLFINOPOULOS; ARHONDITSIS, 2002; LIANG; SINGER, 2003; ROCCARO et al., 2008; YE et al., 2009; CHOWDHURY et al., 2010).

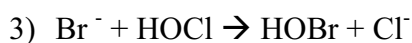
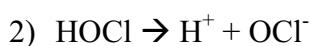
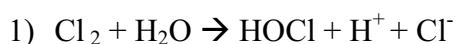
Roccaro et al. (2008) utilizaram água de uma estação de tratamento na Itália e, no experimento em laboratório, notaram a forte influência sobre a formação de SPD à medida em que aumentava a temperatura e variava a dosagem de cloro, concluindo que, temperatura e dosagem de cloro mais elevadas resultaram em concentrações maiores de THMs em um tempo igual de reação.

Chowdhury et al. (2010), também realizaram seu experimento em laboratório utilizando amostras de água de 17 sistemas de tratamento no Canadá, observando os efeitos do tempo e temperatura sobre a formação de clorofórmio em presença de íons brometo. Para amostras com período de reação de 48h e dosagem fixa de íons brometo, a concentração de CHCl_3 aumentou de 89,6 ppb para 104,6 ppb enquanto a temperatura era aumentada de 16 para 25° C. Os mesmos autores também observaram como ocorre a variação das espécies de THMs com diferentes doses de íons brometo. O aumento da concentração de íons brometo de 40 para 120 ppb diminuiu a formação de CHCl_3 de 68 para 60,1 ppb (-7,9 ppb) durante um período de reação 48 h e temperatura fixa, e aumentou a formação de BDCM (bromodiclorometano) de 13,5 para 29,2 ppb (+15.7 ppb). O estudo também comprova que quanto maior o tempo de contato maior a formação de subprodutos.

Entre os THMt, o clorofórmio é o composto mais freqüentemente detectado, porém, se a presença de íons brometo na água bruta for maior que a de cloro, gradualmente a concentração de THMs clorados é mudada para THMs bromados, podendo ser a concentração de bromofórmio maior que a de clorofórmio (WESTERHOFF et al., 2004; CHOWDHURY et al. 2011). O trabalho de Baytak et al. (2008) mostrou claramente essa relação, analisando água de torneiras da Turquia. Em uma das cidades chamada Urla, devido aos níveis extremamente elevados de brometo de lítio (1,1 - 3,4 mg/L), a concentração de bromofórmio contribuiu com cerca de 95% dos THMs, mas para as amostras na cidade de Hatay, as concentrações de bromofórmio representaram apenas 3%, pois os níveis de brometo eram menores (média 0,24 mg/L) na água bruta a ser tratada.

Íons brometo estão naturalmente presentes na água do mar e também podem ser encontrados em algumas fontes de água potável, pois com a subida da maré acontece a intrusão de água salgada nos aquíferos costeiros, além disso, o brometo pode estar presente em fontes do interior devido aos compostos geológicas ou efluentes industriais (KAMPIOTI; STEPHANOU, 2002; BONACQUISTI, 2006; BROOKMAN et al., 2011).

A oxidação de bromo acontece na forma de ácido hipobromoso (HOBr) que reage de maneira análoga ao ácido hipocloroso (HOCl) para formar as espécies bromadas dos THMs (KAMPIOTI; STEPHANOU, 2002). O cloro molecular (Cl_2) em água forma ácido hipocloroso (HOCl) (1), esse ácido formado se dissocia em ânion hipoclorito (OCl^-) e íon hidrogênio (H^+) (2), mas se o ânion brometo (Br^-) estiver presente na água, este será oxidado pelo HOCl formando o ácido hipobromoso (HBrO) (3). Os ácidos hipocloroso e hipobromoso reagem com MON presente em água e formam subprodutos como os THMs (BORGES et al., 2002; WESTERHOFF et al., 2003; LIANG; SINGER, 2003).



As águas de abastecimento em geral apresentam pH entre 5 e 10, quando as formas presentes são o ácido hipocloroso (HCOl) e o íon hipoclorito (OCl^-), o cloro existente sob essas duas formas é definido como cloro residual livre (MEYER, 1994). Assim como a temperatura, a dose de cloro e o tempo de contato, a formação de THMs aumenta em valores de pH maiores (SADIQ; RODRIGUEZ, 2004). Um estudo de campo feito por Garcia-VillaNova et al. (1997) em pontos do sistema de distribuição de água da cidade de Salamanca na Espanha, comprovou o efeito geral do pH em todos os pontos de amostragem. Ye et al.

(2009) coletaram amostras de água de 41 estações de tratamento em 6 cidades da China e observaram que a variação do pH de 6 a 8,5 tem efeito significativo sobre a formação de THMs, aumentando a produção do composto em pH mais altos.

Chowdhury et al. (2010) em seu estudo de laboratório com águas do Canadá também testaram os efeitos do pH na formação CHCl_3 utilizando diferentes tempos de reação e concentração de íons brometo. Em uma concentração fixa de 80 ppb de íon brometo, a formação de CHCl_3 aumentou de 63 ppb para 87,6 ppb durante o período de 48 h de reação quando o pH foi aumentado 6 para 8,5.

Dentre essas variáveis a quantidade de matéria orgânica é a principal, pois esta é o precursor para a formação de THMs. A matéria orgânica natural (MON) está presente na água de mananciais pela decomposição de folhas da vegetação, degradação e lixiviação de detritos orgânicos na bacia (LIANG; SINGER, 2003; DELPLA et al., 2009). A MON consiste em uma fração hidrofóbica, composta principalmente de materiais húmicos e fúlvicos e uma fração hidrofílica, a distribuição destas matérias diferem dependendo da origem e os processos biogeoquímicos envolvidos dentro dos sistemas terrestres e aquáticos (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1999; LIANG; SINGER, 2003; JUNG; JUNG SON, 2008). As frações orgânicas hidrofóbicas têm maior peso molecular e são ricas em carbono aromático, possuem estruturas fenólicas e ligações duplas conjugadas (LIANG; SINGER, 2003; HUA; RECKHOW, 2007; MATILAINEN et al., 2011). O material orgânico hidrofílico é tipicamente de baixa massa molecular e rico em estruturas alifáticas, tais como cetonas e álcoois e compostos nitrogenados (como carboidratos, açúcares e aminoácidos) (LIANG; SINGER, 2003; HUA; RECKHOW, 2007).

Liang e Singer (2003) analisando águas de 5 estações nos EUA concluíram que o cloro foi mais reativo com a fração hidrofóbica e o bromo foi mais reativo com a fração hidrofílica na formação de THMs, portanto o cloro é mais reativo com precursores aromáticos (LIANG; SINGER, 2003; CHOWDHURY et al., 2010).

Ácidos hidrofóbicos constituem a maior fração da MON aquática, correspondendo por mais da metade do carbono orgânico dissolvido (COD) em água (LEENHEER; CROUÉ, 2003; HUA; RECKHOW, 2007; MATILAINEN et al., 2011). De acordo com o trabalho de Jung e Jung Son (2008), a fração hidrofóbica possui maior potencial de formação de THMs que a porção hidrofílica, ainda segundo os autores a concentração de matéria orgânica hidrofóbica e hidrofílica varia pouco ao longo de um ano.

5.3 Riscos à saúde pela ingestão de Trihalometanos

A água clorada normalmente contém clorofórmio juntamente com os outros THMs e uma grande variedade de SPD. As principais vias de exposição que podem levar à absorção potencialmente significativa desses compostos incluem a ingestão de água da torneira, alimentos e bebidas; e a inalação e exposição dermal durante atividades como tomar banho e nadar (BATTERMAN, 2002). Além de um determinado nível esses subprodutos podem se tornar uma questão de saúde pública devido ao risco potencial de efeitos adversos à saúde humana e potencial causador de câncer.

O primeiro bioensaio da carcinogênese do clorofórmio foi realizado em 1976 pelo “National Cancer Institute” nos EUA, esse estudo revelou que o clorofórmio pode causar um aumento da incidência de tumores renais em ratos machos e uma incidência aumentada de tumores hepáticos em camundongos machos e fêmeas, porém não houve estudos suficientes em humanos (NATIONAL CANCER INSTITUTE, 1979). Muitos outros estudos a partir de então foram realizados e até os dias de hoje ainda é um tema muito discutido, mas sem uma conclusão final.

Estudos epidemiológicos fornecem informações extremamente úteis sobre a exposição humana à água clorada, que complementam os dados obtidos com teste em animais. O Quadro 6, apresenta alguns estudos epidemiológicos publicados na área.

Quadro 6. Estudos epidemiológicos sobre a carcinogenicidade de THMs em humanos.

Autores	Tipo de estudo	Estudo	Efeito	Conclusão
Costet et al., 2011	Meta-análise de 3 estudos caso-controle na França, Finlândia e Espanha.	Exposição a THMs por ingestão de água de torneira.	Câncer de bexiga.	Houve um risco significativamente aumentado em homens que foram expostos a níveis acima de 25 µg /L de THMs durante sua vida.
Bove et al., 2007	Estudo caso-controle na Região Oeste do estado de Nova York, EUA, 1998-2003.	Avaliação dos efeitos da variabilidade geográfica em relação a exposição ao grupo dos THMs através da água de torneira sobre as razões de chances e probabilidades para o câncer retal em homens brancos.	Câncer retal.	Foi observado um risco aumentado de câncer retal em áreas com os maiores níveis de bromofórmio, seguido por clorodibromometano e bromodiclorometano. Os níveis de THMs no sistema de distribuição de água apresentou variação que foi devido à idade da água.

Continua

Autores	Tipo de estudo	Estudo	Efeito	Conclusão
Chevrier et al. 2004	Estudo caso-controle na França, 1985-1987.	Comparação entre níveis de THMs, tempo de exposição em 3 tipos de tratamento de água (ozonização, cloração ozonização / cloração).	Câncer de bexiga.	Ozonização em combinação com cloração diminui a concentração de THMs em água tratada e elimina algumas das mutagenicidade da água bruta.
Vinceti et al. 2004	Estudo de coorte retrospectivo na Itália, 1987-1999.	Taxa de mortalidade vs. câncer em consumidores de água potável com altas taxas de THMs.	15 tipos de câncer incluindo cólon, reto e bexiga.	A taxa de mortalidade de todos os tipos de câncer mostraram um aumento estatisticamente significativo, porém pequeno para os machos que consumiram água potável com THMs em altas doses. Para as mulheres, não aumento estatisticamente significativo. Câncer de estômago em homens foi o único cancro individual em que um excesso estatisticamente significativo na mortalidade foi detectado.
Villanueva et al., 2004	Revisão e meta-análise de seis estudos caso-controle.	Estimativas para exposição à THMs e consumo de água durante um período de 40 anos.	Câncer de bexiga.	A meta-análise sugere que o risco de câncer de bexiga em homens aumenta com a exposição em longo prazo para THMs. Um padrão de dose-resposta foi observado entre os homens expostos ao THMs, com risco estatisticamente significativo visto em exposições superiores a 50 µg / L. Não houve associação entre THMs e câncer de bexiga para as mulheres.
Villanueva et al. 2003 (e Goebell et al. 2004)	Revisão e meta-análise de seis estudos caso-controle e 2 estudos de coorte.	Comparação entre fonte de água e duração estimada de exposição à água clorada.	Câncer de bexiga.	Os resultados meta-análise mostrou um risco moderado de câncer de bexiga atribuível a longo prazo ao consumo de água clorada para ambos os sexos, particularmente nos homens. O risco foi maior quando a exposição excedeu 40 anos.
Villanueva et al. 2001.	Análise qualitativa de 31 estudos de câncer.	Exposição e mutagenicidade dos THMs na água potável de consumo humano, em diferentes tipos de fonte de água e de desinfecção (cloração e cloraminação), e tempo de residência da água.	Câncer de bexiga, cólon, reto, e 5 outros tipos de câncer.	A evidência de câncer de bexiga é mais forte, e todos os 10 estudos de câncer de bexiga mostrou que os riscos da doença aumentou com a ingestão de água clorada. Para os autores, associações com água clorada e câncer de cólon, reto, esôfago, pâncreas, cérebro e outros cânceres eram inconsistentes.

Continua.

Autores	Tipo de estudo	Estudo	Efeito	Conclusão
King et al. 2000	População de estudo de caso-controle baseado em Ontário do sul, 1992-1994.	Comparação entre fonte de água potável e cloração. Estimativa dos níveis THMs, duração da exposição, e consumo de água da torneira.	Câncer de cólon e reto.	O risco de câncer de cólon foi estatisticamente associado com a exposição cumulativa a longo prazo para THMs em águas de superfície com cloro e água de torneira, apenas entre homens. Associações entre as medidas de exposição e câncer retal não foram observados para ambos os sexos.
Cantor et al. 1999	População de estudo de caso-controle baseado em Iowa, 1984-1987.	Comparação entre duração da exposição aos THMs (cumulativos e média), fonte de água, cloração e consumo de água.	Câncer no cérebro.	Entre os homens, foi detectado um aumento de risco estatisticamente significativo de câncer de cérebro, especialmente entre consumidores de alto nível de água da torneira. Não foram encontradas associações para as mulheres em qualquer das métricas de exposição examinadas.
Cantor et al. 1998	População de estudo de caso-controle baseado em Iowa, 1986-1989.	Comparação entre duração da exposição aos THMs (cumulativos e média), fonte de água, cloração, e consumo de água.	Câncer de bexiga	A associação estatisticamente significativa positiva entre o risco de câncer de bexiga e a exposição à água subterrâneas ou de superfície para os homens fumantes e para as mulheres em geral. Evidência limitada foi encontrada para uma associação entre o consumo de água da torneira e risco de câncer de bexiga.
Hildesheim et al., 1998	População de estudo de caso-controle baseado em Iowa, 1986-1989	Comparação entre duração da exposição aos THMs (cumulativos e média), fonte de água, cloração, e consumo de água.	Câncer de cólon e reto.	Aumento do risco de câncer retal foi associado com duração da exposição à água de superfície com cloro, com a evidência de uma relação dose-resposta. Risco de câncer retal é estatisticamente significativo com aumento de vida > 60 anos de exposição a THMs na água potável, e aumento do risco para os indivíduos com baixa ingestão de fibras dietéticas. Riscos foram semelhantes para homens e mulheres. Nenhuma associação foi detectada para exposição as medidas de água e risco de câncer de cólon.

