

TRIHALOMETANOS - ANÁLISE DA SITUAÇÃO EM PORTUGAL

Ana ALEGRIA ⁽¹⁾⁽²⁾; Isabel JORGE DE SOUSA ⁽¹⁾⁽³⁾; Susana ALMEIDA SANTOS ⁽¹⁾⁽⁴⁾; Maria Augusta CAVACO ⁽¹⁾⁽⁵⁾; Maria de Fátima COIMBRA ⁽¹⁾⁽⁴⁾; Vítor CRUZ ⁽¹⁾⁽⁶⁾; Isabel HESPANHOL ⁽¹⁾⁽³⁾; Isabel MATEUS ⁽¹⁾⁽⁷⁾; Elsa Poças SANTOS ⁽¹⁾⁽⁸⁾

Os Trihalometanos são compostos que se formam durante o processo de tratamento das águas destinadas ao consumo humano, sendo sub-produtos da desinfecção. A reacção dá-se entre o Cloro utilizado para a desinfecção e a matéria orgânica presente na água bruta que vai sofrer o processo de tratamento. As substâncias que se formam são variadíssimas sendo as principais o Clorofórmio, o Bromodiclorometano, o Dibromoclorometano e o Bromofórmio. Atendendo à importância destas substâncias para a saúde humana e à atenção especial de que são alvo na revisão da Directiva Comunitária 80/778/CEE, pretendeu a Comissão Especializada da Qualidade da Água da APDA saber qual a realidade a nível nacional quanto a estes parâmetros que não são contemplados na legislação em vigor (Dec.-Lei 74/90). As respostas que chegaram à Comissão dizem respeito a dados fornecidos pelos próprios distribuidores de água e reportam, salvo raras excepções, a análises efectuadas durante o ano de 1996.

Palavras-chave: águas de consumo humano, cloragem, trihalometanos (THM's), Portugal

⁽¹⁾ Comissão Especializada da Qualidade de Água - Associação Portuguesa de Distribuição e Drenagem de Água - Portugal

⁽²⁾ Serviços Municipalizados de Águas e Saneamento de Sintra - Portugal

⁽³⁾ Serviços Municipalizados de Águas e Saneamento do Porto - Portugal

⁽⁴⁾ Serviços Municipalizados de Águas e Saneamento de Coimbra - Portugal

⁽⁵⁾ EPAL Empresa Portuguesa das Águas Livres, S.A.

⁽⁶⁾ Serviços Municipalizados de Águas e Saneamento de Cascais - Portugal

⁽⁷⁾ Serviços Municipalizados de Águas e Saneamento de Loures - Portugal

⁽⁸⁾ Serviços Municipalizados de Águas e Saneamento de Leiria - Portugal

1 - INTRODUÇÃO

O crescimento populacional das últimas décadas e o significativo aumento de conhecimentos científicos originaram um rápido desenvolvimento dos sectores industrial e agrícola. A produção intensiva inerente a este desenvolvimento originou um aumento do volume de águas residuais, quer de origem industrial, quer doméstico e também agrícola. Foi assim introduzido um vasto número de micropoluentes nas águas residuais com efeitos reconhecidamente nefastos para a saúde pública.

Segundo a O.M.S., mais de 2000 substâncias químicas de diferentes categorias foram detectadas em águas, das quais mais de 750 em águas destinadas ao consumo humano. Destas, mais de 600 são micropoluentes orgânicos e muitos deles farmacologicamente activos, com efeitos carcinogénicos, promotores de carcinogénese ou com acção mutagénica FARIA (1991).

Os Trihalometanos (THM's) são alguns dos compostos incluídos neste grupo; são organohalogenados que se formam durante o tratamento da água aquando da sua desinfecção. A razão fundamental da desinfecção no tratamento de água para consumo humano prende-se com a destruição de alguns organismos potencialmente patogénicos e que são responsáveis pelas chamadas doenças hídricas ALPENDURADA e MOURÃO (1994). Os desinfectantes mais utilizados são o hipoclorito de sódio, dióxido de cloro, ozono e cloraminas. Em Portugal, quer pela facilidade de utilização quer pelo ponto de vista económico, é o hipoclorito de sódio o composto de eleição para a desinfecção da água destinada ao abastecimento público.

A grande reactividade do cloro e a sua grande eficácia em termos de desinfecção trazem no entanto problemas devido à formação de organoclorados que são o resultado de reacções químicas entre os compostos com cloro utilizados na desinfecção, e os chamados “precursores” dos THM's existentes nas águas brutas. Os “precursores” de origem orgânica, são substâncias naturais, na sua maioria substâncias húmicas e fúlvicas resultantes da acção bacteriológica nas lenhites e taninos dos organismos vegetais, sendo os ácidos húmicos mais reactivos que os fúlvicos HENRIQUES (1983). Estes ocorrem preferencialmente nas águas brutas superficiais devido às grandes interferências ecológicas a que estão sujeitas (como seja o grande efeito receptor de águas de lixiviação). Existem também aminoácidos e compostos fenólicos que apresentam estruturas semelhantes à dos ácidos húmicos e fúlvicos tornando-se eles também potenciais precursores; é o caso por exemplo da metionina, tirosina e fenilalanina.

Os estudos efectuados com THM's têm confirmado o potencial cancerígeno destas substâncias, revelando efeitos mutagénicos em diferentes espécies animais. Em relação ao Homem, o efeito destas substâncias apresenta diferenças de actuação mais quantitativas que qualitativas, devido aos fenómenos biológicos de absorção, assimilação, excreção, desintoxicação, expressão e penetração genéticas GOUVEIA e GRANCHO (1989).

