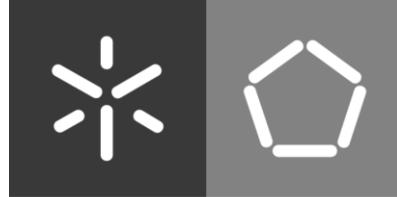




Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Fábio Martins Gonçalves

Qualidade da Água de Piscinas Interiores Públicas
e seus Efeitos na Saúde Pública



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Fábio Martins Gonçalves

**Qualidade da Água de Piscinas Interiores Públicas
e seus Efeitos na Saúde Pública**

Dissertação de Mestrado
Mestrado Integrado em Engenharia Civil

Trabalho efetuado sob a orientação do
Doutor António Armando de Lima Sampaio Duarte

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositórioUM da Universidade do Minho.

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho



**Atribuição
CC BY**

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento desta dissertação contou com a importante contribuição e incentivo de várias pessoas sem as quais o seu sucesso não teria sido possível. A eles dedico este trabalho e deixo o meu profundo agradecimento e gratidão.

Ao meu orientador científico, Professor Doutor António Armando Sampaio Duarte pela total disponibilidade, partilha de conhecimentos, cordialidade, dedicação, e todos os ensinamentos transmitidos para o meu desenvolvimento profissional e pessoal. Agradeço ainda a oportunidade proporcionada em desenvolver uma dissertação sobre uma temática pela qual nutro particular interesse desde tenra idade e pela liberdade de decisão proporcionada, constantemente, ao longo do trabalho.

À Professora Doutora Maria Teresa Pessoa Amorim pelo apoio e contribuição sem os quais seria impossível a realização desta dissertação. A ela o meu sincero agradecimento pelo conhecimento, paciência e dedicação demonstrados.

À Doutora Natália Cândido Homem e engenheira Tânia Tavares, pela sua prontidão, contributo e ensinamentos transmitidos.

À Unidade de Saúde Pública – ACeS Porto Oriental, em particular à Dr.^a Mónica Mata, pelo contributo e disponibilidade demonstrados.

Aos meus amigos e colegas de curso, em particular ao Rui Silva, Carlos Rodrigues, Jonatan Salgado, João Oliveira e Diogo Guimarães por todas as vivências, apoio incansável e encorajamento proporcionados ao longo destes cinco anos.

À minha namorada, um agradecimento especial pelo carinho, contributo e confiança transmitida principalmente nos momentos mais difíceis. A ela agradeço também toda a inspiração e incentivo para o sucesso deste trabalho.

À minha família, particularmente aos meus pais e irmão por todos valores incutidos, amor, compreensão e qualidade de vida que sempre me proporcionaram. A eles a minha enorme gratidão! Agradeço ainda aos meus tios Gil e Cristina e à minha prima Helena por todo o apoio e momentos únicos proporcionados.

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

RESUMO

A consciencialização, por parte da população em geral, acerca dos benefícios da prática de atividades físicas aquáticas deu aso a um aumento da afluência a este tipo de instalações, verificando-se, em consequência, um aumento das cargas poluentes. A desinfeção é um processo capaz de reduzir o risco da proliferação de doenças transmissíveis por via hídrica, no entanto, os subprodutos (SPD) gerados (da reação dos compostos clorados com a matéria orgânica natural), podem induzir ao aparecimento de substâncias potencialmente cancerígenas e/ou mutagénicas. Neste âmbito, o presente trabalho de investigação tem como objetivo contribuir para o desenvolvimento e otimização de metodologias para o controlo da qualidade da água de piscinas interiores públicas, de modo a mitigar os potenciais impactos negativos na saúde pública originados pela presença de SPD indesejáveis ou tóxicos. Assim, numa primeira fase procedeu-se à implementação de métodos já estabelecidos para síntese e quantificação de tricloraminas. Relativamente à produção, esta foi efetuada com a junção dos seus principais precursores, ureia e ácido hipocloroso. Como método de quantificação recorreu-se a três metodologias baseadas em leitura espetrofotométrica, das quais apenas uma permitiu resultados quantificáveis (norma AFNOR T90-037). Esta validação permite que em desenvolvimentos futuros se possam avaliar, com recurso a este método indireto (menos sofisticado), a eficiência de remoção de tricloraminas. Numa segunda fase, foi efetuada uma análise do risco carcinogénico e não carcinogénico associado à exposição a trihalometanos (THM) presentes na água distribuída nos 18 municípios do distrito do Porto e na água de piscinas do concelho. Para tal, o modelo de cálculo foi efetuado com base no método desenvolvido pela *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) mas com parâmetros de entrada adequados às características da edificação e população portuguesa. Em ambos os casos as maiores concentrações de THM dão origem a riscos mais elevados, nomeadamente para as mulheres face à maior esperança média de vida e menor massa corporal. Todos os concelhos e piscinas apresentam um risco carcinogénico (CR) superior ao aceitável ($CR < 1E-06$) e um risco não carcinogénico desprezável ($HI < 1$). Relativamente ao risco carcinogénico, em águas de abastecimento a ingestão revelou-se a principal via de exposição, por outro lado, em piscinas, a inalação representa a principal fonte de risco. O risco máximo foi registado em Felgueiras ($9,29E-05$) e na piscina K ($2,58E-04$). Comparando o risco verificado em águas de abastecimento e em piscinas verificou-se que todas as piscinas possuem uma concentração de THM superior no período em análise e, consequentemente, um maior risco associado.

Palavras-Chave: piscinas interiores, tricloraminas, trihalometanos, análise do risco

ABSTRACT

Awareness of the general population about the benefits of practicing aquatic physical activities has resulted in an increased affluence to this type of facilities. As a result, there is an increase in polluting loads due to body secretions and cosmetic residues. Disinfection, like the oxidation process of organic matter, reduces the risk of waterborne disease proliferation, however, the by-products (SPD) (generated from the reaction of the disinfectant with natural organic matter), may induce the appearance of potentially carcinogenic and/or mutagenic substances. In this context, the present research work has as main objective to contribute to the development of appropriate methodologies for the control of water quality in public indoor pools, in order to mitigate the potential negative impacts on public health caused by the presence of undesirable or toxic SPD. That been said, we began with the implementation of already established methods for synthesis and quantification of trichloramines. Regarding production, this was done with the combination of its main precursors, urea and hypochlorous acid. As a method of quantification, 3 methodologies based on spectrophotometric reading were used, of which only one obtained quantifiable results (standard AFNOR T90-037). In the second instance, an analysis of the carcinogenic and non-carcinogenic risk associated with exposure to trihalomethanes (THM) present in water distributed in the 18 municipalities of the district of Porto and in pools located in the same region was carried out. For that purpose, the calculation model was executed based on the method developed by the United States Environmental Protection Agency (USEPA) and adapted with input parameters appropriate to the characteristics of the Portuguese building and population. In both cases, the highest concentrations of THM give rise to higher risks, primarily in women due to higher average life expectancy and lower body mass. All municipalities and swimming pools have a higher than acceptable carcinogenic risk ($CR > 1E-06$) and a negligible non-carcinogenic risk ($HI < 1$). Regarding the carcinogenic risk, in water supply, ingestion proved to be the main route of exposure, whereas, in swimming pools, inhalation represents the main source of risk. The maximum risk was recorded in Felgueiras ($9.29E-05$) and in pool K ($2.58E-04$). Comparing the risk verified in water supply and in swimming pools, it was found that all swimming pools have a higher THM concentration in the period under analysis and, consequently, a higher associated risk.

KEYWORDS: Indoor swimming-pools, trichloramines, trihalomethanes, risk analysis

ÍNDICE

Agradecimentos	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vi
Índice	vii
Índice de Figuras.....	x
Índice de Tabelas.....	xiv
Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos	xvi
1. Introdução	1
1.1 Enquadramento e relevância do tema	1
1.2 Objetivos	3
1.3 Organização da dissertação.....	4
2. Revisão do Estado de Arte.....	5
2.1 Necessidade de desinfeção da água e evolução dos sistemas de desinfeção	5
2.2 Desinfeção da água de piscinas	6
2.3 Desinfeção com compostos clorados	10
2.4 Subprodutos da cloração da água de piscinas.....	12
2.4.1 Influência do ser humano e de fatores abióticos na cloração da água de piscinas	15
2.4.2 Vias de exposição e efeitos na saúde humana dos subprodutos da cloração.....	25
2.5 Controlo da presença de tricloraminas na água	27
2.5.1 Técnicas de medição da concentração de tricloraminas: cromatografia gasosa acoplada à espectrofotometria de massa por introdução de membrana (GC/MS)	27
2.5.2 Técnicas de remoção de tricloraminas	28
2.6 Enquadramento legislativo de parâmetros de controlo sanitário em piscinas	30
3. Metodologia de Investigação	38
3.1 Metodologias utilizadas para medição das tricloraminas	38
3.1.1 Metodologia 1.....	38

3.1.2	Metodologia 2 - método ABTS	39
3.1.3	Metodologia 3 - método colorimétrico DPD.....	42
3.1.4	Medição da concentração de cloraminas.....	44
3.2	Análise do risco da exposição a trihalometanos.....	45
3.2.1	Risco de cancro – <i>Cancer risk (CR)</i>	47
3.2.2	Risco não-carcinogénico – <i>Hazard index (HI)</i>	47
3.2.3	Metodologia de avaliação do risco	48
3.3	Caracterização quantitativa dos THM	55
3.3.1	Água da rede publica de distribuição dos municípios do distrito do Porto.....	55
3.3.2	Água de piscinas interiores públicas do concelho do Porto.....	75
4.	Apresentação e Análise de Resultados	98
4.1	Controlo da presença de cloraminas	98
4.1.1	Metodologia 1.....	98
4.1.2	Metodologia 2: método ABTS	103
4.1.3	Metodologia 3: método colorimétrico DPD.....	105
4.2	Análise do risco associado à exposição aos THM: ambiente doméstico	107
4.2.1	Risco carcinogénico associado à exposição por inalação	107
4.2.2	Risco carcinogénico associado à exposição por ingestão	108
4.2.3	Risco carcinogénico associado à exposição por absorção dérmica.....	109
4.2.4	Risco carcinogénico associado à exposição por múltiplas vias - CR_{Total}	109
4.2.5	Risco não carcinogénico associado à exposição por múltiplas vias – HI	112
4.3	Análise do risco associado à exposição aos THM: piscinas interiores	112
4.3.1	Risco carcinogénico associado à exposição por inalação	113
4.3.2	Risco carcinogénico associado à exposição por ingestão	115
4.3.3	Risco carcinogénico associado à exposição por absorção dérmica	116

4.3.4	Risco carcinogénico associado à exposição por múltiplas vias - CR _{Total}	118
4.3.5	Risco não carcinogénico associado à exposição por múltiplas vias – HI.....	122
4.3.6	Análise comparativa dos resultados obtidos	123
5.	Conclusões e Desenvolvimentos Futuros.....	126
5.1	Conclusões.....	126
5.2	Desenvolvimentos futuros.....	129
	Referências Bibliográficas	131
	Anexo I – norma francesa AFNOR T90-037 de abril de 1984	140
	Anexo II – Risco de cancro associado à inalação (água de abastecimento).....	145
	Anexo III – Risco de cancro associado à ingestão (água de abastecimento)	146
	Anexo IV – Risco de cancro associado à absorção dérmica (água de abastecimento)	147
	Anexo V – Risco de cancro total (água de abastecimento)	148
	Anexo VI – Risco de cancro associado à inalação (água de Piscina)	149
	Anexo VII – Risco de cancro associado à ingestão (água de Piscina)	151
	Anexo VIII – Risco de cancro associado à absorção dérmica (água de piscina).....	153
	Anexo IX - Risco de cancro total (água de piscinas)	155

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Variação da concentração do cloro residual em função da dose de cloro adicionada.....	12
Figura 2: Influência da presença de iões brometo na água de enchimento e do pH na formação de THM após a desinfecção	16
Figura 3: Potenciais microrganismos presentes em águas de piscinas	16
Figura 4: Influência do pH e da temperatura nas percentagens dos constituintes do CRL	18
Figura 5: Influência do pH na presença de diferentes THM.....	19
Figura 6: Influência do pH e da quantidade de cloro na formação das tricloraminas	19
Figura 7: ORP do cloro em função do pH.....	21
Figura 8: Influência da temperatura no ORP do cloro livre e do cloro combinado	22
Figura 9: Efeito do ácido cianúrico no CRL remanescente na água de uma piscina sujeita a radiação solar	23
Figura 10: Influência do ácido cianúrico no ORP para diferentes concentrações de CRL	24
Figura 11: Influência de fatores abióticos na concentração do cloro residual livre	25
Figura 12: Influência do pH e da temperatura nas percentagens dos constituintes do CRL	33
Figura 13: Influência do ácido cianúrico no cloro livre remanescente	36
Figura 14: Efeito da concentração de ácido cianúrico na água no ORP do cloro livre.....	36
Figura 15: Tempo de inativação de E. Cóli em função do ORP	37
Figura 16: Sistema ABTS para medição das tricloraminas.....	41
Figura 17: Excerto do espectro de radiação	44
Figura 18: Evolução da concentração de TTHM no concelho de Amarante	57
Figura 19: Evolução da concentração de TTHM no concelho de Baião	58
Figura 20: Evolução da concentração de TTHM no concelho de Felgueiras	59
Figura 21:Evolução da concentração de TTHM no concelho de Gondomar	60
Figura 22: Evolução da concentração de TTHM no concelho de Lousada	61
Figura 23: Evolução da concentração de TTHM no concelho da Maia	62
Figura 24: Evolução da concentração de TTHM no concelho de Marco de Canaveses.....	63
Figura 25: Evolução da concentração de TTHM no concelho de Matosinhos	64
Figura 26: Evolução da concentração de TTHM no concelho de Paços de Ferreira.....	65
Figura 27: Evolução da concentração de TTHM no concelho de Paredes	66
Figura 28: Evolução da concentração de TTHM no concelho de Penafiel.....	67

Figura 29: Evolução da concentração de TTHM no concelho do Porto.....	68
Figura 30: Evolução da concentração de TTHM no concelho da Póvoa de Varzim	69
Figura 31: Evolução da concentração de TTHM no concelho de Santo Tirso	70
Figura 32: Evolução da concentração de TTHM no concelho da Trofa	71
Figura 33: Evolução da concentração de TTHM no concelho de Valongo.....	72
Figura 34: Evolução da concentração de TTHM no concelho de Vila do Conde.....	73
Figura 35: Evolução da concentração de TTHM no concelho de Vila Nova de Gaia.....	74
Figura 36: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período em análise – tanque A	77
Figura 37: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período de análise – tanque B	78
Figura 38: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período em análise – tanque C1	79
Figura 39: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período em análise – tanque C2	80
Figura 40: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período em análise – tanque D1	81
Figura 41: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período em análise – tanque D2	82
Figura 42: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período em análise – tanque E1	83
Figura 43: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período em análise – tanque E2	84
Figura 44: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período em análise – tanque F1.....	85
Figura 45: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período em análise – tanque F2.....	86
Figura 46: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período em análise – tanque G1	87
Figura 47: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período em análise – tanque G2	88

Figura 48: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período em análise – tanque G3	89
Figura 49: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período em análise – tanque G4	90
Figura 50: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período em análise – tanque H	91
Figura 51: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período em análise – tanque I1	92
Figura 52: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período em análise – tanque I2	93
Figura 53: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período em análise – tanque J1	94
Figura 54: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período em análise – tanque J2	95
Figura 55: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período em análise – tanque J3	96
Figura 56: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período de análise – tanque K	97
Figura 57: Variação da absorvância das monocloraminas em função do tempo ($\lambda=254$ nm)	99
Figura 58: Variação da absorvância das dicloraminas em função do tempo ($\lambda=245$ nm; $\lambda=295$ nm)	100
Figura 59: Variação da absorvância das tricloraminas em função do tempo ($\lambda=336$ nm; $\lambda=360$ nm)	100
Figura 60: Variação da absorvância das monocloraminas em função do tempo ($\lambda=254$ nm)	101
Figura 61: Variação da absorvância das dicloraminas em função do tempo ($\lambda=245$ nm; $\lambda=295$ nm)	102
Figura 62: Variação da absorvância das tricloraminas em função do tempo ($\lambda=336$ nm; $\lambda=365$ nm)	103
Figura 63: Variação da absorvância das tricloraminas em função do tempo ($\lambda=336$ nm; $\lambda=365$ nm)	104
Figura 64: Absorvância da água sintética vs. água de piscina ($\lambda=419$ nm)	105
Figura 65: Curva de calibração das tricloraminas	106
Figura 66: Risco de cancro por inalação associado à água de abastecimento no distrito do Porto.....	107
Figura 67: Risco de cancro por ingestão associado à água de abastecimento no distrito do Porto	108
Figura 68: Risco de cancro por absorção dérmica associado à água de abastecimento no distrito do Porto	109
Figura 69: Risco carcinogénico total associado à água de abastecimento no distrito do Porto	110

Figura 70: Risco não carcinogénico associado à água de abastecimento público	112
Figura 71: Risco de cancro por inalação associado a competidores.....	113
Figura 72: Risco de cancro por inalação associado a não competidores.....	114
Figura 73: Risco de cancro por inalação associado a treinadores	115
Figura 74: Risco de cancro por ingestão associado a competidores	116
Figura 75: Risco de cancro por ingestão associado a não competidores.....	116
Figura 76: Risco de cancro por absorção dérmica associado a competidores.....	117
Figura 77: Risco de cancro por absorção dérmica associado a não competidores.....	117
Figura 78: Risco de cancro total associado a competidores	118
Figura 79: Risco de cancro total associado a não competidores	119
Figura 80: Risco de cancro total associado a treinadores.....	119
Figura 81: Risco total não carcinogénico associado a competidores	122
Figura 82: Risco total não carcinogénico associado a não competidores	122
Figura 83: Risco total não carcinogénico associado a treinadores.....	123
Figura 84: Concentração de THM na água de abastecimento públicos e de piscinas do concelho do Porto	123
Figura 85: Risco carcinogénico total associado à exposição aos THM presentes na água de abastecimento público e de piscinas (nadadores competidores)	124
Figura 86: Risco carcinogénico total associado à exposição aos THM presentes na água de abastecimento público e de piscinas (nadadores não competidores)	125

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Análise comparativa dos principais agentes desinfetantes utilizados em piscinas públicas	8
Tabela 2 - Tipologias das piscinas em Portugal	9
Tabela 3: Potenciais de oxidação-redução do CRL e elementos químicos presentes na água natural ..	20
Tabela 4: Valores Limite de pH na utilização de compostos clorados para desinfecção das piscinas	32
Tabela 5: Valores limite da temperatura de águas de piscinas	33
Tabela 6: Valores limite de CRL na água de piscinas	33
Tabela 7: Valores limite de CRC em água de piscinas.....	34
Tabela 8: Valores limite de CRT em água de piscinas	34
Tabela 9: Valores limite de ácido cianúrico em piscinas com exposição solar	35
Tabela 10: Valores limite de ORP em águas de piscinas.....	36
Tabela 11: Caracterização dos cenários de ensaio de produção da água sintética.....	39
Tabela 12: Caracterização dos cenários de ensaio com ABTS	40
Tabela 13: Reagentes utilizados para produção e medição de tricloraminas (metodologia 1)	40
Tabela 14: Equipamentos utilizados para execução da metodologia 1	40
Tabela 15: Reagentes utilizados para a metodologia 3.....	43
Tabela 16: Equipamentos utilizados para execução da metodologia 3.....	43
Tabela 17: Parâmetros gerais utilizados no cálculo dos níveis de exposição aos THM em piscinas e na água de abastecimento	50
Tabela 18: Parâmetros utilizados no cálculo dos níveis de exposição aos THM em piscinas e na água de abastecimento associados à inalação	51
Tabela 19: Parâmetros utilizados no cálculo dos níveis de exposição aos THM em piscinas e na água de abastecimento associados à ingestão	52
Tabela 20: Parâmetros utilizados no cálculo dos níveis de exposição aos THM em piscinas e na água de abastecimento associados à absorção dérmica	52
Tabela 21: Síntese da concentração de THM na água de abastecimento público dos concelhos do distrito do Porto	56
Tabela 22: Síntese da concentração de trihalometanos na água de piscinas do concelho do Porto	76
Tabela 23: Comparação do risco carcinogénico associado à água de abastecimento no distrito do Porto	111

Tabela 24: Risco carcinogénico associado à água de abastecimento no distrito do Porto para dois cenários de referência.....	112
Tabela 25: Comparação do risco carcinogénico associado à água de piscinas (competidores e não competidores)	120
Tabela 26: Comparação do risco carcinogénico associado à água de piscinas (treinadores)	121
Tabela 27: Risco carcinogénico associado à água de piscina para um cenário de referência	121

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÓNIMOS

ADN: ácido desoxirribonucleico

AFSSET: *Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail*

ANSI: *American National Standards Institute*

CNQ: Conselho Nacional de Qualidade

COT: carbono orgânico total

CR: *cancer risk*

CR (ina.): risco carcinogénico associado à exposição aos THM através da inalação

CR (ing.): risco carcinogénico associado à exposição aos THM através da ingestão

CRC: cloro residual combinado

CRL: cloro residual livre

CRT: cloro residual total

CYA: ácido cianúrico

D₅₀: diâmetro médio

DIN: *Deutsches Institut für Normung*

DS/EN ISO: *Danish Standards/European Standards International Organization for Standardization*

HAA: ácido haloacético

HAN: haloacetonitrilo

HI: *hazard risk*

IARC: *International Agency for Research on Cancer*

L1': concentração de cloro livre em mg/L

L4': concentração de cloro combinado em mg/L

NP: norma portuguesa

PWTAG – COP: *Pool Water Treatment Advisory Group – Code of practice*

ORP: potencial oxidação redução

SPAC: *superfine powdered activated carbon*

SPD: subprodutos da desinfecção com cloro

THM: trihalometanos

TTHM: trihalometanos totais

USEPA: *United States Environmental Protection Agency*

1. INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento e relevância do tema

Desde o século XX, com a consciencialização dos benefícios para a saúde, intrínsecos à utilização de piscinas, aliada à longinuidade de zonas balneares costeiras e/ou sobrelocação das mesmas, a procura deste tipo de instalações de lazer sofreu um incremento significativo. Tal facto, é potenciador da poluição da água das piscinas, dado serem os utentes a principal fonte poluente, através da transferência (voluntária ou involuntária) de secreções corporais e de produtos de higiene pessoal (cosméticos, desodorizantes) (Barbosa, 2009). No caso das piscinas interiores, para além da poluição causada pelos banhistas, a temperatura e humidade elevadas, bem como uma (eventual) deficiente ventilação, são condições favoráveis ao desenvolvimento de microrganismos (incluindo patogénicos) podendo degradar a qualidade da água (Martins, 2015) e potenciar a acumulação de substâncias tóxicas na interface água/ar (tricloraminas, trihalometanos) prejudiciais à saúde pública. De forma a impedir a proliferação de doenças torna-se assim essencial, para o funcionamento de uma piscina, a realização do tratamento da água.

Numa das etapas deste processo são utilizados desinfetantes, tais como o bromo, ozono, compostos clorados, radiação UV, responsáveis por oxidar a matéria orgânica e eliminar (parte dos) microrganismos potencialmente patogénicos (Centro de Saúde Ambiental e Ocupacional do Instituto Nacional de Saúde Dr. Ricardo Jorge [CSAO-INSa], 2006). O sistema de desinfecção da água em piscinas baseia-se no tempo de contacto da água em recirculação com o desinfetante e na capacidade de desinfecção residual de agentes como por exemplo os compostos clorados e o bromo. Apesar dos compostos clorados ser um processo implementado, neste tipo de instalações, há mais de cem anos, devido à facilidade de manuseamento, custo reduzido, elevado efeito bactericida e à sua capacidade de desinfecção residual, na atualidade, grande parte das piscinas interiores públicas continuam a adotar este processo (Vasconcelos e Duarte, 2006).

Uma das principais problemáticas da desinfecção com recurso ao cloro são os subprodutos (SPD) resultantes das reações entre a matéria orgânica e o cloro, particularmente o ácido hipocloroso (HOCl), capazes de desenvolverem problemas de saúde nos utentes de piscinas. São comuns as queixas entre os seus utilizadores a nível dermatológico e alergológico (dermatites, conjuntivites, irritações oculares, nasais e de pele, sinusites, micoses, otites) (Vasconcelos e Duarte, 2006; Villanueva *et al.*, 2007). Para além dos problemas referidos anteriormente, alguns dos SPD, como por exemplo os THM, são potencialmente carcinogénicos (cancro na bexiga e no cólon), causadores de infertilidade masculina,

podendo até aumentar a probabilidade de abortos espontâneos (Mohamadshafiee e Taghavi, 2012). Outra das queixas comumente apresentada é o forte “odor a cloro” característico das piscinas, resultante da presença das cloraminas, particularmente das tricloraminas.

Dada a grande volatilidade de alguns dos SPD a exposição aos mesmos por parte dos utentes de piscinas, para além de acontecer por via hidrica através da absorção dérmica e ingestão da água, acontece também por via aérea devido à inalação dos mesmos afetando não só nadadores como também treinadores e utentes na área circundante da piscina.

Tendo em consideração que a desinfecção da água de piscinas é um processo indispensável para o seu funcionamento, verifica-se a necessidade de minorar os efeitos nefastos dos seus subprodutos. Para tal, existem duas possibilidades: reduzir a quantidade de agentes precursores através da implementação de medidas higiénicas e o estudo dos processos químicos da cloração, ou diminuir diretamente a concentração dos subprodutos. Sendo a matéria orgânica um dos principais precursores dos SPD, esta pode ser reduzida através do cumprimento de medidas simples, como por exemplo, a toma de duche previamente à entrada na piscina. Por outro lado, o teor de cloro presente na água pode ser minorado através da monitorização conjunta destes compostos com fatores abióticos capazes de influenciarem a sua ação bactericida, tais como o pH, temperatura, potencial de oxidação redução, ácido cianúrico (destinado a piscinas com exposição solar devido à instabilidade do cloro quando sujeito à radiação UV). Nem toda a porção do composto clorado colocado na água das piscinas atua como desinfetante. Uma vez colocado na água, o cloro reage com a mesma, dando origem ao ácido hipocloroso (HOCl), com capacidade desinfetante, e ao ião hipoclorito (OCl), sem capacidade desinfetante. Ambas as concentrações na água destes dois produtos de reações variam, de acordo com fatores abióticos como o pH e a temperatura, por conseguinte, dependentemente das condições de acidez e temperatura, torna-se pertinente encontrar um ponto de equilíbrio que permita minimizar a quantidade de desinfetante a utilizar para intervalos de pH e temperatura abrangidos pela legislação e, consequentemente, diminuir SPD como as tricloraminas e os THM.

Só uma gestão efetiva dos riscos, através do desenvolvimento e avaliação de tecnologias de tratamento inovadoras e sustentáveis, quer no processo de desinfecção, quer no de filtração (que poderá ter uma ação germicida preliminar), aliada a uma monitorização inteligente e adequada de substâncias indesejáveis e tóxicas, poderão assegurar uma utilização segura destes importantes equipamentos públicos, tão necessários ao bem-estar e qualidade de vida dos cidadãos.

1.2 Objetivos

O presente trabalho de investigação tem como principal objetivo a contribuição para o desenvolvimento de metodologias adequadas para o controlo da qualidade da água de piscinas públicas interiores, de modo a mitigar os potenciais impactos negativos na saúde pública originados pela presença de subprodutos da desinfecção indesejáveis ou tóxicos.

De modo a alcançar o principal objetivo, definiram-se como relevantes os seguintes objetivos específicos:

- Consolidação da pesquisa bibliográfica efetuada para sistematização do conhecimento atual nesta temática, nomeadamente quanto à desinfecção da água de piscinas interiores públicas com compostos clorados, formação de subprodutos, métodos de controlo e mitigação de tricloraminas e análise do risco de exposição aos trihalometanos, em piscinas e em água de abastecimento, para a saúde.
- Análise comparativa das normas nacionais e internacionais relativas à qualidade da água das piscinas, com especial enfoque no controlo de subprodutos como os trihalometanos e as tricloraminas.
- Avaliação da eficiência dos processos de medição de tricloraminas numa água sintética para diferentes condições de concentração inicial de precursores e pH.
- Recolha e análise de dados relativos à qualidade da água de abastecimento e de piscinas interiores públicas do distrito do Porto assim como do ar envolvente às piscinas. Caracterização da ocorrência de trihalometanos em ambiente doméstico e em piscinas.
- Implementação de uma metodologia para análise do risco carcinogénico e não carcinogénico capaz de contemplar as três vias de exposição (inalação, ingestão e absorção dérmica).

1.3 Organização da dissertação

A dissertação encontra-se organizada em cinco capítulos principais. Tratando-se o presente capítulo de uma parte introdutória, neste é abordada a importância e relevância do tema no contexto atual das piscinas interiores públicas. São ainda sintetizados os objetivos, gerais e específicos, do trabalho de investigação e, por fim, é descrita a estrutura e organização de cada capítulo da presente dissertação.

No capítulo 2 é apresentada uma síntese da pesquisa bibliográfica efetuada, onde são explícitos os conceitos e metodologias onde assenta todo o trabalho de investigação efetuado. Após um enquadramento histórico e atual, referem-se alguns conceitos base acerca da desinfecção das águas de piscinas com compostos clorados, influência de fatores abióticos neste processo, efeitos prejudiciais para a saúde resultantes da cloração das águas, particularmente das tricloraminas e dos trihalometanos e medidas de controlo e mitigação de tricloraminas. Por fim é ainda realizada uma comparação de valores impostos em diferentes legislações sobre alguns parâmetros de controlo da qualidade da água das piscinas.

No capítulo 3 são exibidos todos os procedimentos, metodologias e meios necessários para a realização do trabalho de investigação. Relativamente às tricloraminas é descrito: o método de preparação da água sintética; os procedimentos de controlo da sua concentração; a elaboração das curvas de calibração “absorvância *vs.* concentração”. Neste capítulo é ainda exposto o processo de análise do risco, carcinogénico e não carcinogénico, para a saúde pública devido à exposição aos trihalometanos, através do qual é realizada uma comparação do risco associado à água de abastecimento dos concelhos do distrito do Porto e de piscinas interiores públicas da mesma população alvo.

O capítulo 4 consiste na sintetização dos resultados experimentais e na análise dos mesmos. Numa parte inicial são abordados os resultados relativos ao controlo das tricloraminas. Subsequentemente, analisam-se os resultados referentes ao risco carcinogénico total inerente à água de abastecimento e de piscinas e o risco para cada via de exposição. Da mesma forma é efetuado o processo para o risco não carcinogénico. Por fim, são avaliados os riscos e realizada a comparação entre a água de abastecimento e a de piscinas.

No último capítulo, apresentam-se as principais conclusões relativas à análise dos resultados obtidos e sugerem-se alguns tópicos a abordar futuramente noutros trabalhos de investigação considerados relevantes e capazes de desenvolverem conhecimento científico neste domínio de qualidade de água de piscinas interiores públicas.

2. REVISÃO DO ESTADO DE ARTE

2.1 Necessidade de desinfeção da água e evolução dos sistemas de desinfeção

Os processos de desinfeção têm como principal objetivo a eliminação ou inativação de microrganismos patogénicos, potencialmente nocivos para a saúde pública, não implicando necessariamente a remoção de todos os microrganismos (esterilização) (Meyer, 1994).

A desinfeção da água de piscinas está diretamente relacionada com a evolução das metodologias para desinfeção da água de abastecimento público. Desde a antiguidade, as civilizações cedo perceberam a importância da disponibilidade de grandes quantidades de água próximas do local onde viviam. Porém, a qualidade deste recurso para consumo era insuficiente, uma vez que a sua avaliação se baseava nos sentidos humanos (parâmetros organoléticos). Apesar dos registos históricos mencionarem a identificação de problemas “estéticos” da água (aparência, sabor ou cheiro desagradável) relacionados com a água para consumo humano, foram necessários milhares de anos para as civilizações reconhecerem que os seus sentidos são insuficientes para avaliar a qualidade da água (Matos, 2013; USEPA, 2000).

Assim, os primeiros métodos de tratamento de água, datados de 4000 a.C, tinham como objetivo melhorar a qualidade organolética da água (Matos, 2013; Pereira, 2007). Registos sânscritos e gregos recomendavam como métodos de tratamento a passagem da água por meios filtrantes constituídos por carvão vegetal, a exposição à luz solar e a fervura. Em 1500 a.C, os Egípcios utilizaram *alumén* como coagulante, de modo a facilitar a eliminação de partículas suspensas de menor dimensão (USEPA, 2000). Mais tarde (980-1046), na Pérsia, Avicena afirmou que a água, através da evaporação e destilação, ou simplesmente pela sua fervura, tornar-se-ia potável. No século XVIII, a marinha britânica recomendava como método de purificação da água a filtração através de areia e carvão vegetal (Blancou, 1995; Matos, 2013). No mesmo século a filtração ficou estabelecida como um processo eficaz de remoção de partículas sólidas em suspensão, todavia, apenas no século XIX foram implementados, na Europa, os filtros de areia (Matos, 2013; USEPA, 2000).