Continua

Autores	Tipo de estudo	Estudo	Efeito	Conclusão
Koivusalo et al., 1998	População de estudo de caso-controle na Finlândia, 1991-1992.	Duração estimada a exposição residencial e nível de mutagenicidade da água potável.	Bexiga e câncer de rim.	A mutagenicidade foi associada com uma pequena exposição à água potável estatisticamente significativa, relacionada com risco para câncer nos rins e da bexiga entre os homens e associações mais fracas foram detectadas entre as mulheres. O efeito de mutagenicidade sobre o câncer de bexiga foi modificado por tabagismo, com um risco aumentado entre os não-fumantes.
Yang et al. 1998	Estudo transversal, em Taiwan, 1982-1991.	Tempo de residência de clorados (principalmente as fontes de água de superfície) em relação ao não-clorados.	Câncer de reto, pulmão, bexiga, rim, cólon e outros 11.	Câncer de fígado e todos os cânceres também estatisticamente significativamente elevados em cidades com água clorada para os homens.
Mills et al. 1998	Análise qualitativa de 22 estudos.	Examinaram os níveis THMs e consumo de água. Comparação entre fonte de água e 2 tipos de tratamento de água (cloração e cloraminação).	Câncer de cólon, bexiga e reto.	A revisão sugere possíveis aumentos nos riscos de câncer de bexiga com a exposição à água clorada. Os autores sentiram que as evidências de risco aumentado de câncer de cólon e reto são inconclusivos, apesar de evidências são mais fortes para o câncer retal.
Doyle et al. 1997	Estudo de coorte prospectivo, em Iowa, 1987-1993.	Examinou os níveis de clorofórmio e fonte de água potável.	Cólon, reto, bexiga, e 8 outros tipos de câncer em mulheres.	Aumento estatisticamente significativo do risco de câncer de cólon, de mama e todos os cânceres combinados foram observados para as mulheres expostas ao clorofórmio na água potável, com evidências de efeitos de dose-resposta. Exposição à água de superfície em comparação com os usuários das águas subterrâneas, também foi um preditor significativo de risco de câncer de cólon e de mama.
King; Marrett, 1996	Estudo caso-controle em Ontário, Canadá, 1992 - 1994.	Comparação entre fonte de água potável e cloração. Estimativa de níveis de THMs, duração da exposição, e consumo de água de torneira.	Câncer de bexiga.	Associações estatisticamente significativas entre o câncer de bexiga em água de superfície com cloro. Riscos foram estimados em 14-16%. Uma relação dose-resposta foi observada para a duração de exposições a THMs em altas taxas e risco de câncer de bexiga.

Continua

Autores	Tipo de estudo	Estudo	Efeito	Conclusão
King; Marrett, 1996.	Estudo caso-controle em Ontário, Canadá, 1992 - 1994.	Comparação entre fonte de água potável e cloração. Estimativa de níveis de THMs, duração da exposição, e consumo de água de torneira.	Câncer de bexiga.	Associações estatisticamente significativas foram detectadas para o câncer de bexiga e água de superfície com cloro, a duração ou a concentração dos níveis de THMs. Riscos atribuíveis populacionais foram estimados em 14-16%. Uma relação dose-resposta foi observada para a duração de exposições a THMs em altas taxas e risco de câncer de bexiga.
McGeehin et al., 1993.	Estudo de base populacional de caso-controle no Colorado, 1990-1991.	Comparação entre fonte de água potável, tratamento de água, e água da torneira vs. água engarrafada. Duração estimada de exposição ao THMs e níveis de THMs, nitratos, e cloro residual.	Câncer de bexiga	Associações estatisticamente significativas foram detectadas para o câncer de bexiga. O risco foi semelhante para homens e mulheres; e entre os não fumantes e fumantes. O risco atribuível foi estimado em 14,9 %. Alta ingestão de água da torneira foi associada com o risco de câncer de bexiga em uma forma de dose-resposta. Nenhuma associação foi detectada entre os níveis de THMs, nitratos, e cloro residual.
Cantor et al. 1987 (e Cantor et al. 1985).	Estudo de base populacional de caso-controle em 10 áreas dos EUA, 1977-1978.	Comparação entre fonte de água potável e consumo de água da torneira e duração da exposição.	Câncer de bexiga.	Câncer de bexiga foi estatisticamente associado com duração da exposição à água clorada superficiais para as mulheres e não fumantes de ambos os sexos. Os maiores riscos foram observados quando a duração da exposição e do nível de ingestão de água de torneira foram combinados.

Fonte: Adaptado de UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2006.

A avaliação do potencial de carcinogenicidade de substâncias químicas é geralmente baseada em estudos de longo prazo em animais e por estudos epidemiológicos sobre carcinogenicidade em humanos, principalmente a partir de exposição ocupacional, tomando por base esses estudos as agências reguladoras classificam a toxicidade dos compostos (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2006).

A USEPA assume que para agentes cancerígenos mesmo uma pequena quantidade pode desencadear mudanças e eventualmente evoluir para um quadro clínico de doença, este mecanismo é referido como “sem limiar”, porque acredita-se essencialmente que qualquer

nível de exposição a tal agente químico possua uma finita probabilidade de uma resposta cancerígena generalizada, isto é, considera-se que nenhuma dose seja livre de risco (CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL, 2005; UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2006).

Para efeitos cancerígenos a USEPA utiliza uma avaliação em duas partes, na qual primeiro é dado um valor de peso de evidência para a substância e depois é calculado um “fator de inclinação” (CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL, 2005).

Primeiro, a evidência é caracterizada separadamente por estudos em humanos e em animais, como: suficiente, limitada, inadequada ou sem dados e evidências para não causar efeito. Esses dados são então combinados e baseando-se na extensão em que o agente químico mostrou ser cancerígeno em animais, humanos ou em ambos, é dada à substância uma classificação provisória de peso de evidência (CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL, 2005; UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2006). O sistema de classificação de peso de evidência da USEPA foi publicado em 1986, em geral é uma adaptação da classificação da “International Agency For Research on Cancer” (IARC) (INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER, 1982; UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1986):

- Grupo A: cancerígeno para humanos;
- Grupo B1: Provável carcinogênico humano - com base em evidências limitadas de carcinogenicidade em humanos e evidência suficiente de carcinogenicidade em animais;
- Grupo B2: Provável carcinogênico humano - com base em provas suficientes de carcinogenicidade em animais;
- Grupo C: possivelmente carcinogênico aos seres humanos;
- Grupo D: Não classificável quanto à carcinogenicidade em humanos;
- Grupo E: Prova de não carcinogenicidade para seres humanos.

Na segunda parte da avaliação baseando-se que o agente químico é um conhecido ou provável cancerígeno humano, é calculado um valor de toxicidade que define quantitativamente a relação entre dose e resposta, isto é, o “fator de inclinação”. Geralmente, o “fator de inclinação” é uma estimativa plausível acima do limite da probabilidade de uma resposta por unidade de dose administrada por toda a vida do indivíduo (CENTRO DE

TECNOLOGIA MINERAL, 2005). O “fator de inclinação” é usado na avaliação de risco para estimar uma probabilidade acima do limite de um indivíduo desenvolver câncer como resultado da exposição a um particular nível de um agente químico potencialmente cancerígeno (CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL, 2005). Os fatores de inclinação sempre são acompanhados da classificação do peso de evidência para indicar a força da evidência de um agente tóxico ser cancerígeno humano (CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL, 2005; UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2006).

A dose de referência oral (DRO) é baseada na suposição de que os limites existem para certos efeitos tóxicos. É expressa em unidades de mg/kg/dia. Em geral, o DRO é uma estimativa de uma exposição diária à população humana (incluindo subgrupos sensíveis) que é provável que seja sem um risco apreciável de efeitos deletérios durante toda a vida (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2001).

A Tabela 1, revela os dados dos riscos toxicológicos referentes aos componentes do grupo dos THMt à saúde humana e animal.

Uma vez que a maioria das pessoas bebe água contendo SPD e casos câncer são comuns, uma pequena possível associação poderia ser atribuída a um pequeno número de casos em uma grande população. Essas associações exigem uma investigação mais aprofundada e mais estudos com humanos devem ser realizados (RAHMAN et al., 2010).

Tabela 1. Dados dos riscos toxicológicos dos componentes do grupo dos THMt à saúde humana e animal.

Compostos	Efeitos	Peso de evidência	Toxicidade para humanos	
			Fator de Inclinação (mg/kg/dia) ⁻¹	DR: Dose de referência (mg/kg/dia)
Clorofórmio	Tumores Fígado	B2	0.01	0,001
Bromodiclorometano	Tumores Rim	B2	0.062	0,002
Bromofórmio	Tumores Cólon	B2	0.0079	0,002
Dibromoclorometano	Tumores Fígado	C	0.0079	0,002

Fonte: CHOWDHURY; CHAMPAGNE, 2009.

5.4 Trihalometanos em alimentos

As pessoas utilizam rotineiramente e dependem da água da torneira para enxaguar e cozinhar os alimentos, porém durante estas atividades os THMs podem ser absorvidos e entrar na via de exposição dietética da população (HUANG; BATTERMAN, 2010).

Wu et al. (1998) analisou a formação de SPD (THMs e AHAs) na preparação de chá instantâneo. O experimento mostrou que o chá atua da mesma maneira que a MON na formação dos SPD quando utilizada água que contenha cloro (WU et al., 1998).

Huang e Batterman (2010) investigaram em laboratório a sorção para duas tarefas de preparação de alimentos: a lavagem em temperatura ambiente a 25°C e cozimento em temperatura elevada a 90°C. Foi testada uma variedade de alimentos, entre eles: couve-flor, cogumelo, pimenta verde, espinafre, alface, aipo, brócolis, feijão, cenoura, milho, repolho, abóbora, batata, arroz; além de tofu, sopa e dois tipos de carnes (frango e carne). Para a temperatura a 25°C a captação de THMs dos alimentos aumentou linearmente, a 90°C os resultados dependiam do tipo de alimento, porém a concentração dos THMs mais voláteis (CHCl_3 e CHBrCl_2) diminuíram, sugerindo adsorção competitiva, volatilização e possivelmente mudanças estruturais no alimento com aquecimento prolongado (HUANG; BATTERMAN, 2010). Ainda de acordo com o estudo a sorção de THMs aumentou com o tempo de exposição, continuando a serem sorvidos por pelo menos por 3 ou 4 horas, embora as taxas de captação tenham diminuído gradualmente em um tempo de exposição de 1 h, representando cerca de metade do consumo final (HUANG; BATTERMAN, 2010). De acordo com os cálculos dos autores, a absorção de CHCl_3 através da ingestão de alimentos é de 41 µg/dia/pessoa, superando a exposição à água de torneira de 23 µg/dia/pessoa (HUANG; BATTERMAN, 2010). Este estudo sugere que os alimentos podem representar uma fração significativa de exposição a THMs e deve ser considerado nas avaliações e estudos epidemiológicos, que geralmente têm considerado exposições ocorrendo somente através do consumo de água de torneira (HUANG; BATTERMAN, 2010).

São poucos os estudos referentes a essa incorporação de SPD em alimentos, por isso as informações sobre suas concentrações e origem são muito limitadas.

5.5 Método de detecção de Trihalometanos

A metodologia clássica para a detecção de THMs em amostras de água aponta para a determinação por cromatografia gasosa (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 2005; UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2006).

Tecnologias alternativas no que se refere à praticidade e custos econômicos têm sido pesquisadas e embora ainda não homologadas tornam-se alternativas comercialmente disponíveis (MARMO, 2005). Um método alternativo que pode ser usado por seu baixo custo, rapidez e facilidade de análise é a detecção por espectrofotometria, esse método foi desenvolvido e patenteado pela empresa Hach® baseada na reação de Fujiwara (HUANG; SMITH, 1984).

No método espectrofotométrico registrado pela Hach®, os THMs presentes na amostra irão reagir com o composto N, N,-dietilnicotinamida sob condições aquecidas e alcalinas para formar um dialdeído intermediário, a amostra é então resfriada e acidificada a pH 2,5. (HACH, 2011). O dialdeído intermediário formado reage com 7-naftilamida-1,3 ácido disulfônico para formar uma base colorida de Schiff que absorve cor a um comprimento de onda igual a 515 nm. (HACH, 2011). A cor formada é diretamente proporcional à quantidade de THMs presente na amostra, os resultados são reportados na forma de clorofórmio, na faixa de 10 a 600 ppb ($\mu\text{g/L}$) (HACH, 2011).

Algumas substâncias interferentes ao método são descritas no Quadro 7 (HACH, 2011).

Quadro 7. Substâncias interferentes ao método THM Plus®.

