

**XI SILUBESA*****Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental***

28/03 a 02/04/2004 - Natal - Rio Grande do Norte - Brasil

VII-017 - QUALIDADE DA ÁGUA EM PISCINAS COBERTAS E SUA RELAÇÃO COM O PROGRAMA DE DESINFECÇÃO

Christopher Silva Alves de Sá⁽¹⁾

Licenciatura em Engenharia Química pelo Instituto Superior de Engenharia do Porto, 1995; Mestrado em Tecnologia do Ambiente pela Universidade do Minho, 1998; Assistente do Departamento em Engenharia Química do Instituto Superior de Engenharia do Porto; Co-autor de 1 artigo em revista internacional, de 7 comunicações científicas internacionais, de 3 comunicações em reuniões científicas nacionais.

Rui Alfredo da Rocha Boaventura

Licenciatura em Engenharia Química pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 1969; Doutoramento em Engenharia Química pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 1986; Orientou ou co-orientou 3 teses de doutoramento e 25 de mestrado. Actualmente orienta ou co-orienta 5 teses de doutoramento e 4 de mestrado. Co-autor de 30 artigos em livros e revistas internacionais, 8 artigos em revistas nacionais, 56 comunicações em reuniões científicas internacionais e 45 em reuniões científicas nacionais.

Endereço⁽¹⁾: Departamento de Engenharia Química - Instituto Superior de Engenharia do Porto - Rua Dr António Bernardino de Almeida, 311 – 4200 Porto, Portugal - Telefone: 225081229

Chris5a@fe.up.pt

RESUMO

Actualmente, o cloro e compostos associados, como o hipoclorito, são largamente utilizados em todo o mundo para a desinfecção da água de piscinas. Estes compostos reagem com a matéria orgânica existente na água de abastecimento, assim como com os resíduos orgânicos provenientes dos banhistas, e dão origem a subprodutos de desinfecção.

Este trabalho caracteriza a qualidade da água em 2 piscinas cobertas na região do Porto (Portugal), em especial em termos de cloro e de alguns subprodutos de desinfecção (trihalometanos, ácidos haloacéticos, cloraminas e clorato) que podem ser nocivos para a saúde humana.

Atendendo aos volumes de água ingeridos pelos vários utentes das piscinas e às concentrações recomendadas pela OMS considera-se que os valores médios de cloratos (5,9 mg/L) são elevados para a faixa etária das crianças. As concentrações de $220,5 \pm 133,5$ µg/L (média±desvio padrão) em trihalometanos (THMs), para as quais o clorofórmio contribui em média com 92%, também são elevadas comparativamente ao exigido para as águas de consumo humano (150 µg/L).

Conclui-se que a matéria orgânica introduzida pelos banhistas é precursora da formação de subproductos de desinfecção, como se verifica pelo elevado coeficiente de correlação entre os totais de THMs e HAAs e a oxidabilidade.

Palavras-chave: qualidade de água, piscinas cobertas, subprodutos de desinfecção, cloragem.

INTRODUÇÃO

A natação tem sido tradicionalmente recomendada como uma prática saudável para todas as pessoas, no entanto, em piscinas cobertas, tem havido alguns casos de agravamento de sintomas de asma, entre outras doenças, principalmente em grupos de pessoas mais vulneráveis como são as crianças e os idosos.

A desinfecção com cloro é o processo mais utilizado para remover microrganismos da água, mas durante a cloração também se formam subprodutos da desinfecção que podem ser prejudiciais à saúde humana. O cloro reage com a matéria orgânica intrínseca à própria água e também com a introduzida pelos utentes da piscina e dá origem a vários subprodutos, incluindo os trihalometanos (THMs).

Os quatro THMs que aparecem em maior frequência em águas desinfectadas com cloro são: clorofórmio (CHCl_3), diclorobromometano (CHCl_2Br), dibromoclorometano (CHClBr_2) e bromofórmio (CHBr_3). O clorofórmio ou triclorometano (TCM) é um importante subproduto da desinfecção com cloro, sendo classificado pela IARC como cancerígeno provável (Grupo B2). Vários autores mediram concentrações médias de clorofórmio em águas de piscinas cobertas (Chu e Nieuwenhuijsen, 2002): 85 $\mu\text{g/L}$ (Weisel e Shepard 1994), 68 e 73 $\mu\text{g/L}$ (Lindstrom et al., 1997), 18,4 $\mu\text{g/L}$ (Aiking et al., 1994), 14 $\mu\text{g/L}$ (Stottmeister, 1998 e 1999), 93,7 e 33,7 $\mu\text{g/L}$ (Aggazzotti et al., 1995 e 1998) e 198 $\mu\text{g/L}$ (Lahl et al., 1981).