Dentre os diferentes THM's que se formam nos processos de tratamento da água, quando é feita a determinação destas substâncias, são determinados rotineiramente o Clorofórmio (CHCl_3), o Diclorobromometano (CHCl_2Br), o Clorodibromometano (CHClBr_2) e o Bromofórmio (CHBr_3), por serem os quatro THM's com maior predominância nas águas que sofrem cloragem, com concentrações que podem variar dos 0 aos 600 $\mu\text{g/L}$ VIANA e

MATOS (1989). Destes quatro compostos é o Clorofórmio o que se forma em maior quantidade podendo atingir concentrações que variam entre os 10 e 700 µg/L. Segundo a O.M.S. (1993) o valor guia recomendado para cada um destes compostos é o seguinte:

Clorofórmio	200 µg/L
Bromodichlorometano	60 µg/L
Dibromochlorometano	100 µg/L
Bromofórmio	100 µg/L

O controlo dos THM's na água destinada ao consumo humano prende-se com factores exógenos ao tratamento propriamente dito, pois uma vez formados, eles persistem ao longo do processo de tratamento. Os processos físicos de floculação e sedimentação são ineficazes na sua remoção e o uso de carvão activado só é eficaz com grandes dosagens e durante períodos de tempo reduzidos. Muitas vezes nos processos de tratamento são utilizadas resinas macro-reticulares que embora consigam remover alguns THM's, não podem ser utilizadas para águas de abastecimento doméstico pois libertam produtos tóxicos, também eles com potenciais efeitos nefastos na saúde.

Para tentar minimizar a formação de THM's, pode-se actuar a diferentes níveis:

- escolher fontes naturais de águas brutas com teores baixos em matéria orgânica que terão consequentemente baixas concentrações de “precursores”, ou proceder à sua eliminação (o que é um processo muito difícil e economicamente pouco rentável).
- fazer um controlo apertado às dosagens de cloro adicionadas à água a tratar; Na cloragem final para desinfecção é preferível fazer várias injeções ao longo da rede de abastecimento e com menores doses de cloro, que uma só, usando maiores concentrações.
- escolher modos de desinfecção alternativos como sejam o Dióxido de Cloro, o Ozono, as Cloraminas ou mesmo a Radiação Ultravioleta.

No entanto o uso destas alternativas não é completamente eficaz, porque todas elas apresentam vantagens e desvantagens. O dióxido de cloro, embora revelando um efeito oxidante muito grande e portanto muito útil na remoção do ferro, manganês, sulfuretos e amónia e não promovendo formação de cor e sabores, tem a desvantagem de ser extremamente caro requerendo um manuseamento com cuidados especiais tendo por isso de ser efectuado por operadores de estação devidamente preparados. O ozono que começa já hoje a ser muito utilizado em Portugal é um bom destabilizante de colóides, muito eficaz também na remoção de ferro e manganês, não forma THM's durante o processo de tratamento, mas tem o grande inconveniente de não permitir um teor residual suficiente para funcionar como desinfectante único. Por isso é muito utilizado apenas como pré-oxidante nas ETA's, utilizando-se o cloro como desinfectante final. As cloraminas também não produzem THM's e têm um poder desinfectante residual muito elevado, sendo no entanto menos eficazes em termos de desinfecção, que os dois produtos anteriores, necessitando de um tempo de contacto cerca 100 vezes superior ao do cloro. As radiações ultravioleta são um processo de desinfecção muito eficaz, com elevado poder bactericida e virucida, com a grande vantagem de não produzir subprodutos de desinfecção. Devido às estruturas envolvidas é um processo

pouco aplicável a grandes ETA's, sendo apenas utilizado em estações de pequenas dimensões, abastecedoras de agregados populacionais reduzidos VIANA e MATOS (1989). Além disto têm também o inconveniente de não manter o poder desinfectante ao longo da rede de abastecimento.

O tratamento da água é hoje em dia um problema muito complexo. Muitos foram os erros cometidos no passado implementando metodologias de tratamento sem estudos prévios versando todas as vertentes analíticas. Não devem ser tratados separadamente os aspectos de higienização e epidemiológicos dos aspectos técnicos. Todos os tipos de tratamento têm vantagens e desvantagens. Não podemos esperar num futuro próximo, que um novo esquema de tratamento seja desenvolvido para substituir o tão chamado esquema clássico (pré-oxidação, floculação, sedimentação filtração e desinfecção final) KÜHN e SONTHEIMER (1981). Há pois que ser suficientemente flexível, ajustar os diferentes tipos de tratamento possíveis com a realidade local, atendendo a aspectos meteorológicos, ecológicos e economico-financeiros, de modo a obviar ao máximo as desvantagens inerentes aos procedimentos e actuando preferencialmente a montante das estruturas de tratamento.

Os THM's representam um conjunto de compostos que pelas razões acima citadas são alvo de especial atenção do ponto de vista toxicológico. A Associação Portuguesa de Distribuição e Drenagem de Água (APDA) pretendeu saber qual a situação nacional, quer do ponto de vista qualitativo quer quantitativo no que se refere à execução de análises destas substâncias que embora não estando especificadas na legislação portuguesa, são avaliadas por alguns distribuidores preocupados com a qualidade da água distribuída.

MÉTODO

A Comissão Especializada da Qualidade da Água da APDA elaborou um inquérito que foi enviado em Fevereiro de 1997 a todas as entidades responsáveis pela distribuição de água. Foi pedido que as respostas fossem enviadas para a sede da Associação até 30 de Abril do mesmo ano.

