



ANA ELIS MORAES DE ALMEIDA

**MODELAGEM PREDITIVA DA FORMAÇÃO DE
TRIHALOMETANOS PELA CLORAÇÃO DE ÁGUAS COM
DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE MATÉRIA ORGÂNICA**

**LAVRAS – MG
2019**

ANA ELIS MORAES DE ALMEIDA

**MODELAGEM PREDITIVA DA FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS PELA
CLORAÇÃO DE ÁGUAS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE MATÉRIA
ORGÂNICA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologias e Inovações Ambientais – PPGTIA/ UFLA, área de concentração em Gestão de Resíduos e Efluentes, para obtenção do título de Mestre.

Profa. Dra. Camila Silva Franco
Orientadora

Prof. Dr. Marcelo Vieira da Silva Filho
Co-Orientador

**LAVRAS – MG
2019**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Almeida, Ana Elis Moraes de.

Modelagem preditiva da formação de trihalometanos pela
cloração de águas com diferentes concentrações de matéria orgânica
/ Ana Elis Moraes de Almeida. - 2019.

69 p. : il.

Orientador(a): Camila Silva Franco.

Coorientador(a): Marcelo Vieira da Silva Filho.

Dissertação (mestrado profissional) - Universidade Federal de
Lavras, 2019.

Bibliografia.

1. Trihalometanos. 2. Desinfecção. 3. Regressão linear
múltipla. I. Franco, Camila Silva. II. Silva Filho, Marcelo Vieira da.
III. Título.

ANA ELIS MORAES DE ALMEIDA

**MODELAGEM PREDITIVA DA FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS PELA
CLORAÇÃO DE ÁGUAS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE MATÉRIA
ORGÂNICA**

**PREDICTIVE MODELING OF TRIHALOMETHANES FORMATION BY THE
CHLORINATION OF WATERS WITH DIFFERENT ORGANIC MATTER
CONCENTRATIONS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologias e Inovações Ambientais – PPGTIA/ UFLA, área de concentração em Gestão de Resíduos e Efluentes, para obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 20 de dezembro de 2019.

Dra. Camila Silva Franco – UFLA

Dra. Lidiany Mendonça Zacaroni Lima – UFLA

Dra. Rosângela Francisca de Paula Vítor Marques – UNINCOR

Profa. Dra. Camila Silva Franco
Orientadora

Prof. Dr. Marcelo Vieira da Silva Filho
Co-Orientador

**LAVRAS – MG
2019**

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho não seria possível sem a colaboração de muitas pessoas, que já fazem parte da minha vida ou que passaram a fazer, e, portanto, deixo aqui os meus sinceros agradecimentos:

À Universidade Federal de Lavras, pela oportunidade de realização do mestrado.

A Prof.^a Camila, pela orientação, confiança, incentivo e apoio.

Ao Prof. Marcelo, pela disposição em ajudar e transmitir conhecimento.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias e Inovações Ambientais e ao Departamento de Recursos Hídricos e Saneamento, pelas contribuições e ensinamentos.

Aos colegas da pós-graduação, pela amizade e boa convivência.

Aos colaboradores do Laboratório de Análise de Águas Residuárias do Departamento de Recursos Hídricos e Saneamento, do Laboratório de Análise de Água do Departamento de Engenharia e da Estação de Tratamento de Esgoto da Universidade Federal de Lavras, pelo auxílio.

Aos colegas do Departamento de Química, pelo incentivo, apoio e compreensão.

À amiga Lidy, por estar sempre disposta a me ouvir, ajudar e contribuir.

À Prof.^a Maria Eliana e ao Vitor, que me acolheram com carinho e não mediram esforços para me ajudar na realização deste trabalho.

Aos meus pais, que, com amor e dedicação, ensinaram-me a importância da educação enquanto formadora do pensamento crítico, e aos meus irmãos, pelo amor e por sempre acreditarem na minha capacidade.

Ao meu companheiro, amigo e confidente, Willian, pelo amor e apoio e por sempre acreditar em mim, mesmo quando eu mesma duvidava.

A todos os familiares e amigos, que às vezes mesmo de longe, se fazem presentes, sempre me apoiando e torcendo por mim, em todas as etapas da minha vida.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

E, por fim, gostaria de agradecer a Deus por colocar em meu caminho pessoas tão queridas e solícitas, que contribuíram não só para o meu crescimento profissional, mas também pessoal.

Muito obrigada!

RESUMO

O tratamento de água e esgoto está vinculado à prevenção de doenças de veiculação hídrica. A etapa de desinfecção é importante na inativação de patógenos e obrigatória para alcançar os padrões microbiológicos de potabilidade. O cloro é um potente oxidante químico, de fácil aplicação, baixo custo e alta eficácia na desinfecção e remoção de cor das águas, porém a oxidação da matéria orgânica pelo mesmo resulta em subprodutos de potencial carcinogênico, como os trihalometanos (THM). A formação de THM é influenciada pelo pH, dosagem e tempo de contato com o cloro, concentração da matéria orgânica, brometo e iodeto. Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a influência da concentração de matéria orgânica (DQO), dosagem de hipoclorito, temperatura, pH, turbidez e cor na formação de THM em águas cloradas por meio da construção de modelos de regressão. Foram preparadas diluições do afluente da Estação de Tratamento de Esgotos da UFLA, simulando a remoção de DQO em 50 (D₁), 80 (D₂), 90 (D₃) e 95% (D₄). Essas amostras foram cloradas, em triplicata, com diferentes dosagens de hipoclorito: 7 (Cl₁), 11 (Cl₂), 15 (Cl₃) e 25 mg L⁻¹ (Cl₄). Após 24 horas, o cloro residual foi neutralizado com tiosulfato de sódio e obteve-se as concentrações das espécies de THM. Os dados de temperatura, pH, cor, turbidez foram coletados na pré e pós cloração. Os dados de concentração das espécies de THM foram submetidos ao teste Friedman ANOVA e os dados coletados pós cloração foram submetido ao método Stepwise, por meio do Critério de Informação de Akaike (AIC), utilizando-se linguagem R, para o ajuste do melhor modelo representativo da formação de trihalometanos total (TTHM). A quantidade de TTHM formada aumentou em 125, 126, 196 e 410%, com o aumento da dosagem de hipoclorito de 7 para 25 mg L⁻¹, para D₄, D₃, D₂ e D₁, respectivamente. Houve aumento de 17, 40 e 35% na formação de TTHM, para Cl₁, Cl₂ e Cl₃, respectivamente, com o aumento da DQO de 33,7 para 101 mg L⁻¹ de O₂, a partir do qual houve queda de 20% na quantidade formada para Cl₁ e Cl₂ e de 0,2% para Cl₃ com o aumento da DQO para 235,6 mg L⁻¹ de O₂. Para Cl₄, houve aumento de 111% na formação de TTHM com o aumento da DQO de 33,7 para 235,6 mg L⁻¹ de O₂. O teste de Friedman ANOVA, a um nível de significância de 5%, resultou em diferença não significativa na quantidade de espécies bromadas formada. Foram necessárias três iterações na seleção Stepwise, resultando em um modelo linear, para predição da formação de TTHM, composto pelas seguintes variáveis preditivas: Turbidez, pH, concentração de hipoclorito ([OCI]) e Cor, sendo a última negativamente relacionada à formação de TTHM. O ajuste do modelo com os dados normalizados resultou na ordem de relevância das variáveis preditivas: Turbidez > Cor > [OCI] > pH. Pelo modelo linear ajustado, 85% da variabilidade da formação de TTHM estão contidas na variabilidade das variáveis pH, Turbidez, Cor e [OCI], com alta confiabilidade (p-valor = 10⁻¹⁶).

Palavras-chave: Trihalometanos. Cloração. Desinfecção. Regressão linear múltipla.

ABSTRACT

Water and sewage treatment is linked to the prevention of waterborne diseases. The disinfection step is important in pathogen inactivation and mandatory to achieve microbiological potability standards. Chlorine is a powerful chemical oxidant, easy to apply, low cost and highly effective in disinfecting and removing color from water, however the oxidation of organic matter by it results in byproducts of carcinogenic potential, such as trihalomethanes (THM). The formation of THM is influenced by pH, dosage and contact time with chlorine, concentration of organic matter, bromide and iodide. Thus, this work aimed to evaluate the influence of organic matter concentration (COD), hypochlorite dosage, temperature, pH, turbidity and color on THM formation in chlorinated waters through the construction of regression models. Effluent dilutions of the UFLA Sewage Treatment Station were prepared by simulating COD removal at 50 (D₁), 80 (D₂), 90 (D₃) and 95% (D₄). These samples were chlorinated in triplicate with different dosages of hypochlorite: 7 (Cl₁), 11 (Cl₂), 15 (Cl₃) and 25 mg L⁻¹ (Cl₄). After 24 hours, residual chlorine was neutralized with sodium thiosulphate and THM species concentrations were obtained. Temperature, pH, color, turbidity data were collected before and after chlorination. Concentration data of THM species were submitted to Friedman ANOVA test and data collected after chlorination were submitted to Stepwise method, using the Akaike Information Criterion (AIC), using R language, to adjust the best representative model of total trihalomethanes formation (TTHM). The amount of TTHM formed increased by 125, 126, 196 and 410% with increasing hypochlorite dosage from 7 to 25 mg L⁻¹ for D₄, D₃, D₂ and D₁, respectively. There was an increase of 17, 40 and 35% in TTHM formation for Cl₁, Cl₂ and Cl₃, respectively, with an increase in COD from 33.7 to 101 mg L⁻¹ of O₂, from which there was a 20% decrease. in the amount formed for Cl₁ and Cl₂ and 0.2% for Cl₃ with increasing COD to 235.6 mg L⁻¹ O₂. For Cl₄, there was a 111% increase in TTHM formation with an increase in COD from 33.7 to 235.6 mg L⁻¹ O₂. Friedman's ANOVA test, at a significance level of 5%, resulted in a non-significant difference in the amount of brominated species formed. Three iterations in the Stepwise selection were required, resulting in a linear model to predict TTHM formation, composed by the following predictive variables: Turbidity, pH, hypochlorite concentration ([OCl]) and Color, the last one negatively related to the formation of TTHM. Adjustment of the model with normalized data resulted in the order of relevance of the predictive variables: Turbidity > Color > [OCl] > pH. By the adjusted linear model, 85% of the variability of TTHM formation are contained in the variability of the variables pH, Turbidity, Color and [OCl], with high reliability (p-value = 10⁻¹⁶).

Key words: Trihalomethanes. Chlorination. Disinfection. Multiple linear regression.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição do ácido hipocloroso e do íon hipoclorito em função do pH e da temperatura.....	24
Figura 2 – Técnica de <i>headspace</i> associada a microextração em fase sólida (HS-SPME): etapas no uso do holder para exposição da fibra.....	33
Figura 3 – Metodologia utilizada no trabalho.....	35
Figura 4 – Fluxograma do experimento.....	37
Figura 5 – Retirada da amostra para a formação do equilíbrio líquido-vapor no interior do vial.....	38
Figura 6 – Cromatograma de amostra fortificada à concentração de $1 \mu\text{g L}^{-1}$	43
Figura 7 – Cromatograma de amostra clorada (tratamento D_3Cl_1).....	43
Figura 8 – Comportamento na formação e especiação de THM em função da dosagem de cloro.....	46
Figura 9 – Comportamento na formação e especiação de THM em função da concentração de matéria orgânica.....	49
Figura 10 – Resíduos obtidos em função dos valores ajustados pelo modelo 3 e em função dos valores reais.....	53

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Origem e importância de parâmetros de qualidade da água.	16
Quadro 2 – Padrão microbiológico da água para consumo humano.	20
Quadro 3 – Interferentes na etapa de inativação de microrganismos na água.....	25
Quadro 4 – Valores de Concentração de cloro x Tempo (<i>CT</i>) para a inativação de microrganismos na água usando o cloro (99%de inativação).	25
Quadro 5 – Principais subprodutos detectados após o uso do cloro para desinfecção no processo de tratamento da água para abastecimento humano.	28
Quadro 6 – Fórmulas químicas dos trihalometanos e suas respectivas denominações.	29
Quadro 7 – Interferentes na formação de THM na água clorada.	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Exemplos de desinfetantes químicos e seus respectivos potenciais de oxidação...22	22
Tabela 2 – Padrão de potabilidade para as substâncias químicas que representam risco à saúde: desinfetantes e produtos secundários da desinfecção.....27	27
Tabela 3 – Metodologias analíticas.36	36
Tabela 4 – Características física e química das amostras do efluente filtrado e suas respectivas diluições.....42	42
Tabela 5 – Parâmetros das curvas analíticas para quantificação das espécies de THM nas amostras de água.....44	44
Tabela 6 – Características das águas pós-cloração e formação de trihalometanos.45	45
Tabela 7 – Dados da seleção Stepwise no ajuste da regressão linear múltipla, via Critério de Informação de Akaike.51	51
Tabela 8 – Coeficientes parciais e coeficiente de determinação ajustado para os modelos determinados.....51	51

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	13
2.1	Objetivo geral	13
2.2	Objetivos específicos	13
3	REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1	Saneamento	14
3.2	Características físicas, químicas e biológicas da água.....	15
3.3	Tratamento da água e esgoto	18
3.4	Inativação de microrganismos patogênicos por cloro	23
3.5	Formação de trihalometanos	28
3.6	Métodos de determinação de trihalometanos na água	32
4	MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1	Cloração em águas com diferentes valores de DQO	36
4.2	Análise de trihalometanos.....	37
4.3	Análise estatística	39
4.3.1	Regressão linear simples e múltipla	39
4.3.2	Método de análise Stepwise e Critério de informação AKAIKE	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
5.1	Características da água residuária afluenta	42
5.2	Identificação e quantificação das espécies de trihalometanos	42
5.3	Características das águas cloradas e formação de THM	44
5.3.1	Formação e especiação de trihalometanos.....	46
5.4	Regressão Linear Múltipla Stepwise	50
5.4.1	Modelos preditivos para a formação de TTHM	51
6	CONCLUSÃO	55
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	56
	REFERÊNCIAS	57

1 INTRODUÇÃO

O objetivo do tratamento de água e esgoto está vinculado principalmente à prevenção de doenças de veiculação hídrica, visto que o descarte inadequado de efluentes domésticos e consumo de água não tratada, muitas vezes contaminados por patógenos, aumentam o risco de contaminação. Considerando-se que, no Brasil, mais da metade do volume de esgoto gerado é descartado sem ser submetido a nenhum processo de tratamento (BRASIL, 2019), existe um grande risco de contaminação dos mananciais de coleta para o abastecimento humano e a consequente disseminação de doenças de veiculação hídrica.

O tratamento da água será mais complexo quanto mais poluída estiver a água bruta, sendo a etapa de desinfecção essencial e obrigatória para alcançar os padrões microbiológicos de potabilidade. Neste contexto, o cloro se destaca como um potente oxidante químico, de fácil aplicação, com menor custo de aquisição e alta eficácia na desinfecção e remoção de cor das águas. O uso do cloro é bastante comum em duas etapas no processo de tratamento da água: na pré-cloração, para a oxidação de matéria orgânica e outros elementos reduzidos; e na desinfecção, para garantir a inativação de microrganismos patogênicos.

No processo de tratamento de esgoto, também se pode utilizar o cloro na etapa final do tratamento como objetivo de inativar patógenos. Embora o efluente das estações de tratamento de esgoto (ETE) já tenha passado por etapas de remoção de matéria orgânica, identificada pelo parâmetro demanda química de oxigênio (DQO), a legislação brasileira (Resolução CONAMA 430) estabelece 60% de remoção de DQO no efluente tratado (BRASIL, 2011), ou seja, para águas residuárias com altos valores de DQO, estas ainda apresentarão altas concentrações de matéria orgânica no momento da cloração, aumentando o risco de formação de subprodutos, como os trihalometanos (THM) e ácidos haloacéticos (ZHONG; CUI; YU, 2017; ZHAO et al., 2013; GAN et al., 2013), os quais possuem potencial carcinogênico.

Os trihalometanos são compostos orgânicos que apresentam a fórmula geral CHX_3 , na qual X é o halogênio. Na década de 70, descobriu-se sobre a formação desses subprodutos durante a etapa de desinfecção da água, resultantes da reação entre o cloro e matéria orgânica dissolvida no meio, caracterizada por uma mistura de diferentes componentes orgânicos e com variadas propriedades químicas (BALLAR; LICHTENBERG; KRONER, 1974; YEE et al., 2009; TUGULEA et al., 2018). Além disso, estudos avaliaram a frequente associação entre a exposição a esses compostos com a ocorrência de câncer de bexiga, retal, do cólon, dentre outros (KOIVUSALO et al., 1994; RICHARDSON et al., 2007; GAN et al., 2013).

A formação de THM está condicionada a fatores como a temperatura, o pH, o tempo de contato com o cloro livre no meio, a dosagem do cloro, a concentração dos precursores orgânicos e a concentração de brometo e iodeto (LIU; RECKHOW, 2013; BOND et al., 2014; XUE et al., 2014; LI et al., 2015; RAMAVANDI et al., 2015; REBELO et al., 2016; LIU et al., 2018; TUGULEA et al., 2018). No entanto, as informações encontradas na literatura que relacionam a formação de THM com a dosagem de cloro e concentração de matéria orgânica na água ou em algum efluente são escassas, portanto, é preciso compreender esse processo, bem como o comportamento das variáveis interferentes, para garantir o uso seguro desse desinfetante.

Dessa forma, considerando a importância do uso seguro do cloro no processo de tratamento da água e efluentes, objetiva-se estabelecer um modelo de regressão, por meio de técnicas de estatística multivariada, que permita compreender a relação entre a formação de THM com a concentração de matéria orgânica, a concentração de cloro e também das variáveis temperatura, pH, cor e turbidez.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a influência da concentração de matéria orgânica (DQO), concentração de cloro aplicada, temperatura, pH, turbidez e cor no processo de formação de trihalometanos em águas provenientes da Estação de Tratamento de Esgotos da UFLA, cloradas e com diferentes concentrações de matéria orgânica, por meio da construção de modelos de regressão.

2.2 Objetivos específicos

- i. Relacionar a aplicação de diferentes concentrações de cloro na água com a formação de trihalometanos;
- ii. Relacionar as diferentes concentrações de matéria orgânica com a formação de trihalometanos em água clorada;
- iii. Inferir sobre o grau de influência da temperatura, pH, turbidez e cor na formação de trihalometanos em água clorada;
- iv. Propor modelos de regressão que relacionem a formação de trihalometanos em função da concentração de matéria orgânica e concentração de cloro, considerando a influência da temperatura, pH, turbidez e cor no processo.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Saneamento

Apesar de se conhecer os benefícios obtidos ao se investir em serviços de saneamento, como a prevenção de doenças e a redução da mortalidade infantil (HOLCMAN; LATORRE; SANTOS, 2004; TEIXEIRA; PUNGIRUM, 2005; PRÜSS-ÜSTÜN et al., 2008), a promoção da saúde e a garantia do bem-estar da população (LIBÂNIO; CHERNICHARO; NASCIMENTO, 2005; CAIRNCROSS et al., 2010), a preservação do meio ambiente (SOUZA; FREITAS, 2008) e o desenvolvimento econômico (CASTRO; SCARIOT, 2008), a garantia do acesso universal ao saneamento está aquém do necessário. Segundo relatório das Nações Unidas, desde 1990, apesar da melhoria nas instalações de saneamento, 2,3 bilhões de pessoas ainda não têm acesso a um saneamento adequado e aproximadamente 900 milhões de pessoas ainda defecam a céu aberto (WHO, 2017^b). Além disso, estima-se que, até 2050, a demanda hídrica mundial aumentará em 55% e cerca de 40% da população viverá em regiões caracterizadas por estresse hídrico (OECD, 2012).