Outros subprodutos da desinfecção, como os ácidos haloacéticos (HAAs), as cloraminas e os cloratos têm sido detectados em águas da rede pública e merecem a devida atenção devido ao seu efeitos na saúde humana.

Os cloratos, que se formam pela dissociação do ácido hipocloroso em meio alcalino, foram analisados em águas de piscina por Beech et al. (1980) e as concentrações médias obtidas foram de $16 \pm 23,8 \text{ mg/L}$.

Os ácidos haloacéticos (HAAs) mais frequentes após desinfecção são: monocloroacético (MCAA), monobromoacético (MBAA), dicloroacético (DCAA), dibromoacético (DBAA), tricloroacético (TCAA), bromocloroacético (BCAA), tribromoacético (TBAA), bromodicloroacético (BDCAA) e clorodibromoacético (CDBAA). Stottmeister e Naglitsch (1996) mediram concentrações de HAAs em águas de piscina e obtiveram para o conjunto de MCAA, DCAA, TCAA, MBAA e DBAA, 92 $\mu\text{g/L}$.

A caracterização físico química apresentada neste trabalho foi analisada de forma a correlacionar os diferentes parâmetros e a quantidade de subprodutos da desinfecção com as condições de operação, de forma a ser possível minimizar o risco de exposição humana.

Enquadramento legal nacional

Em Portugal, do ponto de vista legislativo e até 1997, apenas existiram algumas preocupações sobre piscinas de uso público expressas pelo Conselho Nacional da Qualidade (CNQ) através da Directiva CNQ 23/93. Nesta directiva de 1993, intitulada de "A qualidade das piscinas de uso público", fazem-se algumas considerações com a finalidade de melhorar as condições de higiene/sanitárias, segurança, implantação, localização e tratamento de água. A 31 de Março de 1997, devido a alguns acidentes em parques aquáticos, surgiu o Decreto Regulamentar n.º 5/97 para regular as condições técnicas e de segurança dos recintos com diversões aquáticas.

Por outro lado, o Decreto Lei n.º 236/98 estabelece normas, critérios e objectivos de qualidade para águas de consumo humano. Todos os valores limite exigidos ou recomendados para os parâmetros que caracterizam a qualidade duma água tiveram em consideração os efeitos toxicológicos no homem, considerando um consumo diário de 2 litros de água. Alguns dos parâmetros incluídos neste estudo não têm qualquer valor recomendado ou exigido pela lei nacional e foram avaliados considerando os pequenos volumes de água involuntariamente ingeridos durante a prática da natação. Os valores de consumo de água assumidos durante 1 hora de permanência são de: 0,5 (Beech, 1980), 0,05 (Borneff, 1979) e 0,225 litros (valor médio estimado entre os consumos de criança e adulto) para criança, adulto e atleta, respectivamente.

Materiais e métodos

Seleccionaram-se 2 piscinas cobertas da região do Porto (Portugal), de tipologia dimensional e funcional idêntica, tanques desportivos com 25 m de comprimento, 12,5 m de largura e 1,9 m de profundidade média. Realizaram-se 7 amostragens numa piscina (P1) e 6 noutra (P2), entre Março de 2003 e Janeiro de 2004, para analisar vários parâmetros (pH, temperatura, potencial redox, carbono orgânico total (COT), oxidabilidade ao KMnO_4 , absorvância UV 254 nm, azoto total Kjeldahl (NTK), azoto amoniacal, condutividade, sólidos dissolvidos totais (SDT), alcalinidade, dureza cálcica, índice de Langelier, oxigénio dissolvido, cloro combinado e cloro livre) e as respectivas condições de operação (temperatura e humidade relativa do ar, caudal de circulação de água, taxa de renovação da água e do ar, entre outros). As amostras foram analisadas no próprio dia de amostragem.

Os THMs e os ácidos haloacéticos foram extraídos por HS/SPME e analisados por GC/ECD. O cloro residual livre e as cloraminas foram determinados por titulação amperométrica ou por titrimetria com DPD como indicador. O COT foi quantificado por oxidação catalítica seguido da medição de CO₂ por espectrometria de infravermelhos e a alcalinidade total por titrimetria/pH com ajuda de um eléctrodo de pH. Os cloratos, assim como os restantes aniões, foram determinados por cromatografia iónica e o azoto amoniacal por electrometria com um eléctrodo de ião selectivo. Os métodos analíticos utilizados para os restantes parâmetros são descritos no Manual "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater".