Foram pedidas as seguintes informações aos diferentes distribuidores:

- tipo de origem de água distribuída (superficial, subterrânea ou mista)
- se efectuavam pré-oxidação no processo de tratamento
- qual o tipo de pré-oxidante e desinfectante utilizado no tratamento
- se efectuavam análise de THM's
- quais os valores de THM's encontrados nas redes de abastecimento
- com que periodicidade eram efectuadas as análises

RESULTADOS

O número de respostas chegadas à APDA está representada no Quadro 1.

Dos 303 concelhos existentes distribuídos pelos 20 distritos do Continente e Regiões Autónomas, obtivemos resposta por parte de 150, o que representa cerca de 50% como se pode ver na Figura 1.

Quadro 1

TRIHALOMETANOS: Análise da Situação em Portugal

Distritos	N.º Concelhos/ /Distrito	N.º Respostas/ Distrito	N.º Respostas/ Distrito com valores de THM's
Aveiro	17	7	1
Beja	14	7	1
Braga	13	8	2
Bragança	12	4	0
Castelo Branco	11	6	1
Coimbra	17	6	1
Évora	14	5	1
Faro	16	8	2
Guarda	14	8	0
Leiria	16	10	1
Lisboa	15	11	5
Portalegre	15	10	0
Porto	17	11	5
Santarém	21	10	0
Setúbal	13	11	2
Viana do Castelo	10	5	0
Vila Real	14	3	0
Viseu	24	8	0
Açores	19	10	0
Madeira	11	3	0
Totais	303	150	22



Figura 1 - Respostas ao Inquérito

O maior número de respostas ao inquérito foi obtido nos distritos de Setúbal, Lisboa e Portalegre como mostra a figura 2.

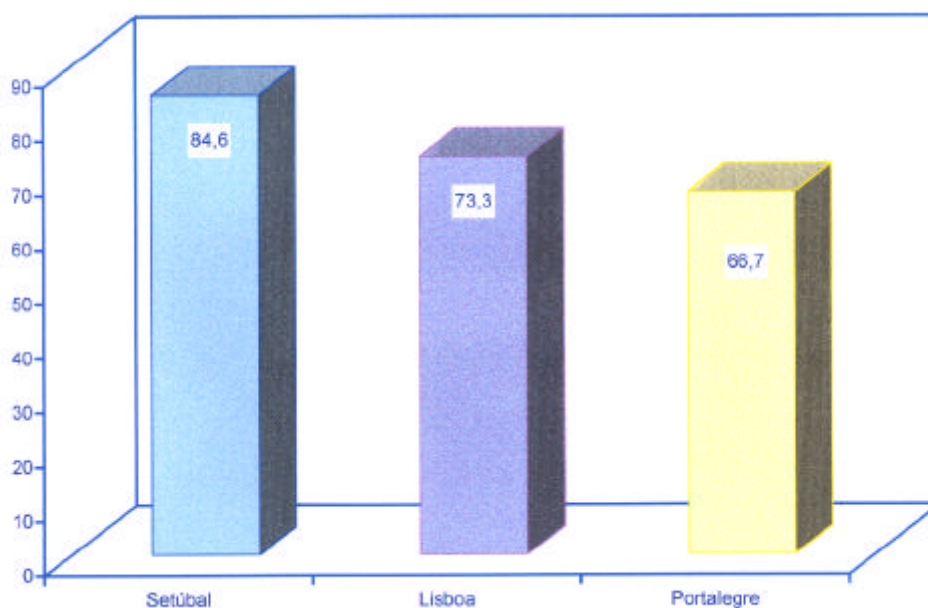


Figura 2 - Distritos com maior número de respostas

Em oposição a estes, isto é, com menor número de respostas, encontram-se os distritos de Viseu, Bragança Madeira e Vila Real, tal como mostra a figura 3.

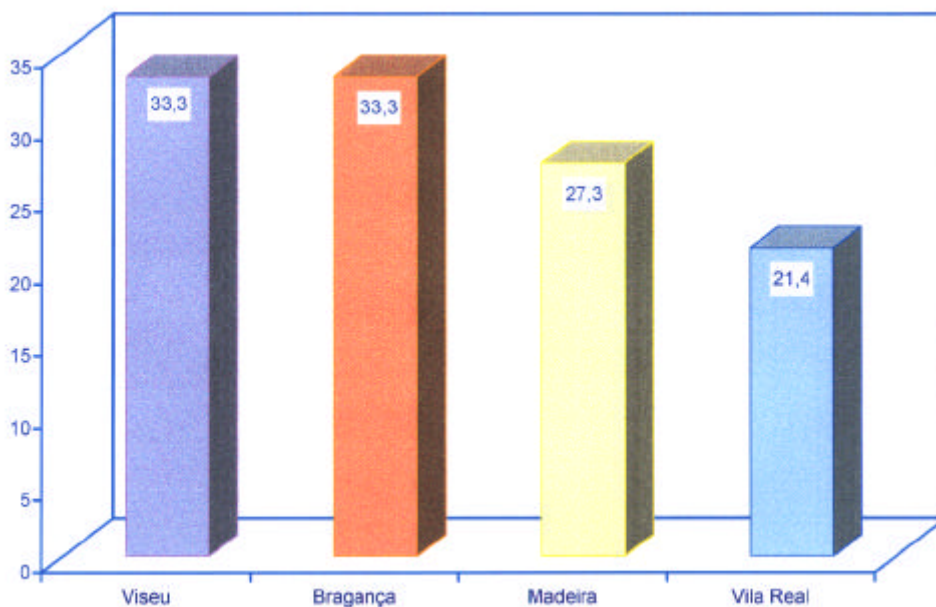


Figura 3 - Distritos com menor número de respostas

No entanto, a maioria das respostas ao inquérito apenas fornecia dados quanto ao tipo de água captada, se efectuavam ou não pré-oxidação, não fornecendo dados quanto a THM's por não efectuarem análises. Assim, dos 303 concelhos inquiridos, apenas 22 efectuam regularmente análises de THM's, como se pode ver no quadro 1 e figura 4, o que representa 7,3% dos distribuidores.