De acordo com a Lei 11.445/2007, o saneamento constitui-se pelo conjunto de ações e serviços, infraestruturas e instalações que promovem o abastecimento de água potável, o esgotamento sanitário, a limpeza urbana e manejo de resíduos sólidos e a drenagem e manejo das águas pluviais urbanas (BRASIL, 2007), dentre as quais, o abastecimento de água e o esgotamento sanitário influenciam diretamente na disseminação de doenças de veiculação hídrica, destacando-se a relação entre os casos de diarreia e as condições inadequadas de saneamento (FEWTRELL et al., 2005; TEIXEIRA; GUILHERMINO, 2006; BELLIDO et al., 2010; RASELLA, 2013). Ademais, um estudo da Organização Mundial de Saúde concluiu que, para cada dólar investido na melhoria do saneamento, 4,3 dólares são economizados em saúde pública (WHO, 2014) e dados divulgados pelo Ministério da Saúde afirmam que para cada R\$ 1,00 investido no setor de saneamento, economiza-se R\$ 4,00 na área de medicina curativa (BRASIL, 2007).

O intenso crescimento e adensamento populacional têm sido importantes causas da poluição e contaminação das águas para abastecimento humano (ANDREAZZI; BARCELLOS; HACON, 2007). Além disso, as mudanças climáticas têm alterado o ciclo hidrológico, o qual é intimamente relacionado às mudanças nas temperaturas e radiação, influenciando na qualidade e suprimento de água, que se relaciona com todos os componentes do sistema climático e seus mecanismos (BATES et al., 2008). Esse conjunto de fatores

evidencia a necessidade de uma melhor gestão dos recursos hídricos, que impacta diretamente na disponibilidade hídrica e na saúde pública (MORAES; JORDÃO, 2002), principalmente na parcela da população mais vulnerável e em regiões mais pobres (PRÜSS et al., 2008).

A degradação ambiental, intensificada pela urbanização acelerada e sem planejamento, pelo crescimento das atividades industriais e pela expansão da fronteira agrícola, vem reduzindo drasticamente a quantidade e a qualidade das águas superficiais e subterrâneas disponíveis para o abastecimento humano. Segundo Baum, Luh e Bartram (2013), mais de 50% dos cursos d'água no mundo estão poluídos por águas residuárias não tratadas.

No Brasil, dados referentes aos serviços de abastecimento de água e esgoto, coletados pelo Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS) em 2017, mostram que 83,5% da população é atendida com rede de abastecimento de água, 52,4% é atendida com rede de coleta de esgotos e, do total de esgotos gerados, apenas 46,0% recebe tratamento (BRASIL, 2019). Os efluentes domésticos, muitas vezes contaminados por patógenos, quando lançados em um curso hídrico, afetam sua qualidade microbiológica, acarretando em ameaça à saúde pública (KUMAR; TYAGI; GUPTA, 2011). Portanto, o tratamento da água para o abastecimento humano é imprescindível, além disso, igualmente necessária é a proteção dos mananciais de coleta.

Diante desse cenário, observa-se um grande desafio para distribuição de água para o consumo humano, tendo em vista o aumento na demanda pela água potável associado à baixa qualidade da matéria prima captada nos mananciais de abastecimento, o que reduz as condições de tratabilidade da mesma, tornando o processo economicamente oneroso e mais arriscado no que tange a saúde pública (GIATTI, 2007).

Considerando que as diferentes características da água bruta captada para abastecimento e levando em conta o volume considerável de esgotos domésticos não tratados despejados nos mananciais, pode-se concluir que é essencial garantir a remoção ou inativação de organismos patogênicos no processo de tratamento da água, adotando-se mecanismos econômicos, eficientes e seguros à saúde humana.

3.2 Características físicas, químicas e biológicas da água

A água é constituída por vários componentes de origem natural ou introduzidos pela atividade antropogênica e sua caracterização é feita a partir da classificação e quantificação desses compostos, por meio dos parâmetros de qualidade da água (Quadro 1), que podem ser agrupados em físicos, químicos e biológicos (VON SPERLING, 2014).

Quadro 1 – Origem e importância de parâmetros de qualidade da água. (Continua)

Variáveis físicas	Origem		Importância	VMP	
	Natural	Antropogênica		Potabilidade	Lançamento ⁽¹⁾
Cor	Decomposição de matéria orgânica Ferro e manganês	Resíduos industriais Esgotos domésticos	Confiabilidade da qualidade da água; precursores de subprodutos da desinfecção.	15 uH	-
Turbidez	Partículas de rocha, argila e silte Algas e outros microrganismos	Despejos domésticos, industriais, microrganismos e erosão	Esteticamente desagradável; proteção física para patógenos; possibilidade de componentes tóxicos provenientes de ação antropogênica; redução da passagem da luz, prejudicando a fotossíntese.	5 uT	-
Temperatura	Transferência de calor entre a água, atmosfera e solo	Águas de torre de resfriamento e despejos industriais	Aumento da temperatura: aumentam as taxas das reações físicas, químicas e biológicas; reduzem a solubilidade aumentam a taxa de transferência dos gases.	-	Inferior a 40 °C; variação máxima de 3° C no ponto de mistura.
Variáveis químicas	Origem		Importância	VMP	
	Natural	Antropogênica		Potabilidade	Lançamento ⁽¹⁾
pH	Dissolução de rochas, absorção de gases, oxidação da matéria orgânica e fotossíntese	Despejos domésticos (oxidação da matéria orgânica) e despejos industriais (ex.: lavagem ácida de tanques)	Valores extremos podem causar irritação nos olhos e pele; importante parâmetro nas etapas de tratamento da água; valores fora da neutralidade podem afetar peixes e microrganismos responsáveis pelo tratamento biológico dos esgotos.	6 a 9,5	5 a 9
Matéria orgânica	Matéria orgânica vegetal e animal e microrganismos	Despejos domésticos e industriais	Responsável pelo consumo do oxigênio dissolvido na água; os valores de DBO e DQO retratam, de forma indireta, o teor de matéria orgânica na água e correspondem aos parâmetros mais importantes para indicar o grau de poluição de um corpo d'água.	-	Padrão de lançamento considerando-se o valor de DBO ⁽²⁾ .

Quadro 1 – Origem e importância de parâmetros de qualidade da água. (Conclusão)

Variáveis químicas	Origem		Importância	VMP	
	Natural	Antropogênica		Potabilidade	Lançamento ⁽¹⁾
Micropoluentes inorgânicos	Origem de pouca importância	Despejos industriais, atividades mineradoras e de garimpo; agricultura	Alguns elementos são nutrientes para seres vivos; alguns elementos e compostos são tóxicos para os habitantes dos ambientes aquáticos, para os consumidores da água e para microrganismos responsáveis pelo tratamento biológico dos esgotos.	-	-
Micropoluentes orgânicos	Vegetais com madeira	Despejos industriais, detergentes, hormônios e fármacos, processamento e refinamento do petróleo e defensivos agrícolas	Compostos não biodegradáveis; podem ser tóxicos para habitantes dos ambientes aquáticos, para consumidores da água e para microrganismos responsáveis pelo tratamento biológico dos esgotos.	-	-
Parâmetro biológico	Origem		Importância	VMP	
	Natural	Antropogênica		Potabilidade	Lançamento ⁽¹⁾
Microrganismos	Habitantes naturais de ambientes aquáticos, como algas, bactérias, fungos, etc.	Despejos domésticos e industriais	Atuação nos ciclos biogeoquímicos; conversão da matéria orgânica e inorgânica no tratamento de esgotos; indicação de contaminação fecal e possibilidade de transmissão de doenças.	Conforme apresentado no Quadro 2.	-

Legenda: VMP: Valor Máximo Permitido. uH: Unidade Hazen. uT: Unidade de turbidez. DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio.

⁽¹⁾ Padrão de lançamento para efluentes de sistema de tratamento de esgotos sanitários estabelecidos pela Resolução CONAMA 430. ⁽²⁾ Valor máximo de 120 mg L⁻¹, podendo esse limite ser ultrapassado quando atende-se à remoção mínima de 60% de DBO ou mediante estudo comprobatório do atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor.

Fonte: adaptado de Von Sperling (2014); Ministério da Saúde, Portaria Nº 2.914 (2017); Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução Nº 430 (2011).

O conceito de qualidade da água está relacionado ao uso previsto da mesma, sendo o abastecimento doméstico considerado seu uso mais nobre (BRASIL, 2014; VON SPERLING, 2014). No Brasil, o tratamento da água para abastecimento humano deve obedecer aos padrões de potabilidade estabelecidos pela Portaria de Consolidação nº 5, do Ministério da Saúde (BRASIL, 2017), enquanto que, para o tratamento de esgotos, devem ser considerados os padrões de lançamento considerando-se o enquadramento dos corpos receptores (Resolução CONAMA nº 357/2005 e Resolução CONAMA nº 430/2011), que não podem sofrer alteração após o recebimento do efluente tratado (BRASIL, 2005; BRASIL 2011), bem como os padrões de lançamento para o efluente, estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 430/2011 (BRASIL, 2011), ou em âmbito estadual, pela Deliberação Normativa conjunta COPAM/CERH nº 01/2008 (MINAS GERAIS, 2008).

3.3 Tratamento da água e esgoto

O processo de tratamento da água, constituído por procedimentos físicos, químicos e biológicos, tem por objetivo alcançar padrões de qualidade que a tornem adequada ao consumo humano, enquanto o tratamento de águas residuárias visam o reuso ou lançamento seguro na coleção hídrica. A intensa e crescente poluição das águas e as mudanças no ciclo hidrológico vêm reduzindo a disponibilidade hídrica, acarretando o aumento dos custos no tratamento e intensificando a insustentabilidade da exploração desse recurso (CLASEN et al., 2007; ZIMMERMAN; MIHELICIC; SMITH, 2008).

O tratamento da água será mais complexo quanto mais poluída estiver a matéria prima do manancial de coleta e, tendo em vista a crescente demanda associada ao aumento da escassez hídrica, faz-se necessário o desenvolvimento de tecnologias econômicas, eficientes e seguras para o seu tratamento. Dessa forma, tem-se investido em estudos e aprimoramento de estratégias, como a reutilização de águas residuárias para fins menos nobres, que, consequentemente, promove a preservação dos mananciais e reduz a pressão no volume de água captada para atender à demanda nos seus diversos usos, favorecendo a melhoria na qualidade e quantidade de água para abastecimento humano (CHONG et al., 2010).

O objetivo almejado no processo de tratamento da água e de águas residuárias constitui na remoção de partículas, de microrganismos patogênicos e de matéria orgânica dissolvida. No entanto, tem-se despertado também a preocupação pela presença de compostos, denominados poluentes emergentes, que aumentam os riscos à saúde humana e à vida aquática, como pesticidas, detergentes, subprodutos da desinfecção, desreguladores

endócrinos, dentre outros (NOUTSOPOULOS et al., 2015; SHARMA; BHATTACHARYA, 2017; TEODOSIU et al., 2018).

A eficiência do processo de tratamento da água para atender aos padrões de potabilidade é influenciada pelas características da água coletada para abastecimento. Segundo Von Sperling (2014), as águas para abastecimento doméstico devem ser isentas de substâncias químicas e organismos prejudiciais à saúde e com baixos níveis de turbidez, cor, sabor e odor para serem esteticamente agradáveis.

O tratamento convencional, ou de ciclo completo, da água compreende etapas como a coagulação, floculação, decantação ou flotação, filtração e desinfecção. Nos últimos anos, estudos avaliam a possibilidade do uso de tecnologias alternativas no tratamento da água, como a microfiltração e ultrafiltração com o uso de membranas (GUO et al., 2010), uso de energia solar para fotocatalise (LEE et al., 2016), eletrocoagulação (HOLT; BARTON; MITCHELL, 2005; CHELLAM; SARI, 2016), uso de nanomateriais (CRANE; SCOTT, 2012; BARUAH; KHAN; DUTTA, 2016), uso de biofiltros (BASU; DHAWAN; BLACK, 2015), uso de membranas híbridas, ou seja, membranas associadas a outros componentes, como o carvão ativado (STOQUART et al., 2012), processos de oxidação avançada (TEODOSIU et al., 2018), dentre outros.

Conforme a NBR 12216 (ABNT, 1992), para águas com baixa turbidez (inferior a 20 UNT), as etapas de clarificação (coagulação, floculação, decantação ou flotação) são dispensadas, sendo a filtração obrigatória para captações em mananciais superficiais e a desinfecção obrigatória para qualquer tipo de captação ou qualidade de água bruta. No Brasil, a tecnologia de desinfecção mais utilizada é a de aplicação de cloro, por ser um desinfetante eficiente, de baixo custo e de simples aplicação (BRASIL, 2018).

O tratamento de águas residuárias compreende etapas primárias (remoção de sólidos), secundárias (estabilização biológica de matéria orgânica) e terciárias (remoção de nutrientes e microrganismos patogênicos). No tratamento terciário, a inativação de microrganismos patogênicos pode ser realizada pela adição de cloro (PIANOWSKI; JANISSEK, 2003; LAPOLLI et al., 2005; SIMÃO; HOFFMANN, 2014; VON SPERLING, 2014; MEDEIROS; DANIEL, 2016), no entanto, sua aplicação possui a desvantagem de reagir com a matéria orgânica presente na água ou no esgoto tratado, formando subprodutos com potencial carcinogênico (PIANOWSKI; JANISSEK, 2003; RICHARDSON et al., 2007; SHARMA; BHATTACHARYA, 2017).

A Portaria de Consolidação, estabelecida pelo Ministério da Saúde (Portaria nº 5), propõe a consolidação das normas sobre ações e os serviços de saúde do Sistema Único de

Saúde (BRASIL, 2017). Dentre os padrões relacionados na Portaria, consolida-se o padrão microbiológico da água (Quadro 2).

Quadro 2 – Padrão microbiológico da água para consumo humano.

Tipo de água		Parâmetro		VMP
Água para consumo humano		<i>Escherichia coli</i>		Ausência em 100 mL
Água tratada	Na saída do tratamento	Coliformes totais		Ausência em 100 mL
	No sistema de distribuição (reservatório e rede)	<i>Escherichia coli</i>		Ausência em 100 mL
		Coliformes totais	Sistemas ou soluções alternativas coletivas que abastecem menos de 20.000 habitantes	Apenas uma amostra, entre as amostras examinadas no mês, poderá apresentar resultado positivo
			Sistemas ou soluções alternativas coletivas que abastecem a partir de 20.000 habitantes	Ausência em 100 mL em 95% das amostras examinadas no mês

Legenda: VMP: Valor Máximo Permitido.

Fonte: Ministério da Saúde, Portaria N° 5 (2017).

A maioria dos microrganismos presentes nas águas captadas para tratamento e distribuição é inofensiva à saúde humana, porém, a poluição por esgotos sanitários pode acrescentar a essa água organismos patogênicos, como vírus, bactérias, protozoários e helmintos (DANIEL et. al., 2001). Portanto, assegurar a proteção dos mananciais significa reduzir os riscos de ameaça à saúde humana (FENWICK, 2006; GOSS; RICHARDS, 2008; JUNG et al., 2014).

Os microrganismos presentes no meio aquático podem permanecer em vida livre, na coluna d'água, ou se associarem a pequenas partículas sedimentáveis (GAO; FALCONER; LIN, 2011), passando a compor o lodo de fundo. O revolvimento desse lodo, por eventos naturais ou ações antrópicas, pode ocasionar a liberação desses microrganismos (ABIA; UBOMBA-JASWA; MOMBA, 2015). Além disso, o período de sobrevivência desses organismos no lodo é maior do que quando na coluna d'água, considerando que estão protegidos de predadores (KUNKEL et al., 2013) e dos raios ultravioleta (UV) da luz solar (LIANG et al., 2013).

Dessa forma, considerando-se a provável contaminação de mananciais usados para a coleta de água para o abastecimento humano, faz-se essencial e obrigatória a desinfecção da

água, a fim de garantir a qualidade exigida pela legislação vigente e evitar os riscos à saúde humana e disseminação de doenças de veiculação hídrica.

A etapa de inativação de microrganismos patogênicos de água e das águas residuárias é realizada por meio do uso de agentes físicos e/ou químicos, cuja ação desinfetante se dá por variados mecanismos, dentre os quais podem ser citados o uso de energia térmica, que provoca a desnaturação ou inativação de proteínas essenciais das células; o uso de substâncias químicas, que promovem a destruição da parede celular ou alteração da permeabilidade das membranas dos organismos, interferem na ação das enzimas ou na síntese de proteínas, ácidos nucléicos, coenzimas ou parede celular; por meio do processo de filtração, que promove a remoção física do patógeno; e pelo uso da radiação ultravioleta ou raios gama, que causam danos diretos aos ácidos nucléicos celulares devido à absorção da energia por essas estruturas, causando a morte da célula ou interrompendo sua habilidade de reprodução (DANIEL et al., 2001; GOLÇALVES et al., 2003; LIU et al., 2012; GERBA, 2009).

Diversos estudos têm sido conduzidos com o objetivo de avaliar a eficiência e segurança das tecnologias disponíveis para o processo de inativação de microrganismos patogênicos, associadas ao custo-benefício. Tecnologias antigas, como o aquecimento da água e o uso de filtros de cerâmica, são estudadas com objetivo de aprimoramento da técnica, como o estudo realizado por Hindiyeh e Ali (2010), que observaram a descontaminação completa da água com o emprego da luz solar, otimizada por estruturas refletoras, sugerindo um sistema prático e de baixo custo para países com clima propício. Os filtros de cerâmica são formados por estruturas cilíndricas ocas, de composição porosa, pelas quais passa a água contaminada, removendo-se os patógenos (CLASEN et al., 2004). Em estudo realizado na Bolívia, Clasen et al. (2004) observaram a redução no risco de doença diarreica em 70% em domicílios para os quais foram distribuídos filtros de cerâmica em comparação aos domicílios que mantiveram as práticas habituais no manuseio da água e, em estudo semelhante aplicado no Camboja, Brown, Sobsey e Loomis (2008) observaram uma redução média de 49% nos casos de doenças diarreicas nos domicílios após o uso de purificadores de água cerâmicos.

Além dos métodos tradicionais, novas tecnologias vêm sendo estudadas e aperfeiçoadas para uso no processo de desinfecção da água. Arnal et al. (2008) observaram a rejeição completa aos coliformes totais e termotolerantes pelas membranas usadas no processo de ultrafiltração no tratamento de água superficial, garantindo o fornecimento de água potável com qualidade adequada. Helali et al. (2014) estudaram a ação de três diferentes fotocatalisadores, sob luz solar natural, e concluíram que a adição de qualquer um dos fotocatalisadores à água acelerou a ação bactericida da luz solar, além de ter evitado a

regeneração bacteriana. Oguma et al. (2013) avaliaram a eficiência de inativação da *Escherichia coli* quando no uso de diodos emissores de radiação UV, em diferentes comprimentos de onda, e observaram que as lâmpadas com radiação a 265 e 280 nm alcançaram mais de 4 log (99,999%) de inativação da bactéria.

A etapa de inativação de microrganismos patogênicos no processo de tratamento para o abastecimento e no processo de tratamento de efluentes é significativa no controle da contaminação biológica (DOEDERER et al., 2014), na garantia de manutenção da qualidade dos recursos hídricos e na segurança da água potável fornecida (OHAR; OSTFELD, 2014). Apesar da extensa variedade de técnicas disponíveis para a desinfecção da água, o uso de substâncias químicas ainda é bastante difundido. Os agentes químicos usados na etapa de desinfecção da água, como, por exemplo, o cloro, o dióxido de cloro, o peróxido de hidrogênio, dentre outros, estão condicionados aos seus respectivos potenciais de oxidação, cujos valores de alguns exemplos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Exemplos de desinfetantes químicos e seus respectivos potenciais de oxidação.

Composto	Fórmula	Potencial de Oxidação (Volts)
Ozônio	O ₃	2,07
Dióxido de cloro	ClO ₂	1,91
Cloro	Cl ₂	1,36
Bromo	Br ₂	1,09
Iodo	I ₂	0,54

Fonte: Libânio (2016).

Entretanto, o potencial de oxidação não é unicamente determinante na escolha do desinfetante químico a ser empregado. Fatores como o peso molecular e a carga dos compostos químicos interferem em etapas como a difusão no interior das células, a permeabilidade das células e as propriedades germicidas em relação aos microrganismos. Além disso, a eficiência na etapa de inativação de patógenos da água não está sujeita apenas às características do desinfetante, mas também a outros fatores como a dosagem e o tempo de contato do agente desinfetante, o tipo e a carga de microrganismos, condições físicas e químicas da água, dentre outros (LIBÂNIO, 2016).