Interferente	Níveis de interferência (mg/L)
Cloro	10 mg/L
Cobre	1000 mg/L
Dureza, Ca	1000 mg/L CaCO_3
Dureza, Mg	4000 mg/L as CaCO_3
Ferro	10 mg/L
Chumbo	2 mg/L
Mercúrio	10 mg/L
Monocloramina	20 mg/L
Níquel	10 mg/L
Bissulfito de sódio	100mg/L
EDTA	Interfere negativamente em todos os níveis

Fonte: HACH, 2011.

A técnica de detecção de THMs por espectrofotometria não é indicada quando se necessita de quantificações precisas da presença dos organoclorados, assim como a especiação dos mesmos, esta é uma análise qualitativa da presença de THMs que indicará a presença ou não dos compostos em questão (MARMO et al, 2006).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, M. J.; EDBERG, S. C.; REASONER, D. J. **Heterotrophic plate count bacteria—what is their significance in drinking water?** International Journal of Food Microbiology, v. 92, p. 265– 274, 2004.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21th ed. Washington, DC, 2005.

ATES, N. et al. **Occurrence of disinfection by-products in low DOC surface waters in Turkey**. Journal of Hazardous Materials, v. 142, p. 526–534, 2007.

AZEVEDO NETTO, J. M. **Desinfecção das Águas**. São Paulo: CETESB, 1974.

BARTRAM, J. et al. **Heterotrophic plate count measurement in drinking water safety management**. International Journal of Food Microbiology, v. 92, p. 241– 247, 2004.

BAYTAK, D. et al. **Seasonal variation in drinking water concentrations of disinfection by-products in izmir and associated human health risks**. Science of the total environment, v. 407, p. 286 – 296, 2008.

BERGER, P. S. et al. **Water, Drinking**. Encyclopedia of Microbiology, 3rd ed. 2009.

BERRY, D.; XI, C.; RASKIN, L. **Microbial ecology of drinking water distribution systems**. Current Opinion in Biotechnology, v. 17, p. 297–302, 2006.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. **Portaria n. 2.914, de 12 de dezembro de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 14 dez. 2011. Seção 1.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. **Inspeção sanitária em abastecimento de água**. Brasília, DF, 2006a. (Série A. Normas e Manuais Técnicos).

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. **Manual de procedimentos de vigilância em saúde ambiental relacionada à qualidade da água para consumo humano**. Brasília, DF, 2006b. (Série A. Normas e Manuais Técnicos).

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. **Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano**. Brasília, DF, 2006c. (Série B. Textos Básicos de Saúde).

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. **Portaria 635 de 26 de dezembro de 1975.** Aprova normas e padrões sobre a fluoretação da água de sistemas públicos de abastecimento. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 30 jan. 1976.

BONACQUISTI, T. P. **A drinking water utility's perspective on bromide, bromate, and ozonation.** Toxicology, v. 221, p. 145–148, 2006.

BOVE JUNIOR, G.E.; ROGERSON, P.A.; VENA, J.E. **Case control study of the geographic variability of exposure to disinfectant byproducts and risk for rectal câncer.** International Journal of Health Geographics, v. 6, n. 18, 2007.

BORGES, J. T. et al. **A influência do íon brometo no potencial de formação de trihalometanos.** In: Congresso da Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria e Ambiental. AIDIS: Cancún, 2002.

BROOKMAN, R. M.; MCCLINTOCK, A. M.; GAGNON, G. A. **A method for the detection of bromate in brackish water.** Aquacultural Engineering, v. 45, p. 9-12, 2011.

CAMPOS, J. A. D. B.; FARACHE FILHO, A.; FARIA J. B. **Qualidade da água armazenada em reservatórios domiciliares: parâmetros físico-químicos e microbiológicos.** Alimentos e Nutrição, v. 14, n.1, p. 63-67, 2003.

CANTOR, K. P.; HOOVER, R.; HARTGE, P. **Drinking water source and bladder cancer: a case-control study.** Water chlorination: chemistry, environmental impact and health effects, v. 5, Chelsea, 1985.

CANTOR, K. P. et al. **Bladder Cancer, Drinking Water Source, and Tap Water Consumption: A Case-Control Study.** Journal of the National Cancer Institute, v. 79, 1987.

CANTOR, K. P. et al. **Drinking Water Source and Chlorination Byproducts: I. Risk of Bladder Cancer.** Epidemiology, v. 9, 1998.

CANTOR, K. P. et al. **Drinking water source and chlorination byproducts in Iowa: III. Risk of brain cancer.** American Journal Epidemiology, v. 150, 1999.

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL. Ministério da Ciência e Tecnologia. **Avaliação de risco à saúde humana: conceitos e metodologia.** Rio de Janeiro: CETEM, 2005. (Série Estudos e Documentos).

CHEVRIER, C.; JUNOD, B.; CORDIER, S. **Does ozonation of drinking water reduce the risk of bladder cancer?** Epidemiology, v.15, 2004.

CHOWDHURY, S.; CHAMPAGNE, P. **Risk from exposure to trihalomethanes during hower: Probabilistic assessment and control.** Science of the Total Environment, v. 407, p. 1570 – 1578, 2009.

CHOWDHURY, S.; CHAMPAGNE, P.; JAMES McLELLAN, P. **Investigating effects of bromide ions on trihalomethanes and developing model for predicting bromodichloromethane in drinking water.** Water Research, v. 44, p. 2349 – 2359, 2010.

COMPANHIA ESTADUAL DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL. Qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo. Apêndice A. **Significado Ambiental e Sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem.** São Paulo: CETESB, 2009.

COSTET, N. et al. **Water disinfection by-products and bladder cancer: is there a European specificity? A pooled and meta-analysis of European case-control studies.** Journal of Occupational and Environmental Medicine, v. 68, p. 379-385, 2011.

D'ÁGUILA, P.S. et al. **Avaliação da qualidade de água para abastecimento público do Município de Nova Iguaçu.** Caderno de saúde Pública, v. 16, n. 3, p. 791-798, 2000.

DELPLA, I. et al. **Impacts of climate change on surface water quality in relation to drinking water production.** Environment International, v. 35, p. 1225–1233, 2009.

DOYLE, T. J. et al. **The Association of Drinking Water Source and Chlorination By-Products with Cancer Incidence Among Postmenopausal Women in Iowa: A Prospective Cohort Study.** American Journal of Public Health, v. 87, n. 7, p. 1168-1176, 1997.

DUNLING, D.; WANDA, F. **Evaluation of media for simultaneous enumeration of total coliform and *Escherichia coli* in drinking water supplies by membrane filtration techniques.** Journal of Environmental Sciences, v. 20, p. 273–277, 2008.

EDBERG, S. C.; ALLEN, M. J. **Virulence and risk from drinking water of heterotrophic plate count bacteria in human population groups.** International Journal of Food Microbiology, v. 92, p. 255– 263, 2004.

FERREIRA FILHO, S. S.; MARCHETTO, M. **Otimização multi-objetivo de estações de tratamento de águas de abastecimento: remoção de turbidez, carbono orgânico total e gosto e odor.** Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 11, n. 1, p. 7-15, 2006.

FERREIRA FILHO, S.S.; SAKAGUTI, M. **Comportamento cinético do cloro livre em meio aquoso e formação de subprodutos da desinfecção.** Engenharia Sanitária e Ambiental, 13 v, n. 2, p. 198-206, 2008.

FRANCIS, R. A.; SMALL, M. J; VANBRIESEN, J. M. **Multivariate distributions of disinfection by-products in chlorinated drinking water.** Water Research, v. 43, p. 3453 – 3468, 2009.

FRAZÃO, P.; PERES, M. A.; CURY, J. A. **Qualidade da água para consumo humano e concentração de fluoreto.** Revista de Saúde Pública, v. 45, n. 5, p. 964-73, 2011.

GARCIA-VILLANOVA, R. J. et al. **Formation, evolution and modeling of trihalomethanes in the drinking water of a town: II. in the distribution system.** Water Research, v. 31, n. 6, p. 1405-1413, 1997.

GOEBELL, P. J., VILLANUEVA, C. M., RETTENMEIER, A. W. **Environmental exposure, chlorinated drinking water, and bladder cancer.** World Journal of Urology, v. 2, 2004.

GOLFINOPOULOS, S. K.; ARHONDITSIS, G. B. **Multiple regression models: A methodology for evaluating trihalomethane concentrations in drinking water from raw water characteristics.** Chemosphere, v. 47, p. 1007–1018, 2002.

HACH COMPANY. **Trihalomethane method 10132.** 5 ed. Loveland, Colorado, 2011.

HILDESHEIM, M. E. et al. **Drinking Water Source and Chlorination Byproducts: Risk of Colon and Rectal Cancers.** Epidemiology, v. 9, 1998.

HUANG, J. Y. C.; SMITH, G. C. **Spectrophotometric determination of total trihalomethanes in finished waters.** Journal of American Water Works Association, v. 76, 1984.

HUANG, A. T.; BATTERMAN, S. **Sorption of trihalomethanes in foods.** Environment International, v. 36, P. 754–762, 2010.

HUNTER, P. R. **Climate change and waterborne and vector-borne disease.** Journal of Applied Microbiology, v. 94, P. 37–46, 2003.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. **IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans.** Lyon, France: IARC, 1982.

JUNG, C. H.; JONG SON, H. **The relationship between disinfection by-products formation and characteristics of natural organic matter in raw water.** Korean Journal of Chemical Engineering, v. 25, n.4, p. 714-720, 2008.

JULIÃO, F. C. **Avaliação das condições microbiológicas e físico-química da água de reservatório domiciliar e predial: impotência da qualidade dessa água no contexto da saúde pública.** 2011. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Enfermagem, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2011.

KAMPIOTI, A. A.; STEPHANOU, E. G. **The impact of bromide on the formation of neutral and acidic disinfection by-products (DBPs) in Mediterranean chlorinated drinking water.** Water Research, v. 36, p. 2596–2606, 2002.

KIM, J. et al. **Chlorination by-products in surface water treatment process.** Desalination, v. 151, p. 1-9, 2002.

KING, W. D.; MARRETT, L. D. **Case-Control Study of Bladder Cancer and Chlorination By-Products in Treated Water (Ontario, Canada).** Cancer Causes Control, v. 7, 1996.

KING, W.D.; MARRETT, L.D.; WOOLCOTT, C.G. **Case-Control Study of Colon and Rectal Cancers and Chlorination Byproducts in Treated Water.** Cancer Epidemiology, Biomarkers & Prevention, v. 9, 2000.

KOIVUSALO, M. et al. **Drinking water mutagenicity and urinary tract cancers: a population-based case-control study in Finland.** American Journal Epidemiology, v. 148, 1998.

LIANG, L.; SINGER, P. C. **Factors influencing the formation and relative distribution of haloacetic acids and trihalomethanes in drinking water.** Environmental Science & Technology, v. 37, p. 2920-2928, 2003.

LEENHEER, J. A.; CROUÉ, J. P. **Characterizing dissolved aquatic organic matter.** Environmental Science & Technology, 2003.

MATILAINEN, A. et al. **An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment.** Chemosphere, v. 83, p. 1431–1442, 2011.

MARMO, C. R. **Formação e remoção de trihalometanos em águas de abastecimento tratadas, na pré-oxidação, com cloro.** 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade de Campinas, Campinas, 2005.

MARMO, C. R.; SANTOS, B. V. A. P.; JÚNIOR, R. B. **Comparação entre os métodos cromatográfico e espectrofotométrico na detecção de trihalometanos em águas de abastecimento.** In: Congresso da Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria e Ambiental. AIDIS: Montevideo, 2006.

MCGEEHIN, M. A. et al. **Case Control Study of Bladder Cancer and Water Disinfection Methods in Colorado.** American Journal of Epidemiology, v. 138, 1993.

MEYER, S. T. **O uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública.** Caderno de Saúde Pública, v. 10, n. 1, 99-110, 1994.

MILLS, C. J. et al. **Health risks of drinking water chlorination byproducts: Report of an expert working group.** Chronic Disease Canada, v. 19, 1998.

NATIONAL CANCER INSTITUTE. **Report on the Carcinogenesis Bioassay of Chloroform.** Technical Report Series, Bethesda, MD, 1976.

OLIVEIRA, F. R. et al. **O Sistema de Captação, Tratamento e Distribuição de Água em Barretos.** Revista Eletrônica de Ciências, n. 28, 2004. Disponível em: <http://www.cdcc.usp.br/ciencia/artigos/art_28/agua2.html>. Acesso em: Março de 2012.

RAHMAN, B. et al. **Disinfection by-products in drinking water and colorectal cancer: a meta-analysis.** International Journal of Epidemiology, v. 39, 2010.

RICHARDSON, S. D. et al., **Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research.** Mutation Research, v. 636, p. 178–242, 2007.

ROCCARO, P. et al. **Differential absorbance study of effects of temperature on chlorine consumption and formation of disinfection by-products in chlorinated water.** Water Research, v. 42, p. 1879 – 1888, 2008.

ROMPRÉ, A. et al. **Detection and enumeration of coliforms in drinking water: current methods and emerging approaches.** Journal of Microbiological Methods, v.49, p. 31-54, 2002.

ROOK, J. J. **Formation of haloforms during chlorination of natural waters.** Water Treatment Examination, v. 23, 1974.

SADIQ, R.; RODRIGUEZ, M. J. **Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: a review.** Science of The Total Environment, v. 321, p. 21-46, 2004.

SANCHES, S. M.; SILVA C. H. T. P.; VIEIRA, E.M. **Agentes desinfetantes alternativos para o tratamento de água.** Química Nova na Escola, n. 17, 2003.

SANTOS, M. S.; GOUVEIA, N. **Presença de trihalometanos na água e efeitos adversos na gravidez.** Revista Brasileira de Epidemiologia, v. 14, n. 1, p. 106-119, 2011.