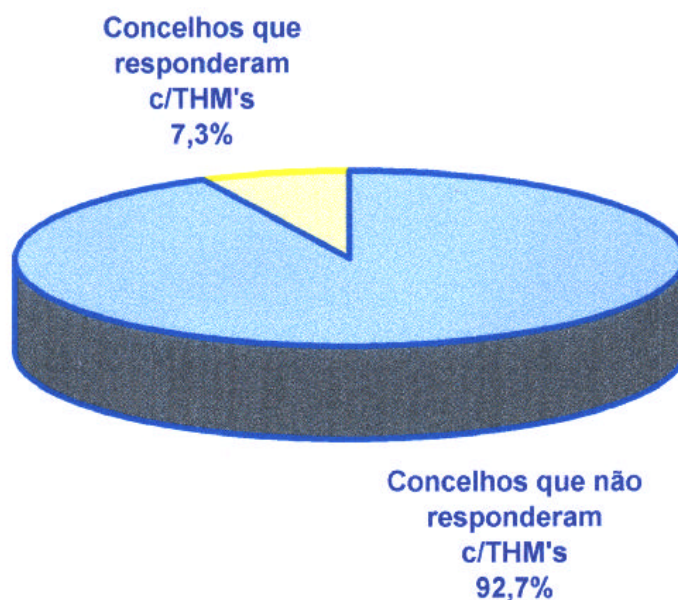


Figura 4 - Distribuidores que controlam níveis de THM'

Dos 29 distribuidores que afirmaram pesquisar THM relativamente ao tipo de água captada, 15 utilizam água de captações superficiais, 12 água subterrânea e 11 mistura destas duas origens, como é representado na figura 5.

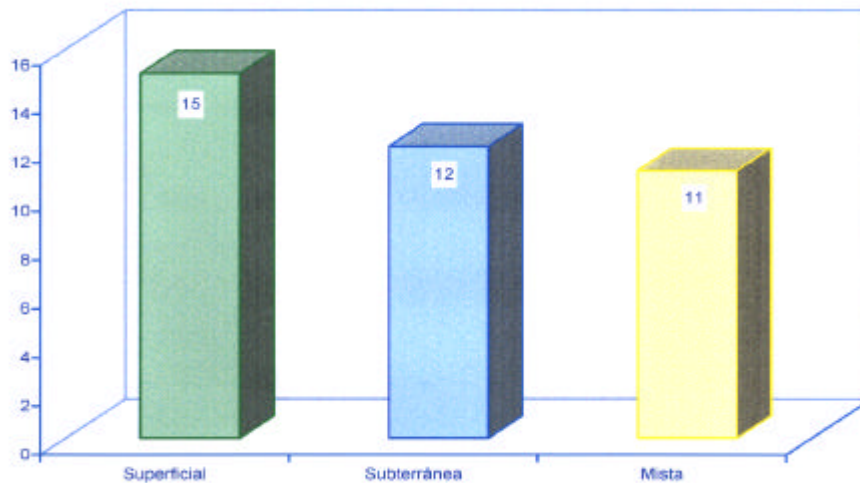


Figura 5 - Origem da Água de Distribuição

Quanto à utilização ou não de pré-oxidação, os dados tratados são superiores ao número de distribuidores que responderam, também devido ao facto de algumas entidades terem mais do que uma origem de água e de diferentes tipos. Tal como mostra a figura 6, o número de distribuidores que utilizam processos de tratamento com pré-oxidação no tratamento é semelhante ao número dos que a não utilizam (14 sistemas de tratamento com pré-oxidação e 16 sem pré-oxidação).

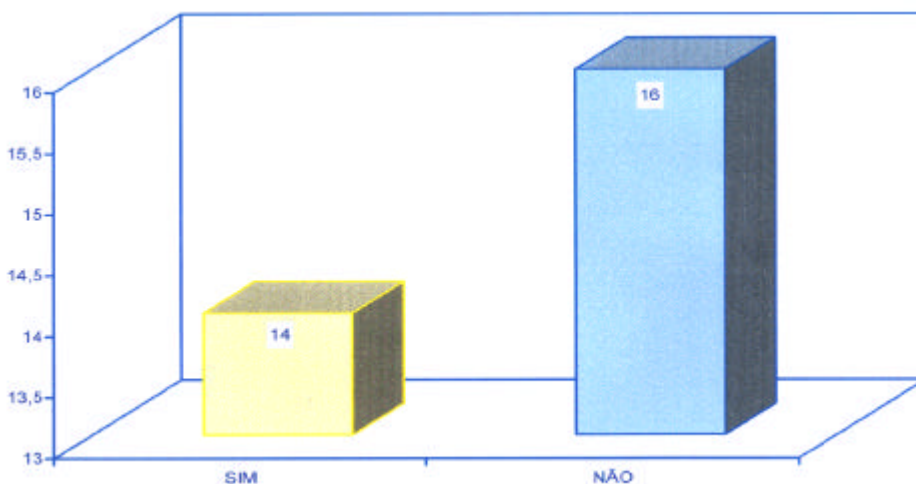


Figura 6 - Utilização de pré-oxidação

Quanto à periodicidade das análises, a maioria dos concelhos procede ao doseamento de THM's anualmente e semestralmente. É o que mostra a figura 7.