A desinfecção da água por meio da cloração constitui uma técnica eficiente, de baixo custo e com efeito biocida residual (RODRIGUEZ; SÉRODES, 2001), muitas vezes empregada para controle de surtos de doenças de veiculação hídrica, especialmente em países em desenvolvimento (LANTAGNE; CLASEN, 2012; IMANISHI et al., 2014). Diversos estudos evidenciam a eficiência do cloro na inativação de patógenos presentes na água

(MIRANDA et al., 2016; PARK et al., 2016; WANG et al., 2019), no entanto, muitos outros ratificam a necessidade do uso de desinfetantes alternativos devido à formação de subprodutos da cloração potencialmente nocivos à saúde humana (HUA; YEATS, 2009; ARNAL et al., 2009; ZHANG; LI; YU, 2010; LIU et al., 2012; HUO et al., 2016; SONG; MOHSENI; TAGHIPOUR, 2016).

3.4 Inativação de microrganismos patogênicos por cloro

O uso majoritário do cloro na etapa de desinfecção da água se deve a sua eficiência, ao seu baixo custo, à facilidade de obtenção e à persistência do cloro residual (obrigatório pela portaria de potabilidade), por isso, é um dos desinfetantes mais usados em todo o mundo (BRASIL, 2014). Apesar da eficiência de ação do cloro, sua aplicação em altas concentrações pode causar problemas nos aspectos de gosto e odor da água, ser tóxico (OHAR; OSTFELD, 2014) e corrosivo, o que demanda um manejo cauteloso (RICHTER, 2012).

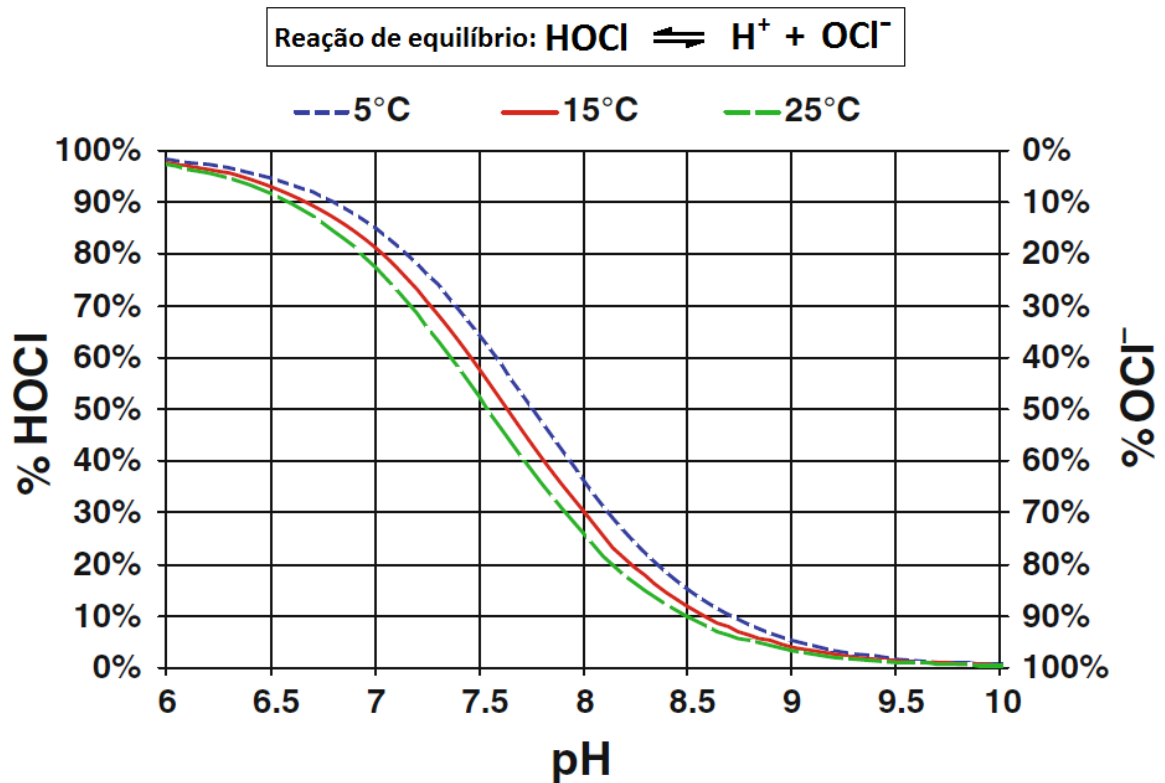
A qualidade microbiológica da água, obtida após a desinfecção, pode ser degradada ao longo da rede de distribuição (WANG; HU; HU, 2014), portanto, no Brasil, a Portaria de Consolidação nº 5, do Ministério da Saúde, exige a garantia de um teor mínimo de cloro residual livre de 2 mg L⁻¹ em toda a extensão do sistema, considerando-se o reservatório e a rede de distribuição, independente do agente desinfetante adotado (BRASIL, 2017), com a finalidade de garantir a manutenção da desinfecção até ponto de uso.

Alguns fatores podem interferir na eficiência do processo de desinfecção (Quadro 3), como o pH e a temperatura da água, as características construtivas do tanque de desinfecção, a presença de sólidos e de matéria orgânica e o tipo e concentração de organismos a serem inativados (BROWN; BRIDGEMAN; WEST, 2011; LIBÂNIO, 2016).

O pH e a temperatura interferem na especiação dos compostos químicos, que, por sua vez, apresentarão maior ou menor poder de oxidação (NASCIMENTO; CAVALCANTI; AGOSTINHO, 2009; BROWN; BRIDGEMAN; WEST, 2011; BRITO; ARAÚJO; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015). A inativação de patógenos utilizando o cloro é mais eficiente no equilíbrio químico formado no intervalo de valores de pH entre 5,5 e 7,5 (Figura 1), na qual há maior concentração de ácido hipocloroso (LIM; KIM; KO, 2010), que é mais eficiente, quando nas mesmas condições de tempo de contato e dosagem (BRASIL, 2014). A maior eficiência na desinfecção pelo ácido hipocloroso (HClO) é justificada pela carga negativa naturalmente presente nas superfícies das membranas dos organismos patogênicos, dessa forma, a espécie eletricamente neutra (HClO) permeia rapidamente a membrana dos

patógenos, enquanto o íon hipoclorito (OCl^-), que por ser carregado negativamente, é fortemente repellido por essas mesmas superfícies (BROWN; BRIDGEMAN; WEST, 2011).

Figura 1 – Distribuição do ácido hipocloroso e do íon hipoclorito em função do pH e da temperatura.



Fonte: adaptado de Brown; Bridgeman; West (2011).

O tempo de contato, a dosagem aplicada e a dispersão do agente desinfetante são determinados pelas características da instalação onde ocorre a etapa de desinfecção. Os valores do produto do tempo de contato (T) pela concentração do agente (C) permitem a comparação entre as eficiências dos agentes desinfetantes no que tange a capacidade de inativação dos microrganismos (LI; ZHU; NI, 2011; LIBÂNIO, 2016; MA; BIBBY, 2017), além de possibilitar a avaliação dos efeitos das variações de parâmetros relevantes, como pH e temperatura da água, no processo de inativação de patógenos (PAGE; SHISLER; MARIÑAS, 2009).

Quadro 3 – Interferentes na etapa de inativação de microrganismos na água.

Interferentes	Como?	Por quê?	Fonte
pH	Especiação dos compostos químicos	Maior eficiência de algumas espécies em relação a outras: Difusão no interior das células, a permeabilidade das células e as propriedades germicidas.	Nascimento et al., 2009 Brown et al., 2011 Brito et al., 2015
Temperatura			
Presença de Sólidos/ Matéria Orgânica	Proteção/ Maior demanda do desinfetante/ Formação de subprodutos	“Efeito-escudo”: Associação dos sólidos em suspensão aos microrganismos; Consumo na oxidação de sólidos; Formação de compostos tóxicos: THM e HAA (quando usado o cloro).	Libânio, 2016 Winward et al., 2008 Ji et al., 2008 Li et al., 2015 Sedlak; Von Gunten, 2011 Xue et al., 2014
Microrganismos	Tipo/Carga	Permeabilidade das células; Tempo de contato necessário; Concentração necessária.	Brown et al., 2011 Gerba, 2009 Libânio, 2016
Características construtivas	Dispersão	Interfere na eficiência de dispersão do desinfetante no tanque e, conseqüentemente no <i>CT</i> .	Libânio, 2016

Legenda: HAA: Ácido Haloacético.

Fonte: Do autor (2019).

A desinfecção da água utilizando o cloro é significativamente eficiente na inativação de bactérias, no entanto, vírus e protozoários são mais resistentes e requerem maior quantidade do desinfetante e maior tempo de contato (Quadro 4).

Quadro 4 – Valores de Concentração de cloro x Tempo (*CT*) para a inativação de microrganismos na água usando o cloro (99% de inativação).

Organismo	Temperatura (°C)	pH	CT (mg.min L ⁻¹)
Bactérias			
<i>Escherichia coli</i>	5	6.0	0.04
<i>Escherichia coli</i>	23	10.0	0.6
<i>Legionella pneumophila</i>	20	7.7	1.1
<i>Helicobater pylori</i>	5	6.0	0.12
Vírus			
Polio 1	5	6.0	1.7
Echo 1	5	6.0	0.24
Echo 1	5	10.0	47.0
Adenovirus 40	5	7.0	0.15
Protozoários			
<i>Giardia lamblia</i> cysts	5	6.0	54-87
<i>Giardia lamblia</i> cysts	5	7.0	83-133
<i>Giardia lamblia</i> cysts	5	8.0	119-192
<i>Cryptosporidium</i> oocysts	25	7.0	>7200

Fonte: Gerba (2009).

O processo de inativação de patógenos é realizado ao final do processo de tratamento, quando a turbidez da água ou do esgoto já foi removida nas etapas de tratamento anteriores. A turbidez é caracterizada pela presença de sólidos em suspensão e influencia o processo de desinfecção no sentido de que pode associar-se a microrganismos, protegendo-os da ação do desinfetante, promovendo um “efeito-escudo” (LIBÂNIO, 2016). O cloro atua como um oxidante não seletivo, reagindo com diversas substâncias orgânicas e inorgânicas, assim como atua como um agente microbicida (BROWN; BRIDGEMAN; WEST, 2011), dessa forma, sólidos em suspensão, elementos reduzidos e matéria orgânica podem aumentar a demanda de cloro, reduzindo sua ação desinfetante (WINWARD et al., 2008).

A presença de matéria orgânica na água, além de proporcionar o consumo inconveniente do desinfetante, também atua enquanto precursora na formação de subprodutos, como trihalometanos, ácidos haloacéticos, haloacetonas, halofenóis, entre outros, que são associados à riscos na saúde pública (SEDLAK; VON GUNTEN, 2011) devido à toxicidade e ao potencial carcinogênico e/ou mutagênico (RICHARDSON et al., 2007; ZHAO et al., 2013).

A matéria orgânica presente na água pode ter origem natural, sendo constituída por uma mistura de compostos orgânicos com uma grande parcela de substâncias húmicas (ZHONG; CUI; YU, 2017), ou ainda ser proveniente de atividades antropogênicas, que geram resíduos domésticos e industriais, sendo constituída por uma maior variedade de contaminantes orgânicos (SHARMA; BHATTACHARYA, 2017). Consequentemente, as águas residuárias, por apresentarem uma maior concentração de contaminantes de origem antropogênica, apresentam uma matéria orgânica mais variada, quando comparada com a água coletada para abastecimento, aumentando a complexidade das reações envolvidas durante o processo de cloração (HU et al., 2005; SIRIVEDHIN; GRAY, 2005; SUN et al., 2009^c; SUN et al., 2009^b).

Dessa forma, a remoção da matéria orgânica do meio líquido no processo de tratamento da água, como ocorre na etapa de coagulação e filtração, é considerada uma das melhores tecnologias associadas ao controle na formação de subprodutos da desinfecção (JI et al., 2008; GOUGH et al., 2014), visto que esse processo propicia a aglomeração das partículas de matéria orgânica precursora da formação de subprodutos da desinfecção, otimizando a etapa de remoção dessas partículas (VOLK et al., 1999; WANG et al., 2012; ZHANG et al., 2013). Além disso, a água não filtrada consome maior quantidade de cloro e produz maior quantidade de subprodutos da desinfecção, como trihalometanos (LI et al., 2015). Essas considerações justificam o limite máximo de turbidez no efluente dos filtros (0,5 uT para

filtração rápida e 1,0 uT para filtração lenta) estabelecido pela Portaria de Consolidação nº 5, do Ministério da Saúde, quanto ao ponto de pré-desinfecção (BRASIL, 2017).

Apesar dos processos unitários aos quais a água e os esgotos são submetidos antes da etapa de inativação de patógenos, que promovem a remoção de sólidos e matéria orgânica, estudos verificaram que as características dessa matéria orgânica podem afetar o processo de coagulação da mesma (SHARP; PARSONS; JEFFERSON, 2006), no qual compostos com maior peso molecular são preferencialmente removidos enquanto compostos com menor peso molecular são mais resistentes a esse processo (CHOW et al., 2009; CHU et al., 2011; GOUGH et al., 2014).

A formação de subprodutos durante o processo de inativação de patógenos está diretamente relacionada ao conteúdo orgânico dissolvido na água (XUE et al., 2014) e ao tipo de desinfetante utilizado (ZHONG; CUI; YU, 2017). A utilização do cloro, por exemplo, resulta, em maior quantidade, na formação de trihalometanos e ácidos haloacéticos (YEE et al., 2009), que possuem padrões de potabilidade regulamentados em diversos países (DOEDERER et al., 2014).

A orientação da Organização Mundial de Saúde de valores máximos para trihalometanos é dada para as quatro principais espécies, refletindo a maior toxicidade das espécies bromadas ($60 \mu\text{g L}^{-1}$ para bromodiclorometano; $100 \mu\text{g L}^{-1}$ para dibromoclorometano e bromofórmio e $300 \mu\text{g L}^{-1}$ para clorofórmio) (WHO, 2017^a). No Brasil, no qual a Portaria de Consolidação nº 5 do Ministério da Saúde consolida o padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde, como os desinfetantes e os produtos secundários da desinfecção (BRASIL, 2017), o valor máximo permitido é dado para a soma das concentrações das quatro principais espécies de trihalometanos detectados na água (Tabela 2).

Tabela 2 – Padrão de potabilidade para as substâncias químicas que representam risco à saúde: desinfetantes e produtos secundários da desinfecção.

Parâmetro	VMP (mg L^{-1})
Ácidos haloacéticos total	0,08
Bromato	0,01
Clorito	1
Cloro residual livre	5
Cloraminas Total	4,0
2, 4, 6 Triclorofenol	0,2
Trihalometanos total	0,1

Legenda: VMP: Valor Máximo Permitido

Fonte: Ministério da Saúde, Portaria N° 5 (2017).

No tratamento de águas residuárias, embora estas já tenham passado por etapas de remoção de matéria orgânica, as estações de tratamento de esgoto (ETE) ainda produzem efluentes com altas concentrações de matéria orgânica, identificada pelo parâmetro de demanda química de oxigênio (DQO), uma vez que a legislação Brasileira (Resolução CONAMA 430) estabelece o padrão de matéria orgânica baseado em porcentagem de remoção, ou seja, para águas residuárias com altos valores de DQO, a concentração do efluente tratado ainda será alta para 60% de remoção de DQO (BRASIL, 2011). Neste contexto, a aplicação de cloro ao final do tratamento, promove um risco de formação de subprodutos ainda maior que no tratamento de água para abastecimento.

3.5 Formação de trihalometanos

Na década de 70, descobriu-se que, durante a etapa de desinfecção da água, pode ocorrer a formação de subprodutos, como os trihalometanos, resultantes da reação entre o cloro e matéria orgânica dissolvida no meio (BALLAR; LICHTENBERG; KRONER, 1974; ZHONG; CUI; YU, 2017; TUGULEA et al., 2018). Essa matéria orgânica dissolvida, naturalmente presente em águas brutas, é uma mistura de diferentes componentes orgânicos e com variadas propriedades químicas (YEE et al., 2009). O Quadro 5 apresenta a relação dos principais subprodutos detectados em águas nas quais se utilizou o cloro para desinfecção, sendo os trihalometanos e os ácidos haloacéticos os dois grupos mais frequentes e importantes subprodutos da desinfecção (LIANG; SINGER, 2003; GAN et al., 2013).

Quadro 5 – Principais subprodutos detectados após o uso do cloro para desinfecção no processo de tratamento da água para abastecimento humano.

Trihalometanos	Clorofórmio, Bromodichlorometano, Dibromoclorometano, Bromofórmio
Ácido haloacéticos	Ácido monocloraacético, Ácido dicloroacético, Ácido tricloroacético, Ácido monobromoacético, Ácido dibromoacético, Ácido bromocloroacético
Haletos de cianogênio	Cloreto de cianogênio, Brometo de cianogênio
Haloacetônitrilas	Dicloroacetônitrila, Tricloroacetônitrila, Dibromoacetônitrila, Tribromoacetônitrila, Bromocloroacetônitrila
Halopicrinas	Cloropicrina, Bromopicrina
Hidratos de cloral	
Haloacetonas, Haloaldeídos, Halofenóis	
MX (3-cloro-4-(diclorometil)-5-hidroxi-2(5H)-furanona)	

Fonte: Singer (1993).

Os trihalometanos (Quadro 6) são compostos constituídos por uma cadeia de carbono com um halogênio, apresentando a fórmula geral CHX_3 , na qual X é o halogênio, podendo ser cloro, bromo ou iodo (RICHTER, 2009). A presença de brometo nas águas pode ocorrer de forma natural ou por contaminação, especialmente na transferência de partículas de aerossóis de águas marinhas para águas superficiais naturais (GOUGH et al., 2014), e favorece a formação de espécies bromadas de trihalometanos (ZHANG et al., 2013), que são mais genotóxicas do que as espécies cloradas (RICHARDSON et al., 2007).

A formação de espécies bromadas de trihalometanos ocorre devido à reação de oxidação entre o íon hipoclorito e os íons brometo, formando ácido hipobromoso (HOBr) (BROWN; BRIDGEMAN; WEST, 2011; RAMAVANDI et al., 2015). Analogamente ao ácido hipocloroso (HOCl), o ácido hipobromoso formado reage com a matéria orgânica, porém em taxa de reação mais alta em relação à reação com o ácido hipocloroso, aumentando, assim, a concentração de espécies bromadas de trihalometanos (ZHANG et al., 2013; LI et al., 2015; RAMAVANDI et al., 2015).

A presença de íons iodeto na água forma ácido iodídrico (HOI), que pode reagir com a matéria orgânica formando espécies iodadas de trihalometanos (TUGULEA et al., 2018). No entanto, em águas cloradas, o ácido iodídrico é rapidamente oxidado a iodato (IO_3^-), que é termodinamicamente estável, minimizando o potencial de formação de espécies iodadas de trihalometanos (HUA; RECKHOW; JANSUNG, 2006). Além disso, a presença de íons brometo na água também influencia na formação dessas espécies (ALLARD et al., 2015), visto que o ácido iodídrico é oxidado a iodato pelo ácido hipobromoso, numa rota de reação catalisada pelos íons brometos, numa taxa de reação ainda maior do que quando com o ácido hipocloroso, acelerando o processo de redução da disponibilidade de HOI no meio para reagir com a matéria orgânica (CRIQUET et al., 2012).

Quadro 6 – Fórmulas químicas dos trihalometanos e suas respectivas denominações.

Fórmula química	Denominações
$CHCl_3$	Triclorometano, Clorofórmio
$CHBrCl_2$	Bromodiclorometano
$CHBr_2Cl$	Dibromoclorometano
$CHBr_3$	Tribromometano, Bromofórmio
$CHCl_2I$	Dicloroiodometano
$CHClI_2$	Clorodiiodometano
$CHBr_2I$	Dibromoiodometano
$CHBrI_2$	Bromodiiodometano
CHI_3	Triiodometano, Iodofórmio

Fonte: Symons et al.(1981).

A formação de trihalometanos no processo de tratamento da água é uma atual e importante preocupação devido ao potencial tóxico dessas substâncias. A exposição a esses compostos é frequentemente associada à ocorrência de câncer, como o de bexiga, retal, do cólon, dentre outros (KOIVUSALO et al., 1994; VILLANUEVA et al., 2006; BOVE JR.; ROGERSON; VENA, 2007; RICHARDSON et al., 2007; ZHAO et al., 2013; GAN et al., 2013).