SOLLER, J. et al. **Risk-based evaluation of Escherichia coli monitoring data from undisinfected drinking water.** Journal of Environmental Management, v. 91, p. 2329-2335, 2010.

SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Qualidade da água.** Disponível em: <<http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaoId=40>>. Acesso em Março de 2012.

SILVA, R. S. et al. **O cuidado domiciliar com a água de consumo humano e suas implicações na saúde: percepções de moradores em Vitória (ES).** Engenharia Sanitária e Ambiental, 14 v, n. 4, p. 521-532, 2009.

TOMINAGA, M. Y.; MIDIO, A. F. **Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada.** Revista de Saúde Pública, São Paulo, v. 34, n. 4, 413-421, 1999.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **National Primary Drinking Water Regulations: Disinfectants and Disinfection Byproducts; Final Rule.** USEPA: Washington, DC, v. 63, 1998.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Guidelines for Carcinogen Risk Assessment.** USEPA: Washington, DC, 1986.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Alternative disinfectants and oxidants guidance manual.** USEPA: Washington, DC, 1999.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Toxicological review of chloroform.** USEPA: Washington, DC, 2001.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **National Primary Drinking Water Regulations: Stage 2 Disinfectants and Disinfection Byproducts Rule.** USEPA: Washington, DC, v. 71, 2006.

VINCETI, M. et al. **A retrospective cohort study of trihalomethane exposure through drinking water and cancer mortality in northern Italy.** Science of the Total Environment, v. 330, p. 47-53, 2004.

VILLANUEVA, C.M., KOGEVINAS, M.; GRIMALT, J.O. **Drinking water chlorination and adverse health effects:** a review of epidemiological studies. *Medicina Clinica*, v. 117, 2001

VILLANUEVA, C. M. et al. **Meta-analysis of Studies on Individual Consumption of Chlorinated Drinking Water and Bladder Cancer.** *Journal of Epidemiology Community Health*, v. 57, 2003.

VILLANUEVA, C. M. et al. 2004. **Disinfection byproducts and bladder cancer a pooled analysis.** *Epidemiology*, v.15, 2004.

WESTERHOFF, P.; CHAO, P.; MASH, H. **Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromine.** *Water Research*, v. 38, p. 1502–1513, 2004.

WU, W. W. et al. **Disinfection Byproduct Formation from the Preparation of Instant Tea.** *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 46, p. 3272-3279, 1998.

YANG, C. Y. et al. Chlorination of Drinking Water and Cancer Mortality in Taiwan. **Environmental Research**, v. 78, 1998.

YE, B. et al. **Factors influencing disinfection by-products formation in drinking water of six cities in China.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 171,p. 147–152, 2009.

CAPÍTULO 2

PRESENÇA DE TRIHALOMETANOS E QUALIDADE SANITÁRIA DA ÁGUA NAS ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ARARAQUARA E BARIRI / SP.

PRESENCE OF TRIHALOMETHANES AND SANITARY QUALITY OF WATER IN TWO TREATMENT STATIONS PLACED AT ARARAQUARA AND BARIRI / SP.

RESUMO

O processo de desinfecção de uma estação de tratamento de água (ETA) possui um inconveniente, a interação do cloro residual livre com a matéria orgânica natural (MON) formando uma gama de produtos químicos secundários chamados de subprodutos da desinfecção (SPD). O grupo dos trihalometanos totais (THMt) é formado em maior proporção e várias pesquisas realizadas mostraram a correlação positiva desses compostos com certos tipos câncer. O Ministério da Saúde recomenda um teor máximo de THMt de 100 µg/L. Este trabalho teve como objetivo identificar a presença de THMt e analisar a qualidade sanitária da água das ETAs das cidades de Araraquara e Bariri/SP. As amostras de água foram coletadas entre Setembro de 2011 e Janeiro de 2012 em três diferentes pontos: tanques de cloração, reservatórios de água e redes de distribuição (cavaletes). A qualidade da água da ETA de Araraquara/SP pode ser considerada satisfatória. Em Bariri/SP, foram encontrados vários pontos em desacordo com a legislação vigente, principalmente cloro residual livre, turbidez e coliformes totais, necessitando um maior controle e uma possível revisão do processo de tratamento. Em relação aos THMt, as amostras de Araraquara/SP variaram em todo processo de 11,34 a 107,66µg/L e apenas uma amostra no tanque de cloração estava acima do padrão (107,66 µg/L). Em Bariri/SP, os resultados variaram de 17 a 182,33 µg/L, três amostras, uma em cada ponto de coleta estava bem acima do padrão (109,67 µg/L; 144,00 µg/L; 182,33 µg/L). Ficou comprovada a formação de THMs em quantidades significativas, porém isto não representa risco imediato.

Palavras-chave: Trihalometanos, desinfecção, subprodutos da desinfecção, câncer, coliformes.

ABSTRACT

The process of disinfection in a water treatment stations (WTSs) has a drawback, the interaction of chlorine with natural organic matter (NOM), which forms a range of chemical products called disinfection by-products (DBPs). The group of total trihalomethanes (THMt) has been formed in greater proportion, several surveys has shown a positive correlation with certain types of cancer. The governmental standards established recommends a maximum THMt of 100 $\mu\text{g} / \text{L}$. This study has been aimed to identify the presence of THMt and analyze the sanitary quality of water of WTS in the cities of Araraquara and Bariri / SP. Water samples have been collected between September 2011 and January 2012 at three different points: chlorination tank, reservoir and distribution network. The water quality of the WTS's Araraquara, can be considered satisfactory. In Bariri, several points have been found with variance in the legislation, mostly free residual chlorine, turbidity and total coliforms, requiring greater control and a possible revision of the treatment process. Regarding THMt, the samples of Araraquara has ranged in all process 11,34 to 107,66 $\mu\text{g} / \text{L}$; only a sample of chlorination in the tank has been above the standard (107.66 $\mu\text{g/L}$). In Bariri, results ranged from 17 to 182,33 $\mu\text{g/L}$, three samples, at each collection point has been improved above the standard (109,67 $\mu\text{g/L}$; 144,00 $\mu\text{g/L}$; 182,33 $\mu\text{g/L}$). It has proved the formation of THMs in significant quantities however this is not an immediate risk.

Keywords: Trihalomethanes, disinfection, disinfection by-products, cancer.

1. INTRODUÇÃO

Os sistemas de tratamento de água têm por finalidade primaria torná-la potável, própria para o consumo humano, em acordo com parâmetros microbiológicos, físicos, químicos e radioativos e assim não oferecer riscos à saúde do consumidor (BRASIL, 2011). No Brasil, este padrão é definido pelo Ministério da Saúde através da Portaria nº 2.914, de 12 de Dezembro de 2011(BRASIL, 2011). O Ministério da Saúde regulamenta a qualidade da água de abastecimento com base na presença de coliformes e contagem de bactérias heterotróficas e as principais análises físico-químicas incluem as seguintes determinações: turbidez, pH e cloro residual livre que são indicadores complementares da potabilidade para a água de consumo (BRASIL, 2011).

O cloro e seus derivados são os desinfetantes mais comumente usados para o tratamento de água, isso devido a sua elevada eficiência na inativação de vírus e bactérias, grande poder de oxidação o que proporciona um nível mínimo de cloro residual ao longo do sistema de distribuição e protege contra a recontaminação microbiana, além do seu baixo custo e manuseio relativamente simples (AZEVEDO NETTO, 1974; SADIQ; RODRIGUEZ, 2004, BRASIL, 2006b; CHOWDHURY et al., 2010).

Um efeito indesejado da desinfecção é a interação do cloro com a matéria orgânica natural (MON) presente na água de mananciais, formando uma gama de produtos químicos secundários chamados de subprodutos da desinfecção (SPD) (ROOK, 1974; SADIQ; RODRIGUEZ, 2004; CHOWDHURY et al., 2010; SUMMERHAYES et al., 2011). Mais de 600 SPD já foram relatados, entre os principais estão os trihalometanos (THMs), ácidos haloacéticos (AHAs), haloacetônitrilas, halocetonas, bem como outros compostos regulamentados e não regulamentados (RICHARDSON et al., 2007). Os estudos da formação dos THMs nas águas das estações de tratamento são de grande importância, pois este grupo é formado em maior proporção que os demais SPD (RICHARDSON et al., 2007). Os quatro principais compostos desse grupo são: clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano e bromofórmio, referidos na literatura como trihalometanos totais (THMt) (RICHARDSON et al., 2007; BRASIL, 2011).

Além de reduzir a quantidade de cloro disponível para desinfecção podendo não ser o suficiente para destruir os microrganismos patogênicos (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1999), essa preocupação com a formação dos THMt se dá pelo fato de que várias pesquisas realizadas mostraram a correlação positiva principalmente do câncer de bexiga e intestino grosso, com a água que contém estes compostos (VINCETI et al. 2004; BOVE JUNIOR et al., 2007; COSTET et al., 2011). Os possíveis efeitos dos THMs na saúde humana e animal têm sido extensivamente pesquisados a partir de estudos toxicológicos e epidemiológicos desde a sua descoberta em 1974 (ROOK, 1974). Em 1976 o “National Cancer Institute” declarou o clorofórmio como uma substância cancerígena em animais e em humanos (NATIONAL CANCER INSTITUTE, 1976). Esse resultado levou rapidamente ao estudo de um valor limite de concentração máxima aceitável para esses compostos e em 1979 “United States Environmental Protection Agency” (USEPA), aconselhou que a soma das concentrações dos THMt deveria ser de 100 µg/L na água para consumo (RICHARDSON et al., 2007). Outros países seguiram os Estados Unidos em relação à legislação, sendo adotados os valores máximos de 350 µg/L no Canadá, 25 µg/L na Alemanha, 75 µg/L na Holanda e 10 µg/L na França (MEYER, 1994). No Brasil o teor

máximo de THMt em água potável foi fixado em 100 µg/L (BRASIL, 2011). Apenas um subconjunto dos THMs e alguns poucos SPD são atualmente regulados em todo o mundo, mas suas concentrações são assumidas como substitutos adequados para exposição a misturas dos demais compostos químicos secundários presentes na água para consumo (FRANCIS et al., 2009).

A formação de THMs é influenciada pela presença de íons brometo e quantidade de MON (BAYTAK et al. 2008; CHOWDHURY et al., 2010). Além destes, os fatores operacionais no tratamento de água também desempenham um papel na formação desses compostos, incluindo o tempo de residência dentro do sistema de distribuição e reservatórios, pH, temperatura e cloro residual livre (GOLFINOPOULOS; ARHONDITSIS, 2002; LIANG; SINGER, 2003; ROCCARO et al., 2008; YE et al., 2009; CHOWDHURY et al., 2010).

O processo de tratamento de águas de abastecimento sempre foi operado de modo tal que fossem atingidos os propósitos de remoção de material particulado e cor aparente com produção de uma água final segura do ponto de vista microbiológico, no entanto, a partir da década de 70 com a descoberta da formação dos SPD novos objetivos tiveram que ser considerados quanto à operação das estações de tratamento de água (FERREIRA FILHO; MARCHETTO, 2006).

É importante o conhecimento da presença de THMs no sistema de tratamento de água, pois se houver necessidade amparando-se em um programa de pesquisa e controle de qualidade, pode-se verificar qual é a melhor técnica para amenizar a formação desses compostos, contudo qualquer mudança não deve afetar a segurança bacteriológica da água no tratamento e sistema distribuição. (BRASIL, 2006a; BRASIL, 2011).

Este trabalho teve como objetivo a avaliação da qualidade da água nas estações de tratamento e rede de distribuição das cidades de Araraquara/SP e Bariri/SP, foram considerados alguns parâmetros bacteriológicos e físico-químicos, incluindo a análise da presença de trihalometanos totais (THMt).

2. MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de água foram coletadas entre Setembro de 2011 e Janeiro de 2012 nas cidades de Araraquara/SP e Bariri/SP, em três diferentes pontos em cada local, sendo eles: tanques de cloração e reservatórios de água nas estações de tratamento, e redes de distribuição (cavaletes). Foram colhidas 10 amostras durante o período em cada ponto dos locais de coleta, totalizando 60 amostras.

As amostras para análise bacteriológica foram coletadas de acordo com as normas indicadas (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 2005). Antes da coleta, a torneira foi limpa com álcool 70% e aberta em seção máxima por aproximadamente 3 minutos, utilizou-se para coleta um frasco plástico descartável e estéril de 100 mL de capacidade com uma pastilha de tiosulfato de sódio para neutralizar o cloro residual presente na amostra.

Na coleta de amostras para análises físico-químicas utilizou-se um frasco plástico com capacidade para 250 mL, lavado abundantemente com a mesma água a ser coletada. As amostras foram acondicionadas em caixa de isopor e mantidas sob-refrigeração durante o transporte ao laboratório até o início das análises na Faculdade de Ciências Farmacêuticas da UNESP, Campus de Araraquara, no máximo 24 horas após a coleta.

Para a análise de THMs a água foi coletada em frascos de vidro com tampa de rosca, preenchidos lentamente até transbordar de modo que nenhum ar fosse incluído com a amostra. A preservação das amostras foi feita conforme preconiza o “Standard Methods 6010 B - Sample Collection and Preservation”, foi adicionado um agente redutor, o tiosulfato de sódio, na proporção de 3 mg a cada 40 mL de amostra, e esta foi mantida em refrigeração a 4 °C em ambiente livre de gases orgânicos por no máximo 14 dias.