Durante o século XIX, com os avanços verificados na epidemiologia, os parâmetros de qualidade da água, associados a partículas invisíveis a olho nu, passaram a ser alvo de estudo por parte dos cientistas. Em 1855, John Snow conseguiu correlacionar a contaminação de um fontanário de abastecimento de água com águas residuais com o surto de cólera que atingiu a cidade de Londres. No final da década de 1880, com o estabelecimento da teoria microbiana, Louis Pasteur demonstrou como os microrganismos

patogénicos poderiam transmitir doenças por via hídrica, em alternativa à crença comum da proliferação de doenças através de odores (Meyer, 1994; USEPA, 2000).

A primeira utilização de compostos clorados para desinfeção da água para consumo humano ocorreu em 1897, quando o cientista britânico Woodhead recorreu a uma “solução de lixivia” como agente “esterilizador” temporário durante um surto de febre tifoide em Maidstone, UK. A aplicação de cloro, como agente desinfetante, foi implementada a partir de 1910 (IARC, 1991; Olsen, 2007).

2.2 Desinfeção da água de piscinas

Segundo a norma CNQ 23/93, uma piscina é “uma parte ou um conjunto de construções e instalações que inclua um ou mais tanques artificiais apetrechados para fins balneares e atividades recreativas, formativas ou desportivas aquáticas” (CNQ, 1993; Matos, 2013).

Anteriormente à implementação do cloro como agente desinfetante, o tratamento utilizado para garantir uma água segura para a saúde dos utentes de piscinas baseava-se na renovação frequente da água e na filtração da mesma. Em 1903, a Universidade de Brown (Rhode Island, EUA) utilizou para enchimento da sua piscina água de abastecimento, água previamente clorada, que, apesar de ser “adequada para consumo humano”, originou uma cor acastanhada no interior da piscina resultante de pequenas partículas em suspensão invisíveis a olho nu (Mitchell, 1993). Em 1909, John Bunker constatou que a aplicação de hipoclorito de cálcio promovia uma diminuição substancial de bactérias (94%) em apenas 15 minutos de contacto e valores nulos (não detetáveis) ao fim de uma hora (Bunker, 1910).

Posteriormente a 1910, a utilização dos compostos clorados como desinfetante da água generalizou-se devido ao seu baixo preço, facilidade de aprovisionamento e carácter residual. Apesar de já existirem desinfetantes alternativos (e.g., o ozono), a instabilidade dos mesmos ou os elevados custos de instalação e operação, incentivaram o recurso ao cloro para desinfeção da água das piscinas (Matos, 2013; Olsen, 2007). Independentemente do agente desinfetante selecionado, segundo a OMS, este deve ser capaz de inativar e eliminar, de uma forma simples, rápida e eficiente, os microrganismos patogénicos presentes na água, através de processos de oxidação, sem pôr em risco a saúde dos banhistas. Do mesmo modo, é essencial garantir que a monitorização da concentração do agente em causa seja efetuada de forma automatizada, contínua, rápida e simples (OMS, 2006).

Do ponto de vista económico, poucos estudos têm sido publicados (Matos, 2013). Vasconcelos e Duarte (2006) realizaram uma análise comparativa de custos de investimento inicial e de exploração no tratamento de água de piscinas públicas e concluíram que a desinfeção com recurso a compostos

clorados era menos dispendiosa do que as restantes alternativas analisadas nessa data. Além disso, a desinfecção da água através da utilização de um ionizador eletrolítico, de ozono e de radiação UV, apesar de apresentarem custos de exploração mensal menores (por metro cúbico), possuem custos de instalação maiores que a efetuada com compostos clorados. O período de amortização mínimo dos processos de ionização, de ozonização e de radiação UV eram, nessa data, de 6, 15 e 17 anos, respectivamente (Vasconcelos e Duarte, 2006). Atualmente, face ao desenvolvimento dos processos tecnológicos e com a evolução dos respetivos sistemas de tratamento, as conclusões, relativas a essa análise de custos, deverão ser confirmadas, pois é expectável que tenha havido alterações.

A tabela 1 apresenta uma análise comparativa das principais vantagens e inconvenientes dos desinfetantes mais utilizados em piscinas.

A seleção de um ou mais agentes desinfetantes a utilizar é condicionada por fatores económicos, locais e qualitativos. Além do custo do investimento inicial e de exploração, são também importantes, para a decisão; aspetos como: o tipo e dimensão da piscina; características de qualidade da água de enchimento; e qualidade exigida para a água da piscina. Logo, deve procurar-se um compromisso entre custos, eficácia de inativação de microrganismos, eventual formação de subprodutos, riscos para a saúde pública e capacidade de desinfecção residual (Rodrigues, 2014; Vasconcelos e Duarte, 2006). A OMS propõe alguns critérios de decisão relevantes para a seleção de um agente desinfetante:

- Segurança dos utilizadores e operadores;
- Compatibilidade com as características da água de abastecimento da piscina (se necessário proceder com ajustes do pH da água da piscina para valores equivalentes aos verificados no local de onde a água foi extraída ou ajustar o pH da água da própria fonte de abastecimento);
- Concentração de matéria orgânica existente na água (elevadas concentrações de matéria orgânica e outros compostos oxidáveis promovem um consumo superior de desinfetante em comparação com águas com baixas concentrações);
- Tipo e dimensões da piscina (a degradação do poder bactericida do desinfetante é influenciada pela tipologia da piscina e pelo número de banhistas);
- Poder residual do desinfetante;
- Cargas poluentes provenientes da afluência da piscina;
- Facilidade e segurança de manuseamento, armazenamento e transporte;

- Capacidade de supervisão e monitorização da qualidade da água por parte dos operadores competentes.

Tabela 1: Análise comparativa dos principais agentes desinfetantes utilizados em piscinas públicas

Desinfetante	Vantagens	Desvantagens
Compostos de cloro	<ul style="list-style-type: none"> - Bom bactericida - Baixo custo e fácil de manusear; - Possui poder desinfetante residual; - Capaz de oxidar matéria orgânica e inorgânica (Solomon <i>et al.</i>, 1998a); - Técnica de desinfecção bem estabelecida (Solomon <i>et al.</i>, 1998a). 	<ul style="list-style-type: none"> - Origina subprodutos halogenados, clorato, THM; - Menor poder desinfetante para meios mais alcalinos; - Ineficaz na eliminação de protozoários (<i>cryptosporidium</i>, <i>endamoeba histolytica</i>, <i>giardia</i>) (Solomon <i>et al.</i>, 1998a); - Manuseamento, transporte e armazenamento perigoso devido à toxicidade e poder corrosivo (Solomon <i>et al.</i>, 1998a).
Dióxido de cloro	<ul style="list-style-type: none"> - Ação desinfetante sem produzir ácido hipocloroso e cloraminas; - Capacidade de oxidação 2,5 vezes superior ao cloro (Pinguli <i>et al.</i>, 2018); - Oxida ferro, manganês e sulfuretos; - Menor formação de subprodutos halogenados; - Possui poder desinfetante residual; - Não produz THM. 	<ul style="list-style-type: none"> - Formação de clorito e clorato; - Produção local, dispendiosa e tecnicamente exigente; - Decompõe-se com a luz solar; - Manuseamento perigoso devido à toxicidade e poder corrosivo (Solomon <i>et al.</i>, 1998a).
Ozono	<ul style="list-style-type: none"> - Eficácia de inativação de protozoários (<i>giardia</i> e o <i>cryptosporidium</i>) superior ao cloro e dióxido de cloro; - Ação desinfetante não influenciável pelo pH; - Exige tempos de contacto reduzidos (aproximadamente 10 a 30 minutos) (Solomon <i>et al.</i>, 1998b); - Não forma subprodutos halogenados na ausência de bromo. 	<ul style="list-style-type: none"> - Custos de investimento inicial e energéticos elevados; - Produto instável com poder desinfetante residual nulo; - Exige materiais resistentes à corrosão uma vez que é reativo e corrosivo; - Tecnologia mais complexa que os sistemas de desinfecção com cloro.
Radiação UV	<ul style="list-style-type: none"> - Eficaz na remoção de vírus e bactérias; - Não apresenta qualquer perigo no armazenamento, transporte e aplicação (Solomon <i>et al.</i>, 1998c); - Fácil de manusear e aplicar (Solomon <i>et al.</i>, 1998c); - Tempos de contacto reduzidos (aproximadamente 20 a 30 segundos no caso de lâmpadas de mercúrio de baixa pressão) (Solomon <i>et al.</i>, 1998c); - Necessita de menos espaço que os outros sistemas de desinfecção (Solomon <i>et al.</i>, 1998c). 	<ul style="list-style-type: none"> - Custos de investimento elevados (Solomon <i>et al.</i>, 1998c); - Pouco eficaz na inativação de protozoários (<i>giardia</i> e o <i>cryptosporidium</i>); - Menos eficaz para águas turvas; - Por vezes a ação desinfetante não é permanente uma vez que, alguns microrganismos, na abstinência de radiação, revertam o efeito da radiação UV (Solomon <i>et al.</i>, 1998c).

A tabela 2 sintetiza as classificações de piscinas propostas por instituições portuguesas (CNQ, 1993; IPQ, 2009). De acordo com estas entidades, as piscinas podem classificar-se com base na natureza da sua atividade, ambiente ou tipologia construtiva e valência ou tipologia funcional. No âmbito da presente dissertação, do ponto de vista da natureza da atividade, serão objeto de estudo as piscinas cobertas (interiores) do tipo 1 e 2.

Tabela 2 - Tipologias das piscinas em Portugal

Critério	Tipo de Piscina	Características
Natureza da atividade	Piscinas Tipo 1 (Pública)	Piscina onde a prática da natação e as atividades de animação aquática correlacionadas, constituem o objetivo e as funções principais oferecidas (ex., piscinas municipais, piscinas de recreação/Lazer, parques aquáticos), e cujo uso é considerado “público”.
	Piscinas Tipo 2 (Semipública)	Piscina destinada a proporcionar um serviço complementar à atividade principal de um empreendimento (ex., piscinas de hotel, piscinas de parques de campismo, piscinas de clubes, piscinas terapêuticas), e cujo uso é considerado “público”.
	Piscinas Tipo 3 (Particular)	Piscinas destinadas ao aluguer para usufruto privado e piscinas particulares.
Tipologia construtiva	Piscinas ao ar livre (exterior)	Incluem um ou mais tanques artificiais não confinados por estruturas de cobertura.
	Piscinas cobertas (interior)	Incluem um ou mais tanques artificiais confinados em ambientes constituídos por estruturas fixas e permanentes.
	Piscinas combinadas	Incluem tanques ao ar livre e tanques cobertos utilizáveis em simultâneo.
	Piscinas convertíveis	Inclui um ou mais tanques artificiais cujos elementos da envolvente ambiental permitam que as atividades se desenvolvam ao ar livre, mas convertível em espaço coberto, em função das condições atmosféricas existentes.
Tipologia funcional	Tanques desportivos	Tanques cujos requisitos geométricos e construtivos são adequados para a prática da natação e modalidades derivadas, no âmbito do treino e da competição desportiva, respeitando as exigências específicas e os níveis de prestação a que se destinam.
	Tanques de aprendizagem e recreio	Tanques que apresentam requisitos morfológicos e funcionais adequados para as atividades formativas e propedêuticas das disciplinas natatórias, para o jogo, o recreio e a manutenção.
	Tanques Infantis ou Chapinheiros	Tanques que preenchem os requisitos funcionais e construtivos idóneos para a utilização autónoma por crianças até aos 6 anos de idade e dispõem de profundidades não superiores a 0,45m, com o máximo de 0,20m junto aos bordos, e cujo fundo não ofereça pendentes superiores a 4%.
	Tanques de recreio e diversão	Tanques que comportam características morfológicas e funcionais que os tornam particularmente adequados para o recreio e a diversão aquática, nomeadamente através de acessórios lúdicos tais como: escorregas, cascatas, sistemas de formação de ondas, sistemas de produção de repuxos e jatos de água, ou outros dispositivos de animação permanentes.
	Tanques polifuncionais ou polivalentes	Tanques que apresentam soluções geométricas e construtivas que combinam características de diferentes tipologias de tanques, ou que dispõem de paredes e fundos móveis ou outros dispositivos de reconversão morfológica que permitam variar as suas características geométricas e adaptá-los para diferentes categorias de utentes e de atividades, com exceção dos usos e vocações previstos exclusivamente para os chapinheiros.
	Tanques de ondas	Tanques que através de especiais características de conceção associadas a dispositivos mecânicos, hidráulicos ou pneumáticos, proporcionam a geração de ondas, com períodos e alturas adaptados ao tipo de uso dominante.
	Tanques de salto e mergulho	Tanques que têm profundidade adequada à altura das pranchas ou trampolins, garantindo saltos e mergulho em segurança.
	Tanques de hidromassagem	Tanques que contêm água a elevada temperatura (até 40°C), e incorporam sistemas produtores de jatos de água, sistemas de arejamento ou a combinação dos dois sistemas.

2.3 Desinfecção com compostos clorados

Apesar da cloração da água ser um processo utilizado há mais de cem anos, continua ainda hoje a ser o agente de utilização mais comum na desinfecção de piscinas. A sua elevada eficácia bactericida, facilidade de manuseamento, baixo custo e a sua capacidade desinfetante prolongada (poder residual de desinfecção) são as principais vantagens que justificam a sua adoção (CSAO-INS, 2006).

A aplicação de cloro na água de piscinas pode ser efetuada sob variadas formas, tais como a adição de cloro gasoso, hipocloritos (sódio, cálcio e lítio), dióxido de cloro, isocianuratos, ou a eletrólise do cloreto de sódio, produzindo compostos com forte poder oxidante (CSAO-INS, 2006).

A utilização de cloro ou de compostos clorados na água promove, através da hidrólise dos mesmos (eq. 1 e 2), o aparecimento do ácido hipocloroso (HOCl) com elevado poder desinfetante e oxidante (elevado potencial oxi-redox, ORP), devido à sua capacidade de penetração nas células microbianas associada ao seu baixo peso molecular e carga neutra (Pereira, 2007). É de salientar que em solução e para valores de pH superiores a 4, o equilíbrio da reação promove a obtenção de HOCl . Por outro lado, para pH inferior a 4 a quantidade de HOCl obtida é minimizada (Meyer, 1994; OMS, 2006).



O ácido hipocloroso, sendo um ácido fraco, tem tendência a dissociar-se rapidamente (equação 3), originando o ião hidrogénio e o ião hipoclorito. A soma das concentrações do ácido hipocloroso e do ião hipoclorito presentes na água corresponde à concentração de cloro residual livre (CRL) (OMS, 2006). No ponto 2.4.1 será abordada, com maior detalhe, a influência de fatores abióticos, como o pH, temperatura, ácido cianúrico e ORP, na variação da proporção de cada um dos constituintes do CRL.



Na presença de matéria orgânica azotada (amónia e compostos amoniacaais), resultantes de secreções corporais (e.g., suor, urina e ureia) e de produtos de higiene pessoal (e.g., perfumes, cosméticos), a sua reação com o ácido hipocloroso dá origem a subprodutos da desinfecção, entre os quais, as cloraminas (cloro residual combinado, CRC) com um poder desinfetante menor que o CRL. As cloraminas podem ser encontradas em três fases de formação sequenciais: monocloraminas (equação 4), dicloraminas (equação 5) e tricloraminas (equação 6).





Embora os potenciais de oxidação das cloraminas sejam inferiores aos do cloro residual livre, esta propriedade promove uma estabilidade significativa na água, garantindo, além de uma capacidade de desinfecção disponível nos sistemas de abastecimento, uma probabilidade ínfima de formação de outros subprodutos com efeitos nefastos para a saúde pública (e.g., trihalometanos, THM) (Lopes, 2005; Rodrigues, 2014).

Após a oxidação completa da matéria orgânica e mineral, a presença remanescente de compostos clorados promove a formação de cloro residual livre. Atualmente, as metodologias de controlo da dose de produtos clorados adicionados nos processos de desinfecção são muito centradas no teor mínimo de CRL presente na água, negligenciando, por vezes, a influência de outros parâmetros de controlo, como o pH, o potencial oxi-redox (ORP) e a temperatura no sucesso da ação bactericida. A figura 1 representa a variação da concentração do cloro residual e o cloro adicionado.

Na curva representada, com a referida variação, podem ser identificadas quatro zonas distintas, correspondentes à formação de diversos compostos clorados e com diferente poder desinfetante:

- Zona 1: Oxidação da matéria orgânica carbonatada e mineral (ferro, manganês, ácido sulfídrico), produzindo ácido clorídrico sem poder desinfetante;
- Zona 2: Após oxidação da matéria orgânica carbonatada, a adição de compostos clorados numa água que contém matéria orgânica azotada (ião amónia), promove a formação do cloro residual combinado (CRC), maioritariamente na forma de monocloraminas (HP/NSW, 2013).
- Zona 3: Uma vez atingido o valor máximo de CRC, a razão existente entre o Cl_2 e o NH_4 de 5:1 aumenta devido à reação das monocloraminas com o ácido hipocloroso (HOCl) originando as dicloraminas e, posteriormente, à reação das dicloraminas com o mesmo ácido formando as tricloraminas. Deste modo, dá-se uma diminuição da concentração de cloro residual na água apesar da constante adição de compostos clorados. Uma vez oxidada toda a matéria orgânica azotada existente no momento, foi atingido o *breakpoint*. Neste ponto, que ocorre geralmente para uma relação mássica entre o Cl_2 e o NH_4 de 8 a 10, todo o cloro residual remanescente na água deve-se maioritariamente a monocloraminas que não são sujeitas à oxidação;
- Zona 4: Dado que toda a carência de cloro da água foi satisfeita, toda a adição de cloro posteriormente ao *breakpoint* formará cloro residual livre (HOCl + OCl) essencial para garantir a

oxidação de matéria orgânica colocada pelos banhistas durante a sua utilização, uma vez que o poder oxidante do CRL é superior ao do CRC (Meyer, 1994). As percentagens dos constituintes do cloro residual livre são afetadas por fatores como o pH, temperatura da água, ORP e ácido cianúrico (ponto 2.4.1).

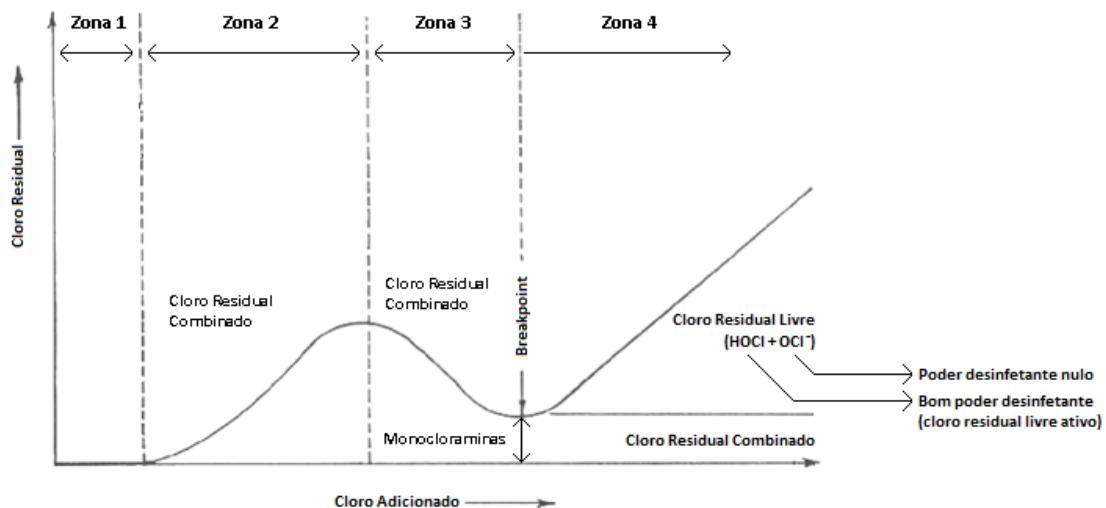


Figura 1: Variação da concentração do cloro residual em função da dose de cloro adicionada

2.4 Subprodutos da cloração da água de piscinas

A eficácia do cloro como agente desinfetante é reconhecida desde o começo do século XX, contudo, a consciencialização dos malefícios decorrentes da eventual formação dos cerca de 600 tipos de subprodutos da desinfecção (SPD), com risco para a saúde pública (Deborde e Gunten, 2008), teve início apenas na década de 70 (Rodriguez *et al.*, 2007). Resultantes das reações entre o CRL ativo (HOCl) e a matéria orgânica presente na água, estes compostos revelam elevados índices de toxicidade, bem como propriedades mutagénicas e cancerígenas. Em piscinas, a inalação constitui a via primordial de exposição aos SPD (Kanan e Karanfil, 2011).

Entre os principais SPD presentes em piscinas interiores públicas destacam-se os trihalometanos (THM), os ácidos haloacéticos (HAA), os haloacetonitrilos (HAN) e as cloraminas, mais particularmente as tricloraminas (Hansen *et al.*, 2012). No âmbito da presente dissertação serão alvo de uma análise mais detalhada as tricloraminas e os THM, dado os seus impactos, imediato e de médio prazo, na saúde dos utentes.

- THM

Dos SPD considerados tóxicos, os THM são os mais representados em água cloradas e, tal como os outros SPD, devem a sua formação às reações entre o cloro e a matéria orgânica existente na água. Os ácidos fúlvicos e húmicos, resultantes da decomposição dos compostos orgânicos, são predominantes na constituição da matéria orgânica e apresentam-se como os principais precursores dos THM (Aggazzotti, *et al.*, 1998; Meyer, 1994).

Relativamente à estrutura, os THM têm como fórmula geral CHX_3 . São compostos com um átomo de carbono, um de hidrogénio e três átomos de compostos halogenados (OMS, 2005). Entre os THM existentes em piscinas interiores destacam-se o clorofórmio (CHCl_3), o bromodíclorometano (CHBrCl_2), o dibromoclorometano (CHBr_2Cl) e o bromofórmio (CHBr_3), sendo o clorofórmio o mais frequente (Aggazzotti *et al.*, 1998; Mishra *et al.*, 2014). Atualmente, a monitorização das concentrações de THM em águas de piscinas interiores públicas é periódica e alvo de análise em diversos estudos. Gouveia *et al.* (2019) determinaram no Porto, águas de utilização competitiva com concentrações totais de THM de 21,0 a 69,0 $\mu\text{g/L}$, sendo o clorofórmio o único THM presente (pH [7,4–7,8] e temperatura [27,4–28,2 $^{\circ}\text{C}$]). Sá *et al.* (2011), realizaram uma determinação analítica da concentração de THM em 4 piscinas localizadas no norte de Portugal e registaram um intervalo das suas concentrações médias de 22,0 a 577 $\mu\text{g/L}$, concluindo que 40% das amostras estavam acima de 100 $\mu\text{g/L}$. Refira-se que o maior valor registado estava diretamente correlacionado, como expectável, com o maior valor registado da concentração de matéria orgânica presente na água. Panyakapo *et al.* (2008), no âmbito dum estudo de análise do risco de cancro devido à exposição aos THM presentes na água de uma piscina localizada em Nakhon Pathom (Tailândia), registaram valores da concentração de THM entre 26 e 65 $\mu\text{g/L}$. No mesmo estudo são também analisadas, individualmente, as concentrações de clorofórmio, bromodíclorometano, dibromoclorometano e bromofórmio, registando-se os seguintes intervalos de concentrações parcelares ($\mu\text{g/L}$): $[\text{CHCl}_3] = 9,50\text{--}36,97$; $[\text{CHCl}_2\text{Br}] = 8,90\text{--}18,01$; $[\text{CHClBr}_2] = 5,19\text{--}22,7$; $[\text{CHBr}_3] = 0\text{--}6,56$. A grande discrepância verificada nos resultados obtidos nesse estudo pode ser devida a múltiplos fatores que influenciam a formação dos THM (Meyer, 1994):

- Tempo de contacto: maiores tempos de contacto entre o ácido hipocloroso e os precursores de THM promovem a formação dos mesmos;
- Temperatura: valores mais elevados de temperatura aumentam a probabilidade de formação de THM;
- pH: o aumento do pH da água promove a formação de THM;

- Concentração de brometos e iodetos: através da reação de oxidação existente entre o ácido hipocloroso e estes elementos químicos, formam-se compostos capazes de originar THM;
- Características e concentrações dos percursos: concentrações de agentes percursos maiores promovem a formação de THM;
- Concentração de cloro: uma concentração maior de cloro aumenta a quantidade do ácido hipocloroso existente e por conseguinte aumenta a formação de THM ao reagir com a matéria orgânica presente na água.

Na atualidade, a legislação portuguesa em vigor, relativa aos requisitos de qualidade e tratamento da água para uso em piscinas (Norma Portuguesa 4542: 2017), limita a concentração de trihalometanos na água em 100 µg/L. Entenda-se que a concentração do parâmetro trihalometanos totais é dada pela soma das concentrações dos quatro principais THM atrás referidos (TTHM).

- Tricloraminas

Apesar do CRC, em geral, ser útil na garantia de um poder de desinfecção adequado prolongado nas águas das piscinas, nem todos os seus constituintes possuem uma ação desinfetante semelhante. As tricloraminas (NCl_3), ao contrário das monocloraminas (NH_2Cl) e das dicloraminas (NHCl_2), não apresentam poder de desinfecção e são os compostos responsáveis pelo forte odor a cloro característico das piscinas interiores devido aos seus altos índices de volatilidade. Tal como os THM, são compostos mais densos que o ar, resultando numa acumulação significativa ao nível da superfície livre da água nas piscinas.

Como constituinte do CRC, as tricloraminas resultam das reações dos compostos clorados com a matéria orgânica azotada presente na água, sendo o estudo da sua composição alvo de análise por diversos autores (Blatchley e Cheng, 2010; Schmalz, *et al.*, 2011; Yue *et al.*, 2016). Estes estudos referem que a ureia, um dos constituintes predominantes da matéria orgânica azotada, é o principal precursor das tricloraminas, salientando-se a influência de fatores como o pH e a temperatura na sua formação. Yue *et al.* (2016) concluíram que, para um intervalo de valores de pH de 6,0 a 8,0, existe uma correlação entre as concentrações de ureia e de tricloraminas entre 96% e 99%. Apesar de vários estudos referirem que o principal precursor das tricloraminas é a amónia, esta resulta da degradação da ureia devido às reações ocorridas com o cloro (IARC, 2004). Posteriormente, a amónia formada irá reagir com o ácido hipocloroso e formar cloraminas, incluindo as tricloraminas (OMS, 2011). A concentração deste SPD depende, para além da concentração de ureia e de outros constituintes orgânicos, de fatores como a

agitação da água, o número de banhistas, o pH, a temperatura e a concentração de cloro livre presente na água (Nemery *et al.*, 2002; Soltermann, 2015). O cloro livre (CL) não é unicamente um percursor de tricloraminas, visto que ambos os compostos competem pelos mesmos parceiros de reação, pelo que a estabilidade das tricloraminas aumenta com a presença de CL (Soltermann *et al.*, 2014). Soltermann (2015) reportou que a concentração de tricloraminas na água de piscinas varia entre 0,1 μM e 0,5 μM (0,02-0,1 mg/L de Cl_2), o que corresponde geralmente de 2% a 10% da concentração molar de cloro livre.

Embora a generalidade dos riscos para a saúde e as legislações existentes estejam relacionadas com as tricloraminas presentes no ar, o estudo da presença deste composto na água é essencial, uma vez que, a água da piscina é a origem da sua ocorrência no ar envolvente dos tanques em instalações cobertas. Além disto, apesar das propriedades voláteis das tricloraminas e dos THM, a transferência das tricloraminas da água para o ar é, geralmente, mais demorada que o tempo de recirculação necessário para efetuar a desinfecção da água em piscinas, o que torna mais pertinente e relevante atuar sobre a eliminação destes compostos na sua fase aquática (redução na fonte) visando melhorar, cumulativamente, a qualidade da água e do ar envolvente no interior das instalações (Schmalz *et al.*, 2011).

2.4.1 Influência do ser humano e de fatores abióticos na cloração da água de piscinas

- Composição da água e influência do ser humano

O abastecimento de piscinas da tipologia em estudo pode ser efetuado com recurso a água doce, de origem superficial ou subterrânea (rede pública de abastecimento ou captação própria), água do mar ou água termal. Geralmente, recorre-se a águas com baixas concentrações de poluentes ou de matéria orgânica dissolvida, de modo a mitigar a potencial proliferação de microrganismos (Soltermann, 2015). Em geral, as águas subterrâneas apresentam teores de matéria orgânica menores do que as superficiais, contudo, podem ser mais ricas em brometos. Por consequência, o abastecimento simultâneo de piscinas com recurso a água com origens disípares, apesar de não ser proibido pela legislação existente, não é aconselhável, visto que a cloração posterior tenderá a promover o aparecimento de uma maior variedade de SPD superior, tais como os bromatos, devido à presença e posterior oxidação dos iões brometo, e as cloraminas em virtude da matéria orgânica dissolvida (Panyakapo *et al.*, 2008).

Hansen (2013) verificou que, para concentrações de CRL e de matéria orgânica (1 mg COT/L) constantes, com as mesmas condições de temperatura (25°C) e tempo de reação (48h), a concentração

de THM aumentava, aquando da presença de iões brometo, independentemente do pH da água (figura 2, adaptada de Hansen, 2013).

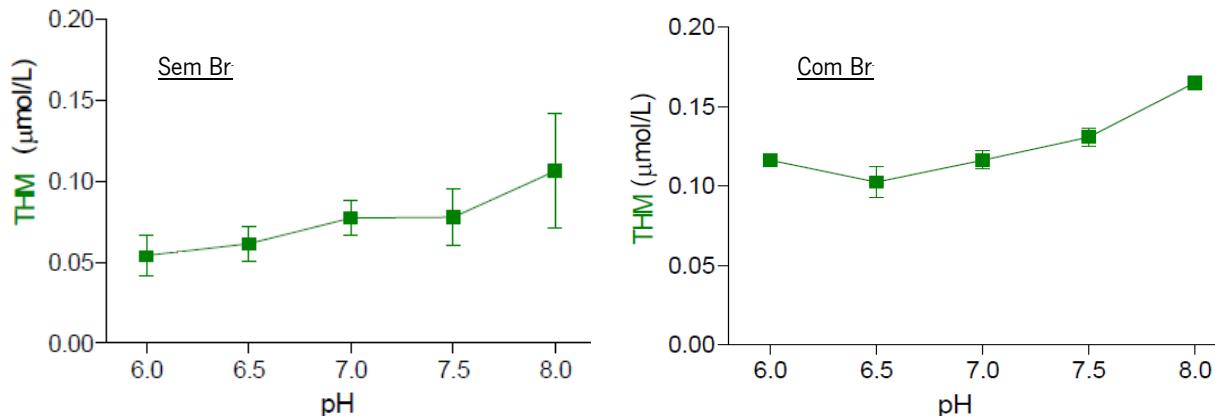


Figura 2: Influência da presença de iões brometo na água de enchimento e do pH na formação de THM após a desinfecção

A atividade humana constitui a principal fonte de contaminação e de precursores de subprodutos da desinfecção na água de piscinas. Entre as cargas poluentes introduzidas pelos banhistas salientam-se as de compostos azotados, presentes nas excreções produzidas (e.g., urina, suor, saliva, cabelo) e nas loções dérmicas (Soltermann, 2015; OMS, 2006). Se a presença de compostos azotados promove o aparecimento de SPD em águas cloradas, o aquecimento, a recirculação da água, os altos índices de humidade e uma eventual ventilação deficiente, contribuem para a criação de condições ideais para a proliferação de microrganismos patogénicos (de origem fecal ou não), degradando a qualidade da água (figura 3) (Soltermann, 2015). Estas condições são igualmente propícias à acumulação de substâncias tóxicas na interface água/ar (tricloraminas, trihalometanos).

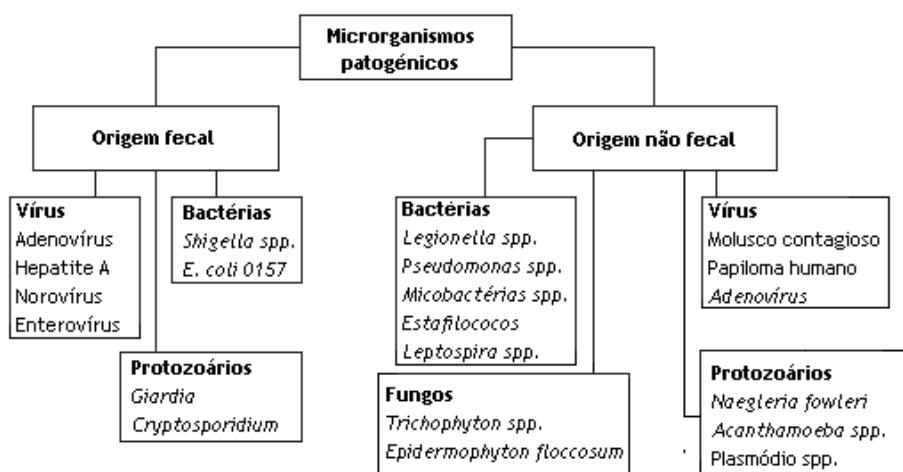


Figura 3: Potenciais microrganismos presentes em águas de piscinas (adaptada de OMS, 2006)

De acordo com William *et al.* (2009), a maioria dos compostos azotados introduzidos nas piscinas provêm do suor e da urina, destacando-se entre eles a ureia a amónia, os aminoácidos e a creatinina.