A formação de trihalometanos é geralmente influenciada pela concentração e tempo de contato do agente desinfetante (neste caso, o cloro), pelo pH do meio, pelas propriedades e concentração da matéria orgânica dissolvida, pela temperatura e pela concentração de íons brometo e iodeto (KRASNER, 2009; LU et al., 2009; LI et al., 2015) (Quadro 7). Alguns estudos mostram que a formação de trihalometanos no processo de cloração da água tem relação direta com o aumento do pH, da temperatura, da concentração de matéria orgânica dissolvida na água, da dosagem e do tempo de contato do cloro (LIANG; SINGER, 2003; KULKARNI; CHELLAM, 2010;ZHANG et al., 2013; DOEDERER et al., 2014;XUE et al., 2014; RAMAVANDI et al., 2015; LI et al., 2015).

Quadro 7 – Interferentes na formação de THM na água clorada.

Interferentes	Como?	Por quê?	Fonte
pH	Quantidade	Dentro da faixa de melhor ação do cloro, tende a aumentar a quantidade formada com o aumento do pH.	Lu et al., 2009 Krasner, 2009 Zhang et al., 2013 Doederer et al., 2014
Temperatura		A quantidade formada tende a aumentar com o aumento da temperatura.	Ramavandi et al., 2015 Li et al., 2015
Concentração e tempo de contato do cloro	Quantidade	O aumento da dosagem de cloro tende a aumentar a quantidade de THM formada. O aumento do tempo de contato também aumenta a quantidade formada.	Lu et al., 2009 Doederer et al., 2014 Li et al., 2015
Características e concentração da matéria orgânica	Quantidade/ Especiação	A quantidade de THM formado tende a aumentar com o aumento de matéria orgânica no meio. Espécies formadas estão relacionadas às propriedades da matéria orgânica.	Lu et al., 2009 Liang; Singer, 2003 Xue et al., 2014
Concentração de Br ⁻ e I ⁻ no meio	Especiação	A concentração de Br ⁻ e I ⁻ interferem no tipo de THM formado e, conseqüentemente, na fração formada de cada espécie.	Krasner, 2009 Liang; Singer, 2003 Xue et al., 2014

Fonte: Do autor (2019).

No processo de cloração da água, o potencial de formação e a especiação dos trihalometanos sofrem forte influência da composição e propriedades da matéria orgânica precursora (GARRIDO; FONSECA, 2010; GOUGH et al., 2014). Algumas características da composição da matéria orgânica são diretamente proporcionais à formação de trihalometanos durante o processo de cloração da água, como a presença de uma maior fração hidrofóbica, (CHOW et al., 2006; ZHANG et al., 2009) e um maior grau de absorvância específica de luz ultravioleta (CHOW; TANJI; GAO, 2003). Além disso, o peso molecular dos compostos tem correlação inversa com o potencial de formação de trihalometanos (GANG; CLEVINGER; BANERJI, 2003) e a presença de compostos orgânicos alifáticos está diretamente relacionada a uma maior proporção de espécies bromadas de trihalometanos (TEKSOY; ALKAN; BASKAYA, 2008).

Em geral, as espécies de THM detectadas após a cloração da água são o triclorometano, ou clorofórmio, (CHCl_3), o bromodiclorometano (CHBrCl_2), o dibromoclorometano (CHBr_2Cl) e o tribromometano, ou bromofórmio, (CHBr_3), sendo o clorofórmio frequentemente observado em maior quantidade quando na cloração de águas para abastecimento (ATES et al., 2007; LI et al., 2015). Para águas residuárias, estudos observaram que uma maior proporção de íons brometo acarreta o aumento de espécies bromadas (SIRIVEDHIN; GRAY, 2005; SUN et al., 2009^a), no entanto, apesar da redução na proporção de clorofórmio, essa ainda é a espécie predominante (SUN et al., 2009^b).

No tratamento de efluentes, a etapa de inativação de microrganismos patogênicos visa a proteção dos corpos hídricos, que num ponto mais adiante podem servir de fonte de coleta para abastecimento (KRASNER et al., 2009), e, conseqüentemente, a proteção contra a exposição do homem a patógenos (SUN et al., 2009^c). A cloração ainda é o método mais utilizado para tal (PARK et al., 2016), no entanto, por apresentar altas concentrações de microrganismos e de matéria orgânica, a cloração de esgotos domésticos demanda uma grande quantidade de cloro para uma inativação satisfatória, o que resulta em maior probabilidade de formação de subprodutos da cloração (LIU; LI, 2010; MA et al., 2013).

Tendo em vista os estudos supracitados, que relacionam a ocorrência de certos tipos de câncer com a presença de subprodutos da cloração na água disponibilizada para consumo humano, torna-se necessário avaliar o comportamento da formação desses compostos, levando em consideração os fatores que influenciam nessa formação, a fim de se obter um modelo matemático para auxiliar na predição de formação de trihalometanos, pela desinfecção com o cloro, variando-se as quantidades de matérias orgânica na água, podendo ser aplicado para águas de abastecimento ou águas residuárias.

3.6 Métodos de determinação de trihalometanos na água

Diversos métodos podem ser utilizados para determinar a concentração de trihalometanos e outros compostos voláteis na água e, devido às quantidades expressas na faixa de nanograma e micrograma por litro, o uso de métodos analíticos bastante sensíveis é necessário (MAHMOUD; ALBISHRI, 2010; CHARY; FERNANDEZ-ALBA, 2012). Dentre os métodos utilizados, a cromatografia gasosa (GC) com detector por captura de elétrons (ECD) ou acoplado a um espectrômetro de massas (MS) têm se mostrado os mais adequados (AGUILERA-HERRADOR et al., 2008; PAVÓN et al., 2008; CHARY; FERNANDEZ-ALBA, 2012).

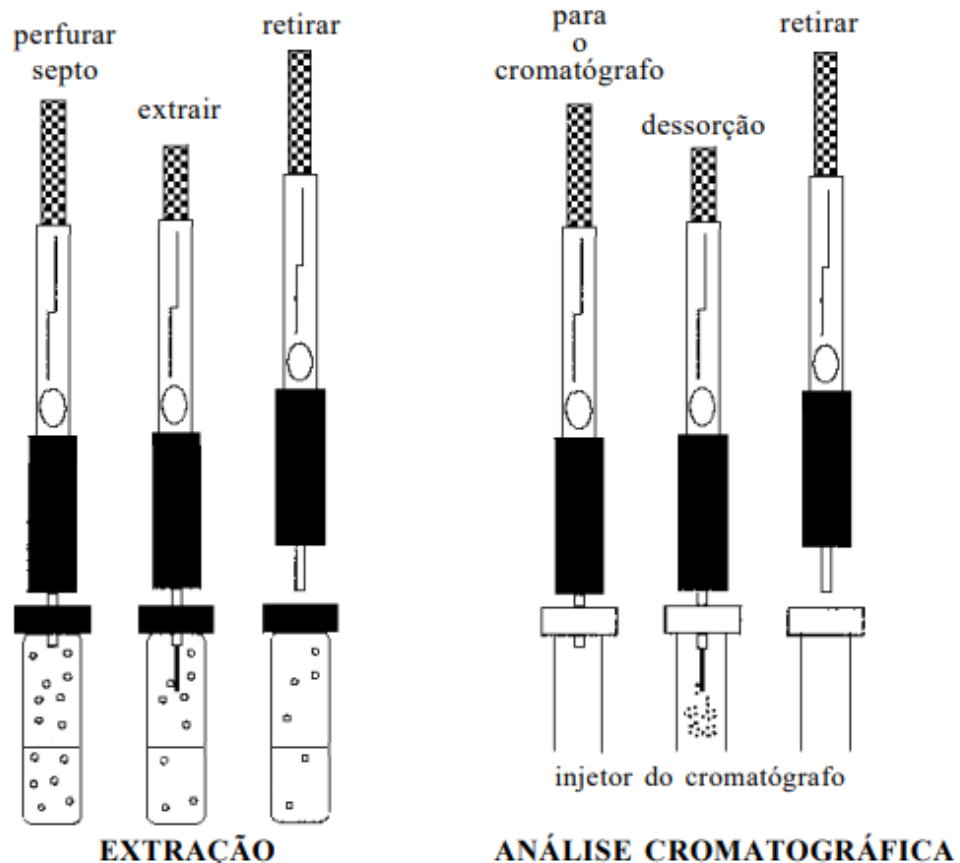
Amostras ambientais e biológicas, como ar, água, solo, sangue, urina, dentre outros, normalmente requerem um pré-tratamento antes do procedimento analítico para a determinação desses compostos (JAKUBOWSKA et al., 2009). Esse pré-tratamento envolve o isolamento dos compostos da matriz primária, transferindo-os para uma matriz secundária e, dessa forma, remove-se possíveis substâncias interferentes e aumenta-se a concentração dos analitos para uma concentração superior à mínima necessária para a detecção do instrumento utilizado (PAVÓN et al., 2008; JAKUBOWSKA et al., 2009). Dentre as técnicas de concentração dos analitos, podem ser citados a extração líquido-líquido, extração gasosa, como *headspace* e *purge and trap*, extração por membrana, como a extração em fase sólida (SPE) e a microextração em fase sólida (SPME), dentre outros (ROSETO et al., 2012; CHARY; FERNANDEZ-ALBA, 2012).

Atualmente, técnicas de pré-tratamento que utilizam solventes orgânicos, como a de extração líquido-líquido, têm sido evitadas por questões ecológicas e ambientais, devido à alta toxicidades desses solventes, e também econômicas, visto que os custos para obtenção solventes orgânicos de alta pureza, bem como sua recuperação, são altos (JAKUBOWSKA et al., 2009; CHARY; FERNANDEZ-ALBA, 2012).

Dentre das alternativas de pré-tratamento da amostra na detecção de trihalometanos, tem se destacado em diversos estudos o uso da técnica de *headspace* associado à microextração em fase sólida (HS-SPME) (ROSETO et al., 2012; CARLOS et al., 2010; LARDINI; OLIVEIRA, 2010; JAKUBOWSKA et al., 2009; MAHMOUD; ALBISHRI, 2009), que reduz o tempo de preparo da amostra e os erros na etapa de injeção (MACÊDO et al., 2001). Essa técnica consiste no uso de um dispositivo, denominado *holder*, no qual há uma fibra que é exposta à fase vapor da amostra, cujos analitos de interesse se adsorvem na

fibra e, em seguida, a fibra é recolhida e injetada no cromatógrafo, onde ocorre a dessorção térmica desses compostos (Figura 2) (MACÊDO et al., 2001; JAKUBOWSKA et al., 2009).

Figura 2 – Técnica de *headspace* associada a microextração em fase sólida (HS-SPME): etapas no uso do holder para exposição da fibra.



Fonte: adaptado de Valente; Augusto (1999).

Alguns fatores devem ser considerados no uso da técnica HS-SPME, como o material de revestimento da fibra, as características, a temperatura e o tempo de extração (ANTONIOU; KOUKOURAKI; DIAMADOPOULOS, 2006; REGUEIRO et al., 2009). Dentre as características que podem interferir na eficiência de extração, pode-se citar o grau de agitação da amostra, que favorece a transferência de massa e pode reduzir o tempo para formação do equilíbrio entre as fases, e o efeito da adição de sal, que promove o aumento da força iônica, reduzindo a solubilidade dos analitos e conseqüentemente aumentando sua extração (OUYANG; PAWLISZYN, 2006; AGUILERA-HERRADOR et al., 2008). Esse conjunto de fatores irão interferir na capacidade e confiabilidade do método utilizado.

Para a análise de compostos orgânicos voláteis, como dos trihalometanos, destacam-se as etapas de coleta e preparo das amostras, tendo em vista a possibilidade de contaminação

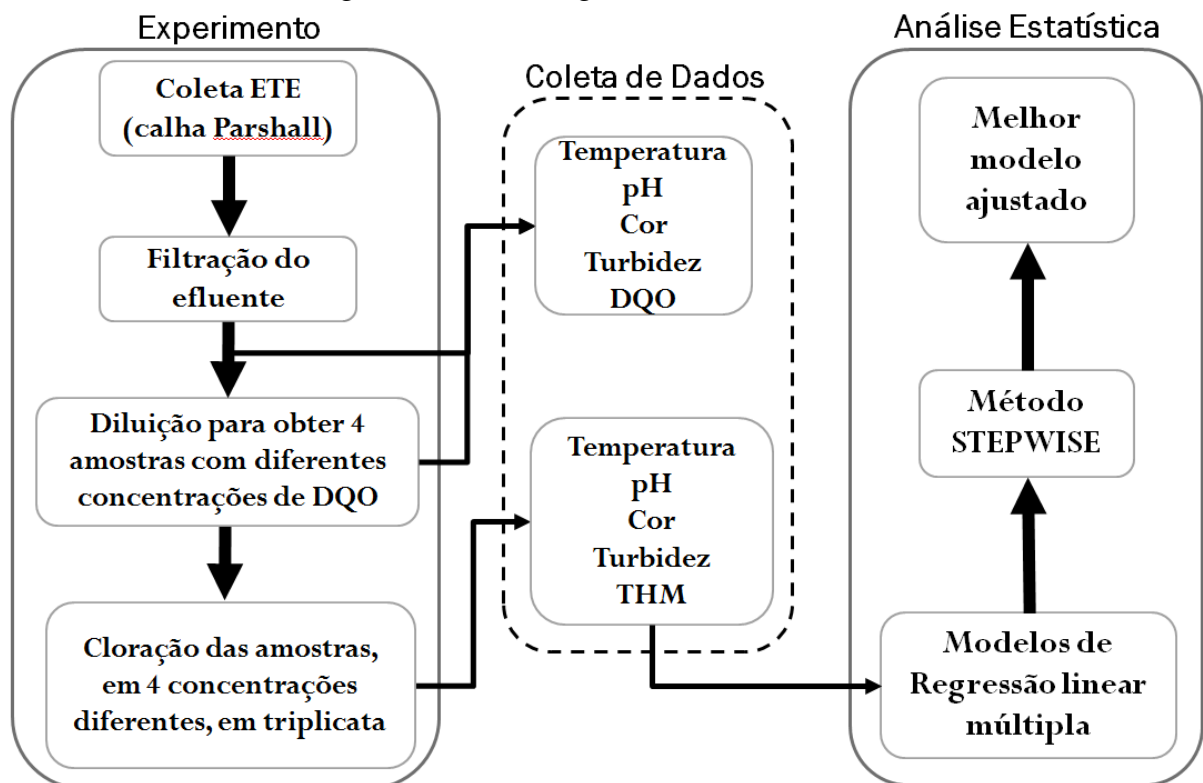
por absorção dos analitos de instrumentos, ar ou mesmo da água destilada, ou ainda pela perda dos mesmos por evaporação, adsorção em recipientes ou por degradação química. Dessa forma, no processo de coleta das amostras de água, o recipiente, isento dos analitos alvos, deve ser cuidadosamente preenchido por completo, sem que haja formação de bolhas e as amostras devem ser armazenadas à temperatura de 4 °C (MARCZAK et al., 2006).

Diversos trabalhos avaliaram a detecção de trihalometanos em águas, obtendo resultados satisfatórios, como Rosero et al. (2011), que em estudo realizado para a avaliação de técnicas de microextração na determinação de trihalometanos em água, e Carlos et al. (2010), que em trabalho realizado para a determinação de THM e agrotóxicos em água por cromatografia gasosa, observaram os seguintes limites de detecção, respectivamente: 0,140 e 0,15 $\mu\text{g L}^{-1}$, para clorofórmio; 0,059 e 0,03 $\mu\text{g L}^{-1}$, para diclorobromometano; 0,057 e 0,03 $\mu\text{g L}^{-1}$, para dibromoclorometano; 0,319 e 0,03 $\mu\text{g L}^{-1}$, para bromofórmio, utilizando a técnica HS-SPME com análise cromatográfica com detector de captura por elétrons.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização do presente trabalho, inicialmente, utilizando-se um recipiente plástico de volume igual a 5 litros, foi coletada a amostra de água residuária na Estação de Tratamento de Esgoto da Universidade Federal de Lavras (ETE UFLA), no medidor Parshall, de forma a se garantir alta concentração de DQO. O esgoto produzido na UFLA é proveniente das descargas sanitárias de cerca de 15 mil usuários do *campus* (UFLA, 2016), misturados a efluentes de laboratórios (nos quais o descarte de reagentes químicos é proibido), restaurante universitário, cantinas, secretarias, dentre outras atividades desenvolvidas no *campus*. A ETE foi projetada para tratar esgoto com concentração de DBO de 400 mg/L, para uma relação DQO/DBO de 1,7, normalmente encontrada em esgotos domésticos (VON SPERLING, 2014). O delineamento metodológico do trabalho está resumido na Figura 3.

Figura 3 – Metodologia utilizada no trabalho.



Fonte: Do autor (2019).

A amostra de água residuária da ETE UFLA foi imediatamente leavado ao Laboratório de Análises de Águas Residuárias do Departamento de Recursos Hídricos e Saneamento da UFLA e foi previamente filtrado à vácuo, em filtros de membrana de 0,45µm, para eliminar sólidos suspensos, normalmente removidos em etapas de tratamento que precedem a cloração.

Para a caracterização das amostras, foram realizadas medições de temperatura, pH, cor, turbidez e DQO do efluente filtrado (D_T) e foram preparadas amostras a partir da diluição do efluente filtrado, utilizando-se água destilada, a fim de simular eficiências de remoção de DQO em uma ETE de 50% (D_1), 80% (D_2), 90% (D_3) e 95% (D_4). Para cada diluição, foram, novamente, realizadas medidas de temperatura, pH, cor, turbidez e DQO. As metodologias analíticas utilizadas estão especificadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Metodologias analíticas.

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

Legenda: pH: potencial hidrogeniônico; DQO: demanda química de oxigênio.
Fonte: Do autor (2019).

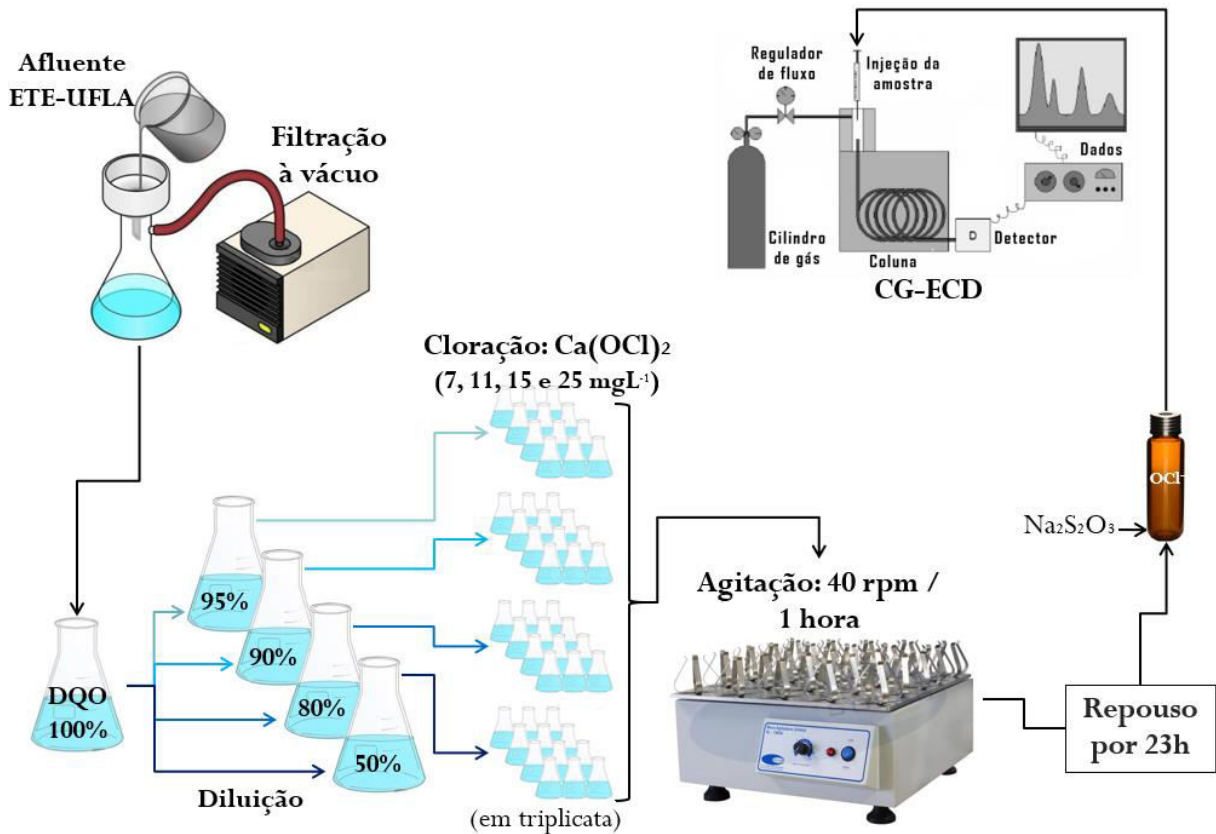
4.1 Cloração em águas com diferentes valores de DQO

Após realizada a filtração, as diluições e as respectivas coletas de dados de temperatura, pH, cor, turbidez e DQO, as amostras foram cloradas com solução de hipoclorito de cálcio, em triplicata, em diferentes concentrações de hipoclorito: 7 mg L⁻¹ (Cl_1); 11 mg L⁻¹ (Cl_2); 15 mg L⁻¹ (Cl_3) e 25 mg L⁻¹ (Cl_4), considerando-se o recomendado para efluentes primário por Gonçalves(2003). Em seguida, as amostras foram colocadas em mesa agitadora, a 40 rpm por 1 hora e deixadas em repouso por mais 23 horas, totalizando 24 horas de tempo de contato, uma vez que a reação de formação de THM é lenta, conforme observado por Li et al., 2015.