2.1 Determinações bacteriológicas

2.1.1 Determinação da presença/ausência de coliformes totais e coliformes termotolerantes/Escherichia coli

A determinação da presença/ausência de coliformes totais e coliformes termotolerantes/*Escherichia coli* foi feita utilizando a técnica do substrato cromogênico. Foi adicionado o substrato de cultura aos 100 mL de amostra de água e incubado a 35-37°C por 24±2 horas, após esse período foram feitas as leituras. A coloração amarelada nos frascos foi confirmativa para coliformes totais, os frascos positivos foram então expostos à luz ultravioleta de 366nm, a fluorescência indicava positividade para coliformes termotolerantes/*E.coli* (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 2005).

2.1.2 *Contagem de bactérias heterotróficas mesófilas*

Para contagem de bactérias heterotróficas empregou-se a técnica de cultivo em profundidade de acordo com o American Public Health Association (2005). Utilizando-se placas em duplicata, foi distribuído em cada 1,0mL da amostra e adicionados 12 a 15 mL do meio Plate Count Agar (PCA) fundido e estéril. As placas foram homogeneizadas e após resfriadas incubadas em posição invertida, por 48 ± 2 h a 35 - 37°C. Após a incubação foi feita a leitura do número de colônias nas duas placas e calculou-se a média das contagens obtidas, o resultado foi expresso em unidades formadoras de colônias/mL (UFC/mL).

2.2 **Determinações físico-químicas**

2.2.1 *Determinação do pH*

O pH das amostras de água foi determinado por leitura direta em pHmetro Qualxtram 8010, devidamente calibrado.

2.2.2 *Determinação da concentração de cloro residual livre*

Para determinação da concentração de cloro residual livre foi utilizado o método DPD (Dietilparafenilenediamina), as medidas foram feitas no espectrofotômetro HACH DR 2500 e o resultado foi expresso em mg/L (HACH, 2001).

2.2.3 *Determinação de turbidez*

A determinação de turbidez foi segundo o método Nefelométrico (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 2005). As medidas foram feitas por leitura direta em uT (unidades de turbidez) no turbidímetro microprocessado Del Lab – DLM – 2000B.

2.2.4 *Determinação de trihalometanos*

A determinação de THMt foi feita pelo método THM Plus®, desenvolvido e patenteado pela Hach®. Os THMs presentes na amostra reagem com o composto N, N,-dietilnicotinamida sob condições aquecidas e alcalinas para formar um dialdeído intermediário, a amostra é então resfriada e acidificada a pH 2,5. (HACH, 2011). O dialdeído intermediário formado reage com 7-naftilamida-1,3 ácido disulfônico para formar uma base

colorida de Schiff que absorve cor a um comprimento de onda igual a 515 nm, que é diretamente proporcional à quantidade de THMs presente na amostra. A leitura foi feita no espectrofotômetro Hach DR 5000 e os resultados foram reportados na faixa de 10 a 600 ppb ($\mu\text{g/L}$) de CHCl_3 (HACH, 2011).

2.3 Análise estatística

Foi realizada uma análise descritiva (média, desvio padrão, coeficiente de variância, valores mínimo e máximo) das variáveis físico-químicas (CAMPOS et al., 2003).

3. RESULTADOS

As tabelas a seguir apresentam os resultados das análises das amostras de água coletadas.

Tabela 1. Número e porcentagem de amostras que indicaram presença ou ausência para coliformes totais em cada ponto de coleta. Setembro de 2011 a Janeiro de 2012. Araraquara/SP e Bariri/SP.

	Araraquara		Bariri	
	Presença	Ausência	Presença	Ausência
	(%)	(%)	(%)	(%)
Coliformes Totais				
Tanque de cloração	3(30,00)	7(70,00)	2(20,00)	8(80,00)
Reservatório	1(10,00)	9(90,00)	3(30,00)	7(70,00)
Cavalete	0(0,00)	10(100,00)	3(30,00)	7(70,00)
Total	4(13,33)	26(86,67)	8(26,67)	22(73,33)

Tabela 2. Número e porcentagem de amostras que atenderam e não atenderam à Portaria nº 2.914/2011 para bactérias heterotróficas, em cada ponto de coleta. Setembro de 2011 a Janeiro de 2012. Araraquara/SP e Bariri/SP.

	Araraquara		Bariri	
	Não atenderam	Atenderam	Não atenderam	Atenderam
	(%)	(%)	(%)	(%)
Bactérias				
Heterotróficas				
Tanque de cloração	2(20,00)	8(80,00)	0(0,00)	10(100,00)
Reservatório	1(10,00)	9(90,00)	1(10,00)	9(90,00)
Cavalete	1(10,00)	9(90,00)	0(0,00)	10(100,00)
Total	4(13,33)	26(86,67)	1(3,33)	29(96,67)

Tabela 3. Estatística descritiva das variáveis físico-químicas das amostras de água coletadas. Setembro de 2011 a Janeiro de 2012. Araraquara/SP e Bariri/SP.

	Variável	Média	Desvio padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
Araraquara	pH	7,90	0,67	8,48	6,92	9,06
	Tanque de cloração	Turbidez	0,32	0,08	25,00	0,24
		Cloro residual	1,69	1,19	70,41	0,20
	Reservatório	pH	8,21	0,65	7,91	7,09
		Turbidez	0,33	0,13	39,40	0,19
		Cloro residual	1,19	0,46	38,65	0,50
	Cavalete	pH	8,24	0,66	8,00	7,20
		Turbidez	0,42	0,19	45,23	0,26
		Cloro residual	0,55	0,52	94,54	0,00
Bariri	Tanque de cloração	pH	6,40	0,32	5,00	5,81
		Turbidez	2,24	1,68	75,00	1,68
		Cloro residual	1,18	1,54	130,50	0,00
	Reservatório	pH	6,75	0,16	2,37	6,49
		Turbidez	2,50	1,46	58,40	1,27
		Cloro residual	2,72	2,65	97,42	0,40
	Cavalete	pH	6,85	0,18	2,62	6,63
		Turbidez	2,73	2,07	75,82	1,62
		Cloro residual	1,28	0,93	72,65	0,10

Tabela 4. Estatística descritiva da variável dos trihalometanos (THMs) medidas nas amostras de água coletadas. Setembro de 2011 a Janeiro de 2012. Araraquara/SP e Bariri/SP.

		Média	Desvio padrão	Mínimo	Máximo
Araraquara	Tanque de cloração	50,83	24,00	31,33	107,66
	Reservatório	48,16	13,72	34,33	77,33
	Cavalete	47,20	26,53	11,34	80,67
Bariri	Tanque de cloração	44,10	25,12	19,33	109,67
	Reservatório	45,40	37,77	17,00	144,00
	Cavalete	68,73	43,62	30,00	182,33

Em relação às análises bacteriológicas nenhuma amostra coletada nas duas cidades apresentou contaminação por coliformes termotolerantes/*Escherichia coli*.

4. DISCUSSÃO

O padrão de potabilidade da água recomenda ausência de coliformes totais no reservatório e rede de distribuição, porém tolera alguns resultados positivos contanto que sejam adotadas ações corretivas e novas análises revelem resultados satisfatórios, contudo as amostras negativas da coleta não anulam os resultados originalmente positivos (BRASIL, 2011). Acima do limite tolerável de amostras positivas a presença de coliformes pode ser um indicativo de microrganismos patogênicos, uma vez que os coliformes são mais resistentes na água que as bactérias patogênicas de origem intestinal (ROMPRE et al., 2002; SIQUEIRA et al. 2010). As amostras da cidade de Araraquara/SP encontraram-se dentro do padrão para coliformes totais (Tabela 1), apenas uma amostra do reservatório apresentou resultado positivo e foi constatada total ausência de contaminação na rede de distribuição. Resultados semelhantes foram observados por Campos et al. (2002), que analisaram assim como no presente estudo a água do sistema de abastecimento da cidade de Araraquara/SP, constatando ausência de coliformes totais na rede de distribuição. Em outros estudos nacionais Guerra et al. (2006) e Silva et al. (2009), também observaram que nenhuma amostra da rede pública apresentou contaminação por coliformes. Para a cidade de Bariri/SP, três amostras foram

positivas no reservatório e três na rede de distribuição (Tabela 1), em coletas coincidentes, assim como foi observado por Siqueira et al. (2010) onde diversas amostras de água de consumo estavam fora do padrão para coliformes.

Os parâmetros bacteriológicos podem significar alguma falha no sistema de tratamento, tais como cloro residual insuficiente ou má conservação na rede de distribuição, apresentando infiltração ou formação de biofilme, por isso a detecção eventual de coliformes totais e bactérias heterotróficas no sistema de distribuição em um percentual aceitável das amostras analisadas não necessariamente são indicativas de contaminação da água (BRASIL, 2006a). Coliforme total é tido como um indicador de integridade do sistema de distribuição (reservatório e rede) assim como a determinação de bactérias heterotróficas, uma vez excedidas 500 UFC/mL indica que houve alguma irregularidade (BRASIL, 2011). Uma amostra no reservatório e uma na rede de distribuição de Araraquara/SP apresentou contagem de bactérias heterotróficas acima do limite permitido (500 UFC/mL) em coletas não coincidentes (Tabela 2) o que sugere falhas eventuais, mas que foram corrigidas. Guerra et al. (2006) também observaram a mesma situação em um estudo realizado na cidade de Bandeirantes/PR, apenas uma amostra entre todas as coletadas na rede de distribuição, apresentou contagem acima do limite permitido, indicando que todo sistema está sujeito a eventuais falhas.

Em relação ao pH, todas as amostras da cidade de Araraquara/SP atenderam ao padrão (Tabela 3), apresentando-se dentro dos limites estabelecidos pelo Portaria vigente que determina valores entre 6,0 e 9,5 (BRASIL, 2011). Segundo pesquisa semelhante realizada por Campos et al. (2002), o pH de todas as amostras da rede de distribuição (cavalete) da cidade de Araraquara /SP estavam de acordo com o padrão vigente apresentando uma média de 6,97; resultado inferior ao observado no presente estudo (8,24). Na cidade de Bariri/SP as amostras obtidas no cavalete também se encontravam dentro do padrão com média de 6,85. A ação desinfetante do cloro é bem mais eficiente quando este está sob a forma de cloro livre (HOCl), que é favorecida em meios mais ácidos ($\text{pH} < 8$), porém baixos valores ($\text{pH} < 6$) podem contribuir para corrosividade e agressividade contra as tubulações da rede de abastecimento e valores altos ($\text{pH} > 8$) favorecem incrustações, por isso para efeito de controle o pH da água tratada deve ser mantido próximo à neutralidade (7,0) (BRASIL, 2006c).

As variáveis turbidez e teor de cloro residual foram aquelas que apresentaram maiores variabilidades (Tabela 3). O padrão de potabilidade recomenda a manutenção de no mínimo 0,2 mg/L e no máximo 2,0 mg/L de cloro residual livre no sistema de distribuição (reservatório e rede), sendo o valor máximo permitido (VMP) de 5,0 mg/L (BRASIL, 2011).

Observou-se que em Araraquara/SP três amostras da rede de distribuição estavam abaixo do padrão, coincidindo um ponto com a contagem de bactérias heterotróficas acima do permitido. As amostras de Bariri/SP apresentaram variabilidade acentuada em comparação aos demais parâmetros já no tanque de cloração (Tabela 3), indicando que não houve um padrão de dosagem bem definido e que pode ter influenciado na etapa seguinte contribuindo para o acúmulo do cloro residual livre no reservatório de água, quatro amostras encontraram-se acima de 2,0 mg/L sendo uma delas >10,0 mg/L. Em geral, considera-se que os problemas de odor e sabor na água são mais sentidos em concentrações acima de 1,0 mg/L e que nenhum efeito adverso à saúde é observado até teores de cloro livre de 5,0 mg/L (BRASIL, 2006a). No ponto cavalete da mesma cidade, duas amostras estavam acima de 2,0 mg/L e uma amostra abaixo de 0,2 mg/L coincidindo este com a presença de coliformes.

Com relação à turbidez, esta se mostrou mais elevada ao final do sistema de distribuição em ambas as cidades (Tabela 3), porém em Araraquara/SP todas as amostras nos três pontos de coleta encontraram-se dentro do padrão. Segundo a Portaria MS nº 2914/2011, após a filtração ou pré-desinfecção, o VMP para turbidez deve ser de 0,5 uT (unidades de turbidez) em 95% das amostras e o VMP em toda a extensão do sistema de distribuição (reservatório e rede) é de 5,0 uT (BRASIL, 2011). Sendo assim, as amostras do ponto tanque de cloração da cidade de Bariri/SP, que se encontra logo após a filtração não atende as exigências do padrão de potabilidade de 0,5 uT, apresentando uma média de 2,24 (tabela 3). Para assegurar a garantia da qualidade bacteriológica da água em complementação às exigências dos indicadores microbiológicos, seguir o padrão de turbidez é importante, pois além de ser um parâmetro de aspecto estético de aceitação ou rejeição do produto, também assume uma função de indicador sanitário, sua remoção por meio da filtração indica a remoção de partículas em suspensão incluindo cistos de *Giardia spp.* e oocistos de *Cryptosporidium spp.* que não são removidos pela desinfecção, além de outros microrganismos que podem estar protegidos da ação do desinfetante, esse é um critério reconhecido internacionalmente (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2000; SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2012). Ainda em Bariri/SP, nos pontos do reservatório e cavalete, uma amostra em cada esteve bem acima de 5,0 uT; a erosão das margens dos rios em estações chuvosas é um exemplo de fenômeno que resulta em aumento da turbidez (COMPANHIA ESTADUAL DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL, 2009).