Os equipamentos utilizados para as determinações analíticas foram: titulador e eléctrodo de Pt para titulação amperométrica Hanna PL 100, eléctrodo específico de N amoniacal Orion 95-12, medidor multiparâmetro Hanna HI 991003 (pH, temperatura, potencial redox), condutímetro Hanna HI 9835, analisador de COT Shimadzu TOC-5000^a, cromatógrafo GC DANI 1000 com coluna cromatográfica VB- 624, cromatógrafo iónico Dionex DX-120 com coluna Dionex AS- HC.

Resultados

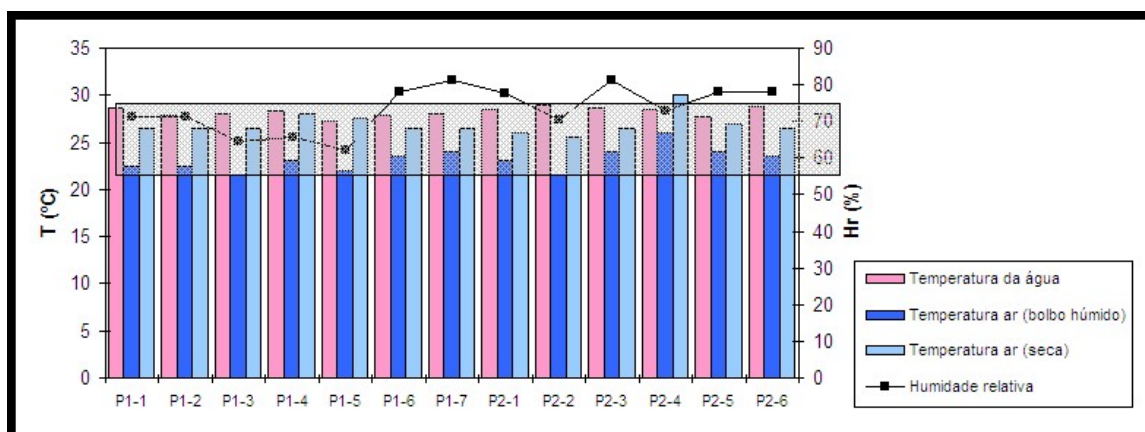
A Federação Internacional de Natação (FINA) propõe para tanques desportivos uma temperatura entre 25 e 28 °C. Os valores de temperatura de água recomendados pela CNQ são de 24 a 26 °C, para tanques desportivos, e de 26 a 28 °C, para tanques de aprendizagem.

As piscinas neste estudo, embora consideradas tanques desportivos devido às suas dimensões, são utilizadas diáriamente para aprendizagem. Os valores médios de temperatura de água, determinados em todas as amostragens em ambas as piscinas, foram de $28,2 \pm 0,5$ °C. Estes valores são próximos do limite máximo nacional/internacional permitido.

Segundo a CNQ, o ambiente da zona de banho (nave da piscina) deve ter uma humidade relativa de 55-75% (área assinalada a cinza na figura 1), temperatura do ar seco superior a 24 °C e igual ou superior (máx 2 °C) à temperatura da água e uma temperatura de bolbo húmido superior a 23 °C.

A humidade relativa média presente no ambiente das duas piscinas foi de $73,2 \pm 6,4$ % e, em aproximadamente 50% das amostragens efectuadas, como se pode observar na figura 1, estes valores foram superiores a 75%. Na mesma figura, pode-se verificar que a temperatura média do ar (seco) foi de $26,9 \pm 1,1$ °C, valor que está acima do mínimo de 24 °C exigido. No entanto, esta temperatura apenas igualou ou ultrapassou a temperatura da água em 2 amostragens; em média, esteve 1,8 °C a baixo do valor pretendido. Por fim, na mesma figura, também é possível verificar que a temperatura média de bolbo húmido foi de $23,2 \pm 1,2$ °C e, em 46% das amostragens, não cumpriu com o valor recomendado (superior a 23 °C).