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

realizada a análise de trihalometanos. O fluxograma das etapas do experimento realizado está apresentado na Figura 4.

Figura 4 – Fluxograma do experimento.

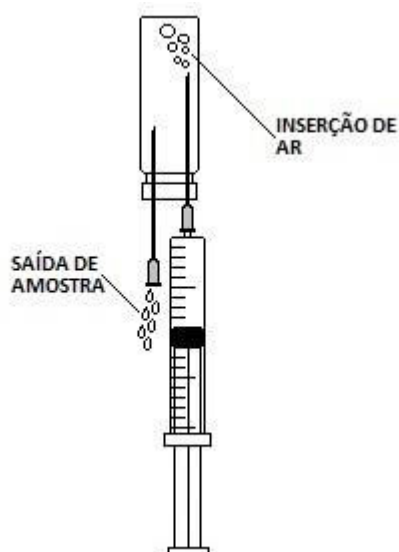


Fonte: Do autor (2019).

4.2 Análise de trihalometanos

Para a extração de trihalometanos da amostra, utilizou-se o método HS-SPME adaptado do método proposto por Carlos et al. (2010). O preparo das amostras consistiu na retirada de 10 mL de dentro de um vial de 20 mL, por meio da inserção de 10 mL de ar, utilizando-se uma seringa e uma agulha contraposta para regular a pressão interna do vial (Figura 5). Em seguida, inseriu-se o holder no vial, o qual continha 10 mL de amostra em equilíbrio com 10 mL de vapor (headspace), e esse sistema foi colocado em banho termostizado (temperatura de 30 °C), concomitantemente com a exposição da fibra DVB/PDMS (65 µm de espessura e 1 cm de comprimento) à fração de vapor da amostra, e assim mantida por 5 minutos. Após esse tempo, a fibra foi recolhida e injetada no cromatógrafo.

Figura 5 – Retirada da amostra para a formação do equilíbrio líquido-vapor no interior do vial.



Fonte: Do autor (2019).

Por fim, a identificação e quantificação de trihalometanos nas amostras de água foi realizada por análise cromatográfica, utilizando um cromatógrafo gasoso Shimadzu GC-2014, com detector por captura de elétrons, no modo de injeção manual com razão split 1:5. A coluna capilar utilizada para separação dos analitos foi a HP-5, de fase estacionária composta de 5% difenil e 95% polidimetilssiloxano (30m x 0,25mm, 0,1 μm de espessura), sendo o gás de arraste nitrogênio SS (99,999% de pureza), a um fluxo de 1,2 min^{-1} . As temperaturas do injetor e detector foram 200 e 300 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. A programação da temperatura na separação das espécies de trihalometanos foi: temperatura inicial de 45 $^{\circ}\text{C}$ por 2 minutos e, em seguida, aumentada até a temperatura de 100 $^{\circ}\text{C}$, a uma taxa de 40 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, a qual foi mantida por mais 2 minutos.

Os analitos presentes nas amostras foram identificados por meio de comparação dos tempos de retenção dos picos registrados nos cromatogramas das amostras com os tempos de retenção dos picos de soluções preparadas com o padrão analítico de THM, contendo clorofórmio (TCM), bromodiclorometano (BDCM), dibromoclorometano (DBCM) e bromofórmio (TBM) (Mix de Calibração Trihalometanos 2000 $\mu\text{g L}^{-1}$ em metanol).

Utilizando-se o mix de calibração, foi preparada uma solução estoque, a partir da qual foi preparada uma solução na concentração de 200 $\mu\text{g L}^{-1}$, em metanol (álcool metílico UV/HPLC). Essa solução foi armazenada em vidro âmbar a temperatura de -20 $^{\circ}\text{C}$, a partir da

qual foram preparadas amostras fortificadas em nove níveis de concentração (0,06; 0,12; 0,19; 0,25; 0,50; 1,00; 2,00; 7,50 e 12,00 $\mu\text{g L}^{-1}$).

Para a quantificação das espécies de trihalometanos utilizou-se o método de adição padrão, no qual as amostras fortificadas foram submetidas ao método de extração (HS-SPME) e à análise cromatográfica (GC-ECD), descritos acima. A partir da relação das áreas obtidas nos cromatogramas e a concentração conhecida da amostra fortificada, construiu-se curvas analíticas para cada trihalometano investigado. A faixa de concentração para a determinação do clorofórmio foi de 0,25 a 12,00 $\mu\text{g L}^{-1}$, enquanto que a faixa de concentração para a determinação do bromodiclorometano e do dibromoclorometano foi de 0,06 a 0,50 $\mu\text{g L}^{-1}$,

4.3 Análise estatística

No presente trabalho, foi utilizado o software OriginPro 2007 para a realização do teste não-paramétrico Friedman ANOVA, e o software RStudio na versão 3.6.1, além de linguagem em ambiente R (TEAM, 2019). Além do pacote base do R, foi utilizado o pacote “openair” (CARSLAW; ROPKINS, 2012), bem como o pacote “stats”, para aplicação dos modelos de regressão múltipla e para a correlação de Pearson entre as variáveis avaliadas. Os dados utilizados nessa etapa foram: [TTHM], [DQO], [OCI], a temperatura, o pH, a cor e a turbidez, obtidos após 24h da cloração. Todos os modelos utilizaram a formação de TTHM como variável dependente nos modelos estatísticos.

Para a escolha do grupo de variáveis preditivas para compor um modelo que melhor representasse a formação de trihalometanos, foi considerado o método Stepwise utilizando-se o Critério de Informação Akaike (AIC). Para tal análise, foi utilizado a linguagem de programação R, dentro do pacote “stats”, a partir da função *step*, utilizando o método *backward* na seleção de preditores, no qual as variáveis são removidas de um modelo inicial estabelecido com todas as variáveis de interesse, levando em consideração o valor de AIC.

4.3.1 Regressão linear simples e múltipla

A análise estatística de regressão é usada com o objetivo de previsão, ou seja, com a finalidade de desenvolver um modelo que possa ser utilizado para prever os valores de uma variável dependente, ou variável resposta, baseado nos valores de pelo menos uma variável independente, ou variável explicativa. Na regressão linear simples, a resposta de uma variável dependente é avaliada considerando-se apenas uma variável resposta, representada pela

Equação 1, onde β_0 é a interseção de Y e representa o valor médio de Y quando X é zero; β_1 é a inclinação da reta e representa a variação esperada em Y em função da variação unitária em X ; e ϵ_i , que representa o erro aleatório para cada observação i realizada (LEVINE; BERENSON; STEPHAN, 2000).

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_i + \epsilon_i \quad (\text{Eq. 1})$$

Um modelo de regressão linear será melhor ajustado quanto menor for a diferença entre os valores reais obtidos para a variável resposta (Y_i) e os valores previstos pelo modelo (\hat{Y}_i). Para a elaboração de um modelo de regressão linear para determinada situação, é necessário determinar os coeficientes de regressão β_0 e β_1 , para tal, pode-se utilizar o método dos mínimos quadrados, o qual minimiza a diferença entre Y_i e \hat{Y}_i (LEVINE; BERENSON; STEPHAN, 2000).

No entanto, um modelo pode ser melhor explicado caso sejam consideradas mais de uma variável independente para prever o valor de uma variável dependente, ou seja, fazendo uma análise de regressão múltipla, representada pela Equação 2, onde β_0 é a interseção de Y ; β_1 é a inclinação de Y em relação a X , mantendo-se constante as demais variáveis; e ϵ_i , que representa o erro aleatório para cada observação i realizada (LEVINE; BERENSON; STEPHAN, 2000).

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_{1i} + \beta_2 X_{2i} + \dots + \beta_p X_{pi} + \epsilon_i \quad (\text{Eq. 2})$$

Um importante parâmetro da regressão linear é o coeficiente de determinação R^2 , definido pela Soma dos Quadrados devida à Regressão ($SQReg$), que representa a diferença entre o valor médio de Y (\bar{Y}_i) e o valor previsto pelo modelo de regressão (\hat{Y}_i) ou ainda a diferença entre a Soma Total dos Quadrados (SQT) e a Soma de Quadrados dos Resíduos (SQR), dividida pela soma total dos quadrados (SQT), que é a medida da variação dos valores de Y_i em relação a sua média aritmética (\bar{Y}_i) (Equações 3 a 5):

$$SQT = \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y}_i)^2 \quad (\text{Eq. 3})$$

$$SQR = \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2 \quad (\text{Eq. 4})$$

$$SQReg = SQT - SQR \quad (\text{Eq. 5})$$

$$R^2 = \frac{SQReg}{SQT} \quad (\text{Eq. 6})$$

portanto, o coeficiente de determinação mede a proporção da variância por determinada variável independente (LEVINE; BERENSON; STEPHAN, 2000).

4.3.2 Método de análise Stepwise e Critério de informação AKAIKE

Em uma análise de regressão, a finalidade é obter um conjunto de variáveis preditoras, para compor um modelo que seja o mais simples possível e com boa capacidade preditiva (VIEIRA-FILHO, 2016). Para a seleção do melhor modelo ajustado será adotado o método Stepwise, no qual as variáveis avaliadas são incluídas e excluídas uma a uma até que não haja mais variáveis significativas para dar entrada no modelo (MINGOTI, 2005), seguindo o critério de Akaike, que indica o modelo mais adequado em uma série para o mesmo conjunto de dados (VIEIRA-FILHO, 2016; AKAIKE et al., 1998).

O ajuste de modelos representativos da realidade apresenta perdas de informações, portanto é necessário selecionar o melhor modelo ajustado para explicar a situação em estudo (EMILIANO et al., 2010). No método desenvolvido por Akaike, os valores individuais da AIC (*Akaike Information Criteria*) não têm um significado estatístico, mas sim a sua variação, dada por

$$\Delta_i = AIC_i - AIC_{min} \quad (\text{Eq. 7})$$

no qual AIC_{min} é o menor valor de AIC para um modelo específico. Assim, os modelos ajustados são avaliados de acordo com as seguintes variações: (i) $0 < \Delta_i < 2$ (fortemente representativo), (ii) $4 < \Delta_i < 7$ (parcialmente representativo) e (iii) $\Delta_i > 10$ (não representativo) (VIEIRA-FILHO, 2016).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Características da água residuária afluyente

Os valores médios e desvio padrão de DQO e os dados de temperatura, pH, cor e turbidez das amostras, no momento da pré-cloração, estão apresentados na Tabela 4. A variação observada nos valores de DQO, cor e turbidez é devida à diluição do efluente filtrado, enquanto que os valores de pH apresentam ligeira redução devido ao pH da água destilada, usada nas diluições, ser próxima da neutralidade. Os dados de temperatura apresentaram-se constantes.

Tabela 4 – Características física e química das amostras do efluente filtrado e suas respectivas diluições.

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

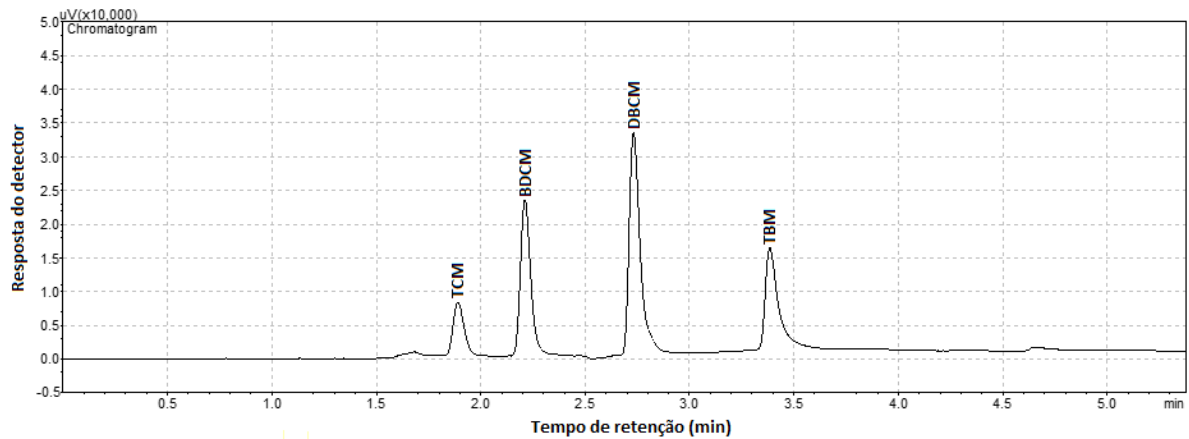
Legenda: pH: potencial hidrogeniônico; DQO: demanda química de oxigênio.

Fonte: Do autor (2019).

5.2 Identificação e quantificação das espécies de trihalometanos

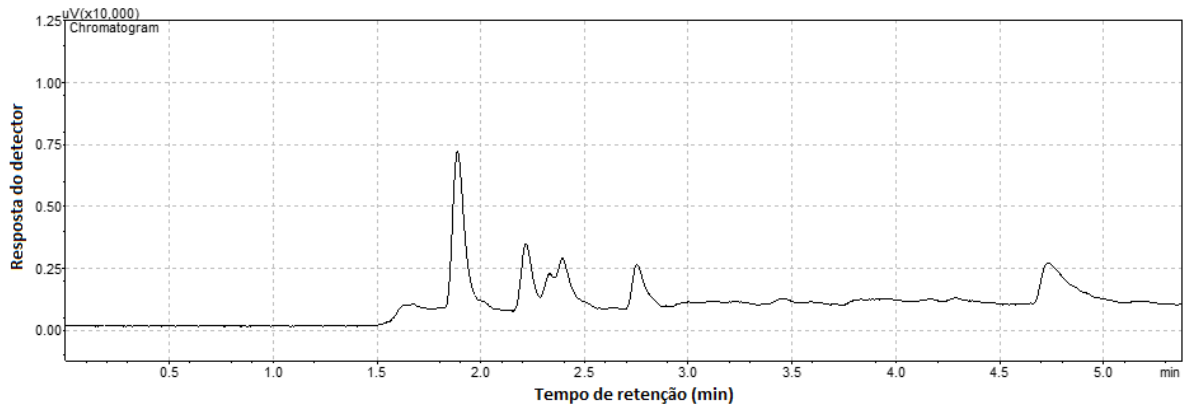
Cada amostra, referente a um tratamento, foi submetida ao método de extração e análise HS-SPME-GC/ECD, conforme descrito no item 4.2. Da análise cromatográfica, foram obtidos os cromatogramas para as amostras fortificadas e amostras cloradas. A título de exemplo, as Figuras 6 e 7 apresentam cromatogramas de uma amostra fortificada na concentração de 1 µg L⁻¹ e de uma amostra clorada (tratamento D₃Cl₁), respectivamente.

Figura 6 – Cromatograma de amostra fortificada à concentração de $1 \mu\text{g L}^{-1}$.



Fonte: Do autor (2019).

Figura 7 – Cromatograma de amostra clorada (tratamento D_3Cl_1).



Fonte: Do autor (2019).

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

Para a quantificação das espécies de THM nas amostras, foram construídas curvas analíticas, com a relação das áreas obtidas nos cromatogramas e a concentração conhecida da amostra fortificada, para cada espécie de trihalometano investigado, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros das curvas analíticas para quantificação das espécies de THM nas amostras de água.

Espécie de THM	Intercepto	Inclinação da curva	Coefficiente de determinação
Clorofórmio	6328	23458	0,994
Bromodiclorometano	4135	77343	0,947
Dibromoclorometano	6311	12157	0,968

Fonte: Do autor (2019).

5.3 Características das águas cloradas e formação de THM

Os valores médios e o desvio padrão para as variáveis temperatura, pH, cor, turbidez e concentração de THM das águas pós-cloração estão apresentados na Tabela 6. Observa-se constância na temperatura nas diferentes diluições preparadas, o pH decresce ligeiramente à medida que se aumenta a concentração de cloro adicionada, uma vez que a reação do hipoclorito (OCI^-) com a água pode liberar íons hidrogênio, conforme Equação 8. Observa-se também o aumento no pH com o aumento da quantidade de matéria orgânica, pois aumenta-se o consumo da espécie $HOCl$ nas reações de oxidação, deslocando o equilíbrio no sentido de consumo de H^+ . A redução nos valores de cor e turbidez observada representa resultado da diluição das amostras e reação do cloro com elementos reduzidos, os quais podem causar cor na água. A concentração de clorofórmio aumenta com o incremento de cloro na água, enquanto que, para as demais espécies de THM não se observa um comportamento que pode ser relacionado ao fator de diluição ou concentração de cloro aplicada.



Tabela 6 – Características das águas pós-cloração e formação de trihalometanos.