Em relação aos THMs (Tabela 4), o VMP de acordo com a legislação brasileira é de 100 µg/L. Em Bariri/SP, uma amostra em cada ponto na mesma coleta apresentou resultado

acima do limite permitido. As concentrações médias de THMt aumentaram desde o tanque de cloração (44,10) até o cavalete (68,73), muitos trabalhos sugerem que quanto maior o tempo que a água permanece na rede de distribuição maior será a quantidade de THMs formados, pois em condições naturais a formação de subprodutos não é instantânea (TOMINAGA; MIDIO, 1999; BAYTAK et al., 2008; CHOWDHURY et al., 2010). Marmo et al. (2006) observaram que o tempo de contato das reações contribuiu significativamente para o aumento da produção de THMs.

A mesma situação não foi observada em Araraquara/SP, onde as médias da concentração de THMt tenderam a diminuir (Tabela 4). Apesar da formação de THMs continuar ao longo do tratamento este é um composto bastante volátil o que pode levar a diminuição de sua concentração (YE et al., 2009). Braga et al. (2004) observou as duas situações, na 1ª e 2ª coletas houve um aumento com o tempo de residência da água, já na 3ª coleta a concentração de THMs diminuiu sob as mesmas condições.

Em geral as concentrações de THMs nas ETAs das suas cidades estão em torno de 50% abaixo do limite permitido. Porém, os THMs são apenas alguns dos subprodutos formados na cloração que aparecem em concentrações maiores na água (RICHARDSON et al., 2007; CHOWDHURY et al., 2010). Suas concentrações são então assumidas como indicadores para exposição a misturas dos demais SPD (RICHARDSON et al., 2007, FRANCIS et al., 2009). O controle dos THMs na água de abastecimento poderia auxiliar a reduzir os níveis de outros compostos originários da cloração (TOMINAGA; MIDIO, 1999). A USEPA assume que qualquer nível de exposição a tal agente químico possua uma finita probabilidade de uma resposta cancerígena generalizada, isto é, considera-se que nenhuma dose seja livre de risco (CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL, 2005; UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2006). A formação dos THMs e outros SPD ainda é cientificamente complexa, sendo muito difícil de calcular as concentrações consideradas seguras por isso alguns países consideram limites abaixo de 100µg/L (MEYER, 1994; BRASIL, 2006c).

5. CONCLUSÃO

Com base nos resultados, a qualidade da água da estação de tratamento de Araraquara/SP, pode ser considerada satisfatória, sugere-se uma maior atenção à quantidade de cloro residual livre na rede de distribuição que apresentou alguns valores abaixo do

recomendado pela legislação causando contagem de bactérias heterotróficas acima do permitido.

Na água da estação de tratamento de Bariri/SP, foram encontrados vários pontos em desacordo com a legislação vigente, principalmente cloro residual livre, turbidez e coliformes, o que sugere um maior controle do todo processo de tratamento.

Em relação aos THMs, ficou comprovada a sua formação em ambos os sistemas de tratamento, sugere-se novas análises com métodos de especiação para que possa verificar a quantidade exata de cada composto do grupo dos THMt e assim definir qual é a melhor técnica para amenizar a formação desses compostos sem prejudicar o padrão microbiológico.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21th ed. Washington, DC, 2005.

AZEVEDO NETTO, J. M. **Desinfecção de Águas**. São Paulo: CETESB, 1974.

BAYTAK, D. et al. **Seasonal variation in drinking water concentrations of disinfection by-products in izmir and associated human health risks**. Science of the total environment, v. 407, n. 1, p. 286-296, 2008.

BRAGA, F. M. G. et al. **Diagnóstico da ocorrência de trialometanos (THMs) na rede de abastecimento de água de Fortaleza – CE, Brasil**. In: Congresso da Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria e Ambiental. AIDIS: Porto Rico, 2004.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. **Portaria n. 2.914, de 12 de dezembro de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 14 dez. 2011. Seção1.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. **Inspeção sanitária em abastecimento de água**. 1 ed. Brasília, DF, 2006a. (Série A. Normas e Manuais Técnicos).

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. **Manual de procedimentos de vigilância em saúde ambiental relacionada à qualidade da água para consumo humano**. Brasília, DF, 2006b. (Série A. Normas e Manuais Técnicos).

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. **Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano**. Brasília, DF, 2006c. (Série B. Textos Básicos de Saúde).

BOVE JUNIOR, G. E.; ROGERSON, P. A.; VENA, J. E. **Case control study of the geographic variability of exposure to disinfectant byproducts and risk for rectal câncer**. International Journal of Health Geographics, v. 6, n. 18, 2007.

CAMPOS, J. A. D. B.; FARACHE FILHO, A.; FARIA, J. B. **Qualidade sanitária da água distribuída para consumo humano pelo sistema de abastecimento público da cidade de Araraquara-SP**. Alimentos & Nutrição, Araraquara, v. 13, p. 117-129, 2002.

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL. Ministério da Ciência e Tecnologia. **Avaliação de risco à saúde humana: conceitos e metodologia**. Rio de Janeiro: CETEM, 2005. (Série Estudos e Documentos).

CHOWDHURY, S.; CHAMPAGNE, P.; JAMES McLELLAN, P. **Investigating effects of bromide ions on trihalomethanes and developing model for predicting bromodichloromethane in drinking water**. Water Research, v. 44, n. 7, p. 2349-2359, 2010.

COMPANHIA ESTADUAL DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL. **Qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo**. Apêndice A. Significado Ambiental e Sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem. São Paulo: CETESB, 2009.

COSTET, N. et al. **Water disinfection by-products and bladder cancer: is there a European specificity? A pooled and meta-analysis of European case-control studies**. Journal of Occupational and Environmental Medicine, v. 68, p. 379-385, 2011.

FERREIRA FILHO, S. S.; MARCHETTO, M. **Otimização multi-objetivo de estações de tratamento de águas de abastecimento: remoção de turbidez, carbono orgânico total e gosto e odor**. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 11, n.1, p. 7-15, 2006.

FRANCIS, R. A.; SMALL, M. J.; VANBRIESEN, J. M. **Multivariate distributions of disinfection by-products in chlorinated drinking water**. Water Research, v. 43, p. 3453–3468, 2009.

GOLFINOPOULOS, S. K.; ARHONDITSIS, G. B. **Multiple regression models: A methodology for evaluating trihalomethane concentrations in drinking water from raw water characteristics**. Chemosphere, v. 47, p. 1007–1018, 2002.

GUERRA, N. M. M. et al. **Ocorrência de Pseudomonas aeruginosa em água potável**. Acta Scientiarum Biological Sciences, Paraná, v. 28, n. 1, p. 13-18, 2006.

HACH COMPANY. **Proceddure manual: DR/2500 Spectrophotometer**. Loveland, Colorado, 2001. 614p.

HACH COMPANY. **Trihalomethane method 10132**. 5 ed. Loveland, Colorado, 2011.

LIANG, L.; SINGER, P. C. **Factors influencing the formation and relative distribution of haloacetic acids and trihalomethanes in drinking water**. Environmental Science & Technology, v. 37, p. 2920-2928, 2003.

MARMO, C. R.; SANTOS, B. V. A. P.; JÚNIOR, R. B. **Formação de trihalometanos em águas de abastecimento tratadas na pré-oxidação com cloro livre**. In: Congresso da Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria e Ambiental. AIDIS: Montevideo, 2006.

MEYER, S. T. **O uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública.** Caderno de Saúde Pública, v. 10, n. 1, p. 99-110, 1994.

NATIONAL CANCER INSTITUTE. **Report on the Carcinogenesis Bioassay of Chloroform.** Technical Report Series, Bethesda, MD, 1976.

RICHARDSON, S. D. et al., **Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research.** Mutation Research, v. 636, p. 178–242, 2007.

ROCCARO, P. et al. **Differential absorbance study of effects of temperature on chlorine consumption and formation of disinfection by-products in chlorinated water.** Water Research, v. 42, p. 1879 – 1888, 2008.

ROMPRÉ, A. et al. **Detection and enumeration of coliforms in drinking water: current methods and emerging approaches.** Journal of Microbiological Methods, v.49, 2002.

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

SADIQ, R.; RODRIGUEZ, M. J. **Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: a review.** Science of The Total Environment, v. 321, p. 21–46, 2004.

SUMMERHAYES, R. J. et al. **Spatio-temporal variation in trihalomethanes in New South Wales.** Water Research, v. 45, p. 5715–5726, 2011.

SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Qualidade da água.** Disponível em: <<http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaoId=40>>. Acesso em: 10 de março de 2012.

SILVA, L. M. et al. **Ocorrência de um surto de hepatite A em três bairros do município de Vitória (ES) e sua relação com a qualidade da água de consumo humano.** Ciência & Saúde Coletiva, Rio de Janeiro, v. 14, n. 6, p. 2163-2167, 2009.

SIQUEIRA, L. P. et al. **Avaliação microbiológica da água de consumo empregada em unidades de alimentação.** Ciência & Saúde Coletiva, Rio de Janeiro, v. 15, n. 1, 63-66, 2010.

TOMINAGA, M. Y.; MIDIO, A. F. **Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada.** Revista de Saúde Pública, São Paulo, v. 34, n. 4, p. 413-21, 1999.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Alternative disinfectants and oxidants guidance manual.** USEPA: Washington, DC, 1999.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Drinking water standards and health advisories.** USEPA: Washington, DC, 2000.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **National Primary Drinking Water Regulations: Stage 2 Disinfectants and Disinfection Byproducts Rule.** USEPA: Washington, DC, v. 71, 2006.

VINCETI, M. et al. **A retrospective cohort study of trihalomethane exposure through drinking water and cancer mortality in northern Italy.** Science of the Total Environment, v. 330, p. 47–53, 2004.

YE, B. et al. **Factors influencing disinfection by-products formation in drinking water of six cities in China.** Journal of Hazardous Materials, v. 171, p. 147–152, 2009.

CAPÍTULO 3

PRESENÇA DE TRIHALOMETANOS E QUALIDADE SANITÁRIA DA ÁGUA ARMAZENADA EM RESERVATÓRIOS DOMICILIARES DE ARARAQUARA E BARIRI / SP.

PRESENCE OF TRIHALOMETHANES AND SANITARY QUALITY OF WATER STORED IN HOME RESERVOIRS PLACED AT OF ARARAQUARA AND BARIRI / SP.

RESUMO

Após o tratamento, a água chega às residências por meio do sistema de distribuição e parte é armazenada em pequenos reservatórios domiciliares. A conservação desses reservatórios domiciliares é responsabilidade dos proprietários ou usuários, quando não passam por manutenção periódica a água armazenada pode deteriorar alterando suas condições físico-químicas, criando condições para crescimento microbiológico e acúmulo de grande quantidade de matéria orgânica, que em contato com cloro residual presente na água pode formar quantidades significativas de trihalometanos (THMs), um subproduto secundário da desinfecção que pode ser cancerígeno se presente em grandes quantidades. Considerando a importância de se preservar a qualidade da água armazenada, este trabalho tem o objetivo de avaliar a influência dos reservatórios domiciliares sobre a água distribuída para consumo humano pelos sistemas de abastecimento das cidades de Araraquara e Bariri/SP, levando em consideração algumas características microbiológicas e físico-químicas, tais como: presença/ausência de coliformes totais e coliformes termotolerantes/*Escherichia coli*, contagem de bactérias heterotróficas, pH, turbidez, cloro livre residual, flúor e a análise da formação de THMs. Os resultados obtidos indicam que o reservatório domiciliar localizado no município de Araraquara/SP não foi um fator deteriorante da qualidade água nele armazenada. Em Bariri/SP a água distribuída e armazenada não pode ser considerada satisfatória, havendo contaminação por coliformes totais e coliformes termotolerantes/*Escherichia coli*. Em relação aos THMs, suas concentrações foram encontradas dentro do limite em ambas as cidades, apresentando em média 55,80 µg/L e 34,60 µg/L do composto em Araraquara/SP e Bariri/SP, respectivamente. Apesar de não fornecerem riscos imediatos os reservatórios domiciliares podem ser considerados como mais um fator para a formação e exposição à desses compostos.

Palavras-chave: reservatórios domiciliares, trihalomentanos, desinfecção, cloro, câncer.

ABSTRACT

After treatment, the water arrives at the residences through the distribution system and part is stored in small home reservoirs. The conservation of these reservoirs are responsibility of owners or users, when not go through regular maintenance may deteriorate the water stored by changing its physical-chemical conditions, creating conditions for microbiological growth and accumulation of large quantities of organic matter, which in contact with chlorine residual present in the water may form significant quantities of trihalomethanes (THMs), a disinfection by-product secondary which may be carcinogenic if present in large quantities. Considering the importance of preserving the quality of the stored water, this study has the objective of evaluate the influence of home reservoirs distributed to human consumption by the supply systems of the cities of Araraquara and Bariri / SP, considering some microbiological and physic-chemical properties, such as determining the presence / absence of total coliform and thermotolerant coliforms / *E. coli*, heterotrophic bacterial count, pH, turbidity, residual chlorine, fluorine and the analysis of formation of THMs. The results indicate that the home reservoir in the city of Araraquara / SP has not been a deterioration factor of water's quality stored in it. In Bariri / SP distributed and stored water can not be considered satisfactory with total coliforms and thermotolerant coliforms / *Escherichia coli*. Regarding THMs, their concentrations have been found within the limits in both cities, with an average of 55,80 µg/L and 34,60 µg/L compound concentrations in Araraquara/SP and Bariri/SP, respectively. Although no immediate risk provide the home reservoirs can be considered as another factor for the formation and exposure of these compounds.

Keywords: Home reservoirs, Trihalomethanes, disinfection, disinfection by-products, cancer.