Figura 1 – Valores médios de temperatura da água, humidade relativa, temperaturas do ar seco e de bolbo húmido em diferentes amostragens realizadas nas piscinas P1 e P2

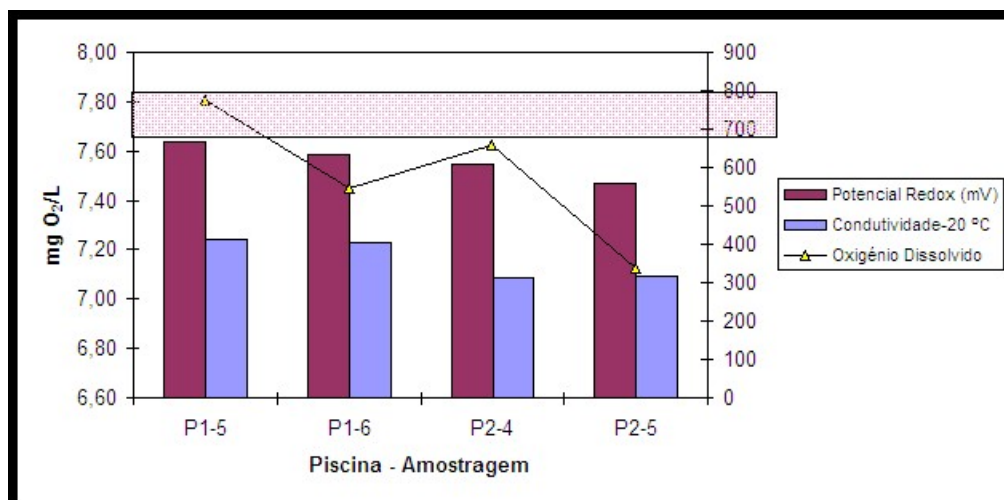


A Directiva 23/93 refere que o potencial redox medido com eléctrodo de calomelanos deve ser superior a 690 mV e inferior a 780 mV. Os valores médios de potencial redox determinados nas duas piscinas foram de 618 ± 45 mV e, por isso, sempre inferiores à gama 690-780 mV (área assinalada a rosa na figura 2).

O DR 5/97 exige para a condutividade, o valor limite de 1700 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e um valor recomendável inferior a 900 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Na figura 2 apresentam-se os resultados das medições de condutividade, que em média foram de $362 \pm 54 \mu\text{S}/\text{cm}$ e, por isso, estão dentro da gama recomendada.

A concentração de oxigénio dissolvido numa água com temperatura próxima dos 28 °C é de 7,8 ou 7,0 mg O_2/L , para 0 ou 10000 mg/L de cloreto de sódio. A água das duas piscinas apresentou um valor médio de $7,5 \pm 0,3 \text{ mg } \text{O}_2/\text{L}$ em oxigénio dissolvido para uma concentração média de cloretos de $81 \pm 30 \text{ mg}/\text{L}$. Este valor é igual ou inferior a 7,8 e superior a 7,0 mg O_2/L , estando, por isso, na gama esperada.

Figura 2 – Valores médios de potencial redox, condutividade e oxigénio dissolvido em 2 amostragens realizadas nas piscinas P1 e P2.

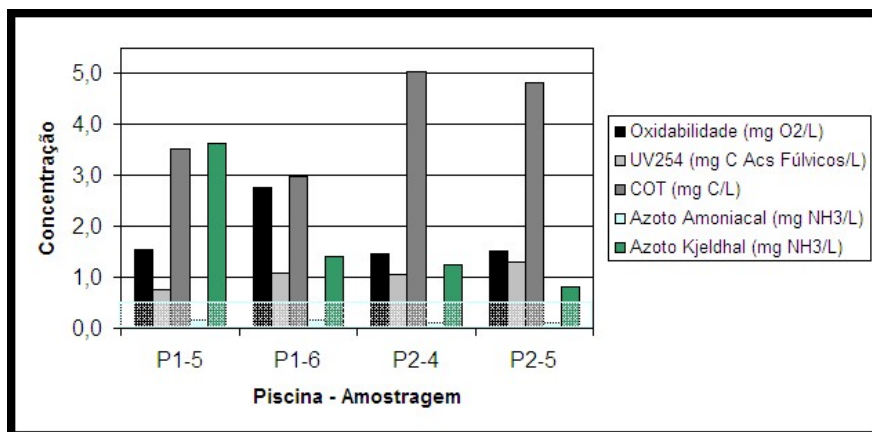


Em relação ao azoto amoniacal, o DR nº 5/97 exige que este seja inferior a 1,5 mg/L e recomenda o valor máximo de 0,5 mg/L (gama assinalada a azul claro na figura 3). As quatro concentrações em azoto amoniacal apresentadas na figura 3 fazem uma média de $0,21 \pm 0,17 \text{ mg}/\text{L}$, valor que está dentro da gama de concentrações recomendadas.