Apesar da composição do suor ser variável, este contém cerca de 1 g/L de compostos azotados, sendo 68% ureia e 18% amónia. Relativamente à urina, estima-se que cada banhista excrete em média 25 a 77.5 mL (Gunkel e Jessen, 1988; Erdinger *et al.*, 1997) representando assim uma concentração mássica de compostos azotados de 12,22 g/L. Destes, cerca de 84% estão presentes na forma de ureia e apenas 5% em forma de amónia (Jandik, 1977).

Dado que a mitigação dos riscos de origem microbiológica e química nas piscinas ser bastante complexa, é essencial garantir uma gestão e operação adequadas do tratamento da água. Atualmente, a entrada de matéria azotada associada ao banhista é pouco controlada, pelo que se preconiza a implementação de medidas simples no funcionamento das instalações, tais como a obrigatoriedade do uso de lava-pés e duches previamente à entrada na piscina, a utilização de toucas de banho, a interdição de comer e beber nas zonas aquáticas e o impedimento de introduzir quaisquer tipos de contaminantes que possam degradar a qualidade da água, de acordo com o previsto no Regulamento Técnico-Sanitário de Piscinas de Uso Público de 2009 (Baptista *et al.*, 2009), no sentido de se diminuir a quantidade de desinfetante a utilizar no processo de tratamento da água.

- pH e temperatura

As metodologias utilizadas no controlo da dose de produtos clorados adicionados são ainda muito centradas no teor mínimo de cloro residual livre a obter na água tratada, negligenciando, por vezes, a influência no sucesso da ação bactericida, de outros parâmetros de controlo, como o pH e a temperatura.

Dado que o ácido hipocloroso se caracteriza por ser um ácido fraco, tendencialmente acaba por se dissociar em função do pH e da temperatura da água. Para pH inferior a 6 a dissociação verificada é mínima, favorecendo a permanência do HOCl na água. Para um pH entre 6,5 e 8,5, o grau de dissociação aumenta consideravelmente, favorecendo a formação do ião hipoclorito (OCl). Valores de pH acima de 8,5 comprometem o efeito bactericida do desinfetante, uma vez que o ião hipoclorito possui um poder desinfetante reduzido comparativamente com o HOCl (OMS, 2006).

No que se refere ao efeito da temperatura, um estudo realizado por Abdul-Wahab e Namoos (2018) revelou que, para temperaturas de 20°C e 37°C e pH estável de 7,4, a concentração de OCl aumentava com a temperatura, após um tempo de contacto de 5 a 120 minutos. Tal facto deve-se à maior dissociação do HOCl com um aumento da temperatura da água da piscina.

A NP 4542: 2017 limita o pH da água a um valor mínimo de 7,0 e um valor máximo de 7,4. Através da análise da figura 4 verifica-se que, para o menor valor de pH permitido e para uma temperatura da água de 25°C, a percentagem de HOCl, ou seja, de cloro residual ativo, é cerca de 77%. Já para as mesmas condições de temperatura e para um pH de 7,4, a percentagem de HOCl desce para aproximadamente 54%. Face à mesma legislação, piscinas interiores públicas, dependentemente da natureza de atividades a que se destinam, devem apresentar temperaturas entre os 24°C e 32°C. Salienta-se que para a temperatura de 35°C realizou-se uma extrapolação com base nas concentrações dos constituintes do CRL às temperaturas inferiores ilustradas. Deste modo é contemplado o intervalo de temperatura da água mencionado na NP 4542: 2017.

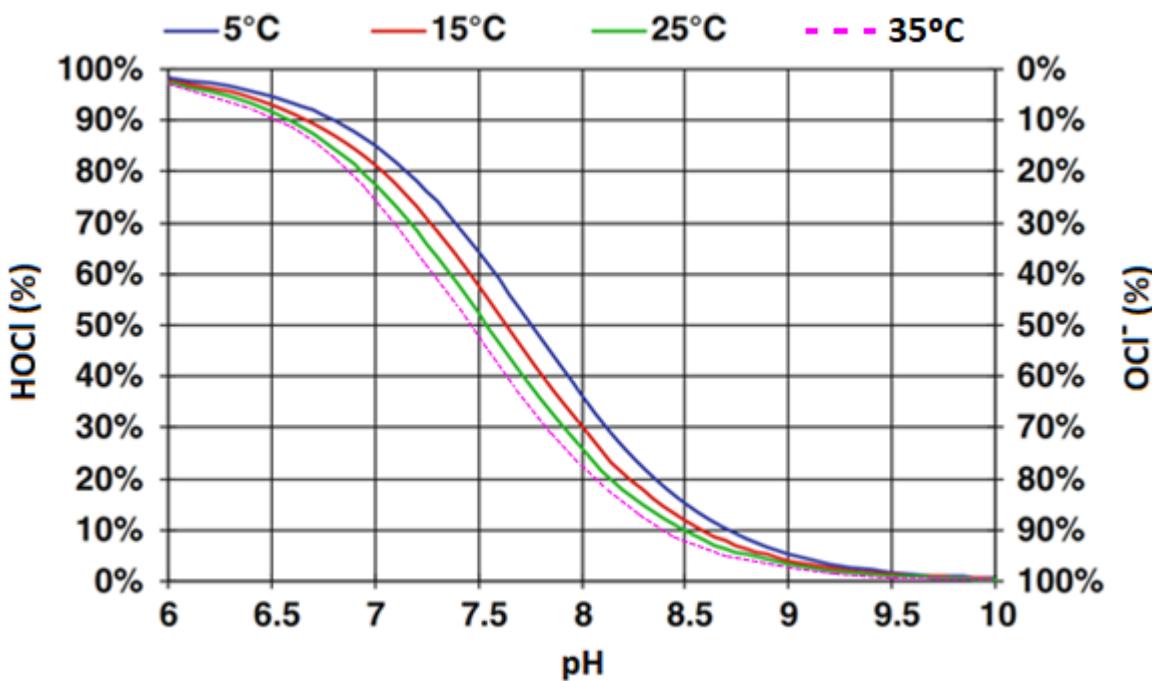


Figura 4: Influência do pH e da temperatura nas percentagens dos constituintes do CRL (adaptado de Brown *et al.*, 2011)

Relativamente aos THM e às tricloraminas, a influência do pH revela-se de forma diferenciada. No caso dos THM, para concentrações de HOCl, temperatura (25°C), matéria orgânica (1 mg COT/L), tempo de reação e concentração de brometos (1 mg/L) constantes, verifica-se um comportamento distinto das espécies de THM face à alteração do pH da água. Valores de pH mais altos promovem um aumento do dibromoclorometano, bromodíclorometano e clorofórmio, mas uma ligeira redução do bromofórmio (figura 5, adaptado de Hansen, 2013). Duma forma geral, conclui-se que a concentração total de THM aumenta com o aumento do pH (Hansen *et al.*, 2012).

Em contrapartida, para um valor constante de CRL, temperatura da água (28°C) e um tempo de reação de 24h, as tricloraminas diminuem com o aumento do pH da água (figura 6, reproduzido de Hansen *et*

al., 2013) (Hansen *et al.*, 2013). Para quantidades de cloro de 10 mg Cl₂/L, a influência das variações do pH não são muito significativas, todavia uma concentração de 35 mg Cl₂/L revela um efeito maior do pH na formação de tricloraminas, ou seja, rácios entre cloro e azoto maiores promovem uma diminuição da presença de tricloraminas (caso seja ultrapassado o *breakpoint*) (Hansen *et al.*, 2013; Schmalz *et al.*, 2011). Além disso, Schmalz *et al.* (2011) verificaram que a formação de tricloraminas, a partir da ureia, diminui 52% quando aumenta o pH de 7,1 para 7,7.

Analizando a concentração das tricloraminas na água em função da temperatura da mesma, será expectável, de acordo com a bibliografia, que o aumento da temperatura provoque uma diminuição da concentração das tricloraminas, já que a dissociação do HOCl em OCl⁻ é favorecida para temperaturas menores diminuindo, deste modo, o HOCl disponível e, consequentemente, a quantidade de tricloraminas.

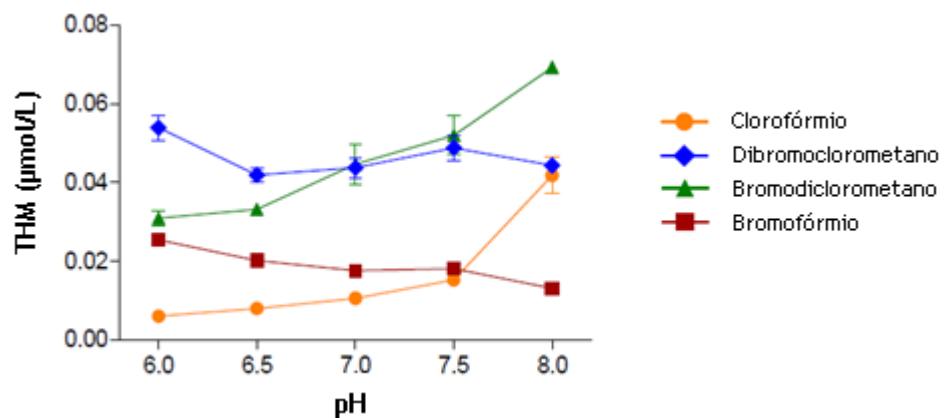


Figura 5: Influência do pH na presença de diferentes THM

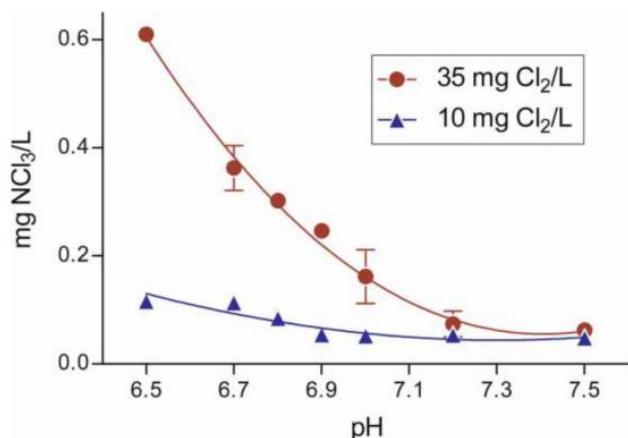


Figura 6: Influência do pH e da quantidade de cloro na formação das tricloraminas

- Potencial de oxidação-redução (ORP)

A generalidade das legislações internacionais relacionadas com o controlo sanitário das piscinas centra-se na medição/controlo da concentração de cloro residual livre presente na água. Contudo, concentrações iguais deste parâmetro podem representar poderes desinfetantes dispares, visto que o HOCl possui um poder oxidante/desinfetante consideravelmente superior ao do OCl⁻. Logo, para pH e temperaturas diferentes, a capacidade de desinfecção duma mesma concentração de CRL poderá ser substancialmente diferente (HP/NSW, 2013).

O potencial de oxidação-redução pode ser definido como a quantificação de um fluxo de eletrões entre um par de espécies químicas (par oxidação-redução), ou seja, representa a facilidade que determinada espécie química possui em oxidar a outra. No S.I., a unidade de medida padrão é o Volt (V).

Num par oxidação-redução, a espécie química que adquire eletrões é considerada o oxidante, por outro lado, o químico que os cede é o redutor. Relativamente à desinfecção da água de piscinas com compostos clorados, a maioria dos desinfetantes (oxidantes) consomem eletrões da matéria orgânica (redutor), oxidando-a. Esta ação de oxidação é tanto maior quanto maior for o ORP (HP/NSW, 2013). A tabela 3 sintetiza os ORP padrão (a 25°C) dos agentes oxidantes clorados e dos principais constituintes das águas naturais.

Tabela 3: Potenciais de oxidação-redução do CRL e elementos químicos presentes na água natural

	Semi-equação da reação do eléktrodo	E° (V)	
↑ Poder oxidante	$\text{HOCl}(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,63	↓ Poder Redutor
	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	+1,36	
	$\text{OCl}^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	+0,89	
	$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Cr}^{2+}(\text{aq})$	-0,41	
	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0,44	
	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2,37	
	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3,04	

A adição de oxidantes na água promove um incremento no potencial de oxidação-redução disponível. Em contrapartida, os agentes redutores possuem um efeito oposto aumentando, deste modo, a carência de cloro. É de salientar que a inclusão de ácido cianúrico, caso haja essa necessidade, diminui o potencial de oxidação-redução já que atua como um redutor (HP/NSW, 2013).

O efeito do pH no ORP manifesta-se de uma forma indireta. Valores de pH mais altos resultam num ORP menor devido à maior concentração de OCl^- na água, ao invés do HOCl . Consequentemente, estas condições originam uma desinfecção menos eficaz. Por outro lado, uma diminuição do pH aumenta o ORP em consequência da maior concentração de HOCl (HP/NSW, 2013). Através do diagrama de Pourbaix, representado na figura 7 (<http://www.sedimentaryores.net/Pipe%20Scales/Chlorine-chloramine.html>), é possível verificar a relação entre o pH e o ORP.

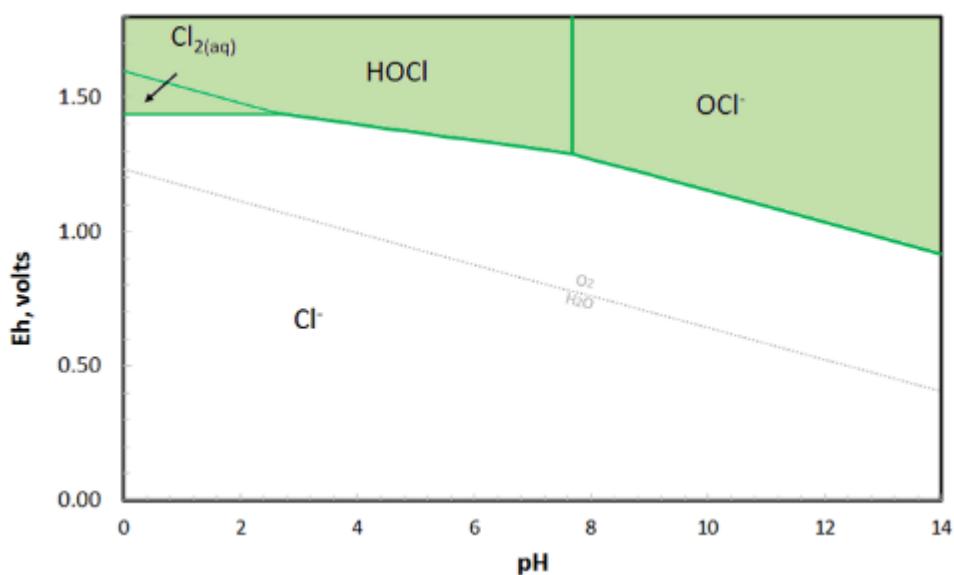


Figura 7: ORP do cloro em função do pH

O incremento da temperatura da água favorece a dissociação do HOCl , resultando em maiores concentrações de OCl^- e, por conseguinte, em valores do ORP menores (figura 8, adaptada de Vasquez, 2005).

O efeito do potencial oxidação-redução na formação dos SPD em análise é por isso indireta, pois a variação do ORP afeta as concentrações de HOCl e OCl^- , os quais, sim, podem influenciar diretamente a produção de THM e tricloraminas.

Por essa razão, existe uma correlação muito ténue entre as medições do potencial de oxidação-redução e do cloro residual livre, dado que no primeiro caso é monitorizado o poder de oxidação do CRL, enquanto no segundo caso é controlada a concentração do HOCl e do OCl^- (HP/NSW, 2013). Assim, a implementação de métodos de monitorização do ORP em complementaridade com as metodologias de controlo do CRL seria benéfica para o controlo da qualidade da água das piscinas, em termos microbiológicos, dada a diferença de poder desinfetante de cada um desses compostos.

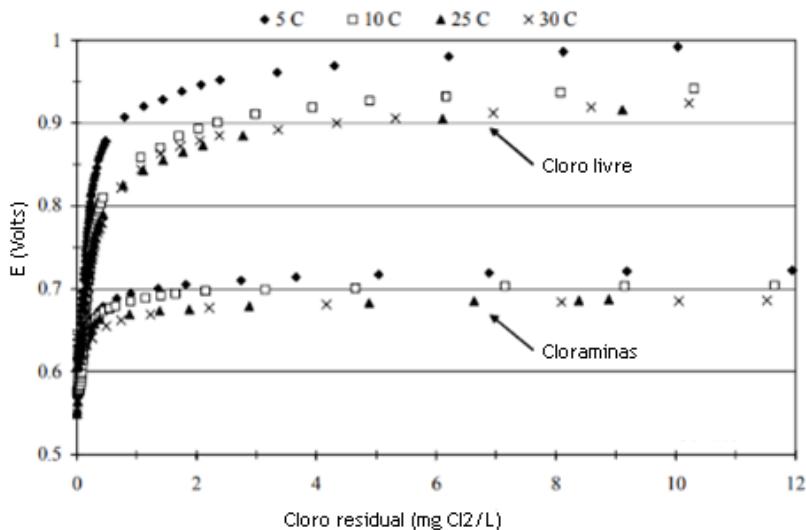


Figura 8: Influência da temperatura no ORP do cloro livre e do cloro combinado

Em Portugal, a legislação em vigor sobre a qualidade e tratamento da água de piscinas (NP 4542: 2017) não contempla nenhuma diretiva relacionada com o valor mínimo recomendável para o potencial de oxidação-redução. Todavia, o Conselho Nacional da Qualidade recomenda valores do ORP entre 690 e 780 mV (medido através de elétrodos de calomelano com resistividade de 10,13 a 10,14 Ω) (Diretiva CNQ N.º23/93).

- Ácido cianúrico

Em piscinas com elevada exposição à radiação solar, é necessário utilizar maiores doses de composto clorado para se atingir o mesmo nível de desinfecção. Tal facto deve-se à instabilidade do ácido hipocloroso (HOCl) quando este é submetido à radiação UV. A radiação UV promove a conversão do ácido hipocloroso (HOCl) em ácido clorídrico (HCl), que não possui poder desinfetante, diminuindo assim a eficácia da desinfecção. De modo a contrariar esta reação, recorre-se usualmente à adição de ácido cianúrico (C₃H₃N₃O₃) (HP/NSW, 2013), que permite aumentar a estabilidade do ácido hipocloroso devido à formação de uma ligação dupla (ácido dicloroisocianúrico) ou tripla (tricloroisocianúrico) com o cloro (equação 8).



A figura 9 (Canelli, 1974: adaptada de Lonza, 2019.) ilustra o efeito da radiação UV na quantidade de ácido hipocloroso, existente em águas com e sem ácido cianúrico, que não é linear, sendo as primeiras 5 mg/L de ácido cianúrico as mais eficazes na estabilização do ácido hipocloroso, independentemente da concentração inicial de CRL. Após uma hora da adição do composto clorado, águas que não possuam ácido cianúrico e estejam submetidas a radiação UV perdem cerca de 75% de cloro residual livre ativo (HOCl), diminuindo assim o poder desinfetante. Por outro lado, águas com 20 mg/L e 60 mg/L perdem cerca de 25% e 20% respetivamente. É de salientar que concentrações de ácido cianúrico entre 20 e 100 mg/L promovem um pequeno incremento na estabilização do HOCl, independentemente do tempo de contacto (Lonza, 2019).

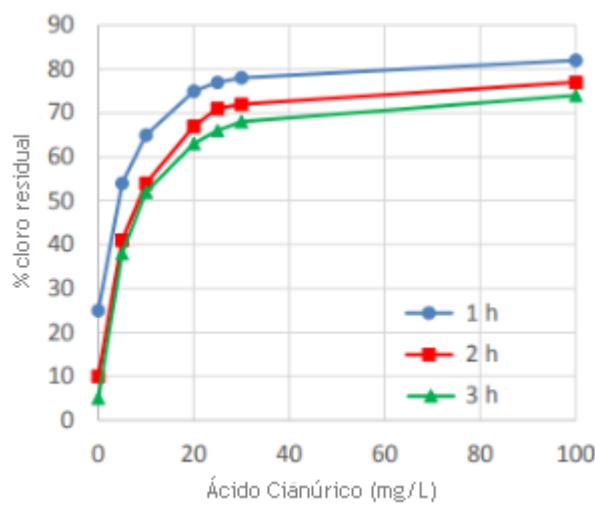


Figura 9: Efeito do ácido cianúrico no CRL remanescente na água de uma piscina sujeita a radiação solar

Apesar deste efeito positivo, a adição de ácido cianúrico também reduz o poder desinfetante do cloro residual livre ativo devido à sua ação estabilizante. Águas com concentrações de ácido cianúrico de 50 mg/L necessitam de um tempo de contacto de 5 min para eliminação de 4 Log (99,990%) de *Pseudomonas aeruginosa*, ao invés de 1 minuto no caso de águas sem adição deste ácido (HP/NSW, 2013). Face à inibição da ação bactericida provocada por este ácido, algumas normas internacionais permitem um aumento dos valores-limite do CRL. Segundo a legislação australiana (HP/NSW, 2013), piscinas com adição de ácido cianúrico devem possuir até 3 mg/L de CRL, já para a *Pool Water Treatment Advisory Group* (PWTAG) (2016) essa concentração deverá estar entre 2,5 mg/L e 5 mg/L.

A utilização de ácido cianúrico em piscinas deve ser tida em consideração no processo de renovação da água, visto que o tratamento efetuado não o consegue remover, o que motiva a sua acumulação. Assim, é essencial manter uma concentração de ácido cianúrico adequada para evitar o bloqueio do efeito desinfetante do cloro (*chlorine lock*), para concentrações muito elevadas desse ácido e a transformação

do ácido hipocloroso em ácido clorídrico no caso de quantidades baixas (OMS, 2006). De acordo com a (OMS), este efeito de bloqueio não ocorre para concentrações de ácido cianúrico menores que 200 mg/L, mas não são recomendados valores acima de 100 mg/L. Na legislação portuguesa (NP 4542: 2017) o valor-limite máximo para este ácido é de 100 mg/L.

Estudos realizados no *Center for Disease Control and Prevention* (CDC), nos EUA, para avaliação do efeito do ácido cianúrico na eficácia de remoção de *Cryptosporidium* (Murphy *et al.*, 2015) comprovaram que um aumento da concentração de ácido cianúrico provoca uma redução do ORP (figura 10). Esta redução é tanto mais abrupta quanto menor for a concentração de CRL (Lonza, 2019). Em piscinas interiores sem exposição solar não deve ser adicionado ácido cianúrico, já que não existe nenhum benefício na sua utilização.

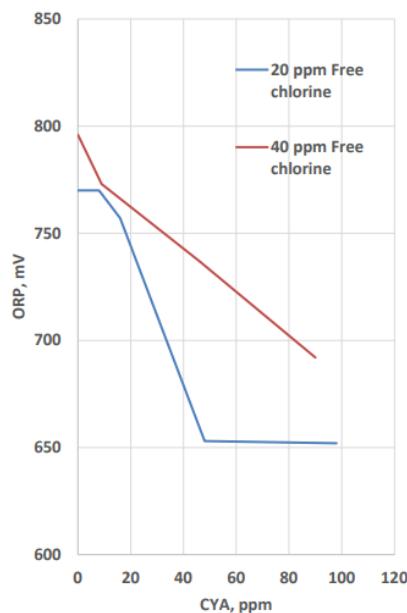


Figura 10: Influência do ácido cianúrico no ORP para diferentes concentrações de CRL (reproduzido de Lonza, 2019)

A adição de ácido cianúrico no processo de desinfecção com compostos clorados, além de diminuir a quantidade de cloro livre ativo disponível, faz aumentar o tempo de contacto necessário para eliminação de microrganismos patogénicos na água. Assim, é expectável que a concentração tanto de THM como de tricloraminas diminuam com o aumento do ácido cianúrico adicionado, uma vez que o HOCl é um dos principais responsáveis pela formação destes SPD, na presença de matéria orgânica. Salienta-se que não foi considerada a influência do tempo de contacto na formação de ambos os SPD.

A figura 11 ilustra as correlações existentes entre diversos fatores abióticos (coluna central) e a sua influência (colunas laterais) na variação da concentração de CRL.

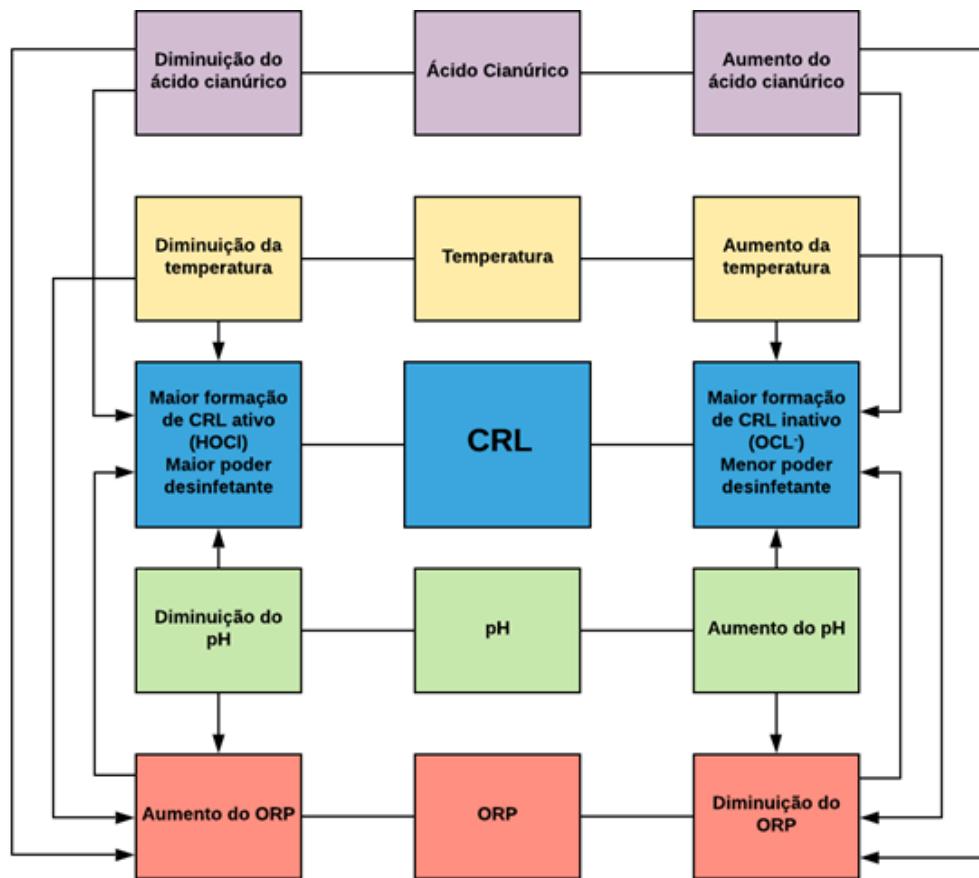


Figura 11: Influência de fatores abióticos na concentração do cloro residual livre

2.4.2 Vias de exposição e efeitos na saúde humana dos subprodutos da cloração

Nos últimos anos, a preocupação com os efeitos nocivos dos subprodutos resultantes da cloração da água de piscinas aumentou, bem como o número de SPD identificados. Uma vez que alguns dos SPD são bioacumuláveis, uma exposição prolongada a este tipo de compostos pode ter consequências nefastas na saúde a longo prazo. Por outro lado, a sua toxicidade pode ter efeitos agudos e revelar-se problemática a curto prazo. De acordo com Cammann *et al.* (1995) o tempo de excreção de trihalometanos absorvidos pelo sangue durante uma sessão de natação é de uma noite, pelo que sessões de natação intervaladas por tempos menores promove uma bioacumulação mais intensa destes compostos no banhista. Os mesmos autores referem também que a excreção destes compostos através da urina é apenas parcial e inferior a 10% dos THM absorvidos, logo existe sempre a bioacumulação destes compostos sendo um importante fator de risco para a saúde pública.

Em piscinas interiores, a exposição do ser humano aos SPD com cloro deve-se à ingestão (accidental) de água, à inalação e à absorção dérmica. Contudo, a contribuição da ingestão depende da quantidade de água ingerida accidentalmente pelo banhista, que por sua vez é influenciada pela sua experiência, idade

e o tipo de atividade que realiza (Baptista *et al.*, 2009; Pedroso, 2009). De acordo com a OMS, a ingestão média de água pelas crianças e por adultos durante uma sessão de natação será, em média, de 37 mL e 16 mL, respetivamente.

Dadas as características dos THM e das tricloraminas (volatilidade e densidade superior à do ar), há uma acumulação destes compostos ao nível da superfície livre da água da piscina, sendo a sua inalação considerável e função da intensidade e tempo do exercício de cada utente. Da análise efetuada por Sá *et al.* (2011), concluiu-se que a concentração de THM em 5 piscinas interiores públicas, a 5 cm da superfície livre, era superior em 33% à concentração a 1,50 m da superfície livre. Consequentemente, a inalação de THM pelos nadadores é superior à dos utentes que circulam na piscina fora do tanque.

Além da absorção dérmica, os THM podem ter impacto direto na pele, olhos e membranas mucosas (OMS, 2006). Raykar *et al.* (1988) sugerem a existência de duas vias de transporte através do estrato córneo (camada mais externa da pele): uma para substâncias lipofílicas, como por exemplo os THM (Rivera-Núñez. *et al.*, 2012), e outra para substâncias hidrofílicas. Fatores como a temperatura da água, tempo de contacto e concentração dos SPD na água influenciam a extensão da exposição dérmica a estes compostos (OMS, 2006).

Relativamente aos THM, estudos epidemiológicos (Mohamadshafiee e Taghavi, 2012; Villanueva *et al.*, 2007) comprovaram que estes SPD afetam o sistema imunitário e o crescimento celular, aumentando assim a probabilidade de ocorrência de mutações do ADN que poderão originar o aparecimento de doença oncológica em vários órgãos (bexiga, cólon, sangue e mama). Problemas dermatológicos, de infertilidade e de desenvolvimento intrauterino são também associados ao efeito da exposição prolongada a THM (Mohamadshafiee e Taghavi, 2012). Tendo em conta o seu potencial carcinogénico, o clorofórmio, o dibromoclorometano e o bromofórmio são considerados pela USEPA como *carcinogen type B2* (provavelmente cancerígeno para o ser humano) e o bromodíclorometano como *carcinogen type C* (possivelmente cancerígeno para o ser humano).

Nas últimas décadas, o aparecimento em países mais industrializados de problemas alergológicos (asma atópica e o eczema) sofreu um incremento significativo, sendo a asma, a doença crónica mais comum em crianças (Pedroso, 2009). Num estudo realizado por Bernard *et al.* (2003) concluiu-se que a maior frequência de piscinas interiores com um sistema de desinfeção usando produtos clorados estava correlacionada com uma hiper-permeabilidade do epitélio respiratório, responsável pela proteção das vias aéreas, e consequentemente, com o diagnóstico de asma em crianças. Assim, sendo os SPD com cloro os principais responsáveis pela prevalência de asma em crianças, estudos realizados

demonstraram que o principal agente causador desta doença são as tricloraminas (Bernard *et al.*, 2007; Thickett *et al.*, 2002).

Para além dos problemas atrás descritos, a inflamação ocular e das vias respiratórias dos utentes (nadadores e funcionários) são outros dos sintomas associados à presença de tricloraminas na água das piscinas e sua volatilização (Thickett *et al.*, 2002).

Atualmente, não existe qualquer tipo de regulamentação acerca do controlo de tricloraminas na água de piscinas. Contudo, desde que foi estabelecida uma correlação entre as tricloraminas presentes no ar e as irritações oculares e respiratórias em instrutores de natação (concentrações superiores a 0,5 mg/m³) (Hery *et al.*, 1995), foi sugerido a adoção deste valor como um “valor-limite de conforto” (Fantuzzi *et al.*, 2013). Em Portugal, não existe uma norma regulamentar para a concentração máxima de tricloraminas na água e no ar do espaço envolvente das piscinas interiores, mas, de acordo com o Regulamento Técnico-Sanitário de Piscinas de Uso Público (2009), a concentração máxima de referência é de 0,5 mg/m³.

2.5 Controlo da presença de tricloraminas na água

O controlo da concentração de tricloraminas na água implica a monitorização das concentrações presentes e a aplicação de técnicas de remoção adequadas sempre que os seus valores excedam os limites legais dos valores paramétricos.