Tratamento	Temperatura (°C)	pH	Cor (uH)	Turbidez (UHT)	TCM ⁽¹⁾ (µg L ⁻¹)	BDCM ⁽²⁾ (µg L ⁻¹)	DBCm ⁽²⁾ (µg L ⁻¹)	TTHM (µg L ⁻¹)
D ₁ Cl ₁	26 ± 0,0	8,27 ± 0,03	431,98 ± 6,26	16,8 ± 0,3	0,543 ± 0,019	0,138 ± 0,007 ^a	1,146 ± 0,055 ^b	1,826 ± 0,071
D ₁ Cl ₂	25,5 ± 0,0	8,33 ± 0,05	419,68 ± 6,26	17,0 ± 0,3	1,535 ± 0,122	0,131 ± 0,009 ^a	1,094 ± 0,050 ^b	2,760 ± 0,174
D ₁ Cl ₃	26,0 ± 0,0	8,33 ± 0,01	418,31 ± 4,10	17,0 ± 0,3	2,985 ± 0,369	0,132 ± 0,010 ^a	1,149 ± 0,152 ^b	4,265 ± 0,447
D ₁ Cl ₄	25,5 ± 0,0	8,34 ± 0,03	422,41 ± 8,20	17,9 ± 0,4	8,223 ± 0,799	0,147 ± 0,039 ^a	0,939 ± 0,018 ^b	9,313 ± 0,849
D ₂ Cl ₁	26,0 ± 0,0	8,30 ± 0,02	173,61 ± 2,37	7,2 ± 0,3	0,979 ± 0,071	0,156 ± 0,009 ^a	1,154 ± 0,054 ^b	2,288 ± 0,086
D ₂ Cl ₂	26,0 ± 0,0	8,23 ± 0,02	174,98 ± 2,37	7,4 ± 0,2	1,977 ± 0,170	0,179 ± 0,005 ^a	1,299 ± 0,052 ^b	3,456 ± 0,124
D ₂ Cl ₃	25,7 ± 0,3	8,26 ± 0,01	168,15 ± 4,10	7,5 ± 0,3	2,867 ± 0,204	0,170 ± 0,003 ^a	1,235 ± 0,034 ^b	4,272 ± 0,195
D ₂ Cl ₄	25,7 ± 0,3	8,28 ± 0,07	179,08 ± 11,84	7,8 ± 0,4	5,195 ± 0,248	0,149 ± 0,026 ^a	1,432 ± 0,205 ^b	6,776 ± 0,118
D ₃ Cl ₁	26, 0 ± 0,3	8,24 ± 0,06	117,56 ± 2,37	4,1 ± 0,2	0,884 ± 0,062	0,167 ± 0,028 ^a	1,165 ± 0,140 ^b	2,216 ± 0,230
D ₃ Cl ₂	25,8 ± 0,0	8,18 ± 0,01	112,10 ± 4,74	4,2 ± 0,1	1,614 ± 0,148	0,184 ± 0,002 ^a	1,252 ± 0,016 ^b	3,050 ± 0,142
D ₃ Cl ₃	26,0 ± 0,3	8,18 ± 0,02	112,10 ± 4,74	4,0 ± 0,2	2,388 ± 0,135	0,158 ± 0,019 ^a	1,065 ± 0,129 ^b	3,612 ± 0,262
D ₃ Cl ₄	25,7 ± 0,0	8,19 ± 0,01	117,56 ± 2,37	4,7 ± 0,3	3,784 ± 0,509	0,181 ± 0,048 ^a	1,052 ± 0,176 ^b	5,016 ± 0,722
D ₄ Cl ₁	26,0 ± 0,0	8,13 ± 0,15	46,48 ± 2,37	2,0 ± 0,2	0,501 ± 0,160	0,166 ± 0,029 ^a	1,293 ± 0,143 ^b	1,960 ± 0,328
D ₄ Cl ₂	26,0 ± 0,0	7,98 ± 0,04	45,11 ± 0	1,5 ± 0,4	1,173 ± 0,129	0,179 ± 0,048 ^a	1,109 ± 0,290 ^b	2,461 ± 0,425
D ₄ Cl ₃	25,7 ± 0,3	7,95 ± 0,01	43,75 ± 2,37	1,9 ± 0,5	1,732 ± 0,419	0,221 ± 0,035 ^a	1,205 ± 0,221 ^b	3,158 ± 0,259
D ₄ Cl ₄	26,0 ± 0,0	7,84 ± 0,02	43,75 ± 4,74	1,5 ± 0,5	3,236 ± 0,326	0,289 ± 0,049 ^a	0,887 ± 0,187 ^b	4,412 ± 0,217

Legenda: D₁: amostra 50% diluída; D₂: amostra 80% diluída; D₃: amostra 90% diluída; D₄: amostra 95% diluída; Cl₁: dosagem de hipoclorito igual a 7 mgL⁻¹; Cl₂: dosagem de hipoclorito igual a 11 mgL⁻¹; Cl₃: dosagem de hipoclorito igual a 15 mgL⁻¹; Cl₄: dosagem de hipoclorito igual a 25 mgL⁻¹; TCM: clorofórmio; BDCM: bromodichlorometano; DBCM: dibromodichlorometano; TTHM: trihalometanos total.

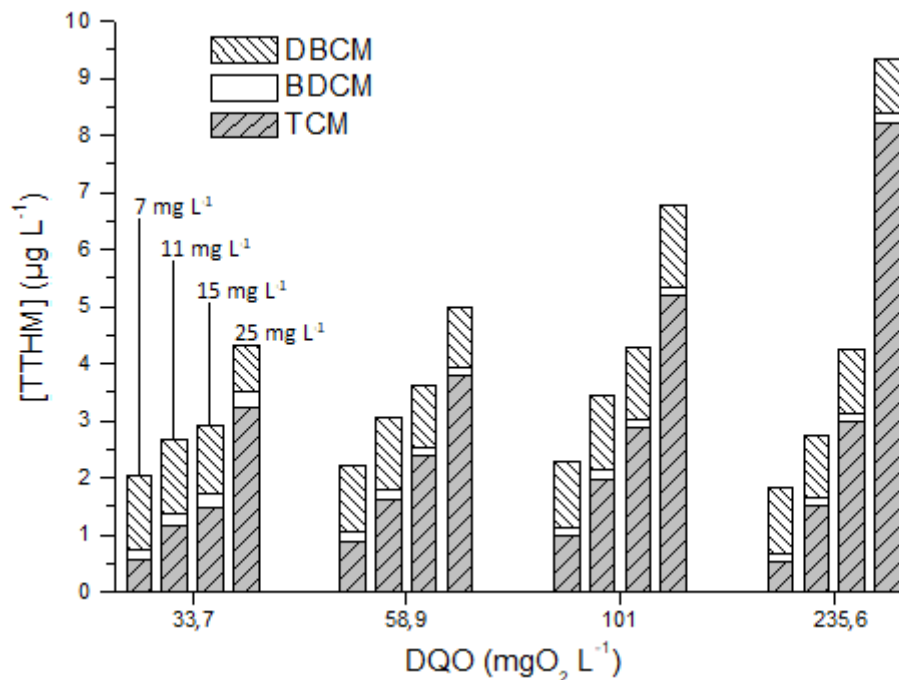
⁽¹⁾Todos os valores desta coluna obtiveram diferença de média significativa pelo teste Friedman ANOVA (p<0,05). ⁽²⁾Letras iguais entre as linhas de uma mesma coluna indicam que não há diferença de média significativa pelo teste Friedman ANOVA (p<0,05).

Fonte: Do autor (2019).

5.3.1 Formação e especiação de trihalometanos

A formação de trihalometanos no processo de cloração da água está intimamente relacionada à quantidade e características da matéria orgânica e à quantidade de cloro presente no meio (LI et al., 2015). O comportamento de formação de trihalometanos, bem como das espécies identificadas, em função da quantidade de matéria orgânica (indicada pelo parâmetro DQO, em mg L^{-1} de O_2) e em função da dosagem de hipoclorito acrescentada, estão apresentados nos gráficos das Figuras 8 e 9, respectivamente.

Figura 8 – Comportamento na formação e especiação de THM em função da dosagem de cloro.



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

Fonte: Do autor (2019).

Na Figura 8, observa-se que, para uma mesma quantidade de matéria orgânica, o aumento da dosagem de hipoclorito acarreta no aumento da formação de trihalometanos total. Para um valor de DQO de $33,7 \text{ mgL}^{-1}$ de O_2 , no momento da cloração da água, a formação de TTHM aumentou cerca de 125% entre as dosagens de 7 e 25 mg L^{-1} de hipoclorito. Esse comportamento se repetiu para as demais amostras, nas quais o aumento na formação de TTHM foi de aproximadamente 126, 196 e 410% para os valores de DQO de 58,9, 101 e $235,6 \text{ mg L}^{-1}$ de O_2 , respectivamente. Este resultado corrobora com o que está apresentado na

literatura (LU et al., 2009; SUN et al., 2009^c; ZHANG et al., 2013; BOND et al., 2014; RAMAVANDI et al., 2015).

Observa-se também, pelo gráfico da Figura 8, que a formação do clorofórmio (TCM) é diretamente proporcional ao aumento da dosagem de cloro, quando mantém-se constante a concentração de matéria orgânica. Esse comportamento, também observado em outros estudos (ZHANG et al., 2010; LI et al., 2015), ocorre devido a uma maior disponibilidade de cloro no processo de formação das espécies de trihalometanos. Além disso, observa-se que, em baixas concentrações de cloro, a concentração de espécies bromadas é predominante na formação de THM, assim como observado por Zhang et al. (2010).

A presença do íon brometo é característica importante na especiação dos trihalometanos formados no processo de cloração da água. Devido à maior toxicidade dessas espécies em comparação às espécies cloradas (ZHANG et al., 2010; BOND et al., 2014; SAKAI et al., 2016) e à possível necessidade de regulação dessas espécies separadamente enquanto parâmetro de qualidade da água (BROWN; BRIDGEMAN; WEST, 2011), sendo necessário maior atenção ao processo de especiação na formação de trihalometanos.

A formação de espécies bromadas ocorre devido à oxidação do íon brometo pelo ácido hipocloroso (HOCl), considerada uma reação rápida quando há a presença dessas duas espécies na água, formando ácido hipobromoso (HOBr) (DEBORDE; VON GUNTEN, 2008). O HOBr, assim como o HOCl, é capaz de oxidar a matéria orgânica, resultando na formação de THM e, como o bromo tem maior poder de substituição que o cloro, a formação de espécies bromadas é favorecida (SUN et al., 2009^a; ZHANG et al., 2013; BOND et al., 2014; LI et al., 2015).

O comportamento de formação das espécies bromadas de trihalometanos é influenciado pela relação OCI/Br^- . À medida que se aumenta a concentração de hipoclorito na água, o ácido hipocloroso é capaz de oxidar não somente os íons brometos presente na água (reação rápida), mas também a matéria orgânica, favorecendo a formação de espécies com maior quantidade de cloro em sua composição, como o clorofórmio. No presente estudo, a composição das amostras foi feita por meio da diluição de um efluente de esgoto doméstico filtrado com água destilada em quatro composições distintas. Como a fonte de brometo nessas amostras provém apenas do efluente, para o comportamento apresentado no gráfico da Figura 8, à medida que se aumenta a dosagem de cloro, numa mesma concentração de matéria orgânica, aumenta-se a relação OCI/Br^- .

Observa-se no gráfico da Figura 8, para o valor de DQO igual a $33,7 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$, um aparente aumento na formação da espécie BDCM (74%), quando aumenta-se a dosagem de

hipoclorito de 7 para 25 mg L⁻¹. Esse comportamento é observado para o valor mais baixo de DQO, provavelmente devido à menor quantidade de matéria orgânica disponível para consumir o ácido hipocloroso, restando uma maior concentração deste para a etapa de substituição dos sítios da matéria orgânica, enquanto que para as amostras com maiores valores de DQO, a quantidade formada da espécie BDCM se mostra aproximadamente constante.

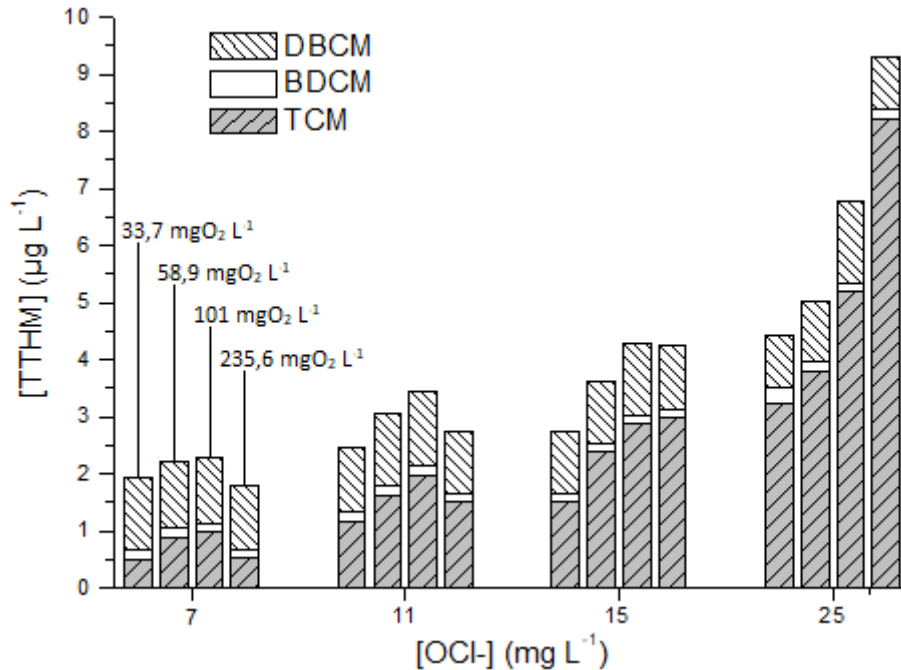
O teste estatístico não paramétrico Friedman ANOVA, a um nível de significância de 5%, resultou em diferença não significativa para os dados de concentração das espécies bromadas, tanto individualmente, quanto somadas, enquanto que para o clorofórmio, nas mesmas condições de análise, o teste resultou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

Ainda observando a Figura 8, é notável a diferença na fração de composição da espécie DBCM quando comparada a da espécie BDCM, resultado possivelmente explicado pela alta capacidade do poder de substituição do bromo frente ao cloro. Porém, esse dado difere do observado em outros estudos que avaliam a formação de espécies de trihalometanos e que concluem que a espécie BDCM ocorre em maior quantidade do que a espécie DBCM (LI et al., 2015; SAKAI et al., 2016). Uma provável justificativa é a diferença nas características da matéria orgânica que compõe as águas analisadas, sejam essas residuárias ou águas de coleta para abastecimento (SIRIVEDHIN; GRAY, 2005; HUA; YEATS, 2009; SUN et al., 2009^c).

Na Figura 9, observa-se que, para uma mesma dosagem de hipoclorito acrescentada à água, quando aumenta-se a quantidade de matéria orgânica, há o aumento na formação de TTHM até um valor máximo para as concentrações de 7, 11 e 15 mg L⁻¹ de hipoclorito, a partir do qual ocorre uma diminuição na formação desse subproduto. Para as dosagens de hipoclorito de 7 e 11 mg L⁻¹, houve um aumento respectivo de 17 e 40% na formação de TTHM, entre os valores de DQO de 33,7 e 101 mg L⁻¹ de O₂, concentração na qual se observou formação máxima de TTHM e a partir da qual ocorreu um decréscimo de cerca de 20% na quantidade formada para ambas. Para a dosagem de hipoclorito de 15 mg L⁻¹, entre os valores de DQO de 33,7 e 101 mg L⁻¹ de O₂, houve um aumento de 35% na formação de TTHM, e então houve um ligeiro decréscimo (0,2%) com o aumento da DQO para 235,6 mg L⁻¹ de O₂. Para a dosagem de hipoclorito de 25 mg L⁻¹, observou-se o aumento de 111% na

formação de TTHM entre os valores de 33,7 e 235,6 mg L⁻¹ de O₂, sem que ocorresse decréscimo na quantidade formada.

Figura 9 – Comportamento na formação e especiação de THM em função da concentração de matéria orgânica.



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

Fonte: Do autor (2019).

Acredita-se que a formação de THM, a partir da reação do cloro com a matéria orgânica, ocorra em etapas que envolvem reações de hidrólise e oxidação, que resultam em compostos intermediários, e de halogenação (ADIN et al., 1991; HUA; YEATS, 2009; BROWN; BRIDGEMAN; WEST, 2011; BOND et al., 2014), o que pode auxiliar na compreensão do comportamento de formação de TTHM ilustrado na Figura 9: com o aumento da quantidade de matéria orgânica disponível na água, há a redução da razão OCI/DQO e a matéria orgânica presente no meio poderá ser oxidada a produtos intermediários, porém a quantidade de cloro não será suficiente para finalizar o mecanismo de formação de THM (RAMAVANDI et al., 2015). Além disso, a complexidade da matriz permite que variados compostos presentes na água residuária sofram a oxidação pelo cloro, sendo que elementos e compostos em sua forma reduzida, como ferro, manganês e amônia, são oxidados rapidamente, enquanto que compostos de estrutura mais complexa, como a matéria orgânica, passam pelo processo de oxidação de forma mais lenta (DEBORDE; VON GUNTEN, 2008; BROWN; BRIDGEMAN; WEST, 2011).

Ainda no gráfico da Figura 9, observa-se a especiação na formação de trihalometanos com a variação da matéria orgânica, mantendo-se fixa a dosagem de cloro. Neste caso, considerando que o efluente filtrado é a fonte do brometo presente nas amostras, para uma mesma concentração de hipoclorito, a concentração de brometo aumenta conforme se aumenta a concentração de matéria orgânica, diminuindo a relação OCI^-/Br^- . Observa-se ainda que a formação do clorofórmio se assemelha ao comportamento de formação de THM total, no qual, para uma dosagem fixa de cloro e aumentando-se a concentração de matéria orgânica, há um aumento de formação de TCM até um valor máximo. Além disso, nota-se também uma ligeira redução no percentual de composição da espécie DBCM, resultado também observado por Li et al. (2015).

A variação na quantidade formada das espécies bromadas (BDCM e DBCM) se mostra mais homogênea ($1,326\mu\text{g L}^{-1} \pm 0,013\mu\text{g L}^{-1}$) do que para oclorofórmio ($2,48\mu\text{g L}^{-1} \pm 1,99\mu\text{g L}^{-1}$), resultado confirmado pelo teste não paramétrico Friedman ANOVA, que a um nível de significância de 5%, resultou em diferença significativa na formação de TCM para os tratamentos submetidos, enquanto que na formação de espécies bromadas, para um mesmo nível de significância, não houve diferença significativa.

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

5.4 Regressão Linear Múltipla Stepwise

O conjunto de dados utilizados para a regressão linear múltipla foi referente a seis variáveis independentes, ou explicativas: temperatura, pH, cor, turbidez, DQO e dosagem de hipoclorito, e uma variável dependente: a formação de trihalometanos total (TTHM). O resultado da seleção Stepwise, via AIC, para a predição na formação de trihalometanos total (TTHM) está apresentado na Tabela 7. Foram necessárias três iterações para gerar o melhor modelo ajustado.

Tabela 7 – Dados da seleção Stepwise no ajuste da regressão linear múltipla, via Critério de Informação de Akaike.

Modelo	Variável dependente	Variáveis independentes removidas	AIC _i	Δ_i	R ²	valor-p (teste F)
1		Nenhuma	-14,14	2	0,849	10 ⁻¹⁵
2	[TTHM]	Temperatura	-16,14	1,99	0,849	10 ⁻¹⁶
3		DQO	-18,13	0	0,849	10 ⁻¹⁶

Legenda: AIC_i: Critério de Informação de Akaike para o modelo i; Δ_i : Diferença entre AIC de dois modelos; R²: coeficiente de determinação; TTHM: trihalometanos total; DQO: Demanda Química de Oxigênio.

Fonte: Do autor (2019).

5.4.1 Modelos preditivos para a formação de TTHM

Os coeficientes parciais para cada variável, os coeficientes de determinação e os coeficientes de determinação ajustados para cada modelo ajustado estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Coeficientes parciais e coeficiente de determinação ajustado para os modelos determinados.

\hat{Y}	X_i	Modelo 1			Modelo 2			Modelo 3		
		β_0	β_i	R ² (R ² _{aj})	β_0	β_i	R ² (R ² _{aj})	β_0	β_i	R ² (R ² _{aj})
[TTHM]	Temp		-0,001		-	-	-	-	-	-
	DQO		-0,004		-0,004		-	-	-	-
	pH		2,62	0,849 (0,827)	2,62			2,75		
	Cor	-21,19	-0,025		-21,21	-0,025	0,849 (0,831)	-22,33	-0,026	0,849 (0,835)
	Turb		0,71		0,71			0,68		
[OCI]		0,23		0,23			0,23			

Legenda: \hat{Y} : variável dependente; X_i : variável independente; β_0 : coeficiente angular; β_i : coeficiente linear; R²: coeficiente de determinação; R²_{aj}: coeficiente de determinação ajustado; [TTHM]: concentração de trihalometanos total; Temp: Temperatura; Turb: Turbidez; [OCI]: concentração de hipoclorito; DQO: Demanda Química de Oxigênio.

Fonte: Do autor (2019).

Inicialmente, quando se considera todo o conjunto de variáveis disponíveis para a construção de um modelo de regressão linear múltiplo, obtém-se que apenas a variável [OCI],

a um nível de significância de 5%, apresenta contribuição significativa ($p\text{-valor} = 8,83 \times 10^{-13}$) na predição de formação de trihalometanos. No entanto, com a submissão do modelo inicial ao algoritmo de análise Stepwise, verifica-se que a inserção ou exclusão das variáveis é capaz de aprimorar a capacidade preditiva do modelo final obtido. Dessa forma, para o modelo 3, no qual deixam de constar as variáveis Temperatura e DQO, a contribuição de todas as variáveis que o compõem é significativa ($1,95 \times 10^{-15} < p_i\text{-valor} < 2,23 \times 10^{-2}$, onde $p_i\text{-valor}$ é o p -valor para cada variável independente). Além disso, o coeficiente de determinação ajustado permite comparar os três modelos obtidos, sendo que o modelo 3 apresenta maior valor para esse parâmetro, corroborando para a escolha do mesmo como o melhor ajustado.