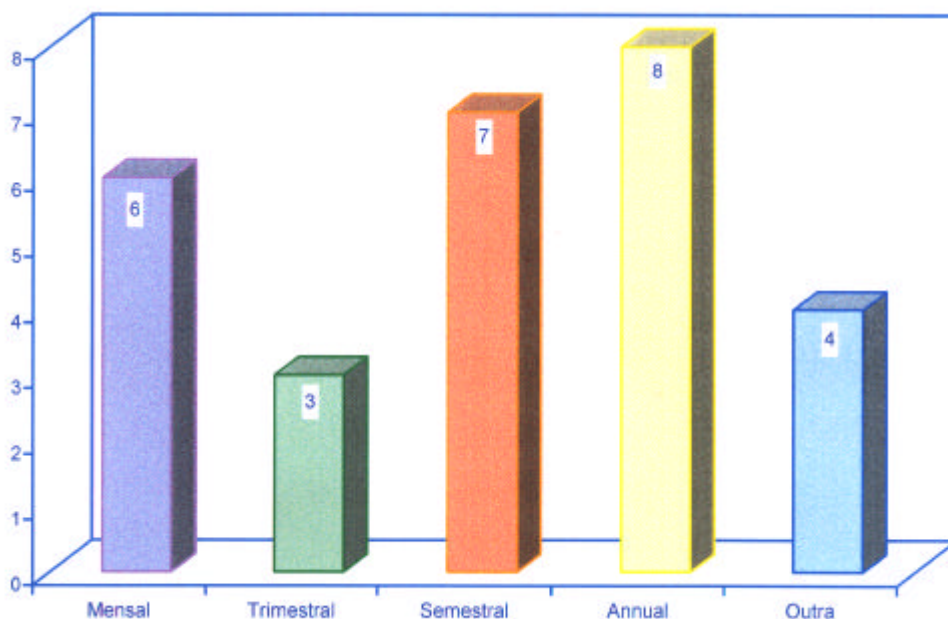


Figura 7 - Periodicidade de Análise de THM's

Neste inquérito, e seguindo a linha de informação fornecida pela bibliografia existente e atendendo ao tipo de análise efectuada por rotina pelos distribuidores que controlam este parâmetro, foi pedido o fornecimento dos dados referentes aos quatro compostos com maior impacto a nível toxicológico e de ocorrência.

Deste modo e passando à análise dos valores de THM's que foram fornecidos pelos 22 distribuidores que colaboraram neste trabalho, verifica-se que é o Clorofórmio que apresenta valores máximos mais elevados, seguido do Bromofórmio, do Dibromoclorometano e finalmente o Bromodiclorometano.

Analisando os valores médios observados nas respectivas redes de distribuição, os valores mais elevados continuam a pertencer ao Clorofórmio e ao Bromofórmio, seguidos do Dibromoclorometano e do Bromodiclorometano.

Nos quadros e gráficos seguintes representam-se isoladamente cada um dos THM's em causa:

Clorofórmio ($\mu\text{g/L}$):

Valor médio mais baixo	Valor médio mais elevado	Valor máximo mais baixo	Valor máximo mais elevado
<0,03	96,5	<0,03	220

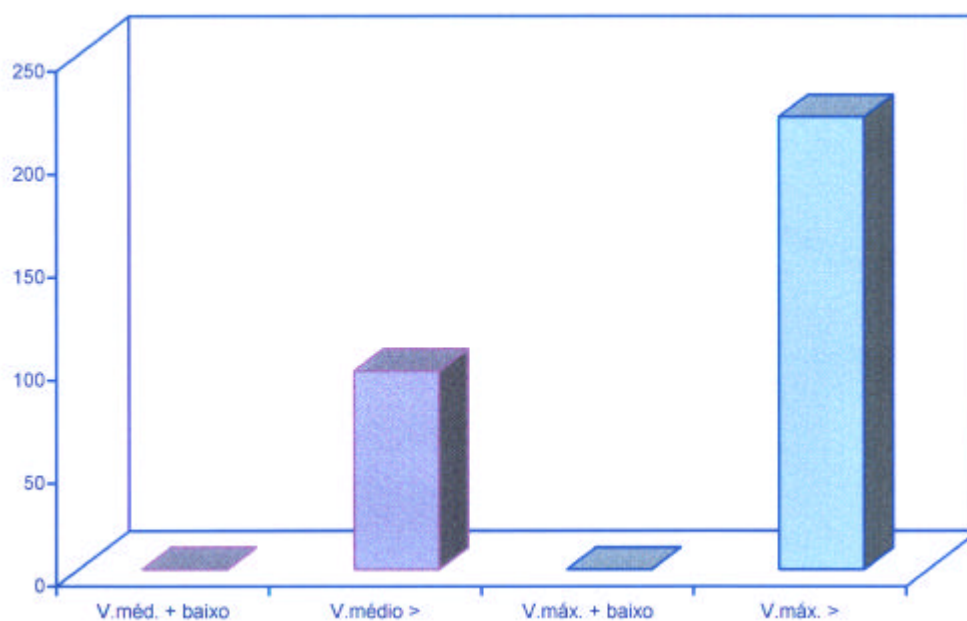


Figura 8 - Valores de Máximos e Médios de Clorofórmio

Bromofórmio (µg/L):

Valor médio mais baixo	Valor médio mais elevado	Valor máximo mais baixo	Valor máximo mais elevado
<0,002	41,35	<0,002	110,4