2.5.1 Técnicas de medição da concentração de tricloraminas: cromatografia gasosa acoplada à espectrofotometria de massa por introdução de membrana (GC/MS)

A espectrofotometria de massa é atualmente uma técnica analítica amplamente utilizada, devido à versatilidade das suas aplicações, sendo capaz de detetar e identificar, com grande sensibilidade, a estrutura de uma molécula e a sua composição isotrópica bem como de quantificar misturas complexas, caso seja associada a técnicas de separação cromatográfica.

O principal requisito de funcionamento desta técnica é a necessidade de todos os seus componentes estarem submetidos a condições de vácuo, de forma a garantir a livre circulação dos iões durante as várias etapas do processo sem colidirem ou interagirem entre si ou com outros componentes (Ramos, 2012).

O espectrofotómetro é essencialmente constituído por um dispositivo de introdução da amostra, uma fonte de iões, um analisador de massa, um detetor/amplificador e um sistema informático para aquisição

e tratamento de dados. Relativamente ao seu funcionamento, a primeira etapa consiste na introdução da amostra no sistema, a qual vai determinar a técnica de medição a utilizar (Beckmann *et al.*, 2009). Introduzida a amostra ocorre a ionização, onde os iões formados, independentemente da sua carga, são acelerados em direção ao analisador de massa. Neste componente, os iões são separados e os seus fragmentos (resultantes do excesso de energia interna transferida para a molécula durante o processo de ionização) carregados de acordo com a sua razão massa/carga (m/z). Uma vez no detetor, os iões separados sofrem uma transformação da sua corrente iônica em elétrica, sendo a sua intensidade de corrente elétrica diretamente proporcional à quantidade dos iões formados. Por último, no momento da transformação da corrente iônica em corrente elétrica, são emitidos sinais elétricos, os quais são processados e armazenados pelo sistema informático acoplado, originando um espectro de massa (abundância relativa dos iões em função da sua razão massa/carga) (Ramos, 2012).

Relativamente à análise das tricloraminas na água de piscinas com recurso a esta técnica, dadas as características voláteis deste composto, a introdução da amostra da água de piscina é efetuada via membrana (Soltermann *et al.*, 2014). Trata-se de uma membrana permeável, colocada entre a amostra e o vácuo do analisador. Visto que a concentração das componentes voláteis presentes na amostra é nula no lado do vácuo, todos estes compostos são para lá transferidos devido ao gradiente de pressão existente (Inglett *et al.*, 2013). Após cumpridas todas as restantes etapas do processo (referidas anteriormente), a medição das tricloraminas no espectro de massa é realizada através da análise da razão massa/carga de 88 m/z (Soltermann *et al.*, 2014).

2.5.2 Técnicas de remoção de tricloraminas

- Carvão ativado

A utilização de filtros de areia e de carvão ativado com atividade biológica para remoção de matéria orgânica natural presente na água de piscinas, antes da cloração da mesma, é uma prática generalizada para mitigar a formação de cloro combinado e, consequentemente, a concentração de tricloraminas (Sakuma *et al.*, 2015). Apesar da simplicidade desta operação física, o tempo percolação exigido é relativamente elevado e dependente da temperatura da água. Temperaturas menores diminuem a eficiência de remoção do carvão ativado, por conseguinte, uma vez que a temperatura da água (em piscinas da tipologia em estudo) varia entre os 24°C e os 32°C, a influência da temperatura pode ser negligenciável. De forma a aumentar a eficácia de remoção da matéria orgânica (e.g. amónia), Sakuma *et al.* (2015) e Matsushita *et al.* (2017) preconizaram o uso de SPAC (*superfine powdered activated*

carbon), cujo diâmetro médio das partículas (D_{50}) é inferior a $1\mu\text{m}$, utilizando uma substância com a partículas de menor dimensão, de modo a aumentar a superfície específica do adsorvente (por unidade de peso).

Relativamente à aplicabilidade do SPAC para remoção de tricloraminas, Sakuma *et al.* (2015) concluíram que a remoção deve-se à decomposição das tricloraminas em azoto gasoso e iões de hidrogénio e cloro. Assim, Matsushita *et al.* (2017) transferiram as amostras de tricloraminas anteriormente preparadas e de SPAC para recipientes de vidro, sendo devidamente selados garantido a inexistência de ar e a volatilização das tricloraminas. De acordo com os mesmos autores a taxa de remoção de tricloraminas para um tempo de contacto de 60 minutos e uma temperatura de 20°C é cerca de 95%.

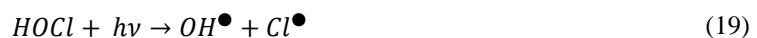
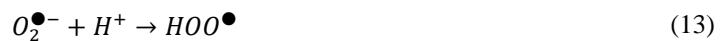
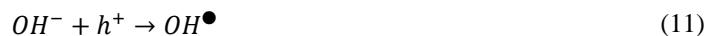
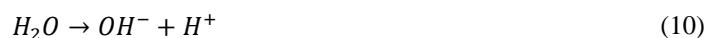
- Fotocatálise

A fotocatálise é o processo de quebra de uma molécula que ocorre quando um agente photocatalisador é irradiado por uma fonte luminosa suficientemente capaz de promover a transferência de eletrões de diferentes níveis de energia, nomeadamente entre a camada de valência (menor energia), e a camada de condução (maior energia) formando pares eletrão-lacuna (Ribeiro, 2013). De acordo com a precedência das camadas energéticas anteriormente referidas, os catalisadores podem ser condutores (níveis de energia contínuos sem separação da camada de valência e a camada condutora), semicondutores (níveis de energia descontínuos, porém com possibilidade de transferência de eletrões caso a energia fornecida seja suficiente) e não condutores (níveis de energia descontínuos sem possibilidade de transferência de eletrões) (Paschoalino, 2008).

O processo de fotocatálise pode ser subdividido em dois tipos: homogénea e heterogénea. Na fotocatálise homogénea, o agente catalisador e o substrato encontram-se numa única fase, por outro lado, na fotocatálise heterogénea, o catalisador e o substrato estão em fases distintas (geralmente sólido e líquido, respetivamente) e só posteriormente é que o catalisador é colocado no meio onde atuará como photocatalisador.

No caso da fotocatálise, com recurso a um semicondutor, aplicada à remoção de tricloraminas no ar, quando o eletrão é transferido da camada de valência para a de condução na presença de uma molécula de H_2O (água), esta reage com o catalisador (TiO_2) formando radicais hidroxilo (OH^\bullet) altamente instáveis que, posteriormente, irão reagir com as moléculas de NCl_3 e decompor a mesma. Já o eletrão transferido para a camada de condução reage com o oxigénio resultando em peróxido (H_2O_2) e aníones super-peróxido

(O_2^\bullet) capazes de darem origem a radicais hidroxilo responsáveis pela decomposição das moléculas de NCI_3 (Gérardin *et al.*, 2013; Ribeiro, 2013). Uma vez decompostas, as moléculas de ácido hipocloroso ($HOCl$) obtidas, quando sujeitas a radiação devido à sua fotólise, podem ser decompostas em radicais OH^\bullet e Cl^\bullet (equação 19) responsáveis pela decomposição de NCI_3 (equação 16). As equações 9 a 19 representam o mecanismo de decomposição das tricloraminas durante a fotocatálise das tricloraminas sugerido por Gérardin *et al.* (2013). Este processo é influenciado pela intensidade da fonte luminosa (maiores intensidades promovem maiores taxas de decomposição) e pela humidade relativa (condições mais húmidas são propícias a maiores taxas de decomposição), contudo é independente da concentração inicial de tricloraminas.



2.6 Enquadramento legislativo de parâmetros de controlo sanitário em piscinas

Atualmente, a qualidade da água de uma piscina é afetada por 4 intervenientes: nadadores, técnicos de natação, entidades gestoras, operadores das instalações, todavia nem sempre foi assim devido à carência de legislação referente a esta temática. No passado, o controlo da qualidade da água realizava-se com observações organoléticas, o que se revelava claramente insuficiente e colocava em risco a saúde dos utilizadores deste tipo de instalações (Rodrigues, 2014).

Em Portugal, a primeira tentativa de implementação de normas referentes às piscinas data o ano de 1944 (Decreto nº 33583/44, de 24 de março), onde são meramente referidas determinações de âmbito administrativo e processual sem qualquer carácter técnico ou normativo. Em 1959, dá-se a publicação

do Regulamento das Condições Técnicas e de Segurança dos Recinto de Espetáculos e Divertimentos Públicos (Decreto nº 42662/59 de 20 de novembro) onde são introduzidos alguns aspetos construtivos básicos, assim como, a obrigatoriedade de construção de bacias lava-pés em todo o perímetro do cais e de caleiras para eliminação de detritos superficiais. Mais tarde, por volta de 1972/1973 surgem as primeiras normas referentes a esta temática com a implementação das “Normas Genéricas sobre Construção de Piscinas Públicas ou de Utilização Coletiva”. Um ano mais tarde surgiram as “Normas Regulamentares para o Dimensionamento de Cubas e Torres de Saltos” (Matos, 2013).

Dada a subsistência da ausência de algum documento normativo acerca dos parâmetros da qualidade da água em piscinas por esta altura, a qualidade da mesma não era satisfatória. Contudo, a escassez de recursos aliada ao desconhecimento e complexidade de manuseamento dos equipamentos contribuiu para que, apenas em 1993, fosse publicada a Diretiva CNQ nº 23/93, de 24 de maio que abrangia, para todas as piscinas coletivas, aspetos construtivos, funcionais e qualitativos, sendo ainda hoje, apesar de se encontrar revogada, utilizada como guia para projetistas. Esta diretiva foi o primeiro documento normativo português que estabeleceu parâmetros de qualidade microbiológica e físico química para controlo da qualidade da água em piscinas (Matos, 2013). No ano de 2009, com a implementação do Decreto-Lei nº 82/2009, as autoridades de saúde passaram a ser entidades responsáveis pela vigilância sanitária de estabelecimentos de utilização pública, tais como piscinas públicas, e por realizar eventuais correções nas medidas anteriormente impostas a fim de proteger a saúde pública. Consequentemente, em novembro desse mesmo ano, a Divisão de Saúde Ambiental da Direção-Geral de Saúde publicou a Circular normativa nº 14/DA, na qual são estabelecidos procedimentos a adotar para controlo da qualidade da água, parâmetros microbiológicos e físico-químicos a avaliar e os respetivos valores limite ou indicativos.

Hoje em dia, a legislação que vigora em Portugal relativa à qualidade da água de piscinas de uso público é a Norma Portuguesa 4542 de 2017 (NP 4542: 2017) onde são estipuladas características às quais a água utilizada deve obedecer para que a sua composição físico-química e microbiológica seja compatível para os usos previstos, sem pôr em risco a saúde humana (*Norma Portuguesa 4542: 2017*).

Dadas as discrepâncias verificadas, atualmente, entre legislações internacionais e portuguesa relativas à qualidade da água de piscinas de uso público, procedeu-se com uma análise comparativa dos principais requisitos de qualidade correlacionados com os subprodutos gerados pela cloração das águas, nomeadamente as tricloraminas e os THM. Para além das normas em vigor, em cada um dos países foram também incluídas diretivas ainda aplicadas.

- pH e temperatura

No que se refere à concentração hidrogeniónica (pH) da água das piscinas não existe consenso no intervalo de valores permitido. De acordo com a legislação e recomendações analisadas, o pH pode variar entre os 6,5 e 8,0 constituindo uma diferença de 19% do valor máximo para o valor mínimo (tabela 4). Como referido, valores de pH diferentes promovem diferentes graus de dissociação do cloro e, por consequência, concentrações de CRL ativo díspares.

Tabela 4: Valores Limite de pH na utilização de compostos clorados para desinfeção das piscinas

PT	FR	GER	DNK	UK	EUA	AUS	NZL	INT	
NP 4542 (2017)	AFSSET	DIN 19643	DS/EN ISO 20380	PWTAG- COP*	ANSI	NSW	NZS 5826	OMS 2006	
pH	7,0 – 7,4	6,9 – 7,7	6,5 – 7,2	7,0 – 8,0	7,2 – 7,4	7,2 – 7,4	7,0 – 7,8	7,2 – 8,0	7,2 – 7,8

*Valores Recomendados

Da análise da figura 12, pode-se constatar que, para pH= 6,5 e pH= 8,0 e uma temperatura de 25°C, o HOCl existente na água corresponde a cerca de 92% e 26%, respectivamente, do CRL existente, traduzindo uma redução da eficácia de desinfeção em cerca de 56%.

Relativamente às discrepâncias verificadas, constata-se que a eficiência da desinfeção é maior para menores valores de pH, mas as águas muito ácidas, sendo agressivas, são prejudiciais quer para a preservação de equipamentos e circuitos hidráulicos, quer para a fisiologia humana (HP/NSW, 2013).

Atualmente, de forma a garantir condições de conforto térmico propícias ao tipo e intensidade da atividade em piscinas interiores, estipularam-se os intervalos de temperatura das suas águas. Segundo as normas analisadas, o valor mínimo relativo a este parâmetro é de 24°C e o valor máximo de 34°C (tabela 5). Deste modo, na definição da temperatura da água de uma piscina é essencial garantir o compromisso entre condições de conforto, limite legal e poder de desinfeção.

Recorrendo novamente à figura 12, verifica-se que o aumento da temperatura provoca, nas mesmas condições de pH, uma diminuição da quantidade de HOCl disponível, diminuindo a ação bactericida do desinfetante. Águas cloradas com um pH=7,5 a temperaturas de 25°C e 35°C possuem uma concentração de HOCl entre 52% e 48% (redução próxima de 4%) Essa redução poderia ser superior a 20%, no caso de não se efetuar o aquecimento da água.

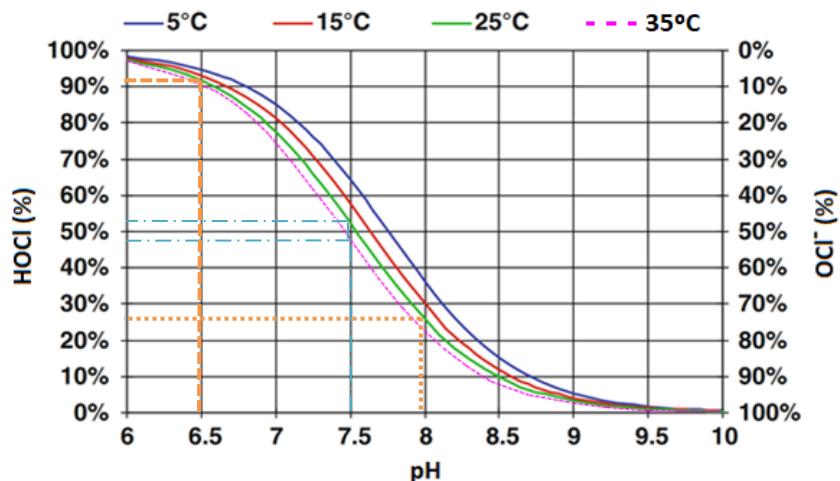
Figura 12: Influência do pH e da temperatura nas percentagens dos constituintes do CRL (adaptado de Brown *et al.*, 2011)

Tabela 5: Valores limite da temperatura de águas de piscinas

PT	FR	GER	DNK	UK	EUA	AUS	NZL	INT
NP 4542 (2017)	AFSSET	DIN 19643	DS/EN ISO 20380	PWTAG- COP	ANSI	NSW	NZS 5826	OMS 2006*
T (°C)	24 – 32	-	24 - 28	26 - 32	25 - 34	-	-	26 - 30

*Valores Recomendados

- Cloro residual

No que diz respeito ao CRL, todas as normas em análise, com exceção da norma australiana de Nova Gales do Sul (2013) e da OMS, possuem um intervalo de valores-limite para este parâmetro. A OMS (2006) definiu um valor máximo de CRL de 1,2 mg Cl₂/L, mas não estabelece nenhum limite mínimo para essa concentração. Por outro lado, a HP/NSW (2013) apenas limitou um valor mínimo de 2 mg Cl₂/L. Comparando as restantes normas, verifica-se que os valores de CRL admitidos variam entre 0,5 e 7,0 mg Cl₂/L, resultando numa diferença de 96% (tabela 6).

Tabela 6: Valores limite de CRL na água de piscinas

PT	FR	GER	DNK	UK	EUA	AUS	NZL	INT
NP 4542 (2017)*	AFSSET	DIN 19643	DS/EN ISO 20380	PWTAG- COP**	ANSI	NSW	NZS 5826	OMS 2006
CRL (mg/L)	0,5 – 2,0	0,4 – 1,4	0,7 – 1,2	0,5 – 5,0	0,5 - 1	1,0 – 4,0	>2,0	1,5 – 7,0

* CRL ∈ [0,5 ; 1,2] para pH ∈ [6,9 ; 7,4] e [1,0 ; 2,0] para pH ∈ [7,5 ; 8,0]

**CRL ∈ [0,5 ; 1,0] com utilização de hipoclorito; CRL ∈ [2,5 ; 5,0] com utilização de isociunaratos clorados

Face aos valores limite referentes ao cloro combinado impostos pelas legislações analisadas verifica-se que países como Portugal e Dinamarca não possuem parametrização relativamente a este parâmetro diretamente, porém, dado que o cloro total corresponde à soma do cloro livre e do cloro combinado e que no caso português a concentração de CT é obrigatoriamente inferior à soma do CRL com 0,5, é expectável que 0,5 mg Cl₂/L seja o limite máximo de CRC permitido. Em contrapartida, nas restantes normas analisadas, com exceção da OMS (2006), salienta-se que o valor máximo admitido é de 1,5 mg Cl₂/L, enquanto que o menor valor é de 0 mg Cl₂/L (tabela 7).

Tabela 7: Valores limite de CRC em água de piscinas

PT	FR	GER	DNK	UK	EUA	AUS	NZL	INT
NP 4542 (2017)	AFSSET	DIN 19643	DS/EN ISO 20380	PWTAG-COP	ANSI	NSW	NZS 5826	OMS 2006
CRC (mg/L)	-	< 0,6	< 0,2	< 1	< 0,2	< 1	0 – 1,5	< 50% CRT

Assim sendo, na pior das situações, dentro do intervalo de valores permitido [0 – 1,5] mg Cl₂/L, é possível que piscinas de tipologia e condições semelhantes, não possuam qualquer vestígio de cloro combinado ou que a sua concentração atinja 1,5 mg Cl₂/L. Portanto, piscinas com uma concentração de CRC nula não têm capacidade de desinfecção residual. Antagonicamente, água com elevadas concentrações, apesar de apresentar poder de desinfecção residual, possui, eventualmente, grandes quantidades de tricloraminas responsáveis por causarem malefícios na saúde pública.

As legislações portuguesa e alemã parametrizam o cloro total a partir do cloro livre. Verifica-se, ainda, que o valor máximo mais restritivo se encontra na norma francesa (0,6 mg Cl₂/L) e o mais permissivo na norma australiana de Nova Gales do Sul (10 mg Cl₂/L), constituindo uma diferença de concentrações de 94% (tabela 8).

Tabela 8: Valores limite de CRT em água de piscinas

PT	FR	GER	DNK	UK	EUA	AUS	NZL	INT
NP 4542 (2017)	AFSSET	DIN 19643	DS/EN ISO 20380	PWTAG-COP	ANSI	NSW	NZS 5826	OMS 2006
CRT (mg/L)	< CRL + 0,5	< 0,6	< CRL + 0,2	-	-	< 10	-	-

- Ácido cianúrico e potencial de oxidação redução

O controlo da concentração de ácido cianúrico é atualmente uma prática de cariz obrigatório de forma a proporcionar uma água segura aos banhistas. Apesar disto, com a exceção da legislação em vigor na Nova Zelândia, as restantes normas apenas impõem um valor-limite máximo para a concentração deste parâmetro, pelo que, do ponto de vista legal, é permitida uma concentração nula de ácido cianúrico na água de uma piscina. Deste modo são contempladas as piscinas interiores sem exposição solar, uma vez que não necessitam da adição deste ácido.

De acordo com os valores limite em análise (tabela 9), as concentrações mínima e máxima permitidas são, desconsiderando o valor limite mínimo imposto pela Nova Zelândia, 0 mg/L e 150 mg/L.

Tabela 9: Valores limite de ácido cianúrico em piscinas com exposição solar

PT	FR	GER	DNK	UK	EUA	AUS	NZL	INT
NP 4542 (2017)	AFSSET	DIN 19643	DS/EN ISO 20380	PWTAG- COP	ANSI	NSW	NZS 5826	OMS 2006*
A.Cia. (mg/L)	< 100	< 75	< 100		< 150	< 100	< 50	25 - 100

*Valores Recomendados

A figura 13 (Canelli, 1974: adaptada de Lonza, 2019) esclarece que, em piscinas exteriores, para concentrações nulas de ácido cianúrico, após 2 horas de exposição solar, apenas 10% do cloro colocado permanece na água, já para 150 mg/L, admitindo a lineariedade constante verificada a partir das 30 mg/L e realizando uma extrapolação, cerca de 80% do cloro inicial é conservado após o mesmo tempo de exposição. Verifica-se, assim, uma diferença percentual de 70% para o intervalo de valores permitidos.

Considerando que valores acima de 100 mg/L não são aconselháveis devido à possibilidade de inibir a ação desinfetante do cloro e que a estabilidade do cloro é pouco alterável para concentrações de ácido cianúrico entre 30 e 100 mg/L (para 2h de exposição solar a percentagem de cloro remanescente é aproximadamente 71% e 76% respetivamente) (Lonza, 2019), seria expectável que de um ponto de vista económico e sanitário os valores máximos permitidos não fossem tão elevados. Todavia, a resistência deste ácido ao tratamento efetuado à água das piscinas e consequente acumulação obriga à renovação periódica da água. Portanto, a implementação de valores-limite superiores garante uma margem às entidades gestoras para minimizarem os ciclos de renovação da água.

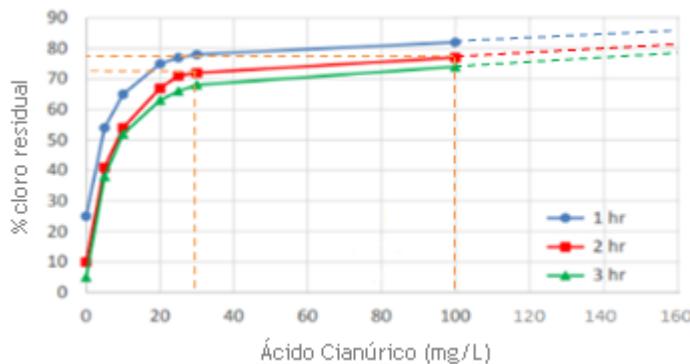


Figura 13: Influência do ácido cianúrico no cloro livre remanescente

De acordo com a figura 14 (adaptada de Williams, 1997), para um pH=7,4 e temperatura de 24,4°C, o ORP de 1,5 mg/L de cloro livre, numa água sem ácido cianúrico, é de 820 mV. Quando da adição deste ácido para concentrações de 30 mg/L e 70 mg/L, ocorre uma redução percentual do mesmo de aproximadamente 18% (675 mV) e 22% (640 mV), resultando em valores inferiores aos impostos pela OMS (tabela 10) e em condições de desinfecção comprometedoras (maiores tempos de inativação).

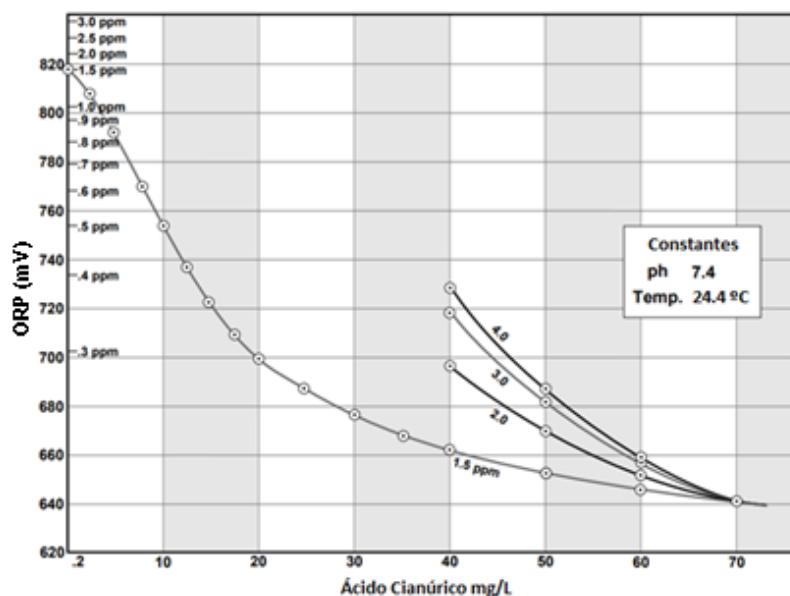


Figura 14: Efeito da concentração de ácido cianúrico na água no ORP do cloro livre

Tabela 10: Valores limite de ORP em águas de piscinas

PT	FR	GER	DNK	UK	EUA	AUS	NZL	INT
NP 4542 (2017)*	AFSSET	DIN 19643	DS/EN ISO 20380	PWTAG-COP	ANSI	NSW	NZS 5826	OMS 2006**
ORP (mV)	-	-	-	-	-	-	> 720	> 680

* De acordo com a CNQ 23/93: VL ORP ∈ [690; 780] mV

** Se medir com *silver chlorine electrode*: ORP > 720 mV; se medir com *calomel electrode*: ORP > 680 mV

Analizando a figura 15 (adaptada de HP/NSW, 2013), verifica-se que, no caso da *Escherichia coli*, para o menor valor permitido pelas legislações presentes na tabela 10 (680 mV) é necessário um tempo de inativação, de aproximadamente, 15 segundos. Por outro lado, para o valor-limite máximo, segundo a legislação de Nova Gales do Sul (720 mV), o tempo de inativação da mesma bactéria é cerca de 5 segundos, ou seja, uma inativação três vezes mais rápida.

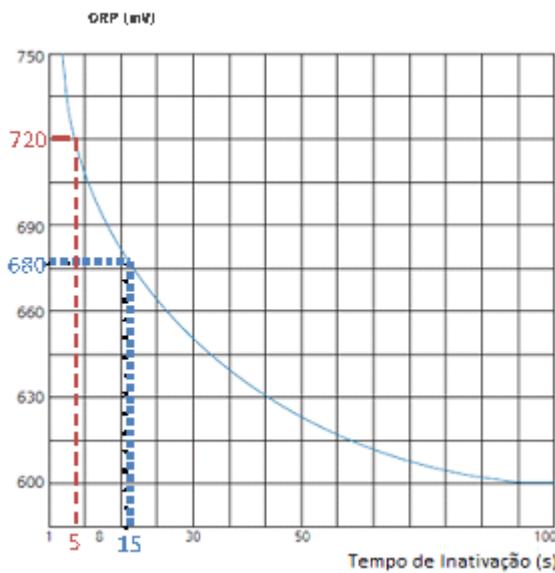


Figura 15: Tempo de inativação de *E. Coli* em função do ORP

3. METODOLOGIA DE INVESTIGAÇÃO

No presente capítulo serão descritos os procedimentos e metodologias adotados para a realização deste trabalho de investigação, designadamente os processos efetuados para medição e controlo das tricloraminas, a metodologia de avaliação do risco de cancro devido à exposição aos THM em águas de piscinas interiores públicas e de abastecimento, os equipamentos laboratoriais, reagentes e materiais utilizados, bem como as condições de funcionamento definidas de forma a verificar a sua influência nos resultados dos ensaios realizados.

3.1 Metodologias utilizadas para medição das tricloraminas

3.1.1 Metodologia 1

Dada a preponderância da ureia como precursor das tricloraminas (Blatchley e Cheng, 2010; Schmalz *et al.*, 2011; Yue *et al.*, 2016) utilizou-se este composto como fonte de matéria orgânica para a preparação duma água de piscina sintética, ou seja, obtida por diluição desse composto em água destilada.

A maior concentração de tricloraminas ocorre aquando da decomposição das monocloraminas e dicloraminas em tricloraminas, ou seja, para dosagens de cloro imediatamente inferiores à concentração adicionada no *breakpoint*. Assim, relações mássicas de cloro (Cl_2) e amónia (NH_4) entre 5:1 e 10:1 privilegiam a maximização da formação de tricloraminas.

Dada a complexidade associada à determinação da relação mássica entre o Cl_2 quando se adicionam hipocloritos como desinfetante, e a amónia contida na ureia (matéria orgânica azotada), procedeu-se com a variação das concentrações dos reagentes utilizados para produção da água sintética. Inicialmente, fixou-se a concentração do hipoclorito de sódio em 120 $\mu\text{L}/500\text{ mL}$ e adicionou-se uma massa de ureia variando entre 30 mg e 60 mg por 500 mL de água destilada. Depois, adotou-se o procedimento inverso, fixando a concentração de ureia em 45 mg/500 mL e variando o volume o hipoclorito de sódio entre 60 μL e 180 μL por 500 mL de água.

Relativamente à preparação da água sintética, primeiramente, dissolveram-se as diferentes quantidades de ureia (30 mg, 45 mg e 60 mg) em 500 mL de água destilada. Após isto, adicionaram-se similarmente, os diferentes volumes do composto clorado mais comum em piscinas interiores públicas (hipoclorito de sódio) em 500 mL de água destilada (tabela 11). De seguida, juntaram-se quantidades iguais da solução de ureia e de agente desinfetante (25 mL) num balão volumétrico e procedeu-se com a devida agitação,

obtendo-se assim a água sintética. Salienta-se que os produtos utilizados encontravam-se à temperatura ambiente.

Por fim, com recurso ao espectrofotómetro procedeu-se com a determinação da absorvância associada não só às tricloraminas, como também às monocloraminas e dicloraminas.

Tabela 11: Caracterização dos cenários de ensaio de produção da água sintética

Ensaios	[Ureia] (mg/500 mL)	[NaOCl] (μ L/500 mL)	pH _o	pH _r	Observações
1	30	120	6,00	8,50	
2	60	120	5,75	8,00	
3	60	120	7,30	7,30	Ajustado com solução tampão de pH=7
4	60	60	5,51	6,24	
5	45	60	5,61	5,42	
6	45	120	*	*	
7	45	180	*	*	

* Não determinado por indisponibilidade do equipamento.

3.1.2 Metodologia 2 - método ABTS

Como alternativa à metodologia 1, foi implementado uma outra metodologia para controlo da formação de tricloraminas. De acordo com Soltermann (2015), o “método ABTS” é uma metodologia rápida, simples e económica capaz de determinar a concentração de tricloraminas na água de piscinas e, para além disto, eliminar a interferência das monocloraminas e dicloraminas. Outra das vantagens deste método é garantir um produto da reação entre o ABTS e as tricloraminas (utilizado para leitura da absorvância) estável durante vários minutos.

Tal como na metodologia anterior, a água utilizada foi produzida em laboratório com um procedimento semelhante, visando simular a carga de matéria orgânica presente numa água de piscina quando se procede à sua desinfecção com compostos clorados.

Na tabela 12 é realizada uma síntese dos cenários de ensaio considerados. Os equipamentos e reagentes utilizados são apresentados nas tabelas 13 e 14, respetivamente.

Tabela 12: Caracterização dos cenários de ensaio com ABTS

Ensaios	[Ureia] (mg/500 mL)	[NaOCl] (μL/500 mL)	[ABTS] (mg/100 mL*)	Observações
ABTS 1	60	120	0.274	-
ABTS 2	60	120	0.055	-
ABTS 3	60	120	0.055	Realizado com amostra de água de piscina
ABTS 4	45	60	0.069	-
ABTS 5	45	120	0.069	-
ABTS 6	45	180	0.069	-

* Miligramas por 100 mililitros de uma solução tampão de fosfato (pH=2.6)

Tabela 13: Reagentes utilizados para produção e medição de tricloraminas (metodologia 1)

Reagente	Observação
Hipoclorito de sódio	10 – 15% cloro disponível
Ureia	-
Ácido sulfâmico	-
2,2'-azino-bis (3-ethyl-benzothiazole-6-sulfonic acid) diammonium salt (ABTS)	-
Sílica gel	Granular: (0,2 – 1) mm
Ácido cítrico	-
Di-sódio hidrogeno fosfato	-

Tabela 14: Equipamentos utilizados para execução da metodologia 1

Balança analítica (Radwag AS220/C/2)	Bomba de ar (Rena 301)	Espetrofotómetro UV – visível (Shimadzu UV – 180)	Estufa (WTB Binder – 7200)	Medidor de pH (Crison – micropH 2000)
--	---------------------------	---	-------------------------------	--



- Preparação do método ABTS

O método ABTS baseia-se num sistema que pode ser subdividido em 4 partes (figura 16): i) bomba de ar sem capacidade de ajuste do fluxo de ar; ii) tubo de arejamento que contém a amostra de água em análise; iii) filtro para reduzir as potenciais interferências do cloro livre e das monocloraminas e

dicloraminas; iv) tubo de arejamento com solução ABTS (2º tubo: $\phi_{int.}=16$ mm) e tubo de arejamento “backup” com solução ABTS (3º tubo: $\phi_{int.}=16$ mm).