A CNQ recomenda e o DR 5/97 exige que a concentração em substâncias oxidáveis pelo KMnO_4 não ultrapasse em 4 mg O_2/L o valor existente na água de compensação da piscina. Determinou-se a oxidabilidade da água de compensação e da água das piscinas e os valores médios foram de $1,1 \pm 0,5$ e $1,8 \pm 0,6$, respectivamente. A maior diferença entre estas duas gamas é de 1,4 mg O_2/L , o que é um valor inferior aos 4 mg O_2/L exigidos.

Os restantes parâmetros: COT, UV254 e azoto Kjeldahl, apresentados na figura 3, não estão incluídos nas 2 referências legislativas já referidas e permitem conhecer valores típicos da poluição orgânica e azotada produzida pelos banhistas. Assim, obtiveram-se concentrações médias de $4,1 \pm 1,0$, $1,1 \pm 0,2$, $2,4 \pm 1,7$ para o COT, UV254 e azoto Kjeldahl, respectivamente. Considerando os volumes de água ingeridos involuntariamente pelas pessoas durante a prática da natação e tendo em conta o D.L 236/98, conclui-se que os valores médios são aceitáveis.

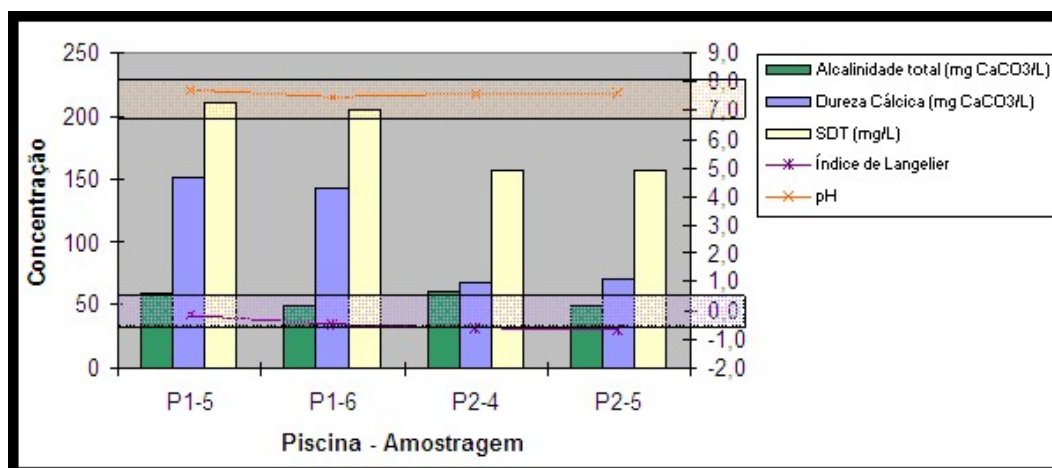
Figura 3 – Concentrações médias de Oxidabilidade, UV 254, COT, azoto amoniacal e Kjeldahl em 2 amostragens nas piscinas P1 e P2



Determinou-se o índice de Langelier, parâmetro importante atendendo à quantidade de máquinas que intervêm no processo de circulação, tratamento e filtração da água. Este índice é um indicador da qualidade da água sob o ponto de vista corrosivo ou de formação de incrustações, sendo determinado a partir do pH e 3 factores calculados pelos valores de alcalinidade, dureza cálcica e temperatura. No caso da piscina P1, como se pode verificar na figura 4, os valores estão entre -0,5 e 0,5 (gama assinalada com uma faixa cor violeta) e são considerados normais; já para a piscina P2, os valores são moderadamente corrosivos (-0,65). Embora sem alguma referência legislativa, os valores médios de alcalinidade, SDT e dureza cálcica foram $54,4 \pm 6,4$, $182,6 \pm 29,0$ e $108,3 \pm 45,7$, respectivamente.

Os valores de pH recomendados pela CNQ e exigidos pelo DR 5/97 são de 7,0-8,0 (gama assinalada na figura 4 com faixa cor de laranja). Todos os valores de pH registados respeitam a recomendação e exigência referidas e, em média, foram de $7,6 \pm 0,1$, como se verifica na figura 4.