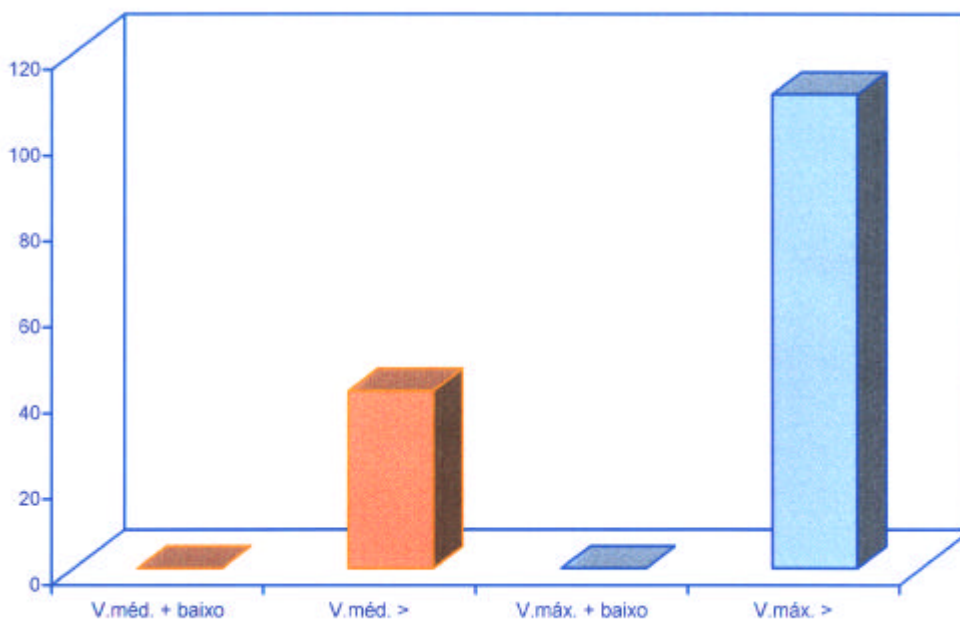


Figura 9 - Valores de Máximos e Médios de Bromofórmio

Dibromoclorometano ($\mu\text{g/L}$):

Valor médio mais baixo	Valor médio mais elevado	Valor máximo mais baixo	Valor máximo mais elevado
<0,002	55,8	<0,002	104,99

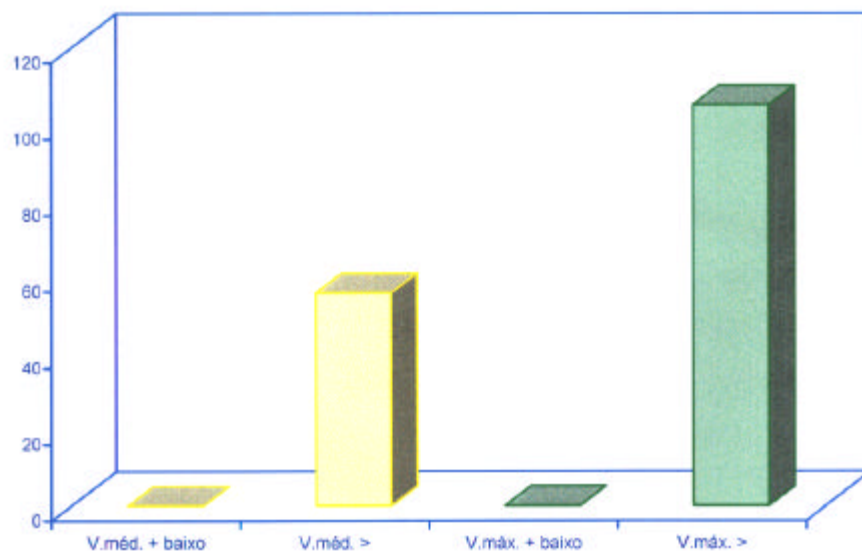


Figura 10 - Valores de Máximos e Médios de Dibromoclorometano

Bromodiclорometano ($\mu\text{g/L}$):

Valor médio mais baixo	Valor médio mais elevado	Valor máximo mais baixo	Valor máximo mais elevado
<0,002	35,93	<0,002	54,3

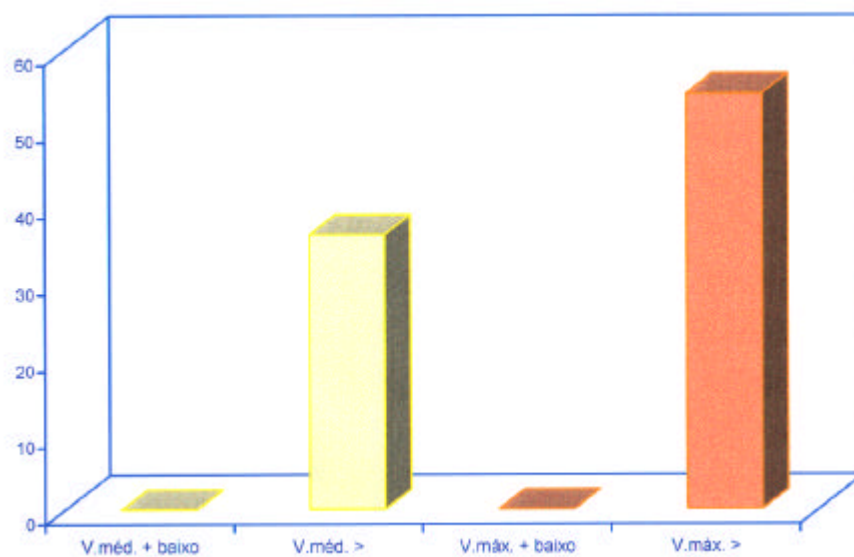


Figura 11 - Valores de Máximos e Médios de Bromodiclорometano

O gráfico seguinte representa os quatro THM's simultâneamente estudados quanto aos seus valores médios.

A última coluna designada por “ valores globais “ representa a soma dos quatro valores parciais dos quatro THM's.