Com recurso à bomba de ar (modelo Rena 301, $p_{máx}=5$ psi), promoveu-se um fluxo de ar através de todo o sistema, mas a dimensão das bolhas de ar produzidas não foi satisfatória, pois a eficácia do módulo aumenta para menores dimensões das bolhas dentro do 2º tubo (Soltermann, 2015). Assim, para diminuir e regularizar o tamanho das bolhas instalou-se, na extremidade do tubo que transporta o ar para o interior do 1º tubo, um cilindro de pedra pomes e uma camada fina de vidro sinterizado (obtido através da aglomeração de pequenas partículas de vidro a altas temperaturas) regularizando e diminuindo deste modo o tamanho das bolhas. Assim, foi assegurado um fluxo de ar constante e adequado ao decorrer do ensaio.

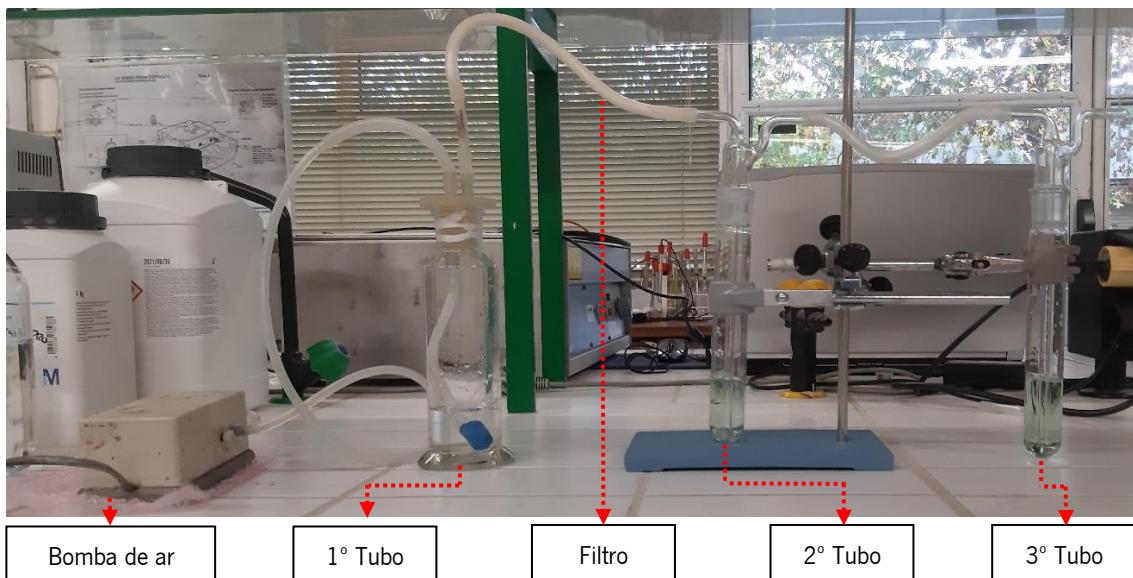


Figura 16: Sistema ABTS para medição das tricloraminas

- Produção do filtro

A implementação de um filtro tem como função remover as potenciais interferências do cloro livre e das restantes cloraminas (monocloraminas e dicloraminas) na leitura do espetro de absorção obtido após a reação do ABTS com as tricloraminas (Soltermann, 2015). Para tal, recorreu-se a um meio poroso constituído por 5,51g (massa seca) de sílica gel (0,2 – 1 mm) previamente lavado com água destilada e impregnado em 160 mL de uma solução de ácido sulfâmico (25 mg/L), responsável por reter a ação do ácido hipocloroso (Kolar *et al.*, 1983; Soltermann, 2015). Posteriormente, colocou-se o meio poroso numa estufa à temperatura de 60°C durante 24 h, uma vez que a sua eficiência de retenção aumenta para condições secas (Soltermann, 2015).

- Preparação da solução de ABTS e funcionamento do sistema

Para isto, foi necessário preparar uma solução com 0,2 M de di-sódio hidrogeno fosfato obtida através da dissolução de 3,12 g de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 100 mL de água destilada (solução A), e uma solução com 0,1 M de ácido cítrico obtida através da dissolução de 9,105 g do mesmo ácido em 500 mL de água destilada (solução B). Depois, através da reação entre 10,9 mL da solução A e 89,1 mL da solução B preparou-se 100 mL de solução tampão de fosfato com $\text{pH}=2,6$.

De acordo com Soltermann *et al.* (2014), a solução de ABTS possui uma concentração molar de 5 mM/L, o que corresponde a uma concentração mássica de 2.743 g/L. Uma vez que o ABTS foi adicionado à posteriori à solução tampão preparada, com um volume de 100 mL, a massa necessária de modo a satisfazer a concentração acima referida foi de 0,2743 g. Posteriormente, após análises no espectrofotômetro ajustou-se a massa de ABTS a utilizar de forma a não ultrapassar os limites de deteção do aparelho.

Procedeu-se com a colocação dos 50 mL de água sintética realizados no tubo de arejamento 1, 25 mL e 35 mL de solução ABTS no tubo de arejamento 2 e 3, respetivamente. A seguir, executou-se a instalação do filtro de sílica gel, previamente produzido, dentro de um tubo de plástico que conecta o tubo 1 com o tubo 2. De forma a fixar o meio poroso dentro do tubo, limitou-se o mesmo em cada um dos lados com papel de filtro Whatman.

Concluído todo o sistema, instalou-se um fluxo de ar contínuo com durações de 5, 10 e 25 min. Durante um período de 5 minutos cerca de 95% das tricloraminas, presentes no tubo de arejamento 2 e 3, reagem com a solução ABTS (Soltermann, 2015).

Posteriormente realizou-se a medição da absorbância das soluções contidas nos tubos 2 e 3 recorrendo ao referido espectrofotômetro. Uma vez medida a absorbância, a quantificação das tricloraminas é efetuada com recurso a uma curva de calibração.

3.1.3 Metodologia 3 - método colorimétrico DPD

A presente metodologia assenta na norma francesa AFNOR T90-037 (1984) (intitulada *Essais des eaux – Dosage du chlore libre et du chlore total – Méthode titrimétrique à la N, N-diéthylphénylène – 1,4 diamine*) e descreve um processo capaz de avaliar o cloro livre, total e combinado em águas (de abastecimento ou para fins balneares) para concentrações de cloro total compreendidas entre 0,03 mg/L e 5 mg/L. Salienta-se que o método não é o mais indicado para aplicação em águas marinhas e águas

que contenham brometos ou iodetos. Uma das particularidades deste método é a sua capacidade em fazer a especiação do cloro combinado, fornecendo as concentrações de monocloraminas, dicloraminas e tricloraminas.

De forma a minimizar as hipóteses de contaminação da água a analisar, procedeu-se à simulação de uma água de piscina através da junção de 5 mL de um agente desinfetante (hipoclorito de sódio) e de 30 mg de matéria orgânica (ureia) a 180 mL de água destilada. Salienta-se que, tal como para a metodologia 1, todos os produtos utilizados encontravam-se à temperatura ambiente (não controlada). Após um tempo de contacto de 20 minutos procedeu-se com a análise espectrofotométrica.

Importa referir que todos os procedimentos foram efetuados segundo a norma referida (anexo I), com exceção do ponto 8, visto que o modo de preparação da água a analisar não permite a presença de manganês e de crómio passíveis de causarem interferências nas concentrações dos diferentes tipos de cloraminas.

Nas tabelas 15 e 16 é realizada uma síntese dos reagentes e equipamentos utilizados para execução da metodologia 3.

Tabela 15: Reagentes utilizados para a metodologia 3

Reagente	Observação
Hipoclorito de sódio	$c(\text{NaOCl}) = 1,4 \text{ mol/L}$
Ureia	-
Iodeto de potássio	
N, N-diéthylphénylène- 1,4 diamine	
Hidrogenofosfato de sódio	
Hidrogenofosfato de potássio	
EDTA di-sódio	
Cloreto de mercúrio	
Ácido sulfúrico	$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 18 \text{ mol/L}$
Hidróxido de sódio	$c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$
Iodato de potássio	$c(\text{KIO}_3) = 1,006 \text{ g/L}$

Tabela 16: Equipamentos utilizados para execução da metodologia 3

Balança analítica (Radwag AS220/C/2)	Espetrofotómetro UV – visível (Shimadzu UV – 180)

3.1.4 Medição da concentração de cloraminas

Com base na pesquisa bibliográfica efetuada e face ao carácter não destrutivo, baixo custo e facilidade de utilização, a espectrofotometria foi o método selecionado para a determinação qualitativa e quantitativa dos diferentes compostos do cloro combinado e seus precursores. A espectrofotometria compreende um conjunto de técnicas de análise que estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, através da determinação dos níveis de energia dos átomos e moléculas (Fonseca, 2013).

Atualmente, existem três tipos principais de espectrofotometria: espectrofotometria por absorção, transmissão e dispersão. Todavia, dado o âmbito da presente dissertação, apenas será abordada a tecnologia relativa ao primeiro tipo. A espectrofotometria por absorção tem por base a medição diferencial da radiação que passa através da amostra em análise, diferencial este causado, pela alteração da absorvância da radiação, resultante da reação com um determinado composto. Este processo pode ser realizado para diferentes regiões do espectro eletromagnético, incluindo a radiação ultravioleta (UV), de 190 a 400 nm, até à radiação infravermelha de 780 nm a 1000 μ m (figura 17) (Fonseca, 2013).

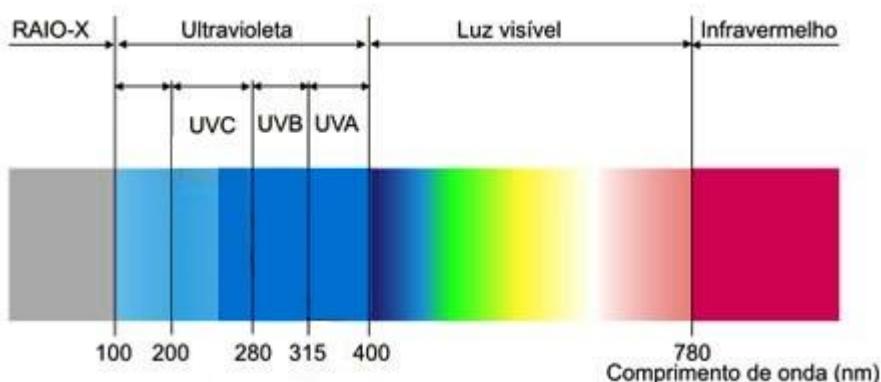


Figura 17: Excerto do espectro de radiação

Na metodologia 1, de acordo com a bibliografia consultada, todos os constituintes e precursores do cloro combinado possuem máximos de absorvância na região da radiação UV, mas não é consensual qual o comprimento de onda da radiação eletromagnética para os quais acontecem para as monocloraminas, dicloraminas e tricloraminas. De acordo com Soltermann (2015), o hipoclorito de sódio regista um pico de absorção para um comprimento de onda (λ) de 292 nm, as dicloraminas para um $\lambda=245$ nm e $\lambda=295$ nm e as tricloraminas para um $\lambda=336$ nm e $\lambda=360$ nm. Já as monocloraminas são monitorizadas para $\lambda=254$ nm (Soltermann *et al.*, 2013).

Na metodologia 2, o produto da reação (ABTS[•]) entre o ABTS e as tricloraminas é utilizado para medição das mesmas, uma vez que todos os radicais formados advêm desta reação. Segundo Soltermann (2015),

a absorvância deste componente deve ser efetuada para um comprimento de onda de 405 nm, porém, tendo em conta os espectros de absorção obtidos, registou-se um pico de absorção para $\lambda=419$ nm, e não para $\lambda=405$ nm. Assim, todos os varrimentos efetuados, com esta metodologia, tiveram em consideração o registado para esse comprimento de onda ($\lambda=419$ nm).

Relativamente à metodologia 3, devido a um problema experimental apenas foi monitorizada a concentração de tricloraminas ($\lambda=515$ nm), que era o principal objetivo da sua aplicação face às limitações dos métodos anteriores.

Através do espectrofotómetro, procedeu-se à quantificação da absorção da luz (absorvância) em função do comprimento de onda da radiação incidente. Após a inserção da amostra nas cuvetas do espectrofotómetro, localizadas no caminho ótico do aparelho, fez-se passar a radiação UV num intervalo de valores que contemple todos os picos de absorvância pretendidos. Para a metodologia 1 e 2 definiu-se um intervalo de 200 nm a 450 nm e para a metodologia 3 fixou-se o comprimento de onda em 515 nm. Note-se que as amostras assim como os reagentes encontravam-se à temperatura ambiente.

3.2 Análise do risco da exposição a trihalometanos

Em 1989, a USEPA desenvolveu um método de análise do risco da exposição por parte do ser humano a compostos químicos que se desenvolve em 4 vertentes: identificação da substância e verificação das suas consequências para a saúde pública; vias de exposição à substância em consideração; análise das condições necessárias para que a exposição seja nociva para o ser humano (efeitos agudos ou crónicos); tipos de riscos para a humanidade (USEPA, 2005). Ou seja, a análise do risco visa a identificação, a avaliação da toxicidade e quantificação em função do cálculo da probabilidade e severidade do evento com efeitos nefastos para a saúde pública, a curto e longo prazo (Kavcar, 2005; Panyakapo, 2008).

A caracterização do risco é fulcral para avaliação dos efeitos do perigo ou evento perigoso na saúde humana, podendo ter efeitos carcinogénicos (*Lifetime Cancer Risk*) ou não carcinogénicos (*Hazard Index*). As entidades responsáveis pela administração e funcionamento dos sistemas e instalações em análise (abastecimento de água e piscinas interiores) devem utilizar ferramentas de apoio à decisão que permitam estabelecer uma ponte entre gestão do risco, economia, viabilidade técnica e cumprimento da regulamentação (Rodrigues, 2014; USEPA, 1989).

De uma forma sintética, a análise do risco tem como objetivos primordiais a identificação dos riscos associados à utilização de um dado composto químico, estabelecer limites para a sua exposição de modo a salvaguardar a saúde pública, fornecer uma base de conhecimento que permita realizar uma

comparação do uso de produtos químicos alternativos e promover um processo consistente e documentado para avaliação da saúde pública (USEPA, 1989).

As primeiras análises de riscos para a saúde, neste domínio, tinham como principal objeto de estudo a água de abastecimento e apenas contemplavam, como via de exposição, a sua ingestão (Kumari *et al.*, 2015). Porém, dado que a utilização da água dos sistemas de abastecimento público não se cinge apenas à ingestão, estabeleceu-se que a absorção dérmica e a inalação são também potenciais vias de exposição e assimilação de contaminantes (Kumari *et al.*, 2015; Viana *et al.*, 2009). A implementação deste método de avaliação do risco para a saúde no caso da água de piscinas, nomeadamente as piscinas interiores, é mais recente e como expectável segue os procedimentos entretanto desenvolvidos para as águas de abastecimento, com as devidas adaptações face à diferente preponderância das diversas vias de exposição e especificidade de cada uso (Abbasnia *et al.*, 2019; Gouveia *et al.*, 2019; Panyakapo *et al.*, 2008).

No presente estudo, realiza-se uma análise comparativa do risco de cancro por exposição aos THM em água de abastecimento e em piscinas. No uso doméstico da água de abastecimento, foram consideradas, como vias de exposição, a inalação, a ingestão e a absorção dérmica, sendo o banho a atividade onde a inalação e a absorção dérmica são mais relevantes.

No caso das piscinas interiores, a ingestão de água é menos relevante pois trata-se de uma ocorrência accidental. Relativamente à inalação, visto que existe um perfil de concentrações de THM junto à superfície livre dos tanques e no ar da zona envolvente, optou-se por assumir a diferença de exposição para nadadores e treinadores. Assim, estando os treinadores expostos a níveis de concentrações de THM diferentes dos nadadores e sendo esta a sua única via de exposição, investiga-se de uma forma mais fidedigna o risco associado a toda a população em estudo (nadadores e treinadores). Concomitantemente, dividiram-se os nadadores em competidores (homens e mulheres) e não competidores (homens e mulheres) em consequência dos tempos de exposição, fluxos respiratórios, volumes de água ingeridos, peso corporal e esperança média de vida distintos. De referir ainda que, dada a tipologia (e.g., jacuzzi) e menor dimensão de alguns tanques (A, E2, F2, G4, I2 e J3), não foi considerado o risco associado aos competidores. No que diz respeito à água de abastecimento, procedeu-se com a divisão dos indivíduos em estudo por género, face às suas diferenças em termos de esperança média de vida, peso, massa corporal e outros fatores que possam influenciar o efeito cumulativo da exposição ao constituinte em análise.

3.2.1 Risco de cancro – *Cancer risk (CR)*

A caracterização do risco carcinogénico representa a quantificação do aumento da probabilidade de contrair doenças oncológicas como resultado da exposição a um agente cancerígeno ao longo de um determinado período de tempo (USEPA, 1989). Tendo em conta este potencial perigo associado a alguns desinfetantes e SPD, a USEPA publicou um índice onde os classifica como carcinogénicos (grupo A), provavelmente carcinogénicos (grupo B), possivelmente carcinogénicos (grupo C) e não carcinogénicos (grupo E). Tal como já referido, os THM são classificados como substâncias dos grupos B e C.

Do ponto de vista quantitativo, a avaliação do risco é geralmente efetuada através de um índice adimensional que, segundo a USEPA, permite considerar como aceitável o risco correspondente a valores desse indicador menores que 1E-06 para as mesmas condições de exposição consideradas. Sendo o risco geralmente associado ao produto das medidas da probabilidade e da severidade dum dado evento perigoso, a adoção de um valor aceitável de referência baseia-se em diferentes perspetivas e dimensões de análise, tais como a aceitação geral pelos profissionais desse setor e pela população, o nível do conhecimento científico nesse domínio e a ponderação dos custos de redução do risco (Hunter e Fewtrell, 2001).

3.2.2 Risco não-carcinogénico – *Hazard index (HI)*

A USEPA não utiliza uma abordagem probabilística para avaliar o potencial não carcinogénico (USEPA, 1989) da exposição humana a um dada substância potencialmente perigosa. Esta caracterização é realizada através de um rácio entre uma estimativa da exposição diária aos contaminantes durante um determinado período de tempo (*CDI*) e uma dose de referência (*RfD*), reconhecida pela comunidade científica como o limite de assimilação diária sem efeitos adversos para a saúde pública (USEPA, 1989). Assim, valores do risco não carcinogénico iguais à unidade representam o limite máximo de exposição para os quais não existem efeitos adversos na população em análise. Contudo, para diferentes substâncias sob avaliação, não é possível dizer que uma é mais preocupante que a outra só através do valor de *HI*, visto que, a *RfD* é uma característica específica de cada substância e a sua determinação apresenta, na maioria dos casos, um grau de incerteza não negligenciável pelas autoridades competentes (USEPA, 1989).

Entre os problemas para a saúde avaliados por este índice destacam-se as patologias associadas a problemas no desenvolvimento intrauterino, a asma, ao eczema, a distúrbios comportamentais (sistema nervoso central), a hepatites (Mohamadshafiee e Taghavi, 2012).

3.2.3 Metodologia de avaliação do risco

A avaliação do risco realizada nesta dissertação baseia-se na metodologia preconizada e descrita pela USEPA (USEPA, 1989).

Este método para análise do risco é, por vezes, sujeito a alterações, incluindo a introdução de novos parâmetros, para adaptação do método a diferentes sistemas, contextos e circunstâncias específicas. Daí que também neste estudo se tenha procedido à adaptação dos vários parâmetros e valores de cálculo à realidade portuguesa.

Com base nos dados estatísticos disponíveis para Portugal, considerou-se que, em 2017, a esperança média de vida (AT) de homens e mulheres era de 78,49 e 84,6 anos, respetivamente (Pordata, 2019). A massa corporal média (BW) dos homens, à data de 2019, é de 74 kg e das mulheres de 64 kg (WorldData.info, 2019). Por último, à data de 2006, a estatura média (h) dos homens era de 173 cm e das mulheres de 163 cm. De modo a considerar uma área da superfície da pele (S_{skin}) consentânea com as características da população portuguesa, recorreu-se a um método de cálculo (Shuter e Aslani, 2000) que relaciona a massa corporal e a estatura média com esse parâmetro.

Do ponto de vista dos tempos de exposição, numa piscina, existe uma grande diferença entre nadadores recreativos, nadadores de competição e respetivos treinadores, pelo que é crucial a realização da análise do risco de uma forma individualizada. Nas piscinas interiores, os nadadores de competição despendem em média 16,2 h por semana em treinos, durante 48 semanas por ano e por um período médio de 8 anos (ED) (Gouveia *et al.*, 2019). Deste modo, concluiu-se que o tempo médio de exposição (ET) de um nadador de competição é de 773 horas/ano. A mesma metodologia de cálculo foi adotada no caso dos nadadores de lazer e treinadores, obtendo-se valores de ET de 82 h/ano e ED de 30 anos, para os nadadores, e de 336 h/ano e ED de quase 11 anos para os treinadores (Gouveia *et al.*, 2019; Leighton *et al.*, 2005). Em relação ao tempo de exposição diária durante as atividades domésticas (t) considerou-se que esta ocorre durante 35 minutos para todos os dias no ano. Tais considerações conduziram a um valor de ET de 213 h/ano e a uma ED correspondente à esperança média de vida dos indivíduos em análise.

No que diz respeito aos parâmetros associados à exposição através da inalação é de destacar a disparidade existente na intensidade da atividade física desempenhada quer por nadadores, quer por treinadores. Nadadores de competição apresentam fluxos respiratórios (R_s) maiores do que nadadores não competidores e treinadores em virtude da maior necessidade de trocas gasosas provocada pela energia aplicada no exercício. De acordo com a USEPA, atividades de curta duração com intensidade

elevada, moderada e baixa promovem um fluxo respiratório de 3,2 m³/h (nadadores de competição), 1,6 m³/h (nadadores não competidores) e 1,0 m³/h (treinadores), respetivamente.

No caso da exposição através da inalação ocorrida durante o banho nas habitações, assumiu-se o valor recomendado pela USEPA para este tipo de atividade ($R_r=0,5$ m³/h) (USEPA, 1997). Admitiu-se uma eficiência de absorção alveolar dos THM de 50% para ambos os sexos (USEPA, 1997), porém, no caso da exposição em ambiente doméstico, e uma vez que foi admitido que a concentração inicial de THM no ar do quarto de banho ($Y_{s(i)}$) era nula, já é contemplada esta redução no cálculo. Deste modo, no cálculo da CD relativa à inalação ocorrida em ambiente doméstico não é considerado o parâmetro AE .

A caracterização do meio envolvente ao banhista, assim como das condições a que este está sujeito, nomeadamente, temperatura e caudal da água, ventilação do espaço, volume das instalações sanitárias entre outras, são no caso das habitações, cruciais para obtenção de resultados fidedignos em relação a esta via de exposição. Com base na bibliografia consultada, definiu-se, para as habitações, um volume médio do quarto de banho (V) de 9,6 m³ e uma taxa de ventilação mínima do ar (VR), de 780 L/min, de acordo com a legislação portuguesa em vigor (Mckone e Knezovich, 1991; *NP 1037-1 2002*). Em concordância com o regulamento referido anteriormente, assumiu-se um caudal de água no chuveiro (Q) de 9,0 L/min e uma temperatura média da água (T) de 44°C (Mishra *et al.*, 2014). Para as piscinas, as temperaturas da água consideradas resultam da recolha de informação efetuada relativa à monitorização efetuada *in situ*.

Em relação à exposição via ingestão, os volumes médios de água ingeridos pelos nadadores diferem de acordo com as suas competências dentro da água, por conseguinte, estabeleceu-se um volume horário de água ingerido pelos nadadores de competição de 12,5 mL e de 25 mL pelos não competidores (USEPA, 2003). O volume médio diário de água ingerida pela população, considerado neste estudo, foi de 2,75 litros (114,58 mL/h), para incluir todas as contribuições dos vários alimentos (Malisova *et al.*, 2016).

Por último, a avaliação do risco associado à absorção dérmica também possui parâmetros com elevada variabilidade. Para além da área superficial de pele do ser humano, os THM em análise possuem diferentes coeficientes de permeabilidade, dando azo à existência de diversos valores na bibliografia consultada. Portanto, admitiram-se valores distintos para cada THM de acordo com o publicado pela USEPA (2003).

As tabelas 17, 18, 19 e 20 apresentam uma compilação dos diversos parâmetros e valores de cálculo utilizados na avaliação do risco efetuada no âmbito deste trabalho de investigação.

Tabela 17: Parâmetros gerais utilizados no cálculo dos níveis de exposição aos THM em piscinas e na água de abastecimento

Tipologia do Parâmetro	Sigla	Parâmetro	Unidade	Valor	Referência
	AT	Esperança média de vida	dias	Homens: 78,49*365 Mulheres: 84,6*365	(Pordata, 2019)
	BW	Massa corporal	(kg)	Homens: 74 Mulheres: 64	(Arezes <i>et al.</i> , 2006, citado em Rodrigues, 2014)
	h	Altura	(cm)	Homens: 173 Mulheres: 163	(WorldData.info, 2019)
Geral	ET	Tempo de exposição	(h/ano)	Nadadores elite: 773	
				Nadadores lazer: 82	(Gouveia <i>et al.</i> , 2019; Leighton <i>et al.</i> , 2005)
				Treinadores: 336	
				Habitante: 213	
	ED	Duração da exposição	(anos)	Nadadores elite: 8	
				Nadadores lazer: 30	(Gouveia <i>et al.</i> , 2019; Leighton <i>et al.</i> , 2005)
				Treinadores: 10,9	
				Doméstica: esperança média de vida	
	RfD	Dose de referência	(mg/kg/dia)	CHCl ₃ : 0,01	
				CHCl ₂ Br: 0,02	
				CHClBr ₂ : 0,02	(IRIS, 1987; IRIS, 2001)
				CHBr ₃ : 0,02	

Tabela 18: Parâmetros utilizados no cálculo dos níveis de exposição aos THM em piscinas e na água de abastecimento associados à inalação

Tipologia do Parâmetro	Sigla	Parâmetro	Unidade	Valor	Referência
Inalação	C_{WSA}	Concentração de THM no ar imediatamente acima da superfície da água	$(\mu\text{g}/\text{m}^3)$	-	-
	C_{SA}	Concentração de THM no ar em torno da piscina e no quarto de banho	$(\mu\text{g}/\text{m}^3)$	-	-
	R_s	Fluxo respiratório durante a sessão de natação	(m^3/h)	Nadadores elite: 3,2 ⁽¹⁾ Nadadores lazer: 1,6 ⁽²⁾	(USEPA, 1997)
	R_R	Fluxo respiratório em repouso	(m^3/h)	Treinadores: 1,0 ⁽³⁾ Habitante: 0,5 ⁽⁴⁾	(USEPA, 1997)
	AE	Eficiência absorção alveolar	%	50	(USEPA, 1997)
	V_s	Volume quarto de banho	m^3	9,6	(Mckone e Knezovich, 1991)
	Q_L	Caudal de água do duche	L/min	9,0	(DL n.º 23/95, 1995)
	VR	Caudal de ventilação	L/min	Duche: 780	(NP 1037-1 (2002))
	T	Temperatura da água	°C	Piscinas: <i>in situ</i> Duche: 44	(Mishra <i>et al.</i> , 2014)
	H	Constante adimensional de Henry (40°C)	-	CHCl ₃ : 0,25 CHCl ₂ Br: 0,124 CHClBr ₂ : 0,0526 CHBr ₃ : 0,0501	(Mishra <i>et al.</i> , 2014)
K_{OLA}	K_{OLA}	Coeficiente de transferência de massa	L/min	CHCl ₃ : 7,4 CHCl ₂ Br: 5,9 CHClBr ₂ : 4,6	(Mishra <i>et al.</i> , 2014)
				CHBr ₃ : 3,7	
	PF	Fator Potência	$(\text{mg}/\text{kg} \cdot \text{dia})^{-1}$	CHCl ₃ : 0,0805	(USEPA, 2019)
				CHCl ₂ Br: 0,1300	
				CHClBr ₂ : 0,0940	
				CHBr ₃ : 0,00385	

Nota 1: Atividade de curta duração com intensidade alta;

Nota 2: Atividade de curta duração com intensidade moderada;

Nota 3: Atividade de curta duração com intensidade baixa;

Nota 4: Atividade de curta duração sedentária;

Tabela 19: Parâmetros utilizados no cálculo dos níveis de exposição aos THM em piscinas e na água de abastecimento associados à ingestão

Tipologia do Parâmetro	Sigla	Parâmetro	Unidade	Valor	Referência
Ingestão	C_w	Concentração média de THM na água	(μ g/L)	-	
	IR_a	Taxa de ingestão de água (piscina)	(L/h)	Nadadores elite: 0,013 Nadadores lazer: 0,025	(USEPA, 2003)
	IR_b	Taxa de ingestão de água (abastecimento)	(L/dia)	2,75	(Malisova et al., 2016)
	PF	Fator Potência	(mg/kg.dia) ⁻¹	CHCl ₃ : 0,0061 CHCl ₂ Br: 0,0620 CHClBr ₂ : 0,0840 CHBr ₃ : 0,0079	(USEPA, 2019)

Tabela 20: Parâmetros utilizados no cálculo dos níveis de exposição aos THM em piscinas e na água de abastecimento associados à absorção dérmica

Tipologia do Parâmetro	Sigla	Parâmetro	Unidade	Valor	Referência
Absorção Dérmbica	S_{skin}	Área de pele do corpo humano exposta à água	(m ²)	Homens: 1,88 Mulheres: 1,69	(Shuter e Aslani, 2000)
	K_p	Coeficiente de permeabilidade	(cm/h)	CHCl ₃ : 0,0089 CHCl ₂ Br: 0,0058 CHClBr ₂ : 0,0039 CHBr ₃ : 0,0026	(USEPA, 2003)
	F	Proporção de pele em contacto com a água	%	100%	-
	PF	Fator Potência	(mg/kg.dia) ⁻¹	CHCl ₃ : 0,0305 CHCl ₂ Br: 0,062 CHClBr ₂ : 0,084 CHBr ₃ : 0,0079	(USEPA, 2019)

Relativamente ao risco carcinogénico (equação 21), a determinação deste índice é realizada através da soma dos produtos entre o valor correspondente à exposição diária crónica (CDI) e um PF associados a cada THM ($i=1 \dots m$) e via de exposição ($j=1 \dots n$).