Figura 4 – Valores do índice de Langelier, alcalinidade, pH, dureza cálcica e sólidos dissolvidos totais para 2 amostragens nas piscinas P1 e P2



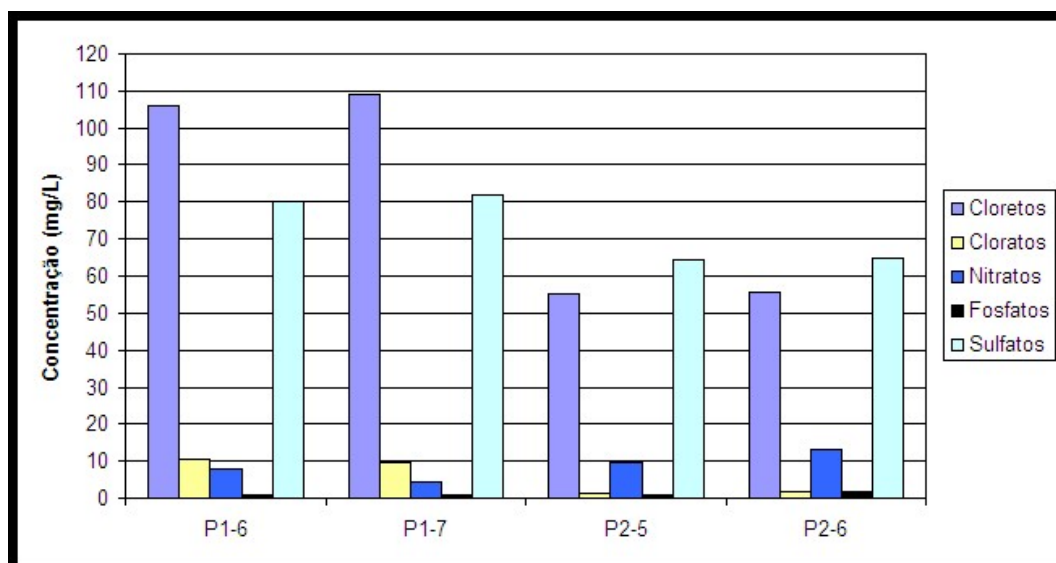
A Organização Mundial de Saúde sugere que a concentração de clorato em água potável deve ser inferior a 0,7 mg/L e o DL 236/98 exige que a concentração de fosfatos na água para consumo humano, expressa em mg P₂O₅/L, seja inferior a 0,7 mg/L.

As concentrações médias em cloratos, de $5,9 \pm 5,0$ mg/L, e fosfatos, de $72,7 \pm 9,6$ mg PO₄³⁻/L (médias das 4 concentrações apresentadas na figura 5), são elevadas considerando os volumes estimados de ingestão involuntária de água pelas crianças numa piscina.

O DL 243/2001, tal como o anterior DL 236/98 impõe que a concentração de nitratos na água para consumo humano seja inferior a 50 mg/L. O mesmo decreto estipula, como indicador de controlo da qualidade da água da rede pública, a concentração de 250 mg/L para cloretos e a mesma concentração para sulfatos.

As concentrações médias destes aniões – cloretos: 81 ± 30 mg/L, nitratos: $8,8 \pm 3,7$ mg/L, fosfatos: $1,1 \pm 0,4$ mg/L e sulfatos: $72,7 \pm 9,6$ mg/L - podem ser observadas na figura 5 e os seus valores são aceitáveis.

Figura 5 – Valores de concentração em nitratos, cloratos, cloretos, sulfatos e fosfatos para 2 amostragens nas piscinas P1 e P2



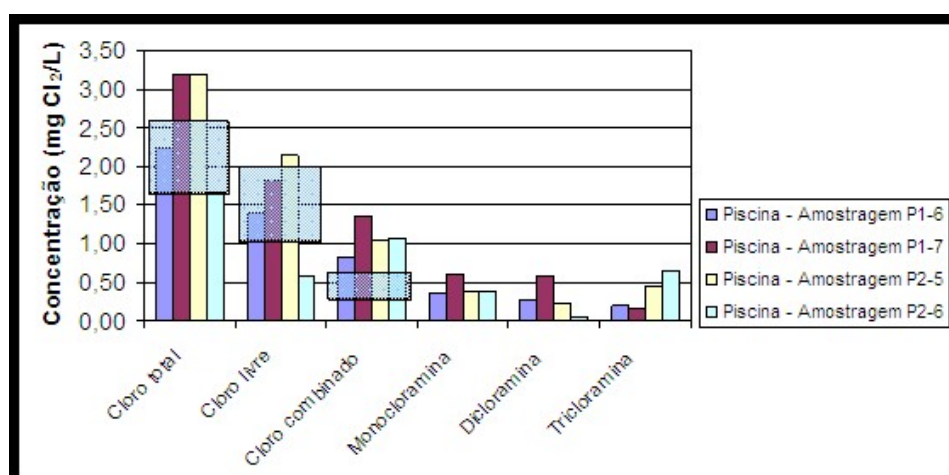
O DR 5/97 exige que a concentração de cloro residual livre esteja nas gamas 0,5-1,2 mg Cl₂/L e 1,0-2,0 mg Cl₂/L para águas de piscina com valores de pH de 7,0-7,4 e 7,4-8,0, respectivamente. Quanto à concentração de cloro residual total, esta não deve exceder a concentração do cloro residual livre em mais 0,6 mg Cl₂/L.