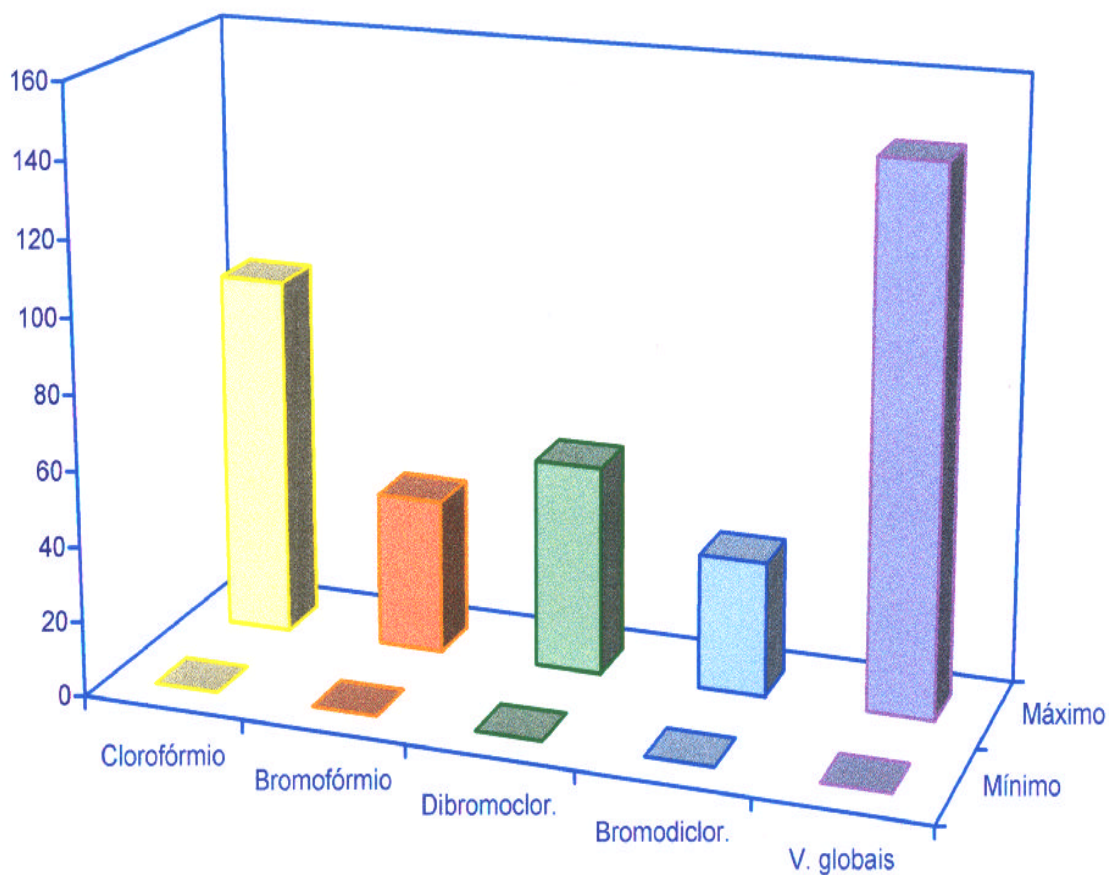


Figura 12 - Valores Médios comparativos dos quatro THM's estudados e respectivos valores globais

Na figura 13 faz-se exactamente o mesmo tipo de abordagem mas neste caso referente aos valores máximos.

Tal como anteriormente, obtiveram-se os valores globais somando os quatro valores parciais dos compostos em questão.

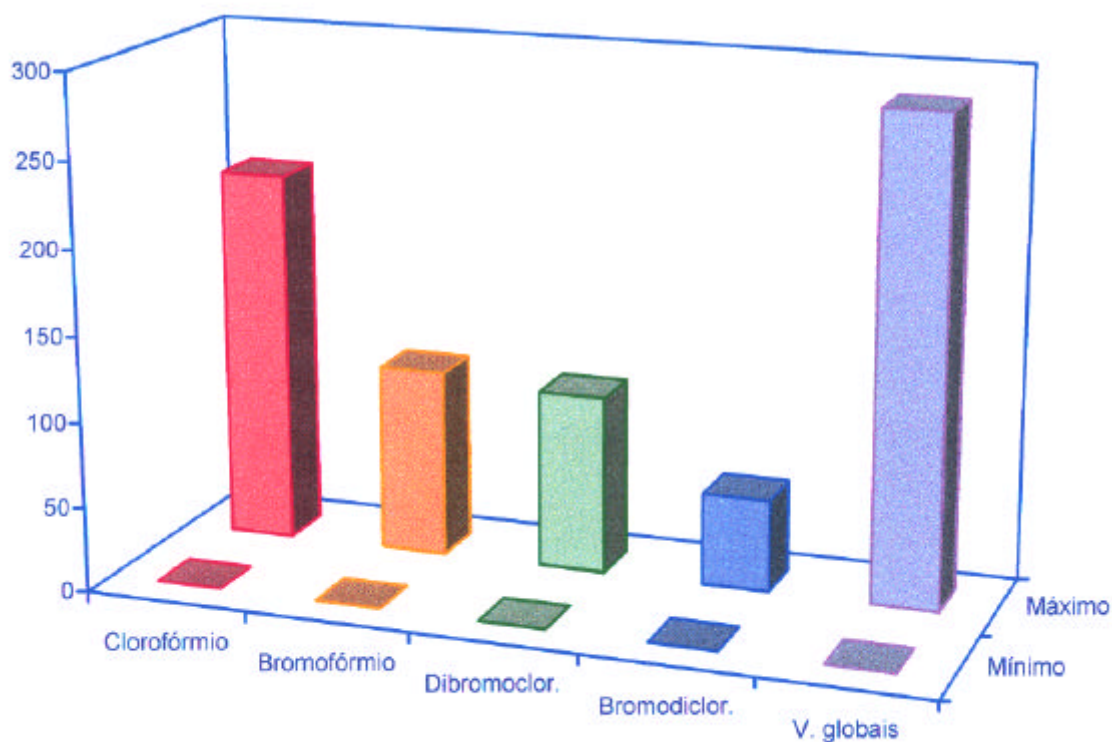


Figura 13 - Valores Máximos comparativos dos quatro THM's estudados e respectivos valores globais