O PF representa uma estimativa do aumento da probabilidade de contrair cancro através da exposição a uma dose de 1 mg, por dia, de um determinado composto químico durante um intervalo de tempo pré-definido. Basicamente, define-se como um valor de toxicidade, situado no percentil 95, que estabelece uma relação entre a dose absorvida e a resposta do organismo (Rodrigues, 2014; USEPA, 1989). Através das equações 22 e 23 apuram-se as CDI relativas à inalação da substância em piscinas interiores públicas, por nadadores (competidores e banhistas), e por treinadores, e as CDI por inalação em ambiente de doméstico são quantificadas através da equação 24. O parâmetro CF_{ina} representa apenas um fator de conversão de massa (10^{-3}) (Gouveia *et al.*, 2019).

$$CR = \sum_{i=1}^m * \sum_{j=1}^n CDI_{ij} * PF_{ij} \quad (21)$$

$$CDI_{inal. nadador} = \frac{C_{WSA} * R_S * AE * ET * ED * CF_{ina.}}{BW * AT} \quad (22)$$

$$CDI_{inal. treinador} = \frac{C_{SA} * R_R * AE * ET * ED * CF_{ina.}}{BW * AT} \quad (23)$$

$$CDI_{inal. doméstica} = \frac{C_{SA} * R_R * ET * ED * CF_{ina.}}{BW * AT} \quad (24)$$

Uma vez que no caso doméstico os dados recolhidos apenas contemplam os THM presentes na água de abastecimento, e dado que a exposição através da inalação é maximizada durante a ocorrência de banhos, para avaliação do risco desta via de exposição recorreu-se à teoria proposta por Little para estimar a quantidade de THM volatizados nas instalações sanitárias (Little, 1991). Assim, para o uso doméstico da água, C_{SA} é dado pela equação 25:

$$C_{SA} = \frac{Y_S(t) + Y_S(i)}{2} \quad (25)$$

Onde $Y_{S(i)}$ é a concentração de THM no ar do quarto de banho no instante inicial (assume-se 0) e $Y_{S(t)}$ (equação 26) é a concentração de THM no ar do quarto de banho no instante t (min). As equações 27, 28 e 29 correspondem a 3 fatores de cálculo adimensionais.

$$Y_S(t) = [1 - \exp(-bt)] * (a/b) \quad (26)$$

$$a = \frac{Q_L * C_W * [1 - \exp(-N)]}{V_S} \quad (27)$$

$$N = \frac{K_{OL}A}{Q_L} \quad (28)$$

$$b = \frac{\frac{Q_L}{H} * [1 - \exp(-N)] + VR}{V_S} \quad (29)$$

Relativamente à exposição através da ingestão ocorrida em ambiente doméstico, a sua quantificação é efetuada com recurso à equação 30. A equação 31 expressa o risco associado à ingestão de água de piscina. CF_{ing} representa um fator de conversão de massa (10^{-3}) (Gouveia *et al.*, 2019). É de salientar que na equação 30 o parâmetro AT é expresso em horas.

$$CDI_{ingestão\ doméstica} = \frac{C_W * IR * AT * CF_{ing.}}{BW * AT} \quad (30)$$

$$CDI_{ingestão\ (piscina)} = \frac{C_W * IR * ET * ED * CF_{ing.}}{BW * AT} \quad (31)$$

Do ponto de vista da exposição por absorção dérmica em piscinas e habitações (equação 32) um dos parâmetros utilizados para o cálculo supracitado é a área superficial de pele do banhista (S_{skin}). A determinação da S_{skin} realizou-se através da equação proposta por Du Bois (1916) (equação 33) (Shuter e Aslani, 2000). $CF_{der.}$ representa um fator de conversão de massa (10^{-2}) (Gouveia *et al.*, 2019).

$$CDI_{pele} = \frac{C_W * S_{skin} * F * K_P * ET * ED * CF_{der.}}{BW * AT} \quad (32)$$

$$S_{skin} = 0.007184 * H^{0.725} * BW^{0.425} \quad (33)$$

No que concerne ao risco não carcinogénico resultante da exposição aos THM, a sua quantificação resulta, igualmente, do quociente entre a exposição diária crónica resultante das 3 vias de exposição consideradas e a dose de referência crónica (*RfD*) (equação 34).

$$HI = \sum_{i=1}^m \frac{CDI_j}{R_f D_i} \quad (34)$$

3.3 Caracterização quantitativa dos THM

3.3.1 Água da rede publica de distribuição dos municípios do distrito do Porto

O Porto é um distrito localizado no litoral Norte de Portugal com uma população residente estimada de 2 027 191 habitantes (2011) e uma área aproximada de 2912 km², composta por 18 municípios: Amarante, Baião, Felgueiras, Gondomar, Lousada, Maia, Marco de Canaveses, Matosinhos, Paços de Ferreira, Paredes, Penafiel, Porto, Póvoa de Varzim, Santo Tirso, Trofa, Valongo, Vila do Conde e Vila Nova de Gaia.

De acordo com a ERSAR (Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos) o serviço de abastecimento de água é, geralmente, subdividido em 7 etapas: captação, tratamento, elevação, transporte, armazenamento (serviço “em alta”), distribuição e utilização (serviço “em baixa”).

Dada a obrigatoriedade do controlo da água a distribuir por parte das entidades gestoras, estas são também obrigadas a divulgar os resultados das análises efetuadas à entidade reguladora (ERSAR), que por sua vez os torna públicos. No presente trabalho, os dados acerca da concentração de THM na água de abastecimento do distrito do Porto foram obtidos através de análises publicadas pela ERSAR (2011-2016) e pela Águas do Porto (2018).

Na legislação portuguesa em vigor (Decreto-Lei n.º 152/2017), o valor paramétrico para a concentração total de THM é de 100 µg/L na torneira do consumidor. Mas para os sistemas em alta (a montante da distribuição), esse valor, nos pontos de entrega (reservatórios) deve ser inferior a 80 µg/L.

Dado que os relatórios de análise da água consultados não diferenciavam a concentração das várias espécies de THM, adotou-se, neste trabalho, os valores percentuais apresentados por Rodrigues (2014) num estudo semelhante referente ao distrito de Braga (adjacente ao do Porto) - clorofórmio-30%; bromodíclorometano-22%; dibromoclorometano-17%; bromofórmio-31%.

Na tabela 21 são sintetizadas as concentrações de THM mínimas e máximas de cada ano e as respetivas concentrações médias referentes a todo o intervalo de anos analisado (2011-2016). Deste modo, foram

definidos 2 cenários. O primeiro (cenário A) corresponde ao cenário mais gravoso, ou seja, à média dos máximos registados durante o sexénio (2011–2016). O segundo (cenário B) corresponde a um cenário médio obtido através da média dos valores extremos registados para o mesmo intervalo de tempo.

Tabela 21: Síntese da concentração de THM na água de abastecimento público dos concelhos do distrito do Porto

		Trihalometanos totais ($\mu\text{g/L}$)						
		2011	2012	2013	2014	2015	2016	Média
Amarante	Máx.	172	49	34	54	20	23	60
	Min.	0	1	1	7	5	3	3
Baião	Máx.	19	20	44	41	153	11	48
	Min.	19	1	1	0	0	0	3
Felgueiras	Máx.	46	174	24	76	36	48	67
	Min.	6	7	14	10	7	11	9
Gondomar	Máx.	82	94	24	76	36	48	60
	Min.	20	20	14	10	7	11	14
Lousada	Máx.	61	70	54	39	73	38	56
	Min.	0	7	26	5	1	6	7
Maia	Máx.	33	38	42	41	50	45	42
	Min.	6	8	6	4	2	8	6
Marco de Canaveses	Máx.	22	23	19	19	15	54	25
	Min.	0	0	6	0	0	0	1
Matosinhos	Máx.	47	50	52	35	31	77	49
	Min.	0	21	6	9	15	0	8
Paços de Ferreira	Máx.	23	31	19	32	37	14	26
	Min.	15	0	16	19	6	0	10
Paredes	Máx.	40	46	38	36	36	96	49
	Min.	0	12	3	0	1	0	3
Penafiel	Máx.	26	98	29	65	21	35	46
	Min.	21	12	6	16	9	3	11
Porto	Máx.	38	40	50	33	28	46	39
	Min.	21	12	24	13	11	11	16
Póvoa de Varzim	Máx.	33	135	51	22	19	16	46
	Min.	0	13	6	4	5	8	6
Santo Tirso	Máx.	20	42	10	19	10	37	23
	Min.	0	24	6	6	6	15	10
Trofa	Máx.	12	272	12	11	15	19	57
	Min.	12	22	6	6	6	9	10
Valongo	Máx.	40	51	25	30	31	59	39
	Min.	0	23	9	3	5	5	8
Vila do Conde	Máx.	44	86	16	10	19	21	32
	Min.	7	12	6	6	6	9	8
Vila Nova de Gaia	Máx.	34	39	33	29	24	63	37
	Min.	9	10	3	3	9	7	7

Nas páginas seguintes é apresentado um conjunto de informação recolhida neste estudo relativa à variação das concentrações mínimas e máximas dos THM nos concelhos do distrito do Porto para o sexénio de 2011–2016, assim como algumas características importantes associadas à distribuição da água em cada município (população residente e servida, volume de água distribuído diariamente, volume de água distribuído diariamente por habitante, origem da água, percentagem de água segura e entidade gestora pelo abastecimento em baixa). Salienta-se que o volume diário de água distribuído por habitante foi estimado através do quociente entre o volume distribuído e a população servida, admitindo perdas reais de 20% na rede de abastecimento.

Amarante

População residente (hab.): 56 264

População servida (hab.): 56 806

Volume de água distribuído (m³/dia): 9 389

Volume de água distribuído por habitante diariamente (L/dia): 132,2

Origem da água distribuída: superficial e subterrânea

Água segura (%): 98,94

Entidade gestora: CM de Amarante e Águas do Norte (Parceria Estado/município)

No concelho de Amarante, é observável um valor máximo de pico no ano de 2011, resultando no incumprimento do valor paramétrico exigido (figura 18). Posteriormente, nos anos seguintes, os valores máximos de THM diminuíram para níveis aceitáveis, revelando uma situação de relativa estabilidade. É de salientar que do ano de 2011 até 2016, a constituição da água de abastecimento público neste concelho sofreu diversas alterações. Em 2011, 55,48% tinha origem superficial (água própria), 17,77% subterrânea (água própria) e 26,76% era água comprada (origem da água não revelada). Por outro lado, nos anos vindouros, o abastecimento é realizado apenas com água subterrânea própria e água comprada. Esta alteração é um indicador que as águas superficiais do concelho constituíam a principal fonte de THM.

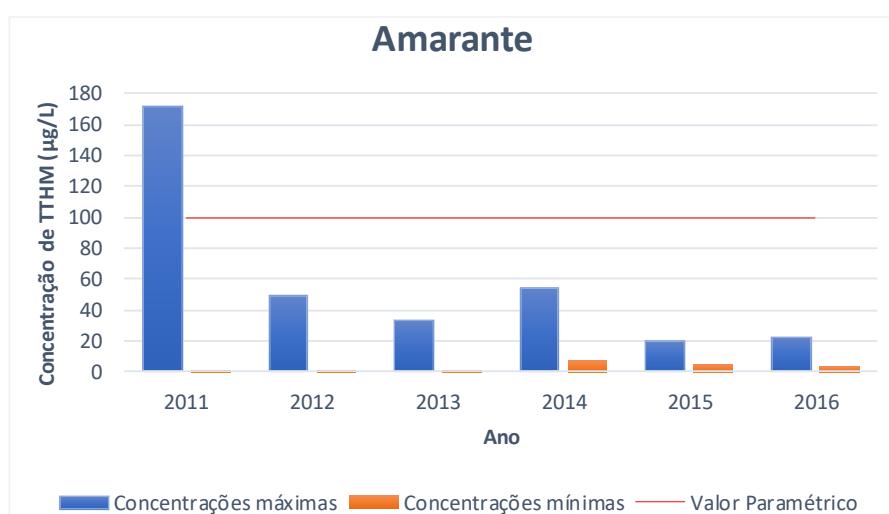


Figura 18: Evolução da concentração de TTHM no concelho de Amarante

Baião

População residente (hab.): 20 522

População servida (hab.): 13 800

Volume de água distribuído (m³/dia): 2 356

Volume de água distribuído por habitante diariamente (L/dia): 136,6

Origem da água distribuída: superficial e subterrânea

Água segura (%): 99,87

Entidade gestora: Águas do Norte (Parceria Estado/município)

O concelho de Baião, tal como em Amarante, alterou as fontes de captação da água. Em 2011 o abastecimento era realizado através apenas de águas superficiais e subterrâneas próprias, contudo, de 2012 até 2015, o concelho excluiu as águas superficiais e passou a adquirir água. Já em 2016, apesar de não serem referidas quantidades percentuais da água distribuída, a água de abastecimento é constituída por água superficial e subterrânea própria e por água comprada.

Através da observação da figura 19, verifica-se que em todos os anos em análise, com exceção de 2015, os valores máximos encontram-se em conformidade com o limite máximo exigido. O facto de em 2016 haver três diferentes fontes de captação ao invés de duas (2012 – 2015) pode ter contribuído para a utilização de um menor volume de água da fonte com maiores índices de THM e deste modo diminuir a concentração destes subprodutos. Por outro lado, o incumprimento registado em 2015 pode ter incitado à implementação de critérios de controlo mais rigorosos por parte da entidade gestora.

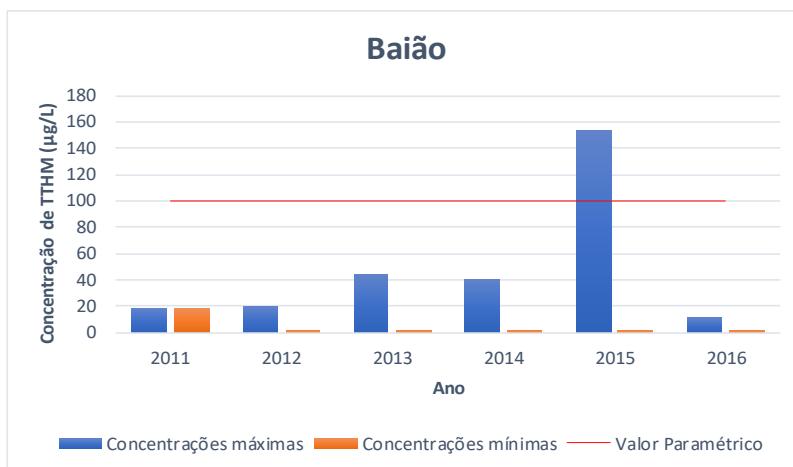


Figura 19: Evolução da concentração de TTHM no concelho de Baião

Felgueiras

População residente (hab.): 58 065

População servida (hab.): 47 669

Volume de água distribuído (m³/dia): 6 795

Volume de água distribuído por habitante diariamente (L/dia): 114,0

Origem da água distribuída: superficial

Água segura (%): 99,85

Entidade gestora: CM de Felgueiras

Em Felgueiras toda a água distribuída é proveniente de origens superficiais localizadas fora do concelho.

Através da figura 20 é observável que um cumprimento do valor paramétrico exigido em todos os anos com exceção de 2012. De referir ainda que neste concelho, a média de THM na água durante os 6 anos (valores máximos) é a mais alta do distrito do Porto.

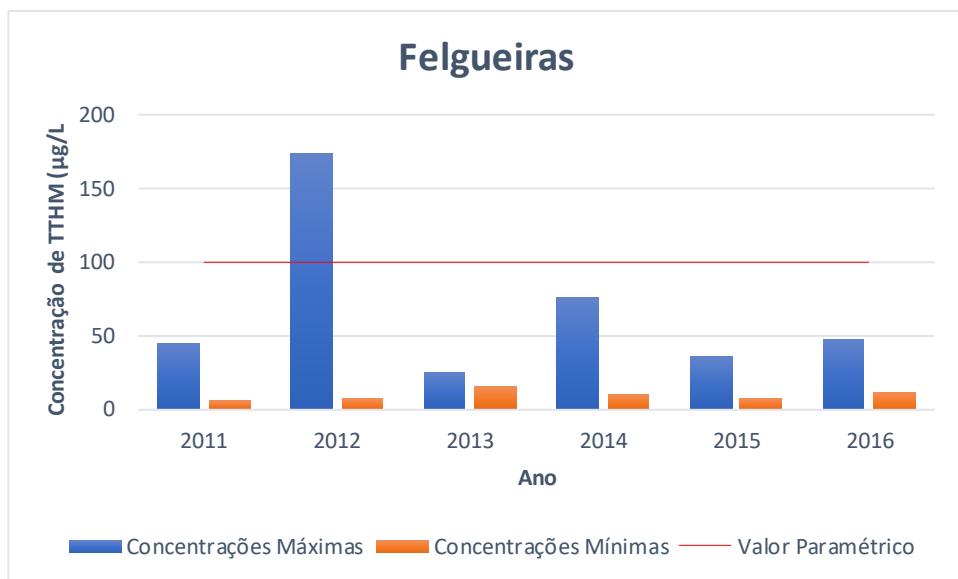


Figura 20: Evolução da concentração de TTHM no concelho de Felgueiras

Gondomar

População residente (hab.): 168 027

População servida (hab.): 168 027

Volume de água distribuído (m³/dia): 23 648

Volume de água distribuído por habitante diariamente (L/dia): 112,6

Origem da água distribuída: superficial

Água segura (%): 100

Entidade gestora: Águas de Gondomar

Gondomar é um dos concelhos do distrito do Porto que apresenta valores de THM mais elevados, apesar de em nenhum ano ultrapassar o limite máximo relativo a este parâmetro (figura 21). Tal como em Felgueiras, a irregularidade observada na concentração de THM na água é uma constante ao longo dos 6 anos, apesar de a origem da água ser constantemente a mesma.

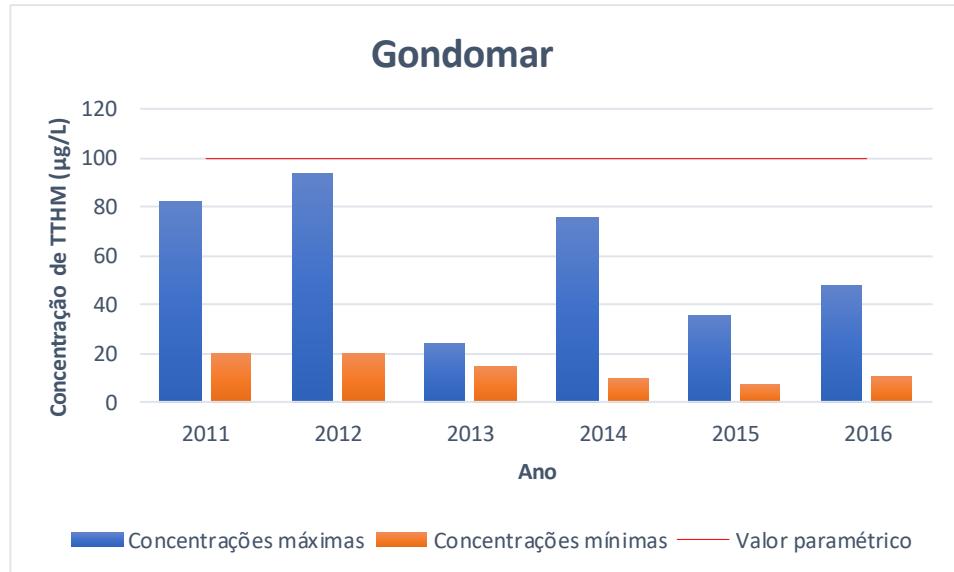


Figura 21: Evolução da concentração de TTHM no concelho de Gondomar

Lousada

População residente (hab.): 47 387

População servida (hab.): 47 387

Volume de água distribuído (m³/dia): 4 101

Volume de água distribuído por habitante diariamente (L/dia): 69,2

Origem da água distribuída: superficial

Água segura (%): 99,53

Entidade gestora: CM de Lousada

Assim como em Gondomar, Lousada apresenta constantemente valores máximos em conformidade com a legislação em vigor atualmente (figura 22). É também neste município, no ano de 2013, onde é registado o valor mínimo mais elevado do distrito do Porto. Importa referir ainda que a fonte de captação da água manteve-se inalterada durante todo o período de análise.

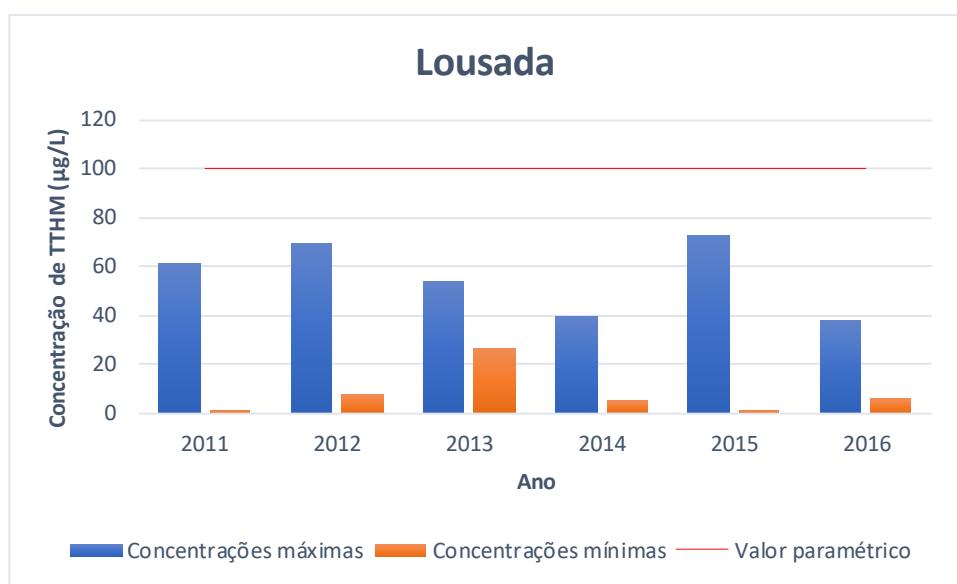


Figura 22: Evolução da concentração de TTHM no concelho de Lousada

Maia

População residente (hab.): 135 306

População servida (hab.): 135 306

Volume de água distribuído (m³/dia): 24 873

Volume de água distribuído por habitante diariamente (L/dia): 147,1

Origem da água distribuída: superficial

Água segura (%): 99,90

Entidade gestora: SMEAS da Maia

O concelho da Maia é outro dos concelhos que está em conformidade com a legislação (figura 23). Apesar de ser observável uma tendência ascendente dos valores máximos até ao ano de 2015, em 2016 registou-se uma diminuição dos THM. Contudo, apesar deste cenário as concentrações máximas apresentam poucas oscilações. Durante o período de análise toda a água distribuída foi comprada, proveniente de captações superficiais.

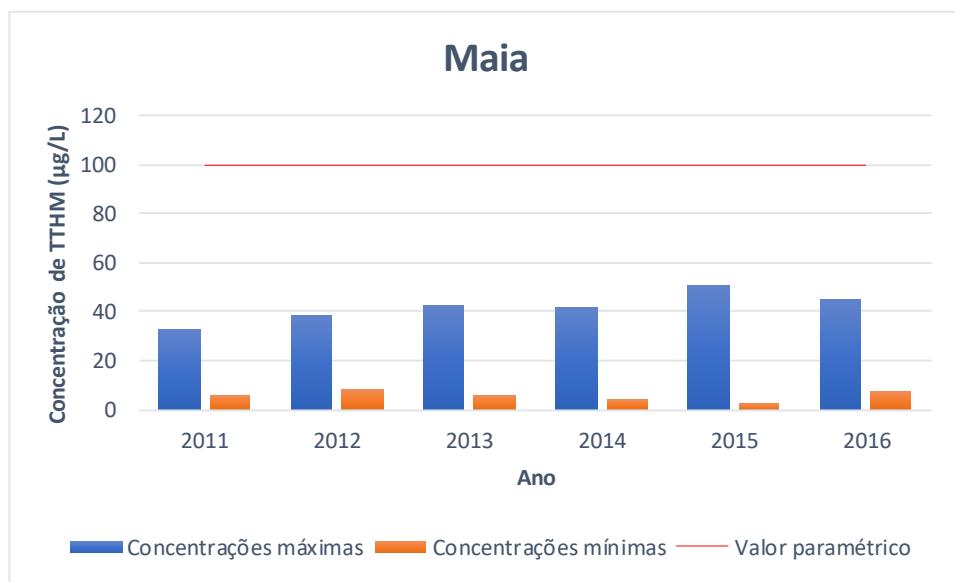


Figura 23: Evolução da concentração de TTHM no concelho da Maia

Marco de Canaveses

População residente (hab.): 53 450

População servida (hab.): 16 753

Volume de água distribuído (m³/dia): 2 980

Volume de água distribuído por habitante diariamente (L/dia): 142,3

Origem da água distribuída: superficial e subterrânea

Água segura (%): 98,46

Entidade gestora: Águas do Marco e CM de Marco de Canaveses

Marco de Canaveses apresenta valores de THM praticamente constantes e abaixo do valor paramétrico limite (figura 24). Apenas no ano de 2016 registou-se uma subida de aproximadamente 46% face à média dos 6 anos de análise. Este fenómeno pode ser indicador de uma tendência futurística ou apenas um caso pontual. Relativamente à constituição da água de abastecimento, esta manteve-se constante de 2011 a 2016.

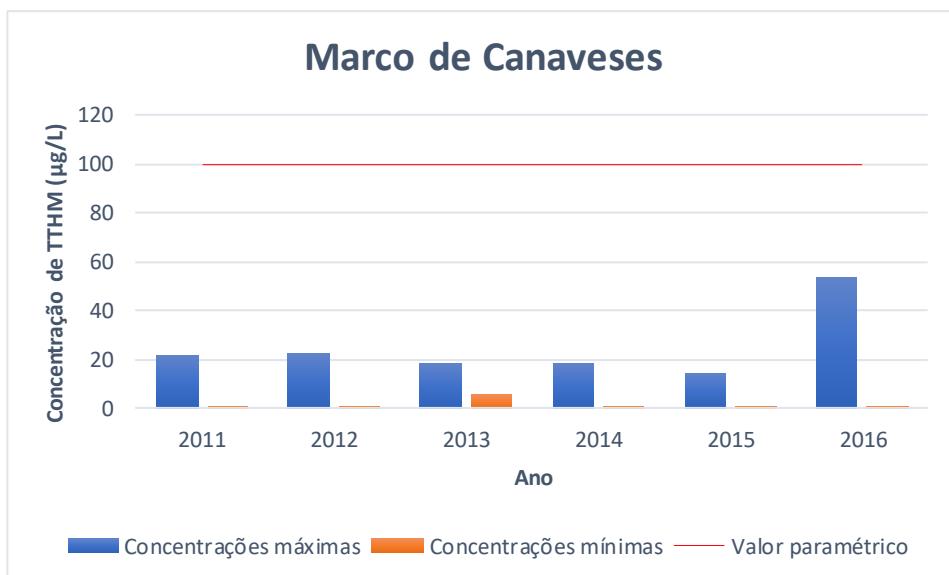


Figura 24: Evolução da concentração de TTHM no concelho de Marco de Canaveses

Matosinhos

População residente (hab.): 175 478

População servida (hab.): 174 770

Volume de água distribuído (m³/dia): 34 168

Volume de água distribuído por habitante diariamente (L/dia): 156,4

Origem da água distribuída: superficial

Água segura (%): 100

Entidade gestora: Indaqua Matosinhos

Matosinhos é outro dos concelhos com valores da concentração de THM inferiores ao limite imposto na legislação (figura 25). Com exceção do ano de 2016, as análises efetuadas nos restantes anos revelam concentrações de THM entre 30 e 52 µg/L. Assim como na Maia, a água distribuída em Matosinhos provém constantemente de captações superficiais localizadas fora do concelho.

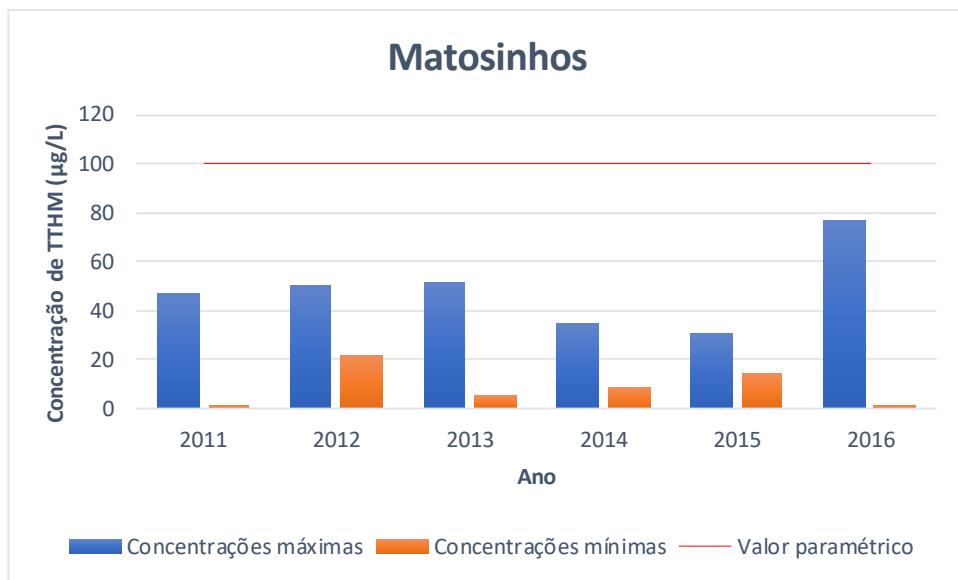


Figura 25: Evolução da concentração de TTHM no concelho de Matosinhos

Paços de Ferreira

População residente (hab.): 56 340

População servida (hab.): 35 231

Volume de água distribuído (m³/dia): 4 244

Volume de água distribuído por habitante diariamente (L/dia): 96,4

Origem da água distribuída: superficial

Água segura (%): 99,43

Entidade gestora: Águas de Paços de Ferreira

Paços de Ferreira é dos municípios do distrito do Porto com menores concentrações de THM registadas em média durante 2011 a 2016 (figura 26). Os valores detetados revelam uma situação de relativa estabilidade o que poderá ser explicado devido a uma variação inexistente da água bruta na fonte de captação (superficial comprada) ou pela consolidação dos sistemas de tratamento implementados.

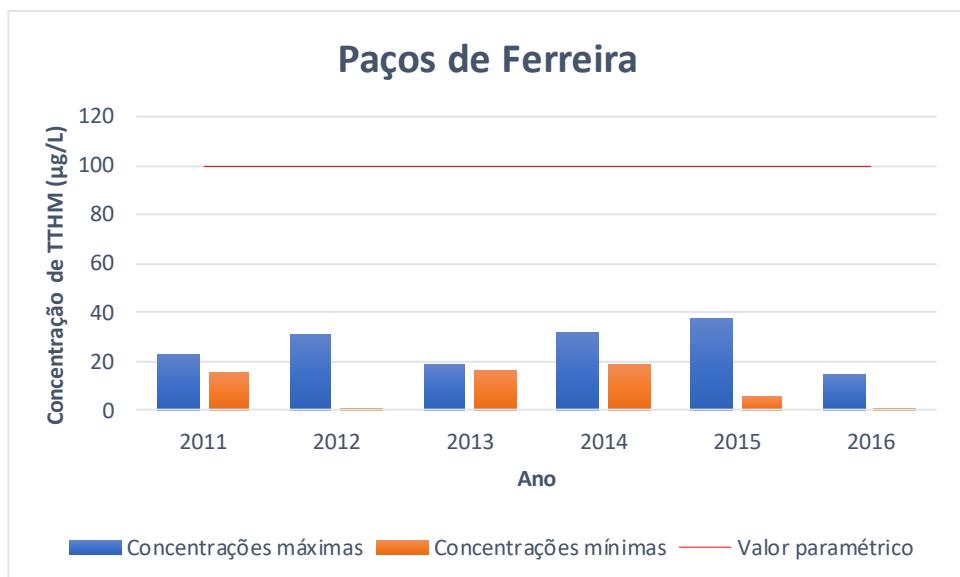


Figura 26: Evolução da concentração de TTHM no concelho de Paços de Ferreira

Paredes

População residente (hab.): 86 854

População servida (hab.): 68 377

Volume de água distribuído (m³/dia): 7 191

Volume de água distribuído por habitante diariamente (L/dia): 84,1

Origem da água distribuída: superficial e subterrânea

Água segura (%): 99,72

Entidade gestora: Águas de Paredes, Alvrágua, Associação Água Viva, Cadopato, Cooperativa COOPÁGUA, Cooperativa O Ninho, Cooperativa Popular Águas de Casconha, Cooperativa POVAR, JF de Gandra e JF de Recarei

Paredes representa um caso onde o limite máximo de concentração de THM não é incumprido, porém, no ano de 2016 é observável que houve um aumento de 51% face à média verificada durante os 6 anos, resultando numa concentração máxima de 95.8 µg/L muito próximo do limite admissível (figura 27). Relativamente à origem da água distribuída ao longo dos anos esta sofreu algumas alterações, sendo que do ano de 2015 para o de 2016, anos em que se registou uma maior oscilação da concentração de THM o concelho recorreu a água adquirida (2015) e a água própria e comprada (2016). Esta mudança poderá ter contribuído para o aumento da concentração do parâmetro em questão em 2016.

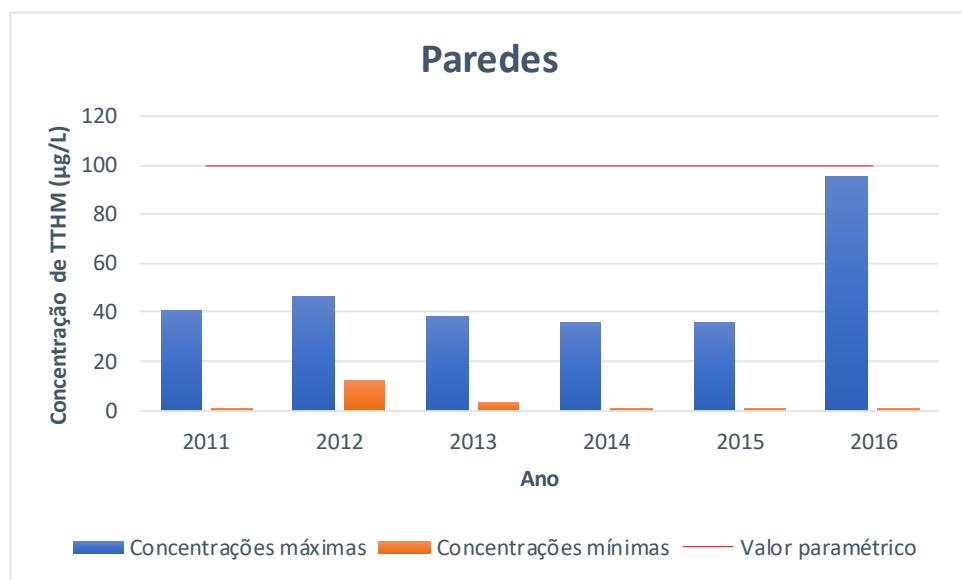


Figura 27: Evolução da concentração de TTHM no concelho de Paredes

Penafiel

População residente (hab.): 72 265

População servida (hab.): 72 265

Volume de água distribuído (m³/dia): 9 473

Volume de água distribuído por habitante diariamente (L/dia): 104,9

Origem da água distribuída: superficial

Água segura (%): 100

Entidade gestora: Penafiel Verde

Recorrendo à figura 28 é observável que o concelho de Penafiel é muito semelhante ao de Paredes relativamente aos valores máximos registados, contudo a captação da água é realizada superficialmente em território do concelho, logo, por conseguinte, diferenças quanto à origem da água bruta não justificam o pico de concentração de THM verificado em 2012.