Pelo coeficiente de determinação (R^2) observa-se que 85% da variação na formação de TTHM pode ser explicada pelo modelo ajustado, do qual observa-se também os coeficientes lineares, que indicam a formação de trihalometanos em águas cloradas positivamente relacionada às variáveis pH, Turbidez e concentração de hipoclorito (OCI), enquanto que para a variável Cor a relação ocorre de forma negativa.

As variáveis Cor e Turbidez estão fortemente correlacionadas à variável DQO (acima de 99%, pela correlação de Pearson), visto que esses três parâmetros representam de forma indireta a matéria orgânica na água. Esse fato pode explicar a remoção automática da variável DQO do modelo final ajustado, pois o uso das três variáveis com o mesmo objetivo se tornaria redundante na função preditiva do mesmo.

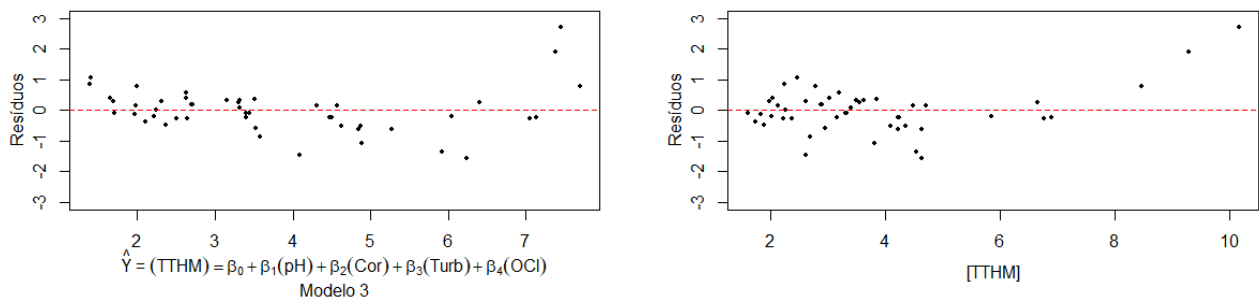
A turbidez da água é caracterizada pela presença de sólidos suspensos enquanto que a cor é caracterizada por sólidos dissolvidos (VON SPERLING, 2014). Porém, a capacidade representativa da matéria orgânica, enquanto precursora da formação de trihalometanos, por essas variáveis pode ser considerada limitada, assim como seria pela DQO. Isso ocorre pois esses parâmetros não representam apenas a matéria orgânica carbonácea, mas sim todos os compostos passíveis de serem oxidados presentes na água, o que representa uma limitação no uso desses dados.

O fato descrito pode auxiliar na compreensão da relação negativa entre a formação de TTHM e a variável Cor. Naturalmente, espera-se que essa relação ocorra de forma positiva quando entende-se que a matéria orgânica dissolvida é capaz de conferir cor à água. No entanto, existem outros compostos, naturalmente presentes em esgotos domésticos, que também possuem essa função, como o ferro e o manganês (BATISTA et al., 2011; KUMMER; GRASSI FILHO; PUTTI, 2017). Esses compostos, quando em sua forma reduzida, são fonte de consumo do hipoclorito presente na água (NASCIMENTO FILHO; PEREIRA, 2005), sofrendo oxidação. Essa reação ocorre mais rapidamente do que a oxidação

da matéria orgânica, ou seja, um aumento na variável Cor representa uma redução na formação de TTHM pelo consumo de hipoclorito por elementos reduzidos. Para as variáveis pH e dosagem de hipoclorito, a variação positiva acarreta num aumento na formação de trihalometanos dentro da faixa avaliada, conforme observado em estudos prévios (LU et al., 2009; HU; SONG; KARANFIL, 2010; LI et al., 2015).

Na regressão linear, a análise do gráfico dos resíduos permite avaliar a adequabilidade do modelo obtido. Na Figura 10, estão apresentados dois gráficos: o primeiro dos resíduos em função dos valores de TTHM obtidos pelo modelo 3 e o segundo dos resíduos em função dos valores reais observados na formação de TTHM. No primeiro gráfico, observa-se a distribuição aleatória dos pontos em torno do eixo zero, indicando uma homocedasticidade da variância dos resíduos para o modelo ajustado. No segundo gráfico, percebe-se pelo comportamento dos pontos que, para valores mais altos de concentração de trihalometanos observados nos dados, o resíduo é maior, apresentando um comportamento crescente. Essa observação pode indicar uma subestimação da resposta do modelo para um intervalo de concentrações mais altas de trihalometanos formados.

Figura 10 – Resíduos obtidos em função dos valores ajustados pelo modelo 3 e em função dos valores reais.



Legenda: \hat{Y} : variável dependente; TTHM: trihalometanos total; β_0 : coeficiente angular; $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$: coeficientes lineares; pH: potencial hidrogeniônico; Turb: turbidez; OCl: hipoclorito

Fonte: Do autor (2019).

O modelo 3 (Equação 9) possibilita a avaliação de comportamento de cada variável preditora observando-se o respectivo sinal do coeficiente linear. No entanto, com o propósito de se elencar a relevância para cada uma dessas variáveis independentes no modelo obtido, foi realizada a normalização de toda a série de dados e então o modelo foi restabelecido (Equação 10), dessa forma, os valores dos respectivos coeficientes lineares apresentam uma padronização que possibilita a comparação dos mesmos. Portanto, comparando-se os valores em módulo dos coeficientes lineares para o modelo normalizado, obteve-se a seguinte ordem

de relevância das variáveis preditivas: Turbidez ($|\beta_3| = 2,07$) > Cor ($|\beta_2| = 1,93$) > [OCl] ($|\beta_4| = 0,80$) > pH ($|\beta_1| = 0,21$). Tendo em vista a essencialidade da presença de matéria orgânica na água, enquanto elemento precursor na formação de THM, justifica-se o maior peso atribuído à variável Turbidez, representativa desses compostos. Destaca-se também o peso atribuído à variável Cor, no entanto com o sinal negativo, que desempenha papel limitador na formação desse subproduto, como discutido anteriormente.

$$[TTHM] = -22,33 + 2,75(pH) - 0,026(Cor) + 0,68(Turb) + 0,23[OCl] \quad (\text{Eq. 9})$$

$$[TTHM] = -1,47 \times 10^{-15} + 0,21(pH) - 1,93(Cor) + 2,07(Turb) + 0,80[OCl] \quad (\text{Eq. 10})$$

6 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- O aumento da dosagem de cloro na água acarreta o aumento da formação de trihalometanos total;
- O aumento da concentração de matéria orgânica acarreta o aumento da formação de trihalometanos total até um valor máximo, a partir do qual a quantidade formada diminui;
- As espécies bromadas de THM não apresentaram variação significativa na quantidade formada com a variação da dosagem de cloro e da quantidade de matéria orgânica;
- A temperatura apresentou pouca influência no processo de formação de trihalometanos em águas cloradas, enquanto o pH, a turbidez e a cor apresentaram influência significativa, sendo as duas últimas as variáveis mais relevantes no modelo preditivo ajustado;
- A DQO apresentou baixa significância na composição do modelo, possivelmente devido à colinearidade com as variáveis Turbidez e Cor, sendo estas componentes da DQO;
- O melhor modelo ajustado para prever a formação de trihalometanos total foi composto pelas seguintes variáveis preditivas: pH, Turbidez, Cor e [OCI], conforme a seguinte equação:

$$[TTHM] = -22,33 + 2,75(pH) - 106,44(Cor) + 0,68(Turb) + 0,23[OCI]$$

na qual as variáveis pH, Turbidez e [OCI] são diretamente relacionadas à formação de TTHM e a variável Cor é inversamente relacionada à formação de TTHM;

- A remoção da variável DQO do modelo ajustado favorece a utilização do mesmo devido ao maior custo da análise deste parâmetro;
- Pelo modelo linear ajustado, 85% da variabilidade da formação de TTHM estão contidas na variabilidade das variáveis pH, Turbidez, Cor e [OCI].

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

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

REFERÊNCIAS

- ABIA, A. L. K.; UBOMBA-JASWA, E.; MOMBA, M. N. B. Impact of seasonal variation on *Escherichia coli* in the riverbed sediments in the Apies River, South Africa. **Science of the Total Environment**, v. 537, p. 462-469, 2015.
- ADIN, A. et al. Trihalomethane formation in chlorinated drinking water: a kinetic model. **Water Research**, Amsterdam, v. 25, n. 7, p. 797-805, 1991.
- AGUILERA-HERRADOR, E. et al. Determination of trihalomethanes in Waters by ionic liquid-based single drop microextraction/gas chromatographic/mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1209, p. 76-82, 2008.
- AKAIKE, H. et al. Selected papers of Hirotugu Akaike, Springer Series in Statistics, 1998.
- ALLARD, S. et al. Mechanistic study on the formation of Cl⁻/Br⁻/I⁻ trihalomethanes during chlorination/chloramination combined with a theoretical cytotoxicity evaluation. **Environ. Sci. Technol.**, Washington, v. 49, n. 18, p. 11105-11114, 2015.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. **Standard methods for the examination for water and wastewater**. Washington, 21^a ed., 2005. 1220 p.
- ANDREAZZI, M. A. R.; BARCELLOS, C., HACON, S. Velhos indicadores para novos problemas: a relação entre saneamento e saúde. **Rev. Panam. Salud Pública**, Washington, v. 22, n.3, 2007.
- ANTONIOU, C. V.; KOUKOURAKI, E. E.; DIAMADOPOULOS, E. Determinations of chlorinated volatile organic compounds in water and municipal wastewater using headspace-solid phase microextraction-gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1132, p. 310-314, 2006.
- ARNAL, J. M. et al. Ultrafiltration as an alternative membrane technology to obtain safe drinking water from surface water: 10 years of experience on the scope of the AQUAPOT project. **Desalination**, v. 248, p. 34-41, 2009.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 12216**: Projeto de estação de tratamento de água para abastecimento público. Rio de Janeiro, ABNT, 1992.
- 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.
- BALLAR, T. A.; LICHTENBERG, J. J.; KRONER, R. C. The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters. **J. Am. Water Works Assoc.**, Denver, v. 66, n. 12, p. 703-6, 1974.
- BARUAH, S.; KHAN, M. N.; DUTTA, J. Perspectives and applications of nanotechnology in water treatment. **Environ Chem. Lett.**, v. 14, n. 1, p. 1-14, 2016.

BASU, O. D.; DHAWAN, S.; BLACK, K. Applications of biofiltration in drinking water treatment - a review. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 91, n. 3, p. 585–595, 2016.

BATES, B. C. et al. Climate Change and Water. Technical Paper of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Intergovernmental Panel on Climate Change, Geneva, 2008.

BATISTA, R. O. et al. Efeito das características do esgoto doméstico na uniformidade de aplicação de sistemas de irrigação por gotejamento. **Revista Caatinga**, 24, n. 4, p. 137-144, 2011.

BAUM, R.; LUH, J.; BARTRAM, J. Sanitation: a global estimate of sewerage connections without treatment and the resulting impact on MDG progress. **Environ. Sci. Technol.**, Washington, v. 47, n. 4, p. 1994-2000, 2013.

BELLIDO, J. G. et al. Saneamiento ambiental y mortalidad en niños menores de 5 años por enfermedades de transmisión hídrica en Brasil. **Rev. Panam. Salud Pública**, Washington, v. 28, n. 2, p. 114-120, 2010.

BOND, T. et al. Examining the interrelationship between DOC, bromide and chlorine dose on DBP formation in drinking water. **Science of the Total Environment**, v.470-471, p. 469-479, 2014.

BOVE JR., 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, p. 1-12, 2007.

BRASIL. Fundação Nacional de Saúde. Manual de Cloração de Água em Pequenas Comunidades Utilizando o Clorador Simplificado Desenvolvido pela Funasa. Brasília: Funasa, 2014. 36 p.

BRASIL. Ministério da Saúde. Fundação Nacional de Saúde. Manual de saneamento. 3. ed. Brasília: Funasa, 2007, 408 p.

BRASIL.. Manual de controle da qualidade da água para técnicos que trabalham em ETAS. Brasília: Funasa, 2014. 112 p.

BRASIL. Lei nº 11.455, de 5 de Janeiro de 2007. Estabelece diretrizes nacionais para o saneamento básico. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 8 de jan. 2007.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 12 de dez. 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 12 de set. 2017.

BRASIL. Ministério das Cidades. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – 2017. Brasília: SNSA/MCIDADES, 2019. 226 p.

BRASIL. CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº. 357 de 2005.** Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente, 2005.

BRASIL. CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº. 430 de 2011.** Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente, 2011.

BRITO, C. N.; ARAÚJO, E. G.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Aplicação de Métodos Oxidativos Avançados para a Desinfecção de Água. **Rev. Virtual Quim.**, v. 7, n. 5, p. 1617-1634, 2015.

BROWN, D.; BRIDGEMAN, J.; WEST, J. R. Predicting chlorine decay and THM formation in water supply systems. **Rev. Environ Sci. Biotechnol.**, v. 10, p. 79-99, 2011.

BROWN, J.; SOBSEY, M. D.; LOOMIS, D. Local drinking water filters reduce diarrheal disease in Cambodia: a randomized, controlled trial of the ceramic water purifier. **Am. J. Trop. Med. Hyg.**, v. 79, n. 3, p. 394-400, 2008.

CAIRNCROSS, S. et al. Water, sanitation and hygiene for the prevention of diarrhea. **International Journal of Epidemiology**, Oxford, v. 39, n. 1, p. 193-205, 2010.

CARLOS, E. A., et al. Determinação simultânea de trihalometanos e agrotóxicos em água por cromatografia gasosa. **Química Nova**, v. 34, p. 272-278, 2010.

CARSLAW, D. C.; ROPKINS, K. Openair --- an R package for air quality data analysis. **Environmental Modeling & Software**, vol. 27-28, 52-61, 2012.

CASTRO, C. F. A.; SCARIOT, A. Escassez de água cria nova injustiça: a exclusão hídrica. **Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento**, Brasília, 2008.

CHARY, N. S.; FERNANDEZ-ALBA, A. R. Determination of volatile organic compounds in drinking and environmental Waters. **TrACTrends in Analytical Chemistry**, v.32, p. 60-75, 2012.

CHELLAM, S.; SARI, M. A. Aluminum electrocoagulation as pretreatment during microfiltration of surface water containing NOM: A review of fouling, NOM, DBP, and virus control. **Journal of Hazardous Materials**, v. 304, p. 490-501, 2016.

CHONG, M. N. et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, Amsterdam, v. 44, n. 10, p. 2997-3027, 2010.

CHOW, A. T.; TANJI, K. K.; GAO, S. Production of dissolved organic carbon (DOC) and trihalomethane (THM) precursor from peat soil. **Water Research**, Amsterdam, v. 37, n. 18, p. 4475-34485, 2003.

CHOW, A. T. et al. Size and XAD fractionations of trihalomethane precursors from soil. **Chemosphere**, Amsterdam, v. 62, n. 10, p. 1636-1646, 2006.

CHOW, C. W. K. et al. Optimized coagulation using aluminum sulfate for the removal of dissolved organic carbon. **Desalination**, v. 245, p. 120-134, 2009.

CHU, W-H. et al. Comparison of inclined plate sedimentation and dissolved air flotation for the minimization of subsequent nitrogenous disinfection by-product formation.

Chemosphere, Amsterdam, v. 83, p. 647-651, 2011.

CLASEN, T. F. et al. Reducing diarrhea through the use of household-based ceramic water filters: a randomized, controlled trial in rural Bolivia. **Am. J. Trop. Med. Hyg.**, v.70, n. 6, p. 651-657, 2004.

CLASEN, T. et al. Cost-effectiveness of water quality interventions for preventing diarrheal disease in developing countries. **Journal of Water and Health.**, v.5, n. 4, p. 599-608, 2007.

CRANE, R. A.; SCOTT, T. B. Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging water treatment technology, **Journal of Hazardous Materials**, v. 211-212, p. 112-125, 2012.

CRIQUET, J. et al. Iodate and iodo-trihalomethane formation during chlorination of iodide-containing waters: role of bromide. **Environ. Sci. Technol.**, Washington, v. 46, n. 13, p. 7350-7357, 2012.

DANIEL, L. A. et al. **Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável**. 1 ed. Rio de Janeiro: RiMa, ABES, 2001.

DEBORDE, M.; VON GUNTEN, U. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment – kinetics and mechanisms: a critical review. **Water Research**, Amsterdam, v. 42, p. 13-51, 2008.

DOEDERER, K. et al. Factors affecting the formation of disinfection by-products during chlorination and chloramination of secondary effluent for the production of high quality recycled water. **Water Research**, Amsterdam, v. 48, p. 218-228, 2014.

EMILIANO, P. C. et al. Critérios de informação de Akaike versus Bayesiano: análise comparativa. In: Simpósio Nacional de Probabilidade e Estatística, 19., 2010, São Pedro. **Anais...** São Pedro, 2010.

FENWICK, A. Waterborne Infectious Diseases – Could They Be Consigned to History?. **Science**, v. 313, n. 5790, p. 1077-1081, 2006.

FEWTRELL, L. et al. Water, sanitation, and hygiene interventions to reduce diarrhea in less developed countries: a systematic review and meta-analysis. **Lancet Infect Dis.**, London, v. 5, n. 1, p. 42-52, 2005.

GAN, W. et al. The occurrence of disinfection by-products in municipal drinking water in China's Pearl River Delta and a multipathway cancer risk assessment. **Science of the Total Environment**, v. 447, p. 108-115, 2013.

GANG, D.; CLEVINGER, T. E.; BANERJI, S. K. Relationship of chlorine decay and THMs formation to NOM size. **Journal of Hazardous Materials**, v. 96, n. 1, p. 1-12, 2003.

- GAO, G.; FALCONER, R. A.; LIN, B. Numerical modeling of sediment bacteria interaction processes in surface waters. **Water Research**, Amsterdam, v. 45, p. 1951-1960, 2011.
- GARRIDO, S. E.; FONSECA, M. G. Speciation and Kinetics of Trihalomethane Formation in Drinking Water in Mexico. **Ground Water Monitoring & Remediation**, v. 30, n. 1, p. 77-84, 2010.
- GERBA, C. P. Chapter 26 - Disinfection. In: MAIER, R. M.; PEPPER, I. L.; GERBA, C. P. **Environmental Microbiology**: 2009. San Diego: Ed. Academic Press, 2009. p. 539-552.
- GIATTI, L. L. Reflexões sobre água de abastecimento e saúde pública: um estudo de caso na Amazônia brasileira. **Saúde e Sociedade**, São Paulo, v.16, n. 1, p. 134-44, 2007.
- GONÇALVES, R. F. et al. **Desinfecção de efluentes sanitários**. Rio de Janeiro: ABES, 438p. (Projeto Prosab), 2003.
- GOSS, M.; RICHARDS, C. Development of a risk-based index for source water protection planning, which supports the reduction of pathogens from agricultural activity entering water resources. **Journal of Environmental Management**, v. 87, p. 623-663, 2008.
- GOUGH, R. et al. Dissolved organic carbon and trihalomethane precursor removal at a UK upland water treatment works. **Science of the Total Environment**, v. 468-469, p. 228-239, 2014.
- GUO, H. et al. Low-pressure membrane integrity tests for drinking water treatment: A review. **Water Research**, Amsterdam, v. 44, p. 41-57, 2010.
- HELALI, S. et al. Solar photocatalysis: A green technology for E. coli contaminated water disinfection. Effect of concentration and different types of suspended catalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 276, p. 31-40, 2014.
- HINDDIYEH, M.; ALI, A. Investigating the efficiency of solar energy system for drinking water disinfection. **Desalination**, v. 259, p. 208-215, 2010.
- HOLCMAN, M. M.; LATORRE, M. do R. D. de O.; SANTOS, J. L. F. Evolução da mortalidade infantil na região metropolitana de São Paulo, 1980-2000. **Rev. Saúde Pública**, São Paulo, v. 38, n. 2, p. 180-186, 2004.
- HOLT, P. K.; BARTON, G. W.; MITCHELL, C. A. The future for electrocoagulation as a localized water treatment technology. **Chemosphere**, Amsterdam, v. 59, p. 355-367, 2005.
- HU, J.; SONG, H.; KARANFIL, T. Comparative analysis of halonitromethane and trihalomethane formation and speciation in drinking water: the effects of disinfectants, pH, bromide and nitrite. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 44, p. 794-799, 2010.
- HUA, G.; RECKHOW, D.; KIM, J. Effect of bromide and iodide ions on the formation and speciation of disinfection by products during chlorination. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 40, n. 9, p. 3050-3056, 2006.