1. INTRODUÇÃO

Após o tratamento, a água chega às residências por meio do sistema de distribuição, e por razões culturais ou por necessidade diante de uma possível falha no abastecimento, as residências possuem pequenos reservatórios domiciliares (BRASIL, 2006b). A responsabilidade do controle de qualidade da água pelas agências de tratamento vai até a entrada da residência, onde estão o cavalete e o hidrômetro (o relógio que registra o consumo de água), a partir deste ponto a conservação da água recai sobre os proprietários ou usuários (BRASIL, 2006b; SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2012). Nos

domicílios, os níveis de contaminação elevam-se pela precariedade das instalações hidráulico-sanitárias, e pela falta de manutenção e manuseio inadequado da água dos reservatórios domiciliares (BRASIL, 2006c).

Para que as águas dos reservatórios domiciliares possam ser consideradas de boa qualidade, devem ser mantidos os padrões de potabilidade exigidos pela Portaria nº 2.914 de 12 de Dezembro de 2011, que previne a veiculação de doenças de origem microbiológica ou química e previne a cárie dentária por meio da fluoretação (BRASIL, 2006b). Para atingir este propósito as agências reguladoras recomendam a limpeza dos reservatórios domiciliares semestralmente, sendo esta responsabilidade do próprio morador (SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2012).

Os reservatórios domiciliares quando não passam por manutenção periódica podem deteriorar a água armazenada, criando condições para crescimento de bactérias e proporcionando a formação de biofilme em suas paredes internas (CAMPOS et al., 2003; JULIÃO, 2011). Além do fator bacteriológico podem acumular impurezas trazidas pela rede de distribuição ou por falta de proteção da mesma, e até acumular grande quantidade de matéria orgânica causando alteração de pH e turbidez, e diminuição do cloro residual (CAMPOS et al., 2003; JULIÃO, 2011). O acúmulo de matéria orgânica e a presença de cloro livre são fatores que favorecem a formação dos chamados subprodutos da desinfecção (SPD) (ROOK, 1974; SADIQ; RODRIGUEZ, 2004; CHOWDHURY et al., 2010; SUMMERHAYES et al., 2011). Os trihalometanos (THMs) são os SPD formados em maior proporção, a este grupo pertencem os compostos: clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano e bromofórmio, referidos na literatura como trihalomentanos totais (THMt) (RICHARDSON et al., 2007; BRASIL, 2011). Várias pesquisas realizadas mostraram a correlação positiva principalmente do câncer de bexiga e intestino grosso, com a água que contém estes compostos, por isso, este é tido como um fator de grande preocupação para a saúde humana e deve ser muito bem monitorado (VINCETI et al. 2004; BOVE JUNIOR et al., 2007; COSTET et al., 2011).

Assim como os THMs outro fator químico presente é o flúor, porém este é introduzido intencionalmente pelas estações de tratamento de água (ETAs) com o intuito de prevenção da cárie dentária em crianças até 14 anos. Os valores recomendados para concentração de íon fluoreto devem seguir a Portaria nº 635 de 30 de janeiro de 1976, esta legislação ainda encontra-se em vigor e estabelece os limites para a concentração do fluoreto em razão da média das temperaturas máximas diárias (BRASIL, 1976), não podendo ultrapassar o VMP de 1,5mg/L (BRASIL, 2011). O clima e a temperatura de cada região

definem o teor de flúor na água, pois isso afeta o consumo médio diário de água por pessoa (SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2012). Para o Estado de São Paulo, o teor ideal de flúor é 0,7 mg/L, podendo variar entre 0,6 a 0,8 mg/L; a ausência temporária ou variações da substância não tornam a água imprópria para consumo (SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2012). Porém, acima dos níveis estabelecidos pela legislação vigente o flúor pode provocar fluorose dentária, caracterizada pela hipomineralização e maior porosidade da região imediatamente abaixo da superfície do esmalte dentário (BRASIL, 2006a; COMPANHIA ESTADUAL DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL, 2009; FRAZÃO et al., 2011).

O processamento nas ETAs para obtenção de uma água com ótima qualidade não terá efeito se o armazenamento do produto não for realizado de maneira adequada (CAMPOS et al., 2003). Considerando a importância de se preservar a qualidade da água armazenada, este trabalho tem o objetivo de avaliar a influência dos reservatórios domiciliares sobre a água distribuída para consumo humano pelos sistemas de abastecimento das cidades de Araraquara e Bariri/SP, levando em consideração algumas características microbiológicas e físico-químicas, tais como: pH, turbidez, cloro livre residual, flúor e presença de THMs.

2. MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de água da cidade de Bariri/SP foram coletadas no mês de Agosto de 2012 e na cidade de Araraquara/SP as amostras foram coletadas em Setembro de 2012. Em cada cidade foram coletadas 40 amostras de água, 20 dos cavaletes que recebem água vinda diretamente da rede pública representando o grupo controle e 20 amostras de torneiras ligadas aos reservatórios domiciliares, totalizando 80 amostras. A escolha da residência dependeu da sua localização e da existência de reservatório domiciliar.

As amostras para análise bacteriológica foram coletadas de acordo com as normas indicadas (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 2005). Antes da coleta, a torneira foi limpa com álcool 70% e aberta em seção máxima por aproximadamente 3 minutos, utilizou-se para coleta um frasco plástico descartável e estéril de 100 mL de capacidade, com uma pastilha de tiosulfato de sódio para neutralizar o cloro residual presente na amostra.

Na coleta de amostras para análises físico-químicas utilizou-se um frasco plástico com capacidade para 250 mL, lavado abundantemente com a mesma água a ser coletada. As

amostras foram acondicionadas em caixa de isopor e mantidas sob-refrigeração até o transporte ao laboratório e início das análises na Faculdade de Ciências Farmacêuticas da UNESP, Campus de Araraquara, no máximo 24 horas após a coleta.

Para a análise de THMs a água foi coletada em frascos de vidro com tampa de rosca, preenchidos lentamente até transbordar de modo que nenhum ar fosse incluído com a amostra. A preservação das amostras foi feita conforme preconiza o “Standard Methods 6010 B - Sample Collection and Preservation” (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 2005), foi adicionado um agente redutor, o tiosulfato de sódio, na proporção de 3 mg a cada 40 mL de amostra, e esta foi mantida sob refrigeração a 4 °C em ambiente livre de gases orgânicos por no máximo 14 dias.

2.2 Determinações bacteriológicas

2.2.1 Determinação da presença/ausência de coliformes totais e coliformes termotolerantes/Escherichia coli

A determinação da presença/ausência de coliformes totais e coliformes termotolerantes/*Escherichia coli* foi feita utilizando a técnica do substrato cromogênico. Foi adicionado o substrato de cultura aos 100 mL de amostra de água e incubado a 35-37°C por 24±2horas, após esse período foram feitas as leituras. A coloração amarelada nos frascos foi confirmativa para coliformes totais, os frascos positivos foram então expostos à luz ultravioleta de 366nm, a fluorescência indicava positividade para coliformes termotolerantes/*E.coli* (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 2005).

2.2.2 Contagem de bactérias heterotróficas mesófilas

Para contagem de bactérias heterotróficas empregou-se a técnica de cultivo em profundidade de acordo com o “American Public Health Association” (2005). Utilizando-se placas em duplicata, foi distribuído em cada 1,0 mL da amostra e adicionados 12 a 15 mL do meio Plate Count Agar (PCA) fundido e estéril. As placas foram homogeneizadas e após resfriadas incubadas em posição invertida, por 48 ±2h a 35 - 37°C. Após a incubação foi feita a leitura do número de colônias nas duas placas e calculou-se a média das contagens obtidas, o resultado foi expresso em unidades formadoras de colônias/mL (UFC/mL).

2.3 Determinações físico-químicas

2.3.1 Determinação do pH

O pH das amostras de água foi determinado por leitura direta em pHmetro Qualxtrom 8010, devidamente calibrado.

2.3.2 Determinação da concentração de cloro residual livre

Para determinação da concentração de cloro residual livre foi utilizado o método DPD (Dietilparafenilenediamina), as medidas foram feitas no espectrofotômetro HACH DR 2500 e o resultado foi expresso em mg/L (HACH,2001).

2.3.3 Determinação de turbidez

A determinação de turbidez foi segundo o método Nefelométrico (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 2005). As medidas foram feitas por leitura direta em uT (unidades de turbidez) no turbidímetro microprocessado Del Lab – DLM – 2000B.

2.3.4 Determinação da concentração de flúor

A concentração de flúor presente nas amostras foi determinada pelo método de SPANDS {sodium 2-(parasulfophenylazo)-1,8-dihydroxy-3,6-naphtalene disulfonate}. Com uma pipeta, 10 mL da amostra de água foram colocados em uma cubeta apropriada e adicionado 2mL de reagente SPANDS. A leitura foi realizada no espectrofotômetro HACH DR 2500, o aparelho foi previamente calibrado com água destilada na faixa operacional indicada pelo fabricante e o resultado foi expresso em mg/L (HACH, 2001).

2.3.5 Determinação de trihalometanos

A determinação de THMt foi feita pelo método THM Plus®, desenvolvido e patenteado pela Hach®. Os THMs presentes na amostra reagem com o composto N, N,-dietilnicotinamida sob condições aquecidas e alcalinas para formar um dialdeído intermediário, a amostra é então resfriada e acidificada a pH 2,5. (HACH, 2011). O dialdeído intermediário formado reage com 7-naftilamida-1,3 ácido disulfônico para formar uma base colorida de Schiff que absorve cor a um comprimento de onda igual a 515 nm, que é

diretamente proporcional à quantidade de THMs presente na amostra. A leitura foi feita no espectrofotômetro Hach DR 2500 e os resultados foram reportados na faixa de 10 a 600 µg/L de CHCl₃ (HACH, 2011).

2.4 Análise estatística

Foi realizada uma análise descritiva (média, desvio padrão, coeficiente de variância, valores mínimo e máximo) das variáveis físico-químicas (CAMPOS et al., 2003).

3. RESULTADOS

As tabelas a seguir apresentam os resultados das análises das amostras de água coletadas em relação aos parâmetros avaliados.

Tabela 1. Número e porcentagem de amostras que indicaram presença ou ausência para coliformes totais e coliformes termotolerantes/*Escherichia coli*. Agosto de 2012. Bariri/SP.

Bariri/SP	Cavalete		Reservatório domiciliar	
	Presença (%)	Ausência (%)	Presença (%)	Ausência (%)
Coliformes totais	5(25,00)	15(75,00)	8(40,00)	12(60,00)
Coliformes termotolerantes	5(25,00)	15(75,00)	0(0,00)	20(100,00)
Total	10 (25,00)	30 (75,00)	8(20,00)	32(80,00)

Tabela 2. Número e porcentagem de amostras que atenderam e não atenderam à Portaria nº 2.914/2011 para bactérias heterotróficas, em cada ponto de coleta. Agosto e Setembro de 2012. Bariri e Araraquara/SP.

Bactérias	Bariri		Araraquara	
	Não atenderam (%)	Atenderam (%)	Não atenderam (%)	Atenderam (%)
Heterotróficas				
Cavaletes	5(25,00)	15(75,00)	(0)0,00	20(100,00)
Reservatórios domiciliares	2(10,00)	18(90,00)	(0)0,00	20(100,00)
Total	7(17,50)	33(82,50)	(0)0,00	40(100,00)

Tabela 3. Estatística descritiva das variáveis físico-químicas das amostras de água coletadas. Agosto e Setembro de 2012. Bariri e Araraquara/SP.

	Variável	Média	Desvio padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
Araraquara	pH	8,22	0,46	5,60	7,49	9,13
	Turbidez	0,25	0,06	24,00	0,13	0,36
	Cavalete					
	Cloro residual	1,73	0,64	37,00	0,10	2,70
	Flúor	0,55	0,38	69,10	0,00	0,93
	Reservatório domiciliar					
	pH	8,12	0,36	4,43	7,18	8,53
Bariri	Turbidez	0,23	0,05	21,74	0,16	0,35
	Cloro residual	0,19	0,10	52,63	0,10	0,40
	Flúor	0,50	0,30	60,00	0,00	0,88
	Cavalete					
	pH	6,72	0,26	3,86	6,09	7,14
	Turbidez	1,61	0,31	19,25	1,30	2,57
	Cloro residual	1,62	0,90	55,55	0,10	2,70
Bariri	Flúor	0,22	0,47	213,63	0,00	1,85
	Reservatório domiciliar					
	pH	7,11	0,16	2,25	6,89	7,48
	Turbidez	1,75	0,12	6,85	1,56	2,02
	Cloro residual	1,00	0,50	50,00	0,20	2,20
	Flúor	0,14	0,25	178,57	0,00	0,66

Tabela 4. Estatística descritiva da variável trihalometanos (THMs) medidas nas amostras de água coletadas. Agosto e Setembro de 2012. Bariri e Araraquara/SP.

		Média	Desvio padrão	Mínimo	Máximo
Araraquara	Cavalete	63,15	24,96	30,00	115,00
	Reservatório domiciliar	55,80	26,52	16,00	101,00
Bariri	Cavalete	19,45	36,88	0,00	140,00
	Reservatório domiciliar	34,60	30,96	0,00	115,00

Em relação às análises bacteriológicas, as amostras de água da cidade de Araraquara/SP não apresentaram contaminação por coliformes totais e coliformes termotolerantes/*Escherichia coli*.

4. DISCUSSÃO

A potabilidade da água armazenada em reservatórios domiciliares segue o mesmo padrão estabelecido pela Portaria nº 2.914 de 12 de Dezembro (BRASIL, 2011).