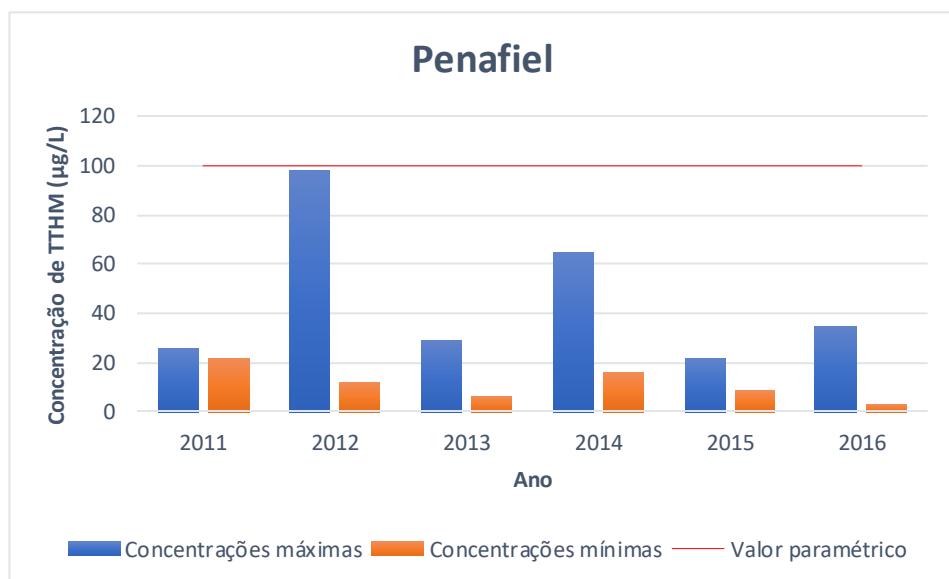


Figura 28: Evolução da concentração de TTHM no concelho de Penafiel

Porto

População residente (hab.): 237 591

População servida (hab.): 500 000

Volume de água distribuído (m³/dia): 55 706

Volume de água distribuído por habitante diariamente (L/dia): 89,1

Origem da água distribuída: superficial

Água segura (%): 99,70

Entidade gestora: Águas do Porto

O concelho do Porto apesar de os valores máximos observados serem inferiores ao limite imposto pela legislação e relativamente estáveis, os valores mínimos são, em média, os mais elevados do distrito (figura 29). Assim como Paços de Ferreira, este concelho adquire toda a água de abastecimento público (água superficial).

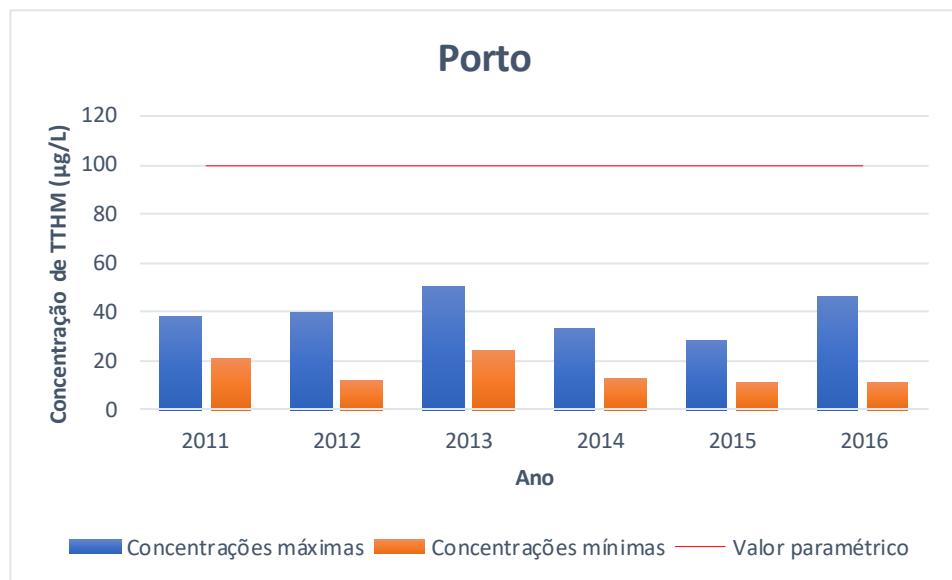


Figura 29: Evolução da concentração de TTHM no concelho do Porto

Póvoa de Varzim

População residente (hab.): 63 408

População servida (hab.): 67 231

Volume de água distribuído (m³/dia): 9 525

Volume de água distribuído por habitante diariamente (L/dia): 113,3

Origem da água distribuída: superficial

Água segura (%): 99,65

Entidade gestora: CM da Póvoa de Varzim

No concelho da Póvoa de Varzim é observável que existe uma tendência ascendente para os valores máximos até ao ano de 2012, porém esta inverte para os anos seguintes para valores relativamente estáveis na ordem dos 20 µg/L (figura 30). Em 2012, ano em que se registou o maior valor máximo ocorreu um incumprimento da legislação. Neste concelho, ao longo do período de análise, toda a água distribuída é comprada e provém de captações superficiais.

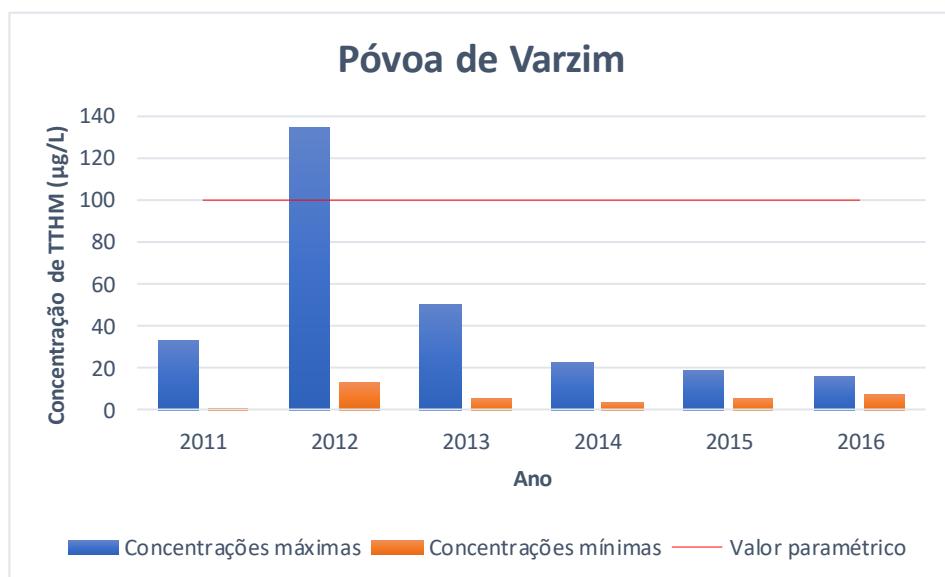


Figura 30: Evolução da concentração de TTHM no concelho da Póvoa de Varzim

Santo Tirso

População residente (hab.): 71 530

População servida (hab.): 35 495

Volume de água distribuído (m³/dia): 4 343

Volume de água distribuído por habitante diariamente (L/dia): 97,9

Origem da água distribuída: superficial e subterrânea

Água segura (%): 99,82

Entidade gestora: Indaqua Santo Tirso/Trofa

Santo Tirso é o município do distrito do Porto com melhores resultados médios dos valores máximos de THM durante o período de 2011 a 2016 (figura 31). Apesar das concentrações serem baixas, o ano de 2012 representa o pico máximo de THM verificado para este concelho. É também neste ano onde se verificou uma alteração da origem da água distribuída o que indica que a nova fonte de captação poderá ter implicações na alteração registada.

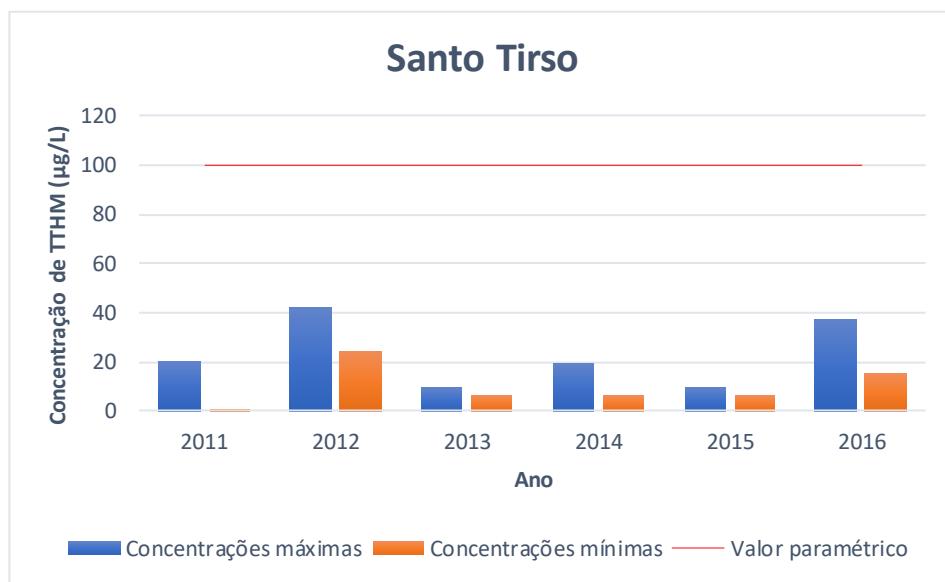


Figura 31: Evolução da concentração de TTHM no concelho de Santo Tirso

Trofa

População residente (hab.): 38 999

População servida (hab.): 24 928

Volume de água distribuído (m³/dia): 2 492

Volume de água distribuído por habitante diariamente (L/dia): 80,0

Origem da água distribuída: superficial

Água segura (%): 100

Entidade gestora: Indaqua Santo Tirso/Trofa

O concelho da Trofa apresenta o maior valor máximo da concentração de THM de todos os concelhos em estudo, ultrapassando por cerca de 2,5 vezes o valor paramétrico limite (figura 32). Relativamente aos outros anos, este concelho é uma referência no controlo dos THM presentes na água de abastecimento público, registando valores num intervalo de 10 a 20 µg/L. Durante os 6 anos de análise toda a água distribuída é comprada oriunda de captações superficiais.

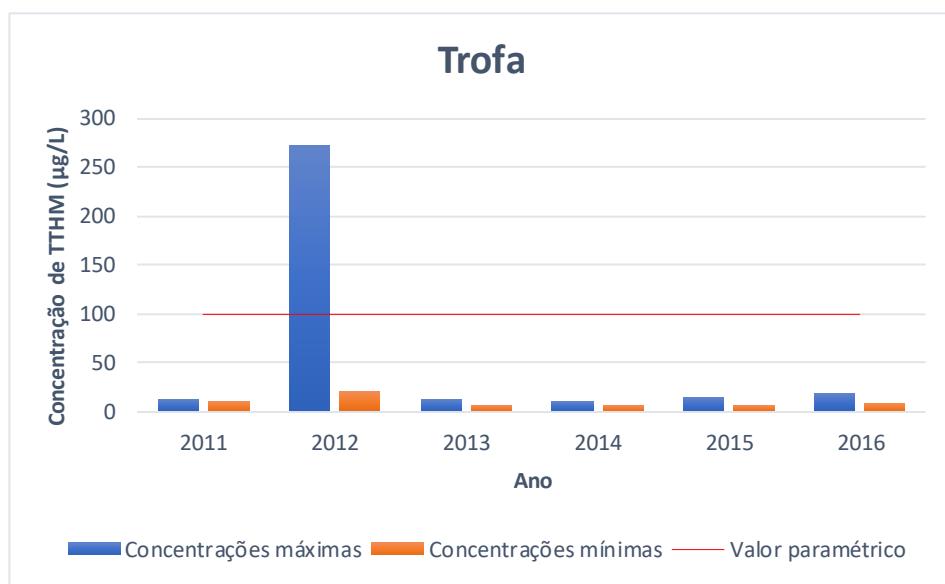


Figura 32: Evolução da concentração de TTHM no concelho da Trofa

Valongo

População residente (hab.): 93 858

População servida (hab.): 93 443

Volume de água distribuído (m³/dia): 12 417

Volume de água distribuído por habitante diariamente (L/dia): 106,3

Origem da água distribuída: superficial

Água segura (%): 99,37

Entidade gestora: Águas de Valongo

Valongo é outro dos concelhos que apresenta concentrações de THM regularizadas de 2011 a 2012 (figura 33). Os valores máximos observáveis variam entre 25 e 60 µg/L sendo a água distribuída comprada e de origem superficial durante os 6 anos.

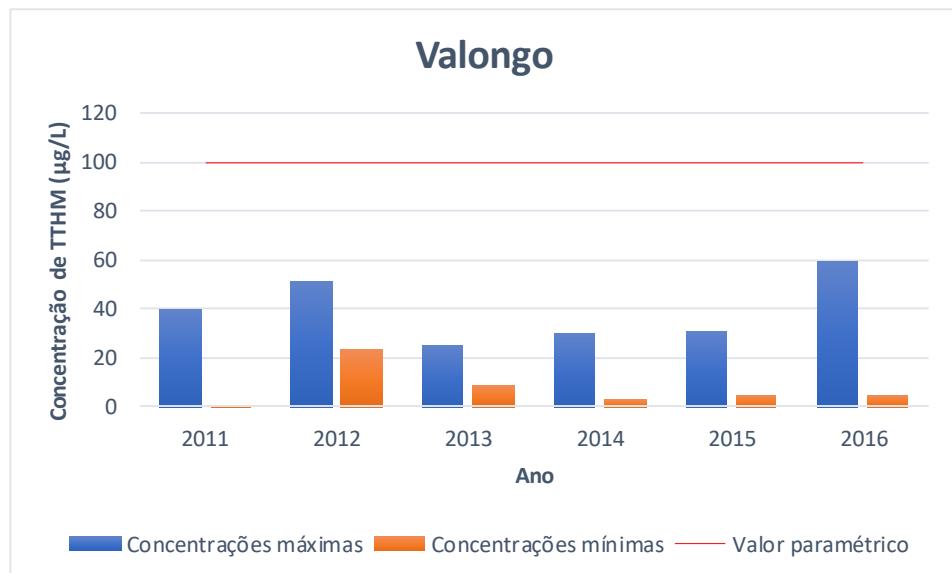


Figura 33: Evolução da concentração de TTHM no concelho de Valongo

Vila do Conde

População residente (hab.): 79 533

População servida (hab.): 63 596

Volume de água distribuído (m³/dia): 11 146

Volume de água distribuído por habitante diariamente (L/dia): 140,2

Origem da água distribuída: superficial

Água segura (%): 100

Entidade gestora: Indaqua Vila do Conde

De 2011 a 2016, o concelho de Vila do Conde apresenta valores máximos de THM inferiores ao imposto pela legislação (figura 34). Apesar de nos 2 primeiros anos ter-se registado um aumento dos valores, de 2012 a 2014 registou-se uma descida acentuada dos TTHM. A partir de 2014 até 2016 é observável uma tendência ascendente deste parâmetro, contudo, os valores registados são inferiores a 22 µg/L. Refira-se ainda que o abastecimento público de água é realizado desde 2011 até 2016 com água superficial comprada, com exceção do ano de 2012. Neste ano, cerca de 80% da água distribuída tem origens subterrâneas no próprio concelho e os restantes 20% são de água comprada, o que indica que este fator pode ter influenciado a concentração de THM registada neste ano.

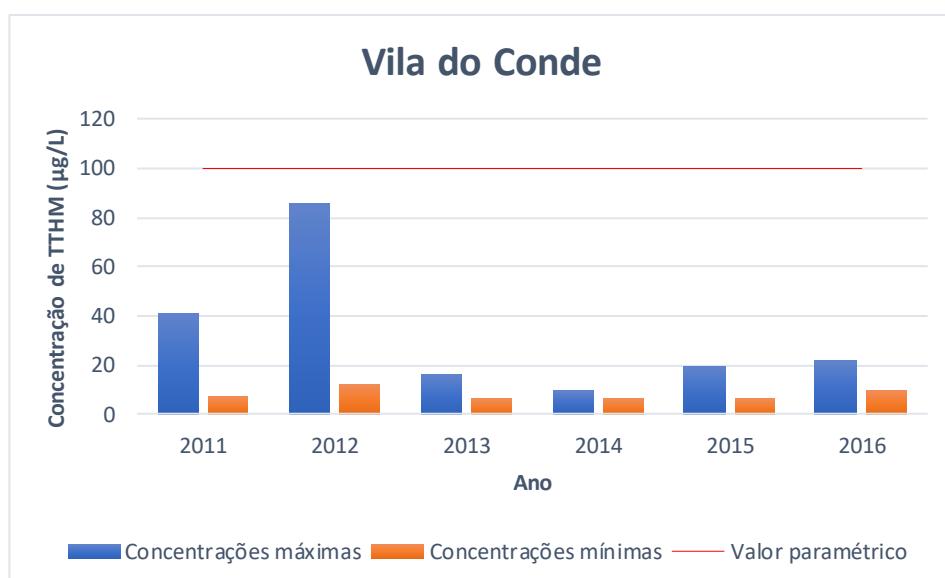


Figura 34: Evolução da concentração de TTHM no concelho de Vila do Conde

Vila Nova de Gaia

População residente (hab.): 302 298

População servida (hab.): 302 298

Volume de água distribuído (m³/dia): 50 131

Volume de água distribuído por habitante diariamente (L/dia): 132,7

Origem da água distribuída: superficial

Água segura (%): 100

Entidade gestora: Águas de Gaia

Vila Nova de Gaia constitui mais um concelho cumpridor da legislação relativa aos THM em águas de abastecimento público (figura 35). Os valores detetados elucidam uma situação de relativa estabilidade, sendo o ano de 2016 uma exceção a este comportamento, uma vez que registou valores cerca de 58% superiores ao valor médio máximo verificado ao longo dos 6 anos. Tal como outros concelhos toda a água distribuída é comprada e tem origens superficiais.

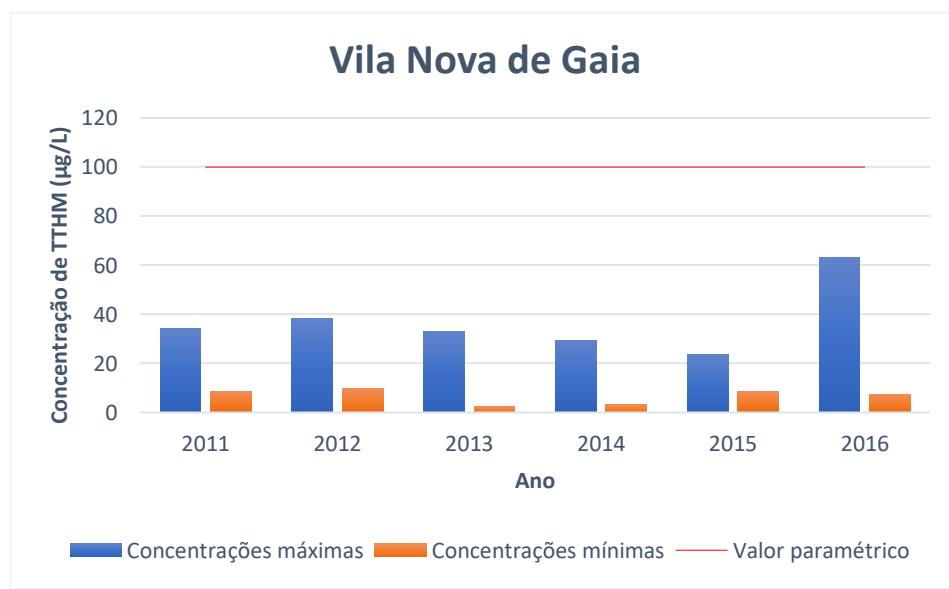


Figura 35: Evolução da concentração de TTHM no concelho de Vila Nova de Gaia

3.3.2 Água de piscinas interiores públicas do concelho do Porto

Neste trabalho de investigação são alvo de estudo 11 piscinas interiores públicas, com 21 tanques, abastecidas por água da rede pública do distrito do Porto, cuja vigilância sanitária é realizada pela Unidade de Saúde Pública – ACeS Porto Oriental.

Como foi dito, de acordo com a Norma Portuguesa 4542: 2017, a concentração de trihalometanos na água não pode ser superior a 100 µg/L, mas ainda não existe nenhuma norma que limite a concentração de THM no ar destas instalações. Relativamente à qualidade do ar, o clorofórmio é a referência utilizada para limitar a concentração de THM. No intuito de estabelecer um limite máximo deste parâmetro, que não coloque em causa a saúde pública, segundo o Regulamento Técnico-sanitário de Piscinas de Uso Público (2009), o valor limite de clorofórmio admissível é de 10 µg/dm³ (Baptista *et al.*, 2009).

No presente trabalho, toda a informação relativa às concentrações de THM na água das piscinas acima mencionadas foi disponibilizada pela Unidade de Saúde Pública – ACeS Porto Oriental, embora nem todos os boletins de análise da água permitiam diferenciar as parcelas relativas às quatro espécies que totalizam o valor do parâmetro TTHM registado. Para permitir esta desagregação da informação, necessária para o método de avaliação do risco a aplicar, adotou-se a seguinte distribuição: clorofórmio - 43,80%; bromodichlorometano - 21,40%; dibromoclorometano - 27,00%; bromofórmio - 7,80% (Panyakapo *et al.*, 2008). Com este critério, valores de THM no ar superiores a cerca de 23 µg/dm³ já transgridem o valor limite admissível para o clorofórmio.

Para o estudo da qualidade do ar (em relação à presença de THM) em piscinas interiores cobertas, e dada a inexistência de dados relativos à concentração deste poluente no ar envolvente aos tanques e na interface água/ar, recorreu-se a estudos já publicados que correlacionassem o teor de THM na água e no ar. Segundo os resultados médios obtidos por Sá *et al.* (2011), a concentração de THM no ar envolvente aos tanques é superior à concentração na água em cerca de 57% e inferior à concentração no ar imediatamente acima da superfície livre da água em cerca de 33%.

Neste trabalho foi assumido que nas piscinas com mais do que 1 tanque, todos eles possuem as mesmas concentrações de THM no ar envolvente e na interface entre a água e o ar. Desse modo, a contribuição de cada tanque será proporcional à respetiva área superficial.

Na tabela 22 são sintetizadas as concentrações de THM médias e máximas de cada ano e as respetivas concentrações médias referentes a todo o intervalo de anos em análise. Assim como para o caso doméstico procedeu-se com a criação de um cenário mais gravoso, correspondente à média dos valores

máximos anuais (cenário A) e de um cenário médio correspondente à média dos valores médios anuais (cenário B).

Tabela 22: Síntese da concentração de trihalometanos na água de piscinas do concelho do Porto

Piscina/tanque	THM (valores médios) - (µg/L)										Média	
	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019		
A	Max.	-	-	-	93	77	104	92	78	68	41	79
	Médio	-	-	-	74	39	56	55	22	31	29	44
B	Max.	-	31	84	128	172	181	71	34	64	29	88
	Médio	-	19	52	106	138	123	47	32	62	22	67
C1	Max.	-	41	-	83	76	86	110	52	92	42	73
	Médio	-	24	-	64	76	62	77	46	90	42	60
C2	Max.	-	38	-	71	83	130	70	66	52	42	69
	Médio	-	22	-	65	83	86	60	55	48	42	58
D1	Max.	-	-	-	131	43	-	16	23	50	35	50
	Médio	-	-	-	66	36	-	14	23	47	33	36
D2	Max.	-	-	-	48	25	-	15	40	42	82	42
	Médio	-	-	-	33	19	-	13	31	30	58	30
E1	Max.	100	41	245	280	148	127	112	623	223	84	198
	Médio	62	31	113	231	122	108	112	361	134	67	134
E2	Max.	16	75	333	-	-	48	-	94	-	57	104
	Médio	16	75	153	-	-	40	-	60	-	36	63
F1	Max.	-	-	-	116	116	107	162	111	44	24	97
	Médio	-	-	-	116	61	66	101	82	28	20	68
F2	Max.	-	-	-	107	517	695	517	276	103	73	327
	Médio	-	-	-	107	281	333	357	197	89	72	205
G1	Max.	-	50	76	44	34	44	32	-	23	-	43
	Médio	-	50	63	35	27	33	23	-	17	-	36
G2	Max.	-	53	68	58	33	57	30	-	26	-	46
	Médio	-	53	31	43	31	40	28	-	19	-	35
G3	Max.	-	51	53	65	25	36	46	-	29	-	44
	Médio	-	51	32	32	23	32	33	-	21	-	32
G4	Max.	-	55	39	50	43	52	40	-	32	-	44
	Médio	-	55	19	26	32	36	32	-	23	-	32
H	Max.	-	41	168	167	140	139	51	56	69	-	104
	Médio	-	33	121	97	92	105	32	37	36	-	69
I1	Max.	-	722	229	344	130	250	106	103	59	-	243
	Médio	-	158	161	169	83	174	50	57	53	-	113
I2	Max.	-	-	-	-	97	203	24	54	28	-	81
	Médio	-	-	-	-	77	131	19	40	25	-	58
J1	Max.	95	110	40	37	28	25	30	-	35	-	50
	Médio	58	67	25	19	20	17	25	-	27	-	32
J2	Max.	65	91	46	30	37	13	22	-	42	-	43
	Médio	36	48	28	14	21	10	15	-	24	-	24
J3	Max.	81	54	44	44	26	15	48	-	40	-	44
	Médio	42	31	24	26	19	12	29	-	19	-	25
K	Max.	-	225	184	200	1243	119	71	53	49	-	268
	Médio	-	132	131	119	310	60	50	39	40	-	110

De seguida são apresentados os resultados anuais das concentrações dos THM nessas 3 zonas de cada

piscina em estudo, abrangendo períodos entre 2010 – 2019 (não necessariamente igual para todas), assim como características específicas de cada uma das piscinas analisadas.

Piscina A

Natureza da atividade: tipo 2

Tipologia funcional: tanque de aprendizagem e recreio

Tipologia construtiva: coberta

Tipo de utilizadores: adultos e crianças

Nº utilizadores médio diário: 18

Temperatura média diária da água (°C): 34

Área superficial do tanque de água (m²): 8

Tipo de tratamento: NaCl

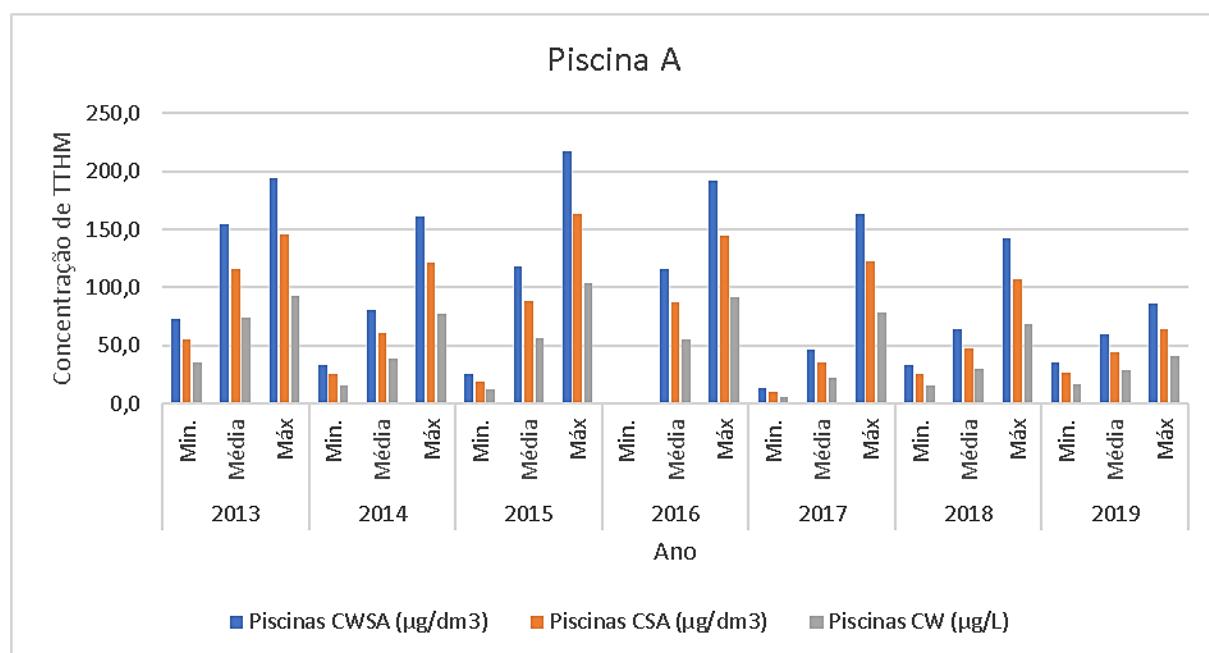


Figura 36: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período em análise – tanque A

Na piscina A, o controlo dos THM apenas teve início em 2013, sendo realizado até à presente data (figura 36). Em relação à sua concentração na água, unicamente no ano de 2015 registaram-se valores superiores a 100 µg/L. Já para os THM presentes nas duas zonas de controlo no ar com exceção das concentrações mínimas registadas nos anos de 2016 e 2017 todas as outras medições incumprem os

10 µg/dm³ impostos como valor limite para o clorofórmio. Analisando os máximos de THM nas 3 zonas em conjunto é observável uma tendência irregular de 2013 a 2015, contudo de 2015 a 2019 verifica-se uma diminuição dos mesmos.

Piscina B

Natureza da atividade: tipo 1

Tipologia funcional: tanque desportivo

Tipologia construtiva: coberta

Tipo de utilizadores: adultos e crianças

Nº utilizadores médio diário: 100

Temperatura média diária da água (°C): 31

Área superficial do tanque de água (m²): 250

Tipo de tratamento: NaCl

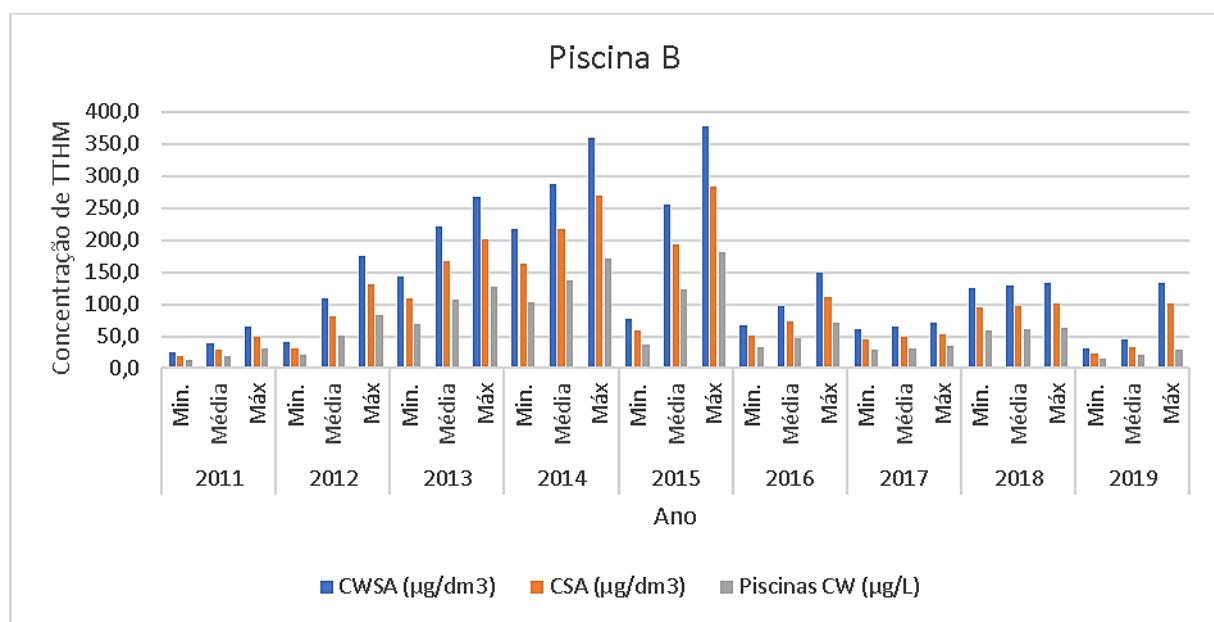


Figura 37: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período de análise – tanque B

Nesta piscina, verifica-se uma tendência ascendente desde 2011 a 2015 para todos os valores em análise, com exceção das concentrações médias e máximas no último ano deste intervalo de tempo (figura 37). Posteriormente, em 2016, registou-se uma diminuição acentuada mantendo-se relativamente constante até 2019. Analisando diferenciadamente, os anos de 2011, 2012, 2016, 2017, 2018 e 2019 não registaram nenhum valor de THM na água superior ao valor limite recomendado ao invés dos anos

de 2013 a 2015. Já no ar, com a exceção dos valores mínimos de THM na interface água/ar no ano de 2011, todos as outras medições não estão de acordo com o valor limite de clorofórmio.