Na figura 6 apresentam-se as concentrações de cloro residual total, livre e combinado (especificado em mono-, di- e tricloramina) em 4 amostragens. Como o valor médio de pH foi de $7,6 \pm 0,1$, a concentração em cloro residual livre deveria estar compreendida entre 1,0 e 2,0 mg Cl₂/L (gama ssinalada na figura 6 com uma faixa azul) e a concentração máxima em cloro residual total deveria ser 2,6 mg Cl₂/L (assinalada também com um retângulo azul).

A concentração em cloro residual livre foi, em média, de $1,49 \pm 0,68$ mg Cl₂/L e, com a exceção de uma amostragem, ficou dentro da gama exigida. O valor de cloro residual total foi superior ao limite máximo em dois casos, embora a média tenha sido de $2,57 \pm 0,76$ mg Cl₂/L e esteja no limite máximo.

Por fim, observa-se, na mesma figura, que o cloro combinado obteve em todas as amostragens valores superiores ao máximo permitido, de 0,6 mg Cl₂/L. Em média, os valores de cloro combinado foram de $1,1 \pm 0,2$ mg Cl₂/L, que correspondem a $0,4 \pm 0,1$ de monocloramina, $0,3 \pm 0,2$ de dicloramina e $0,4 \pm 0,2$ mg Cl₂/L de tricloramina.

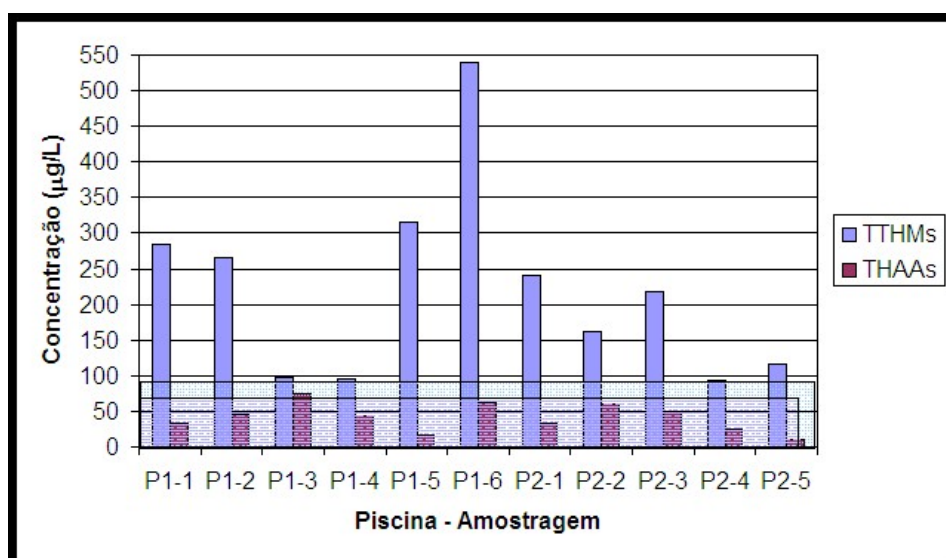
Figura 6 – Valores de concentração em cloro residual livre, total e combinado (especificado em mono-, di- e tricloramina) para 2 amostragens nas piscinas P1 e P2



Os trihalometanos e ácidos haloacéticos ainda não têm nenhuma recomendação ou exigência pelas autoridades nacionais relativas a qualidade de água para piscinas. Em 2003 entrou em vigor (DL 243/2001) um valor máximo para TTHMs de 150 µg/L, até 2008 (passando depois 100 µg/L) para para a água fornecida a partir de uma rede de distribuição e no ponto de entrega aos respectivos utilizadores (água normalmente utilizada para consumo humano). Internacionalmente, há algumas recomendações, por parte da FINA, sobre a necessidade de considerar os trihalometanos como um parâmetro a analisar em piscinas, mas a preocupação da maioria das entidades é, sobretudo, com as águas para consumo humano. A USEPA (Environmental Protection Agency dos EUA) estabeleceu os limites de 80 ppb, para o total dos trihalometanos (zona assinalada a azul na figura 7), e 60 ppb, para os ácidos haloacéticos (zona assinalada a rosa na figura 7) em águas para consumo humano.