HUA, G.; YEATS, S. Control of Trihalomethanes in Wastewater Treatment. In: Florida Water Resources Conference, 2009, Florida. **Anais...** Florida: Florida Water Resources Journal, 2010. p. 6-12.

HUO, Z-Y. et al. Nanowire-Modified Three-Dimensional Electrode Enabling Low-Voltage Electroporation for Water Disinfection. **Environ. Sci. Technol.**, Washington, v. 50, p. 7641-7649, 2016.

IMANISHI, Z. M. et al. Zimbabwe Typhoid Fever Outbreak Working Group 2011–2012. Tropical Medicine and Hygiene Household Water Treatment Uptake during a Public Health Response to a Large Typhoid Fever Outbreak in Harare, Zimbabwe. **Am. J. Trop. Med. Hyg.**, v. 90, n. 5, p. 945-954, 2014.

JAKUBOWSKA, N. et al. Sample preparation for gas chromatographic determination of halogenated volatile organic compounds in environmental and biological samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 422-441, 2009

JI, Q. et al. Removal of disinfection by-products precursors by polyaluminum chloride coagulation coupled with chlorination. **Separation and Purification Technology**, v. 62, p. 464-469, 2008.

JUNG, A. V. et al. Microbial Contamination Detection in Water Resources: Interest of Current Optical Methods, Trends and Needs in the Context of Climate Change. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 11, p. 4292-4310, 2014.

KOIVUSALO, M. et al. Drinking Water Mutagenicity and Gastrointestinal and Urinary Tract Cancers: An Ecological Study in Finland American. **Journal of Public Health**, v. 84, n. 8, p. 1223-1228, 1994.

KRASNER, S. W. The formation and control of emerging disinfection by-products of health concern. **Phil. Trans. R. Soc. A**, v. 367, p. 4077-4095, 2009.

KRASNER, S. W. et al. Occurrence of Disinfection Byproducts in United States Wastewater Treatment Plant Effluents. **Environ. Sci. Technol.**, Washington, v. 43, p. 8320-8325, 2009.

KULKARNI, P.; CHELLAM, S. Disinfection by-product formation following chlorination of drinking water: Artificial neural network models and changes in speciation with treatment. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 4202-4210, 2010.

KUMAR, D.; TYAGI, N.; GUPTA, A. B. Selective action of chlorine disinfection on different coliforms and pathogens present in secondary treated effluent of STP. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL SCIENCE AND DEVELOPMENT, 4., 2011, Singapore. **Anais...** Singapore: IPCBEE, 2001. p. 179-184.

KUMMER, A. C. B.; GRASSI FILHO, H.; PUTTI, F. F. Ferro e manganês como indicativo da qualidade da água de reúso na irrigação por gotejamento. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 9, n. 1, p. 226-233, 2017.

- KUNKEL, E. A. et al. Attachment of *Escherichia coli* to fine sediment particles within construction sediment basins. **Advances in Bioscience and Biotechnology**, Hubei Province, v. 4, p. 407-414, 2013.
- LANTAGNE, D. S.; CLASEN, T. F. Use of Household Water Treatment and Safe Storage Methods in Acute Emergency Response: Case Study Results from Nepal, Indonesia, Kenya, and Haiti. **Environ. Sci. Technol.**, Washington, v. 46, p. 11352-11360, 2012.
- LAPOLLI, F. R. et al. Desinfecção de efluentes sanitários através do dióxido de sódio. **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 10, n. 3, p. 200-208, 2005.
- LARDINI, V.; OLIVEIRA, E. C. Determinação de trihalometanos em água por microextração em fase sólida no modo headspace. **Revista Destaques Acadêmicos**, v. 2, n. 4, p. 25-32, 2010.
- LEE, K. M. et al. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. **Water Research**, Amsterdam, v. 88, p. 428-448, 2016.
- LEVINE, D. M.; BERENSON, M. L.; STEPHAN, D. **Estatística: Teoria e Aplicações**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2000.
- LI, H.; ZHU, X.; NI, J. Comparison of electrochemical method with ozonation, chlorination and monochloramination in drinking water disinfection. **Electrochemical Acta**, v. 56, p. 9789-9796, 2011.
- LI, R. et al. Effects of chlorination operating conditions on trihalomethane formation potential in polyaluminum chloride-polymer coagulated effluent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 285, p. 103-108, 2015.
- LIANG, L.; SINGER, P. C. Factors Influencing the Formation and Relative Distribution of Haloacetic Acids and Trihalomethanes in Drinking Water. **Environ. Sci. Technol.**, Washington, v. 37, p. 2920-2928, 2003.
- LIANG, Z. et al. Impact of mixed land-use practices on the microbial water quality in a subtropical coastal watershed. **Science of the Total Environment**, v. 449, p. 426-433, 2013.
- LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. 4. ed. Campinas: Ed. Átomo, 2016. 638 p.
- LIBÂNIO, P. A. C.; CHERNICHARO, C. A. de L.; NASCIMENTO, N. de O. A dimensão da qualidade de água: avaliação da relação entre indicadores sociais, de disponibilidade hídrica, de saneamento e de saúde pública. **Eng. Sanit. Ambient.**, Rio de Janeiro, v. 10, n. 3, p. 219-228, 2005.
- LIM, M. Y.; KIM, J-M.; KO, G. P. Disinfection kinetics of murine norovirus using chlorine and chlorine dioxide. **Water Research**, Amsterdam, v. 44, p. 3243-3251, 2010.
- LIU, B.; RECKHOW, D. A. DBP Formation in Hot and Cold Water Across a Simulated Distribution System: Effect of Incubation Time, Heating Time, pH, Chlorine Dose, and Incubation Temperature. **Environ. Sci. Technol.**, Washington, v. 47, p. 11584-11591, 2013.

- LIU, J-L.; LI, X-Y. Biodegradation and biotransformation of wastewater organics as precursors of disinfection byproducts in water. **Chemosphere**, Amsterdam, v. 81, p. 1075-1083, 2010.
- LIU, H. et al. Removal of natural organic matter for controlling disinfection by-products formation by enhanced coagulation: A case study. **Separation and Purification Technology**, v. 84, p. 41-45, 2012.
- LIU, W. et al. Effects of UV irradiation and UV/chlorine co-exposure on natural organic matter in water. **Sci. Total Environ.**, v. 414, p. 576-584, 2012.
- LU, J. et al. Evaluation of disinfection by-products formation during chlorination and chloramination of dissolved natural organic matter fractions isolated from a filtered river water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 140-145, 2009.
- MA, D. et al. Evaluation of a submerged membrane bioreactor (SMBR) coupled with chlorine disinfection for municipal wastewater treatment and reuse. **Desalination**, v. 313, p. 134-139, 2013.
- MA, X.; BIBBY, K. Free chlorine and monochloramine inactivation kinetics of *Aspergillus* and *Penicillium* in drinking water. **Water Research**, Amsterdam, v. 120, p. 265-271, 2017.
- MACÊDO, J. A. B. et al. Cloraminas orgânicas uma solução para evitar formação de trihalometanos no processo de desinfecção de águas para abastecimento público. **Revista Higiene Alimentar**, v. 15, n. 90-91, p. 93-103, 2001.
- MAHMOUD, M. E., ALBISHRI, H. M. Identification of dissolved organic species in non-drinking tap water by solid-phase extraction and gas-chromatography-mass spectrometry. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 14, p. 105-115, 2010.
- MEDEIROS, R. C.; DANIEL, L. A. Cloração de esgoto sanitário: variação de cloro residual e uso de parâmetros facilmente mensuráveis na indicação de *breakpoint*. **Revista DAE**, v. 206, p. 87-98, 2017.
- MINAS GERAIS. Conselho Estadual de Política Ambiental - COPAM; Conselho Estadual de Recursos Hídricos - CERH. **Deliberação Normativa Conjunta nº 1 de 5 de maio de 2008**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Belo Horizonte, 2008.
- MINGOTI, S. A. **Análise de dados através de métodos de estatística multivariada - uma abordagem aplicada**. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2005.
- MIRANDA, A. C. et al. Surface water disinfection by chlorination and advanced oxidation processes: Inactivation of an antibiotic resistant *E. coli* strain and cytotoxicity evaluation. **Science of the Total Environment**, v. 554-555, p. 1-6, 2016.
- MORAES, D. S. de L.; JORDÃO, B. Q. Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana. **Rev. Saúde Pública**, São Paulo, v. 36, n. 3, p. 370-374, 2002.

MARCZAK, M. et al. Microanalysis of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Water Samples - Methods and Instruments. **Microchim Acta**, v. 155, p. 331-348, 2006.

NASCIMENTO FILHO, D. G.; PEREIRA, A. G. Remoção de ferro em águas de abastecimento, maximização da eficiência dos processos oxidativos, seguidos de filtração direta – condicionantes e resultados práticos. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 23, 2005, Campo Grande. **Anais...** Campo Grande, 2005.

NASCIMENTO, L.; CAVALCANTI, B. F.; AGOSTINHO, L. C. L. Modelagem termoquímica da desinfecção por cloro gasoso. **TECNO-LÓGICA**, Santa Cruz do Sul, v. 13, n. 2, p. 86-92, 2009.

NOUISOPOULOS, C. et al. Removal of endocrine disruptors and non-steroidal anti-inflammatory drugs through wastewater chlorination: The effect of pH, total suspended solids and humic acids and identification of degradation by-products. **Chemosphere**, Amsterdam, v. 119, p. S109-S114, 2015.

OECD. OECD Environmental Outlook to 2050: The Consequences of Inaction, OECD Publishing, Paris, 2012.

OGUMA, K. et al. Application of UV light emitting diodes to batch and flow-through water disinfection systems. **Desalination**, v. 328, p. 24-30, 2013.

OHAR, Z.; OSTFELD, A. Optimal design and operation of booster chlorination stations layout in water distribution systems processes in surface waters. **Water Research**, Amsterdam, v. 45, p. 1951-1960, 2014.

OUYANG, G.; PAWLISZYN, J. SPME in environmental analysis. **Anal Bioanal Chem**, v. 386, p. 1059-1073, 2006.

PAGE, M.; SHISLER, J. L.; MARIÑAS, B. J. Kinetics of adenovirus type 2 inactivation with free chlorine. **Water Research**, Amsterdam, v. 43, p. 2916-2926, 2009.

PARK, K-Y. et al. Comparison of formation of disinfection by-products by chlorination and ozonation of wastewater effluents and their toxicity to *Daphnia magna*. **Environmental Pollution**, v. 215, p. 314-321, 2016.

PAVÓN, J. L. P. et al. Headspace-programmed temperature vaporizer-fast gas chromatography-mass spectrometry coupling for the determination of trihalomethanes in water. **Journal of Chromatography A**, v. 1994, p. 103-110, 2008.

PIANOWSKI, E. H.; JANISSEK, P. R. Desinfecção de efluentes sanitários com o uso de cloro: avaliação da formação de trihalometanos. **Sanare Revista Técnica da Sanepar**, Curitiba, v. 20, n. 20, p. 6-17, 2003.

PRÜSS-ÜSTÜN, A. et al. Safer water, better health: costs, benefits and sustainability of interventions to protect and promote health. **World Health Organization**, Geneva, 2008. 53 p.

RAMAVANDI, B. et al. Effect of water quality and operational parameters on trihalomethanes formation potential in Dez River water, Iran. **Water Resources and Industry**, v.1, p. 1-12, 2015.

RASELLA, D. Impacto do Programa Água para Todos (PAT) sobre a morbi-mortalidade por diarreia em crianças do Estado da Bahia, Brasil. **Cad. Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 29, n. 1, p. 40-50, 2013.

REBELO, A. et al. Wastewater reuse: modeling chloroform formation. **Environ Sci. Pollut. Res.**, v. 23, p. 24560-24566, 2016.

REGUEIRO, J. et al. Development of a solid-phase microextraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry method for the analysis of chlorinated toluenes in environmental waters. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 2816-2824, 2009.

RICHARDSON, S. D. et al. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection byproducts in drinking water: a review and roadmap for research. **Rev. Mutat. Res.** v. 636, n. 1e 3, p. 178-242, 2007.

RICHTER, C. A. **Água: Métodos e tecnologia de tratamento**. São Paulo: Blucher, 2009.

RODRIGUEZ, M. J.; SÉRODES, J. B. Spatial and temporal evolution of trihalomethanes in three water distribution systems. **Water Research**, Amsterdam, v. 35, n. 6, p. 1572-1586, 2001.

ROSETO, M. M. et al. Solventless microextraction techniques for determination of trihalomethanes by gas chromatography in drinking water. **Water Air Soil Pollution**, v. 223, p. 667-678, 2012.

SAKAI, H. et al. Comparison of chlorination and chloramination in carbonaceous and nitrogenous disinfections by product formation potentials with prolonged contact time. **Water Research**, v. 88, p. 661-670, 2016.

SEDLAK, D. L.; VON GUNTEN, U. The Chlorine Dilemma. **Science**, v. 331, p. 42-43, 2011.

SHARMA, S.; BHATTACHARYA, A. Drinking water contamination and treatment techniques. **Appl. Water Sci.**, v. 7, p. 1043-1067, 2017.

SHARP, E. L.; PARSONS, S. A.; JEFFERSON, B. The impact of seasonal variations in DOC arising from a moorland peat catchment on coagulation with iron and aluminum salts. **Environmental Pollution**, v. 140, p.436-443, 2006.

SIMÃO, L.; HOFFMANN, M. V. S. Avaliação da eficiência do uso de NaClO na desinfecção de efluentes. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, v. 16, n. 2, p. 269-284, 2014.

SINGER, P. C. Formation and characterization of disinfection by-products. In: International Conference on the Safety of Water Disinfection, 1., 1992, Washington. **Anais...** Washington: ILSI Press, 1993. p. 201-219.

- SIRIVEDHIN, T.; GRAY, K. A. Comparison of the disinfection by-product formation potentials between a wastewater effluent and surface waters. **Water Research**, Amsterdam, v. 39, p. 1025-1036, 2005.
- SONG, K.; MOHSENI, M.; TAGHIPOUR, F. Application of ultraviolet light-emitting diodes (UV-LEDs) for water disinfection: A review. **Water Research**, Amsterdam, v. 94, p. 341-349, 2016.
- SOUZA, C. M. N.; FREITAS, C. M. de. O saneamento na ótica dos profissionais de saneamento-saúde-ambiente: promoção da saúde ou prevenção de doenças? **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 13, n. 1, p. 46-53, 2008.
- STOQUART, C. et al. Hybrid Membrane Processes using activated carbon treatment for drinking water: A review. **Journal of Membrane Science**, v. 401-412, p. 1-12, 2012.
- SUN, Y-X. et al. Effect of bromide on the formation of disinfection by-products during wastewater chlorination. **Water Research**, Amsterdam, v. 43, p. 2391-2398, 2009^a.
- SUN, Y-X. et al. Effect of ammonia on the formation of THMs and HAAs in secondary effluent chlorination. **Chemosphere**, Amsterdam, v. 76, p. 631-637, 2009^b.
- SUN, Y-X. et al. Effects of operating conditions on THMs and HAAs formation during wastewater chlorination. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p. 1290-1295, 2009^c.
- SYMONS, J. M. et al. **Treatment techniques for controlling trihalomethanes in drinking water**. Washington: United States Environmental Protection Agency, 1981.
- TEAM, R. C. A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Viena, Áustria, 2019.
- TEIXEIRA, J. C.; GUILHERMINO, R. L. Análise da associação entre saneamento e saúde nos estados brasileiros, empregando dados secundários do banco de dados Indicadores e Dados Básicos para a Saúde – IDB 2003. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 11, n. 3, p. 277-282, 2006.
- TEIXEIRA, J. C.; PUNGIRUM, M. E. M. de C. Análise da associação entre saneamento e saúde nos países da América Latina e do Caribe, empregando dados secundários do banco de dados da Organização Pan-Americana de Saúde - OPAS. **Rev. Bras. Epidemiol**, São Paulo, v. 8, n. 4, p. 365-376, 2005.
- TEKSOY, A.; ALKAN, U.; BASKAYA, H. S. Influence of the treatment process combination on the formation of THM species in water. **Sep. Purif. Technol.**, v. 61, n. 3, p. 447-454, 2008.
- TEODOSIU, C. et al. Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on process and environmental performances assessment. **Journal of Cleaner Production**, v.197, p. 1210-1221, 2018.

TUGULEA, A-M. et al. The influence of precursors and treatment process on the formation of Iodo-THMs in Canadian drinking water. **Water Research**, Amsterdam, v. 130, p. 215-223, 2018.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS. **Plano de Desenvolvimento Institucional - PDI 2016-2020**. Lavras, 2016.

VIEIRA-FILHO, M. S. et al. Gas-phase ammonia and water-soluble ions in particulate matter analysis in an urban vehicular tunnel. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, v. 23, p. 19876-19886, 2016.

VILLANUEVA, C. M. et al. Bladder Cancer and Exposure to Water Disinfection By-Products through Ingestion, Bathing, Showering, and Swimming in Pools. **American Journal of Epidemiology**, v. 165, n. 2, p. 148-156, 2006.

VOLK, C. et al. Impact of enhanced and optimized coagulation on removal of organic matter and its biodegradable fraction in drinking water. **Water Research**, Amsterdam, v. 34, n. 12, p. 3247-3257, 2000.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 4. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA/UFMG), 2014.

WANG, H.; HU, C.; HU, X. Effects of combined UV and chlorine disinfection on corrosion and water quality within reclaimed water distribution systems. **Engineering Failure Analysis**, v. 39, p. 12-20, 2014.

WANG, J. et al. Inactivation of two Mycobacteria by free chlorine: Effectiveness, influencing factors, and mechanisms. **Science of the Total Environment**, v. 648, p. 271-284, 2019.

WANG, Y. et al. The disinfection by-products precursors removal efficiency and the subsequent effects on chlorine decay for humic acid synthetic water treated by coagulation process and coagulation-ultrafiltration process. **Chemical Engineering Journal**, v. 193-194, p. 59-67, 2012.

WHO. Guidelines for drinking-water quality. Geneva, 2017^a. 631 p.

WHO. Progress on drinking water, sanitation and hygiene: 2017 update and SDG baselines. Geneva, 2017^b. 108 p.

WHO. UN-Water global analysis and assessment of sanitation and drinking-water, GLASS 2014, Main findings. Geneva, 2014. 10 p.

WINWARD, G. P. et al. A study of the microbial quality of grey water and an evaluation of treatment technologies for reuse. **Ecological Engineering**, v. 32, p. 187-197, 2008.

XUE, C. et al. The impact of changes in source water quality on trihalomethane and haloacetonitrile formation in chlorinated drinking water. **Chemosphere**, Amsterdam, v. 117, p. 251-255, 2014.

YEE, L. F. et al. Hydrophobicity characteristics of natural organic matter and the formation of THM. **The Malaysian Journal of Analytical Sciences**, v. 13, n. 1, p. 94-99, 2009.

ZHANG, H. et al. Characterization of dissolved organic matter fractions and its relationship with the disinfection by-product formation. **Journal Environmental Science**, v. 21, n. 1, p. 54-61, 2009.

ZHANG, D.; LI, G.; YU, J. C. Inorganic materials for photocatalytic water disinfection. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p. 4529-4536, 2010.

ZHANG, F. et al. Reduction of organic matter and trihalomethane formation potential in reclaimed water from treated municipal wastewater by coagulation and adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 696-703. 2013.

ZHAO, Q. et al. Removal and transformation of organic matters in domestic wastewater during lab-scale chemically enhanced primary treatment and a trickling filter treatment. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 1, p. 59-68, 2013.

ZHONG, X.; CUI, C.; YU, S. Seasonal evaluation of disinfection by-products throughout two full-scale drinking water treatment plants. **Chemosphere**, Amsterdam, v. 179, p. 290-297, 2017.

ZIMMERMAN, J. B.; MIHELICIC, J. R.; SMITH, J. Global stressors on water quality and quantity. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 42, n. 12, p. 4247-4254, 2008.