Em relação às análises bacteriológicas a legislação recomenda para água tratada no sistema de distribuição (reservatórios e rede) ausência em 100 mL em 95% das amostras examinadas no mês para coliformes totais; e para coliformes termotolerantes/*Escherichia coli* nenhuma amostra contaminada durante o mês é tolerada.

Os resultados da Tabela 1 mostram que 5 (25%) amostras no cavalete da cidade de Bariri/SP foram positivas para coliformes totais e coliformes termotolerantes/*Escherichia coli* em amostras coincidentes, indicando uma grave falha do sistema de tratamento ou distribuição. Porém, esse resultado não foi coincidente com as 8 (40%) amostras positivas para coliformes totais no reservatório domiciliar da mesma cidade e onde nenhuma amostra positiva para coliformes termotolerantes/*Escherichia coli* foi detectada, indicando que possivelmente o reservatório domiciliar não foi reabastecido com a água contaminada, contudo apresentou uma alta porcentagem de coliformes totais podendo ser o armazenamento um fator que contribuiu para o crescimento microbiológico. Resultado semelhante foi encontrado por Freitas et al. (2001), a água coletada na saída do reservatório domiciliar apresentou um aumento bastante significativo de amostras contaminadas.

Não houve amostras positivas na cidade de Araraquara/SP para coliformes totais e coliformes termotolerantes/*Escherichia coli* no cavalete e reservatório domiciliar, resultado semelhante foi encontrado por Campos et al. (2003), que verificaram ausência de contaminação nos cavaletes, porém houve um número significativo de amostras positivas para coliformes totais nos reservatórios domiciliares, indicando ser o armazenamento um fator deteriorante neste estudo.

Os parâmetros bacteriológicos podem significar alguma falha no sistema de tratamento, tais como cloro residual insuficiente ou má conservação na rede de distribuição (BRASIL, 2006a). Em relação às bactérias heterotróficas a legislação recomenda que não se ultrapasse o limite de 500 UFC/mL, contudo alterações bruscas ou acima do usual na contagem devem ser investigadas para identificação de irregularidade e providências devem ser adotadas para o restabelecimento da integridade do sistema de distribuição (reservatório e rede) (BRASIL, 2011). Na cidade de Bariri/SP, 5 (25%) amostras no cavalete apresentaram contagem acima de 500 UFC/ml em análises coincidentes com a presença de coliformes totais e coliformes termotolerantes/*Escherichia coli*, confirmando uma falha grave do sistema de tratamento ou distribuição, quanto ao reservatório domiciliar apenas 2 (10%) amostras não atenderam ao padrão.

A eficiência do método de desinfecção está baseada na destruição das células bacterianas através da ação do cloro livre e na manutenção de um residual do desinfetante que evita a recontaminação, por isso a quantidade de cloro deve ser mantida entre 0,2 a 2,0 mg/L em todo o sistema de distribuição e nos reservatórios domiciliares (BRASIL, 2011). Em Araraquara/SP, 35% das amostras estavam fora do padrão no cavalete, tanto abaixo quanto acima do permitido, já no reservatório domiciliar 50% das amostras encontraram-se abaixo do padrão; o cloro residual foi a variável que apresentou maior diferença média entre o cavalete (média: 1,73) e o reservatório domiciliar (média: 0,19), indicando que esta é uma variável de difícil manutenção e que tende a diminuir com o armazenamento (Tabela 3). Em Bariri/SP a mesma situação foi observada, o cloro residual tendeu a diminuir sua concentração com o armazenamento, no cavalete as amostras apresentaram uma média de 1,62 mg/L e no reservatório domiciliar em média 1,00 mg/L, 40% das amostras estavam fora do padrão no cavalete, tanto abaixo quanto acima do permitido, já no reservatório nenhuma amostra esteve fora do padrão. Em geral, considera-se que os problemas de odor e sabor na água são mais sentidos em concentrações acima de 1,0 mg/L e que nenhum efeito adverso à saúde é observado até teores de cloro livre de 5,0 mg/L (BRASIL, 2006a). Resultados semelhantes foram apresentados por Campo et al. (2003) e Freitas et al. (2001), o cloro diminuiu a sua

concentração com o armazenamento, o que segundo os estudos justificaram o aumento da presença de coliformes totais e termotolerantes/*E. coli* na água nos reservatórios domiciliares.

Em relação ao pH, o limite estabelecido pela legislação determina valores entre 6,0 a 9,5 (BRASIL, 2011). As amostras de ambas as cidades apresentaram-se dentro do limite estabelecido (Tabela 3), sendo este o fator que menor variabilidade apresentou. A turbidez também foi um fator de pouca variação, na cidade de Bariri/SP houve um leve aumento da turbidez (Tabela 3), já em Araraquara/SP houve uma diminuição média dessa variável (Tabela 3). Esse resultado mostrou-se contrário ao estudo realizado por Campos et al. (2003), em que houve um aumento significativo da turbidez nas águas dos reservatórios domiciliares no município de Araraquara/SP.

Quanto à presença de flúor sob a forma de íon fluoreto a valor máximo estipulado por lei é de 1,5 mg/L, porém para o Estado de São Paulo o teor ideal de flúor é 0,7 mg/L, podendo variar entre 0,6 a 0,8 mg/L (BRASIL, 2011). Em ambas as cidades a quantidade média de flúor apresentou-se abaixo do padrão recomendado para o estado de São Paulo (Tabela 3), muitas amostras acusaram ausência do composto. Em Bariri/SP, em 40% das amostras o fluoreto esteve totalmente ausente no cavalete, já no reservatório domiciliar houve 75% de ausência. A ausência de flúor não causa nenhum prejuízo à qualidade da água, porém a fluoretação das águas de abastecimento público é um método preventivo ao aparecimento de cárie dentária, de ampla distribuição, maior equidade, adesão, melhor custo, efetividade e segurança, entretanto se esta não ocorrer de maneira adequada e dentro dos padrões exigidos, pode causar fluorose dentária quando ingerida em quantidades maiores que o recomendado (CARVALHO et al. 2011). Muitos estudos já comprovaram que a presença de fluoreto na água diminui significativamente a incidência de cárie em crianças e adolescentes (VIEGAS; VIEGAS, 1974; GUSHI et al., 2002; RAMIRES; BUZALAF, 2007).

Para a variável dos THMs, a legislação recomenda um máximo de 100µg/L na água para consumo humano. Em Araraquara/SP houve uma diminuição da quantidade média de THMs do cavalete (63,15) para o reservatório (55,80); apenas duas amostras, uma em cada ponto apresentou valores maiores que o permitido (Tabela 4). Em Bariri/SP, neste caso o armazenamento contribuiu para o aumento da formação de THMs, houve um acréscimo médio significativo entre o cavalete (19,45) e o reservatório domiciliar (34,60) (Tabela 4); apenas duas amostras, uma em cada ponto, apresentou valores acima do permitido. Em um estudo semelhante realizado no município de São Paulo, foram analisadas 20 amostras de água colhidas diretamente da rua e de reservatórios domiciliares em quatro pontos diferentes, em alguns pontos houve um aumento da concentração de THMs em outros houve um

decréscimo desses compostos (TOMINAGA, MIDIO; 1999). Apesar de muitas pesquisas apontarem que a formação de THMs continua com o tempo de contato (BAYTAK et al., 2008; CHOWDHURY et al. 2010), este é um composto bastante volátil o que pode levar a uma diminuição da sua concentração com o armazenamento da água (BRAGA et al., 2004; YE et al., 2009).

5. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos indicam que o reservatório domiciliar localizado no município de Araraquara/SP não foi um fator deteriorador da qualidade da água nele armazenada, apenas a quantidade de cloro residual decaiu significativamente, porém este resultado não alterou as condições bacteriológicas.

Em Bariri/SP a água distribuída para a população não pode ser considerada satisfatória, pois houve uma falha grave no sistema de tratamento ou na rede de distribuição, 25% do total de amostras analisadas neste município apresentaram contaminação por coliformes totais e coliformes termotolerantes/*Escherichia coli*, o que por lei não é aceitável sob nenhuma condição. E apesar de não haver contaminação por coliformes termotolerantes/*Escherichia coli* na água do reservatório domiciliar, este pode ter atuado como um deteriorador, pois houve significativas amostras positivas para coliformes totais.

A formação de THMs ficou comprovada na água de reservatórios domiciliares em quantidades aceitáveis, contudo estes podem ser considerados como mais um fator de formação e exposição à estes compostos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21th ed. Washington, DC, 2005.

BAYTAK, D. et al. **Seasonal variation in drinking water concentrations of disinfection by-products in izmir and associated human health risks**. Science of the total environment, v. 407, n. 1, p. 286-296, 2008.

BRAGA, F. M. G. et al. **Diagnóstico da ocorrência de trialometanos (THMs) na rede de abastecimento de água de Fortaleza – CE, Brasil**. In: Congresso da Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria e Ambiental. AIDIS: Porto Rico, 2004.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. **Portaria n. 2.914, de 12 de dezembro de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da

qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 14 dez. 2011. Seção 1.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. **Inspeção sanitária em abastecimento de água**. Brasília, DF, 2006a. (Série A. Normas e Manuais Técnicos).

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. **Manual de procedimentos de vigilância em saúde ambiental relacionada à qualidade da água para consumo humano**. Brasília, DF, 2006b. (Série A. Normas e Manuais Técnicos).

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. **Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano**. Brasília, DF, 2006c. (Série B. Textos Básicos de Saúde).

BOVE JUNIOR, G. E.; ROGERSON, P. A.; VENA, J. E. **Case control study of the geographic variability of exposure to disinfectant byproducts and risk for rectal cancer**. International Journal of Health Geographics, v. 6, n. 18, 2007.

CAMPOS, J. A. D. B.; FARACHE FILHO, A.; FARIA, J. B. **Qualidade da água armazenada em reservatórios domiciliares: parâmetros físico-químicos e microbiológicos**. Alimentos e Nutrição, v. 14, n.1, p. 63-67, 2003.

CARVALHO, R. B. et al. **Influência de diferentes concentrações de flúor na água em indicadores epidemiológicos de saúde/doença bucal**. Ciência & Saúde Coletiva, v. 16, n. 8, p. 3509-3518, 2011.

CHOWDHURY, S.; CHAMPAGNE, P.; JAMES McLELLAN, P. **Investigating effects of bromide ions on trihalomethanes and developing model for predicting bromodichloromethane in drinking water**. Water Research, v. 44, n. 7, p. 2349-2359, 2010.

COMPANHIA ESTADUAL DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL. Qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo. Apêndice A. **Significado Ambiental e Sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem**. São Paulo: CETESB, 2009.

COSTET, N. et al. **Water disinfection by-products and bladder cancer: is there a European specificity? A pooled and meta-analysis of European case-control studies**. Journal of Occupational and Environmental Medicine, v. 68, 2011.

FRAZÃO, P.; PERES, M. A.; CURY, J. A. **Qualidade da água para consumo humano e concentração de fl uoreto**. Revista de Saúde Pública, v. 45, n. 5, p. 964-973, 2011.

FREITAS, M. B.; BRILHANTE, O. M.; ALMEIDA, L. M. **Importância da análise de água para a saúde pública em duas regiões do Estado do Rio de Janeiro: enfoque para coliformes fecais, nitrato e alumínio**. Caderno de Saúde Pública, v. 17, n. 3, p. 651-660, 2001.

GUSHI, L. L. et al. **Cárie dentária em adolescentes de 15 a 19 anos de idade no Estado de São Paulo, Brasil, 2002**. Caderno de Saúde Pública, v. 21, n. 5, p. 1383-1391, 2005.

HACH COMPANY. **Proceddure manual: DR/2500 Spectrophotometer.** Loveland, Colorado, 2001.

HACH COMPANY. **Trihalomethane method 10132.** 5 ed. Loveland, Colorado, 2011.

JULIÃO, F. C. **Avaliação das condições microbiológicas e físico-química da água de reservatório domiciliar e predial: impotância da qualidade dessa água no contexto da saúde pública.** 2011. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Enfermagem, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2011.

RAMIRES, I; BUZALAF, M. A. R. **A fluoretação da água de abastecimento público e seus benefícios no controle da cárie dentária – cinquenta anos no Brasil.** Ciência & Saúde Coletiva, v. 12, n. 4, p. 1057-1065, 2007.

RICHARDSON, S. D. et al., **Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research.** Mutation Research, v. 636, 2007.

ROOK, J. J. **Formation of haloforms during chlorination of naturals waters.** Water Treatment Examination , v. 23, 1974.

SADIQ, R.; RODRIGUEZ, M. J. **Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: a review.** Science of The Total Environment, v. 321, 2004.

SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Qualidade da água.** Disponível em: <<http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaoId=40>>. Acesso em março de 2012.

SUMMERHAYES, R. J. et al. **Spatio-temporal variation in trihalomethanes in New South Wales.** Water Research, v. 45, 2011.

TOMINAGA, M. Y.; MIDIO, A. F. **Exposição humana a trialometanos presentes em água tratada.** Revista de Saúde Pública, São Paulo, v. 34, n. 4, p. 413-421, 1999.

VIEGAS, Y; VIEGAS, A. R. **Análise dos dados de prevalência de cárie dental na cidade de Campinas, SP, Brasil, depois de dez anos de fluoração da água de abastecimento público.** Revista de Saúde Pública, n. 8, p. 399-409, 1974.

VINCETI, M. et al. **A retrospective cohort study of trihalomethane exposure through drinking water and cancer mortality in northern Italy.** Science of the Total Environment, v. 330, 2004.

YE, B. et al. **Factors influencing disinfection by-products formation in drinking water of six cities in China.** Journal of Hazardous Materials, v. 171, 2009.