Atente-se por fim aos valores globais observados. O valor médio mais elevado é de 143,48 µg/L e o valor máximo mais elevado é de 283,8 µg/L, enquanto que os valores mínimos observados são inferiores aos limites de detecção.

CONCLUSÕES

Deste trabalho é possível concluir que a nível nacional apenas uma pequena minoria dos distribuidores efectua análises de THM's (7,3%). De facto, este tipo de controlo representa um esforço para os municípios uma vez que as poucas instituições laboratoriais que efectua este tipo de análises se situam nos grandes centros urbanos (Lisboa, Porto e Coimbra), com todos os inconvenientes logísticos e económicos impostos por este facto.

Na última alteração proposta pela Comissão das Comunidades Europeias à Directiva relativa à Qualidade da Água Destinada ao Consumo Humano, e aprovada em Bruxelas a 4 de Junho de 1997, é apresentado um valor de concentração máxima para a soma dos quatro THM's (Clorofórmio, Bromofórmio, Bromodictorometano e Dibromoclorometano) de 100 µg/L a atingir dentro de 10 anos após a aprovação de alteração da Directiva, adoptando-se provisoriamente um valor de 150 µg/L. Da análise dos valores globais obtidos no inquérito, pode-se verificar que tanto o valor máximo como o valor médio ultrapassam os 100 µg/L (283,8 µg/L e 143,48 µg/L respectivamente). O valor médio obtido encontra-se muito próximo do valor permitido de 150 µg/L para o período de adaptação.

Quando analisados separadamente os valores máximos de todos os compostos ultrapassam os 100 µg/L, exceptuando o Bromodiclorometano.

Com este trabalho foi também possível constatar que é o Clorofórmio o composto que atinge maiores concentrações na água de distribuição - valores máximo e médio mais elevados, respectivamente - 220,0 µg/L e 96,5 µg/L, em concordância com os dados bibliográficos. Como nota negativa há a salientar que este composto isoladamente, ao atingir o valor máximo de 220,0 µg/L ultrapassa largamente o valor estabelecido para o total de THM para o período de adaptação (150 µg/L), sendo o dobro do valor máximo permitido pela última proposta de revisão da Directiva 80/778/CEE (100 µg/L).

Na análise efectuada aos valores médios, o Clorofórmio é seguido do Dibromoclorometano, Bromofórmio e Bromodiclorometano.

Embora o universo de trabalho tenha sido muito reduzido, a realidade não será animadora se estes dados forem representativos do país na generalidade. Muitos dos distribuidores de água terão de utilizar outras substâncias como pré-oxidantes e vai ser necessário actuar a nível de águas brutas para que estas possam abastecer as ETA's com um mínimo de substâncias "percursoras" de THM's, uma vez que formadas estas substâncias é praticamente impossível retirá-las da água de distribuição.

AGRADECIMENTOS

A Comissão Especializada de Qualidade de Água da APDA agradece a todas as entidades distribuidoras de água o fornecimento dos dados obtidos no doseamento de THM's, sem os quais não teria sido possível efectuar este trabalho.

BIBLIOGRAFIA

ALPENDURADA, M. F.; MOURÃO, M. R. - "Determinação de trihalometanos na água distribuída no concelho do Porto pelo método de injeção aquosa directa". *Rev. Port. Farm.*, Vol. XLIV, nº4, 1994, pp. 183-187.

FARIA, A. L. - "Aspectos da Temática dos Micropoluentes Orgânicos da Água com Relevância para a Saúde Pública", in *Seminário Trihalometanos nas Águas de Consumo - Que Riscos em Portugal?*, Lisboa (Portugal), 12 e 13 Nov. 1991

GOUVEIA, M. L.; GRANCHO M. A. - "Abordagem metodológica para a monitorização dos trihalometanos em águas de consumo e dos seus efeitos na saúde", in *Simpósio Internacional sobre Soluções Integradas para Problemas de Poluição de Água* Lisboa (Portugal), 19-23 Junho 1989, pp. IV-45 - IV-56.

HENRIQUES, J. D. - "Formation of Trihalomethanes as a Result of Chlorination of Natural Waters" . Lisboa (Portugal). *Ministério do Equipamento Social, Laboratório Nacional de Engenharia Civil Memória nº 612*, 1983.

KÜHN,W.; SONTHEIMER,H. - “*Treatment: Improvement or deterioration of water quality?*”, in *Studies in Environmental Science. Water Supply and Health*, editado por H. Vanlelyveld e B.C. Zoeteman. Elsevier Scientific Publishing Company, 1981, pp. 219-233.

VIANA, P. M. B.; MATOS J. A. S. S. - “Níveis de trihalometanos, nas águas de consumo, nos concelhos de Lisboa, Cascais e Loures”, in *Seminário Trihalometanos nas Águas de Consumo - Que Riscos em Portugal?*, Lisboa (Portugal), 12 e 13 Nov. 1991.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - “*Guidelines for Drinking-water Quality*”. Geneva (Suíça), W.H.O. Publications, 1993.