Nas piscinas em estudo, os valores médios foram de $220,5 \pm 133,5$ mg/L e $41,4 \pm 19,7$ mg/L para os TTHMs e THAAs, respectivamente. Convém salientar que o clorofórmio, em média, representa 92% dos TTHMs e que o MCAA corresponde a 29% dos THAAs.

Figura 7 – Valores de concentração em trihalometanos e ácidos haloacéticos em 2 amostragens realizadas nas piscinas P1 e P2



Por fim, verificaram-se quais os parâmetros de maior relevância na produção de subprodutos de desinfecção com cloro. Os resultados apresentados na figura 8 mostram que os TTHMs e os THAAs estão correlacionados com a oxidabilidade, (r igual a 0,90 e 0,97, respectivamente) e os cloratos com o COT ($r=0,90$).

Figura 8 – Matriz de correlação para os vários parâmetros envolvidos na caracterização de duas amostragens às piscinas P1 e P2.

[illegible]

Conclusões

Atendendo aos volumes de água ingeridos pelos vários utentes das piscinas, considera-se que os valores das concentrações médias de cloratos (5,9 + 5,0 mg/L) são elevadas para a faixa etária das crianças, durante 1 hora de prática de natação.

As concentrações de $220,5 \pm 133,5 \mu\text{g/L}$ em TTHMs (nomeadamente clorofórmio, que corresponde em média a 92%) são ocasionalmente elevadas, comparativamente com o que se exige actualmente às águas para consumo humano ($150 \mu\text{g/L}$). A matéria orgânica introduzida pelos banhistas é precursora da formação de subprodutos de desinfecção, como se pode verificar pela correlação dos TTHMs e THAAs com a oxidabilidade ao KMnO_4 (r igual a 0,90 e 0,97, respectivamente). Por isso, é fundamental informar o gestor/operador da piscina que o banho do utente, antes de entrar na piscina, é uma exigência.

Os valores de pH, OD, condutividade, dureza cálcica, SDT, nitratos, cloretos e sulfatos, tendo em conta as exigências e recomendações legislativas, são aceitáveis.

Os valores de potencial redox, determinados em todas as amostragens, foram inferiores à gama recomendada pela CNQ (690-780 mV) e pode-se pressupor que haja falta de potencial oxidante. No entanto, os valores médios do cloro residual livre foram normais e os de cloro combinado, que também é um agente de oxidação, foram sempre superiores ao exigido.

A caracterização do ar ambiente nas 2 piscinas demonstra erro no funcionamento do sistema de climatização. Na maioria das vezes, o valor de temperatura do ar seco foi inferior ao da temperatura da água, a humidade relativa foi superior a 75% e o valor da temperatura de bolbo húmido, muitas vezes, esteve abaixo de 23°C . Estes valores provocam constantes queixas dos utentes, acerca da temperatura, e aumentam a degradação dos equipamentos no interior da nave.

O Índice de langelier mostra que as águas da piscina P2 eram moderadamente corrosivas; é possível uma alteração aumentando ligeiramente o pH.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. NIEUWENHUIJSEN, M.J., Toledano, M., Eaton, N., et al. Chlorination disinfection byproducts in water and their association with adverse reproductive outcomes: a review. *Occup Environ Med*, v.57, n. 2, p. 73–85, 2000.
2. AIKING, H., Ackert van, M. B., Scholten, R.J.P.M., et al. Swimming pool chlorination: a health hazard? *Toxicol Lett*, v. 72, n. 1-3, p. 375–80, 1994.
3. ADIN, A. J., Katzhendler, D., Alkaslassy and Ch. Rav-Acha. Trihalomethane formation in chlorinated drinking water: a kinetic model, *Water Research*, v. 25, n. 7, p. 797-805. 1991,
4. GOLFINOPOULOS, S.K., N.K. Xilourgidis, M.N. Kostopoulos and T.D. Lekkas. Use of a multiple regression for predicting trihalomethane formation, *Water Research*, v. 32, n. 9, p. 2821-2829, 1998.
5. BEECH, J.A. Estimated worst case trihalomethane body burden of a child using a swimming pool, *Medical hypotheses*, v.6, p.303–307, 1980.
6. BORNEFF, J. Hygiene. Stuttgart-New York, Georg Thieme Verlag, 1979.
7. CHU, H. and M.J. Nieuwenhuijsen. Distribution and determinants of trihalomethane concentrations in indoor swimming pools, *Occup Environ Med*, v. 59, n. 4, p. 243-7, 2002.