Piscina C: tanque C1

Natureza da atividade: tipo 1

Tipologia funcional: tanque desportivo

Tipologia construtiva: coberta

Tipo de utilizadores: adultos e crianças

Nº utilizadores médio diário: 150

Temperatura média diária da água (°C): 29

Área superficial do tanque de água (m²): 322

Tipo de tratamento: NaCl

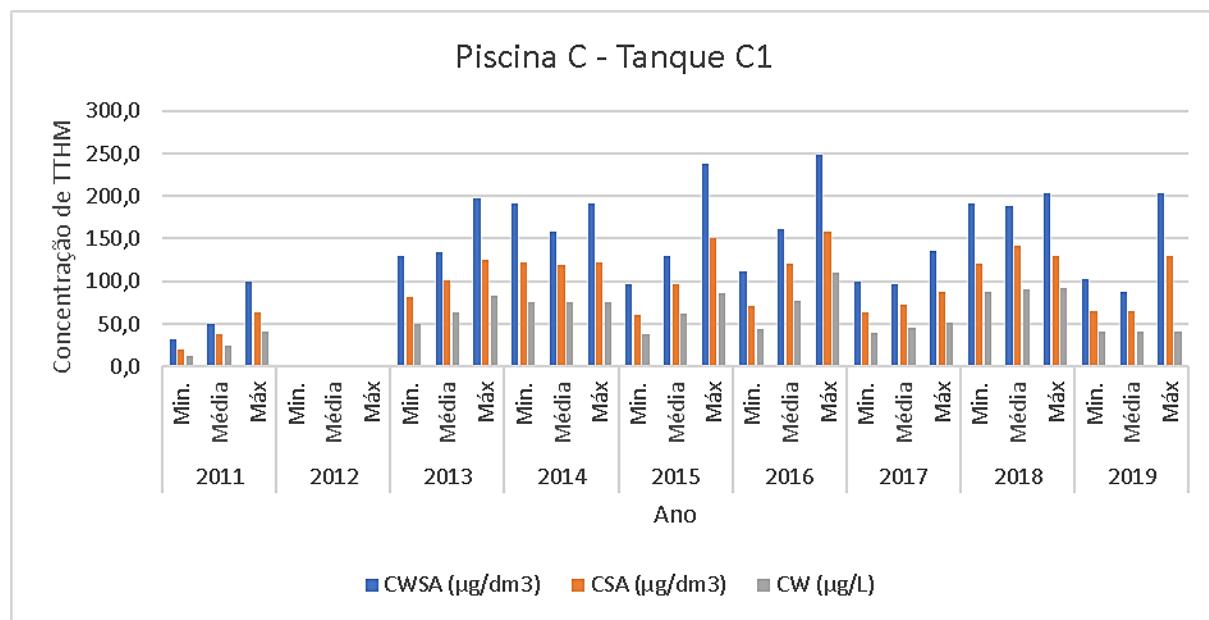


Figura 38: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período em análise – tanque C1

Tal como a piscina B, a piscina C também começou a monitorizar os THM no ano de 2011, porém, para o ano de 2012 não havia dados acerca desta temática. Relativamente ao tanque C1, apenas no ano de 2016 é que foram registadas concentrações de THM na água superiores a 100 µg/L (figura 38). Já no ar, a concentração mínima no ar envolvente ocorrida em 2011 é a única que não transgride a valor limite de clorofórmio. De um ponto de vista geral, verifica-se uma irregularidade nos valores registados ao longo dos 8 anos de análise.

Piscina C: tanque C2

Natureza da atividade: tipo 1

Tipologia funcional: tanque desportivo

Tipologia construtiva: coberta

Tipo de utilizadores: adultos e crianças

Nº utilizadores médio diário: 200

Temperatura média diária da água (°C): 30

Área superficial do tanque de água (m²): 100

Tipo de tratamento: NaCl

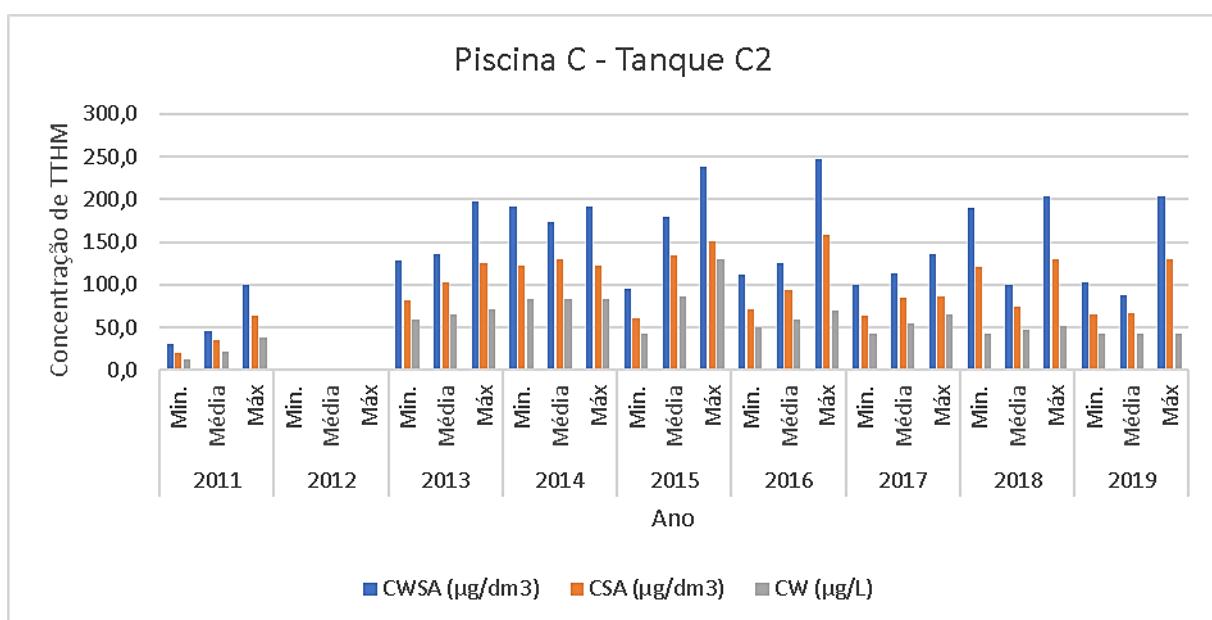


Figura 39: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período em análise – tanque C2

Dado que foi assumido previamente que o tanque C2 está confinado ao mesmo espaço que o tanque C1, as condições relativas aos THM presentes no ar na piscina C são idênticas para os 2 tanques (figura 39). Do ponto de vista dos THM na água constata-se que o valor máximo registado em 2015 é a única irregularidade ocorrida.

Piscina D: tanque D1

Natureza da atividade: tipo 1

Tipologia funcional: tanque desportivo

Tipologia construtiva: coberta

Tipo de utilizadores: adultos e crianças

Nº utilizadores médio diário: 140

Temperatura média diária da água (°C): 28

Área superficial do tanque de água (m²): 1000

Tipo de tratamento: NaCl

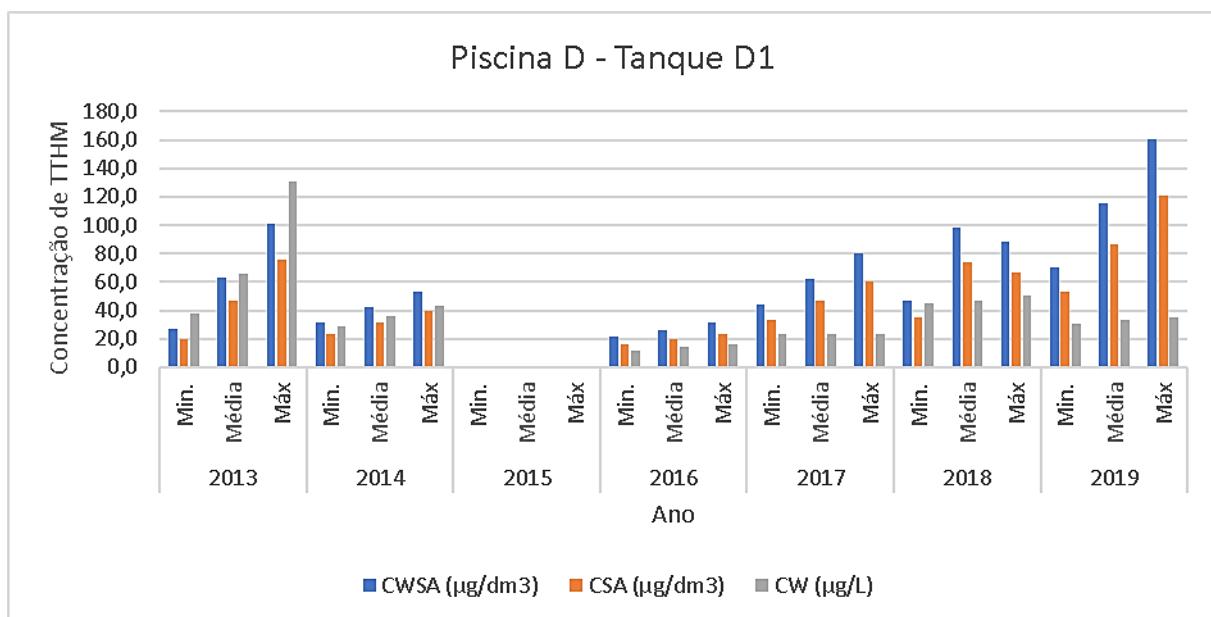


Figura 40: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período em análise – tanque D1

O tanque D1, a par do tanque F2, apresentam alguns valores máximos de THM na água superiores aos do ar (figura 40). Esta situação, no tanque D1 verificou-se em 2013, sendo este ano o único que está em incumprimento legislativo. Relativamente às concentrações no ar, 2014, 2015, 2017, 2018 e 2019 infringiram constantemente 10 µg/dm³ de clorofórmio.

Piscina D: tanque D2

Natureza da atividade: tipo 1

Tipologia funcional: tanque desportivo

Tipologia construtiva: coberta

Tipo de utilizadores: adultos e crianças

Nº utilizadores médio diário: 50

Temperatura média diária da água (°C): 31

Área superficial do tanque de água (m²): 112

Tipo de tratamento: NaCl

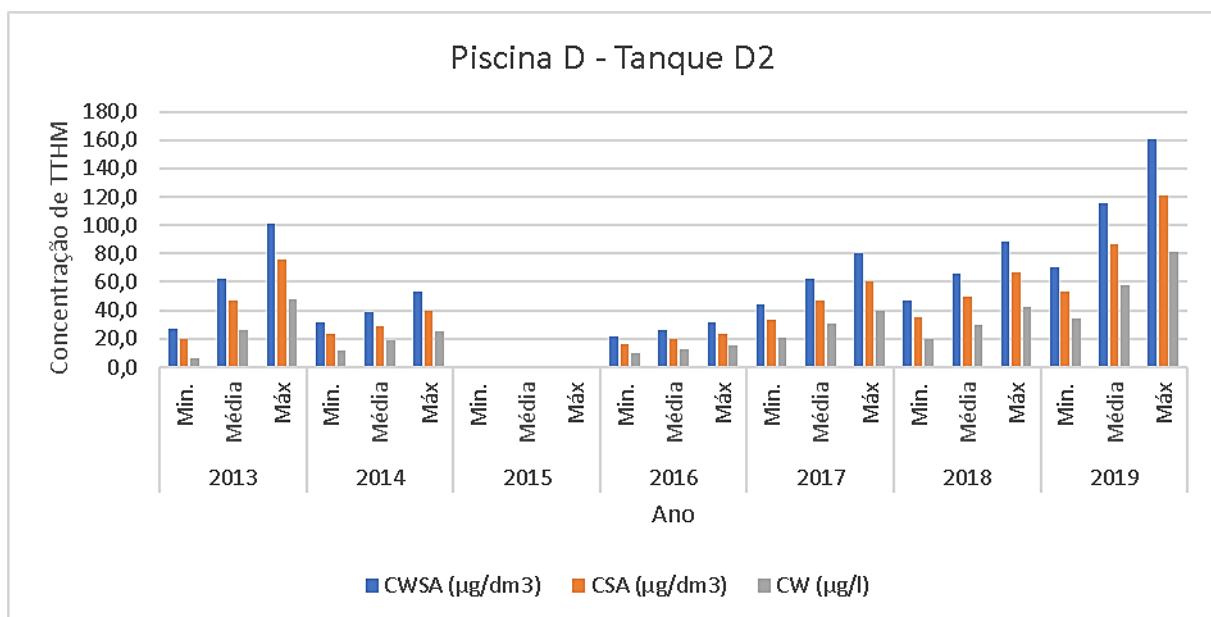


Figura 41: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período em análise – tanque D2

O tanque D2, em relação à concentração de THM na água não apresenta qualquer infração ao valor limite durante os 7 anos de análise, contudo, é observável na figura 41 uma tendência ascendente destes valores podendo levar a incumprimentos no futuro.

No ar, as concentrações de THM são as mesmas que no tanque D1.

Piscina E: tanque E1

Natureza da atividade: tipo 2

Tipologia funcional: tanque desportivo

Tipologia construtiva: coberta

Tipo de utilizadores: adultos e crianças

Nº utilizadores médio diário: 50

Temperatura média diária da água (°C): 32

Área superficial do tanque de água (m²): 121

Tipo de tratamento: NaCl

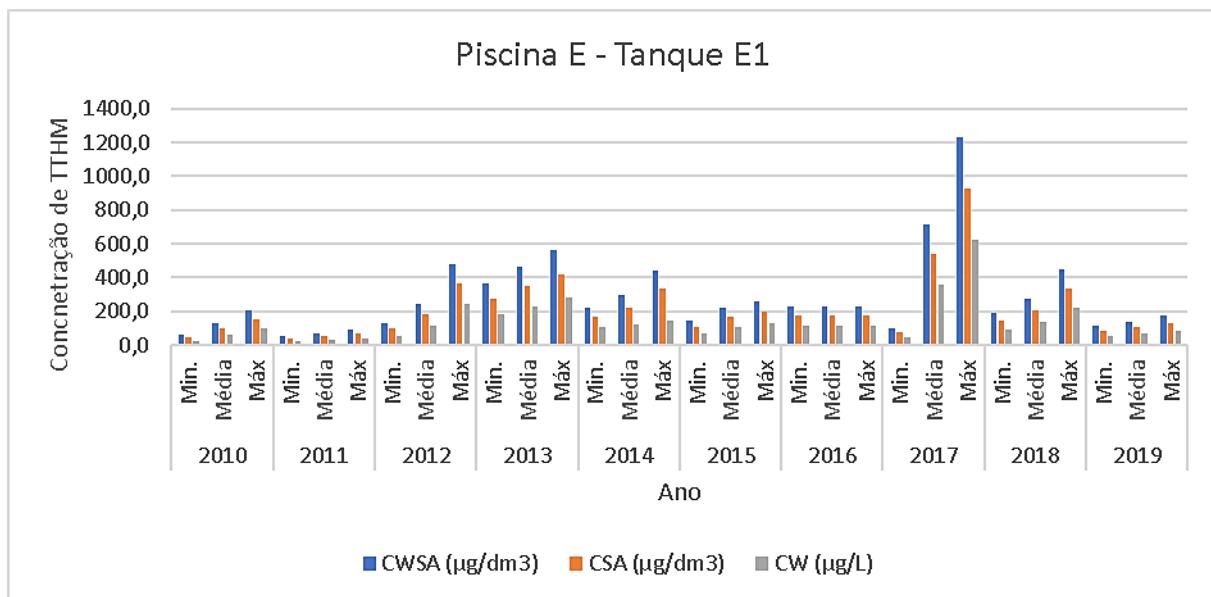


Figura 42: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período em análise – tanque E1

A piscina E, devido às altas concentrações de THM verificadas na água do tanque E1, é um dos piores casos em estudo relativamente ao cumprimento dos valores limite recomendados (figura 42). Na água, este tanque verifica irregularidades em todos os anos com exceção de 2010, 2011 e 2019. Já no ar, o cenário é ainda mais desfavorável registando-se constantemente incumprimentos. É de salientar os valores máximos atingidos em 2017 de 622,5 μg/L no caso da água (6 vezes superior ao limite recomendado) e 1230,5 μg/dm³ no caso do ar envolvente, resultando numa concentração de clorofórmio de 539 μg/dm³ (54 vezes superior ao aconselhável).

Piscina E: tanque E2

Natureza da atividade: tipo 2

Tipologia funcional: tanque de hidromassagem

Tipologia construtiva: coberta

Tipo de utilizadores: adultos e crianças

Nº utilizadores médio diário: 20

Temperatura média diária da água (°C): 37

Área superficial do tanque de água (m²): 8

Tipo de tratamento: NaCl

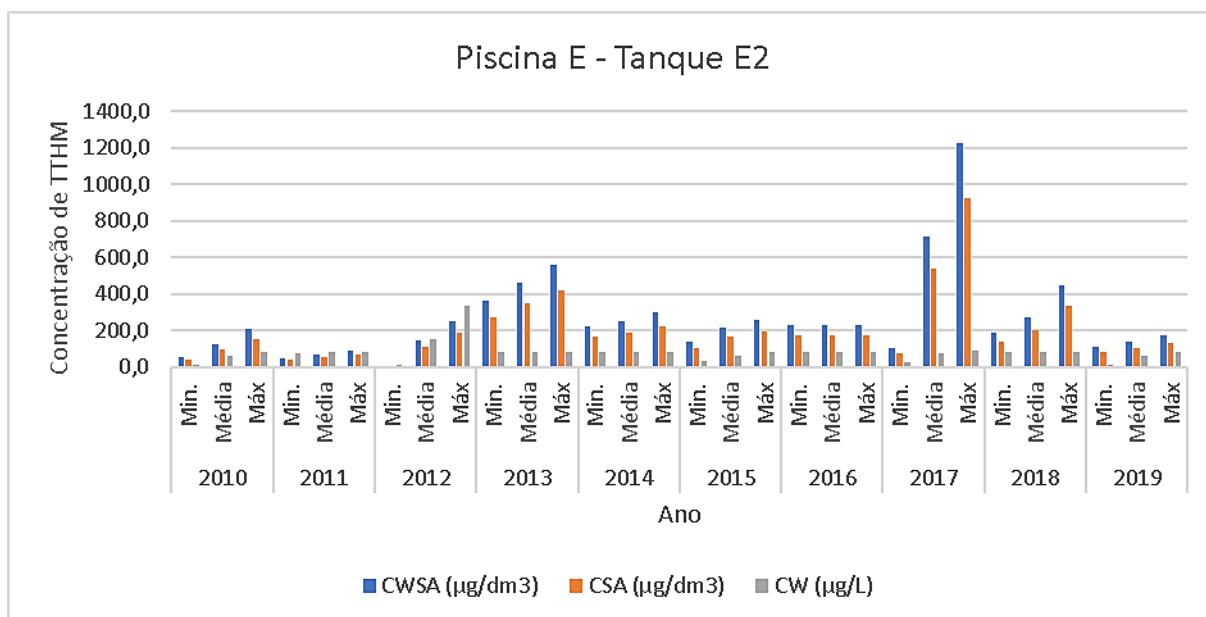


Figura 43: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período em análise – tanque E2

Em contraste das condições verificadas na água do tanque E1, no tanque E2 de 2010 a 2019 apenas no ano de 2012 registaram-se valores de THM superiores a 100 µg/L (figura 43). Por outro lado, tal como o tanque E1 as condições do ar são igualmente desfavoráveis.

Piscina F: tanque F1

Natureza da atividade: tipo 2

Tipologia funcional: tanque desportivo

Tipologia construtiva: coberta

Tipo de utilizadores: adultos e crianças

Nº utilizadores médio diário: 10

Temperatura média diária da água (°C): 31

Área superficial do tanque de água (m²): 77

Tipo de tratamento: NaCl + radiação UV

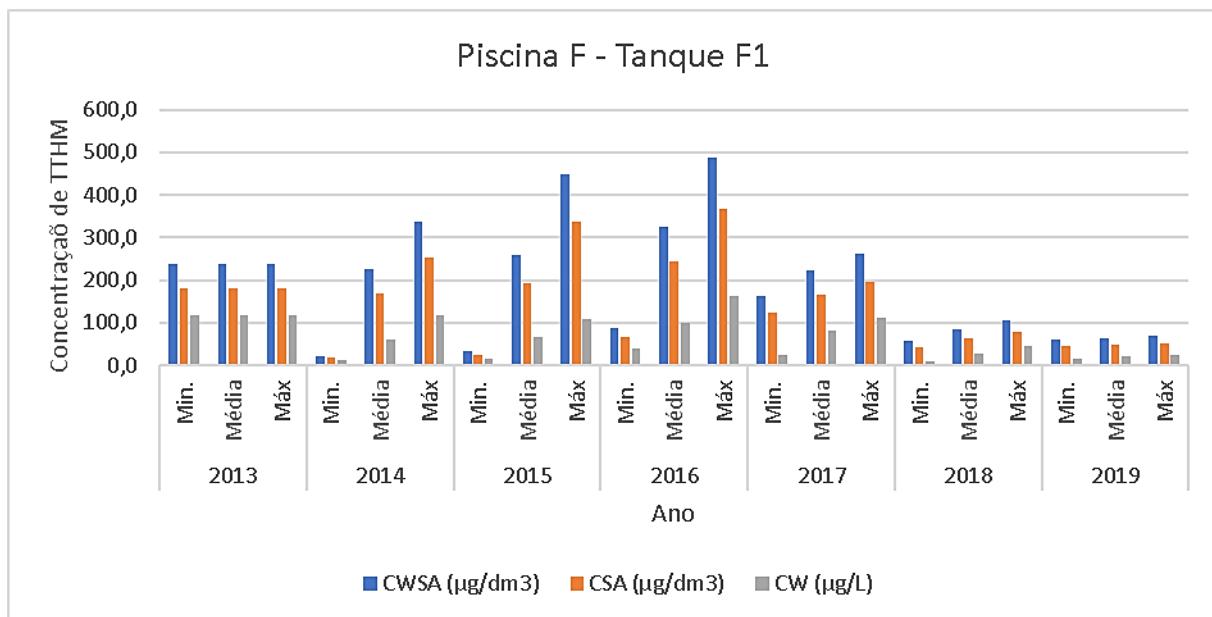


Figura 44: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período em análise – tanque F1

O tanque F1, do ponto de vista dos THM na água apresenta a sua situação regularizada nos últimos 2 anos, porém, de 2013 a 2017 registou valores acima de 100 µg/L (figura 44). No que diz respeito aos THM no ar, em nenhum momento do período em análise é respeitado o valor limite para o clorofórmio. Em 2016 foi atingido uma concentração máxima de clorofórmio cerca de 21 vezes superior a 10 µg/dm³. Este fenómeno deve-se às altas concentrações de THM na água do tanque F2.

Piscina F: tanque F2

Natureza da atividade: tipo 2

Tipologia funcional: tanque de hidromassagem

Tipologia construtiva: coberta

Tipo de utilizadores: adultos e crianças

Nº utilizadores médio diário: 10

Temperatura média diária da água (°C): 33

Área superficial do tanque de água (m²): 21

Tipo de tratamento: NaCl + radiação UV

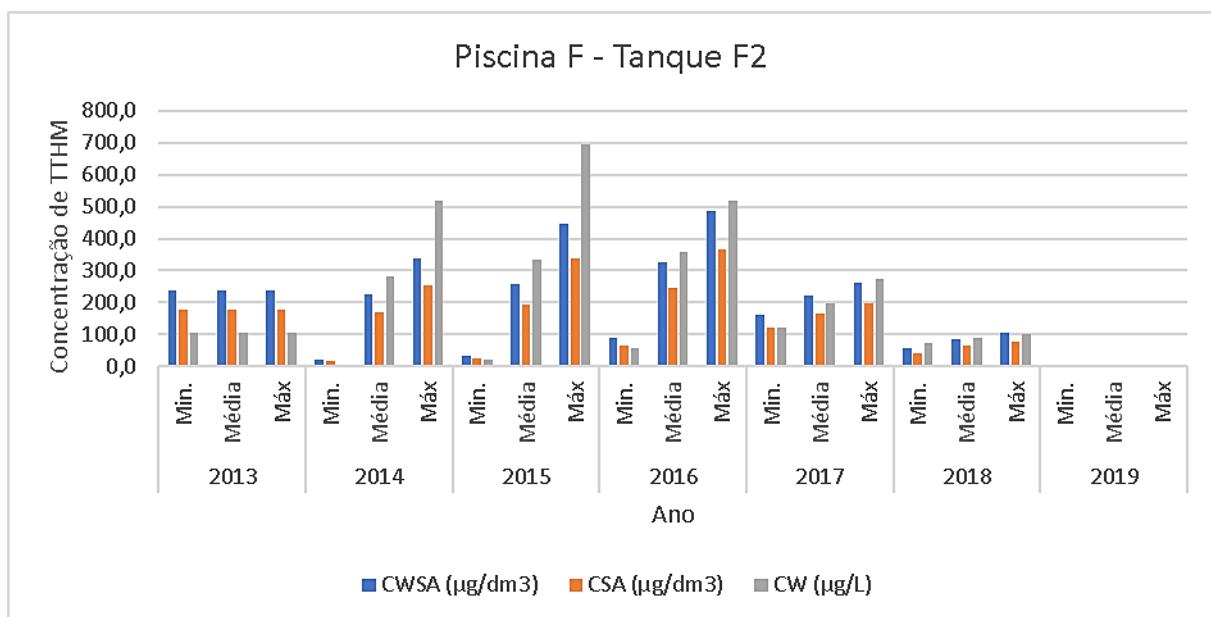


Figura 45: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período em análise – tanque F2

Assim como o tanque D1, o tanque F2 registou valores máximos de THM na água superiores aos do ar (2014, 2015, 2016 e 2017) (figura 45). Neste caso, todos os anos, de 2013 a 2018, verificaram-se casos irregulares relativamente aos THM na água, contudo desde 2015 é observável uma tendência relativamente descendente dos valores máximos e médios de THM na água e no ar da piscina.

Piscina G: tanque G1

Natureza da atividade: tipo 2

Tipologia funcional: tanque desportivo

Tipologia construtiva: coberta

Tipo de utilizadores: adultos e crianças

Nº utilizadores médio diário: 120

Temperatura média diária da água (°C): 29

Área superficial do tanque de água (m²): 375

Tipo de tratamento: NaCl

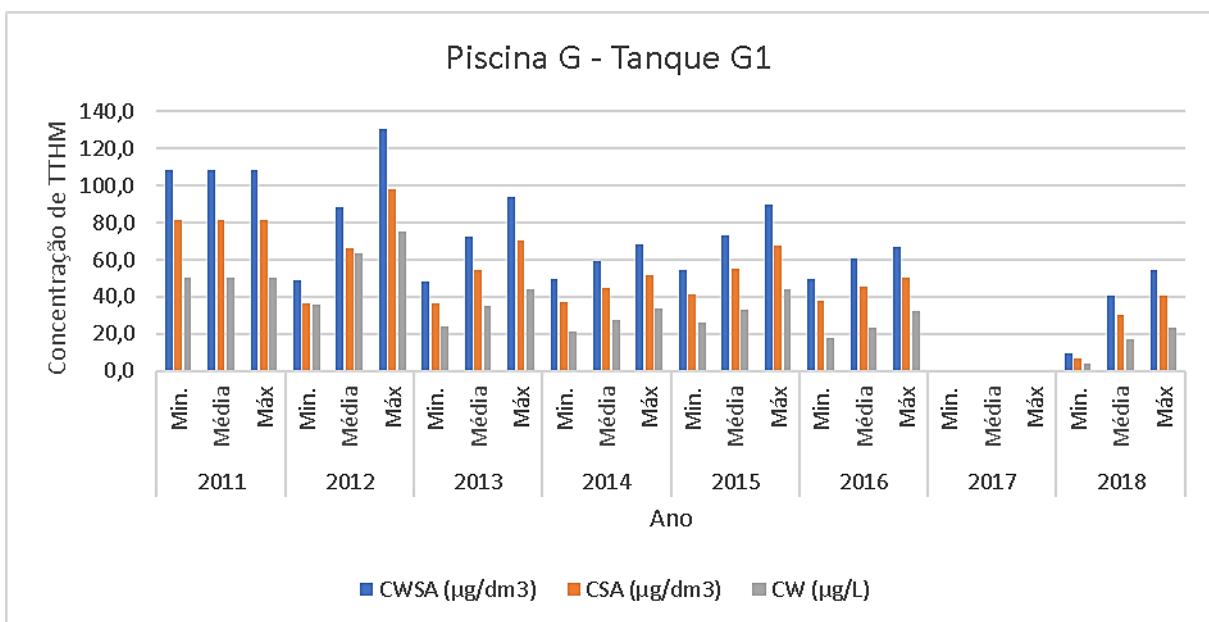


Figura 46: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período em análise – tanque G1

O tanque G1, em relação à concentração dos THM na água constitui um caso exemplar, não evidenciando nenhum valor acima do valor limite recomendado (figura 46). Relativamente, aos THM no ar, apesar de a qualidade da água ser satisfatória em relação a este parâmetro, o facto de no mesmo espaço estarem localizados 4 tanques contribui para os registos acima do limite recomendado de 10 µg/dm³ (2011 – 2018).

Piscina G: tanque G2

Natureza da atividade: tipo 2

Tipologia funcional: tanque desportivo

Tipologia construtiva: coberta

Tipo de utilizadores: adultos e crianças

Nº utilizadores médio diário: 70

Temperatura média diária da água (°C): 30

Área superficial do tanque de água (m²): 224

Tipo de tratamento: NaCl

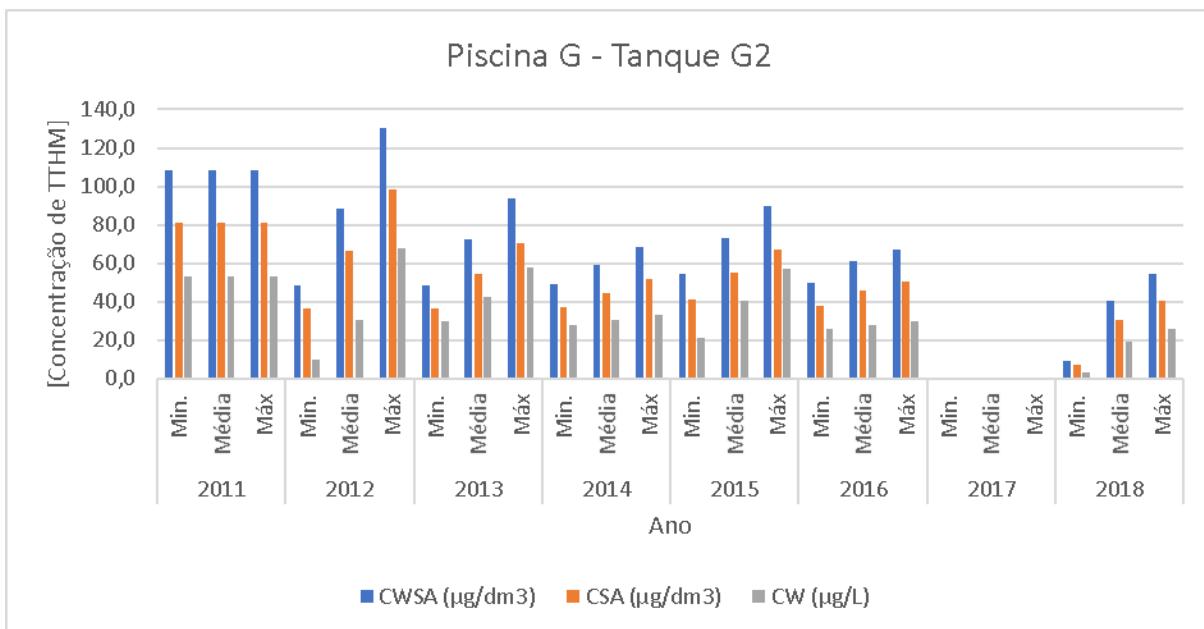


Figura 47: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período em análise – tanque G2

Assim como o tanque G1, o tanque G2 apresenta resultados relativos aos THM na água estáveis e menores que 100 µg/L (figura 47). Relativamente à qualidade do ar as condições são idênticas às verificadas nos restantes tanques da piscina G.

Piscina G: tanque G3

Natureza da atividade: tipo 2

Tipologia funcional: tanque desportivo

Tipologia construtiva: coberta

Tipo de utilizadores: adultos e crianças

Nº utilizadores médio diário: 160

Temperatura média diária da água (°C): 30

Área superficial do tanque de água (m²): 138

Tipo de tratamento: NaCl

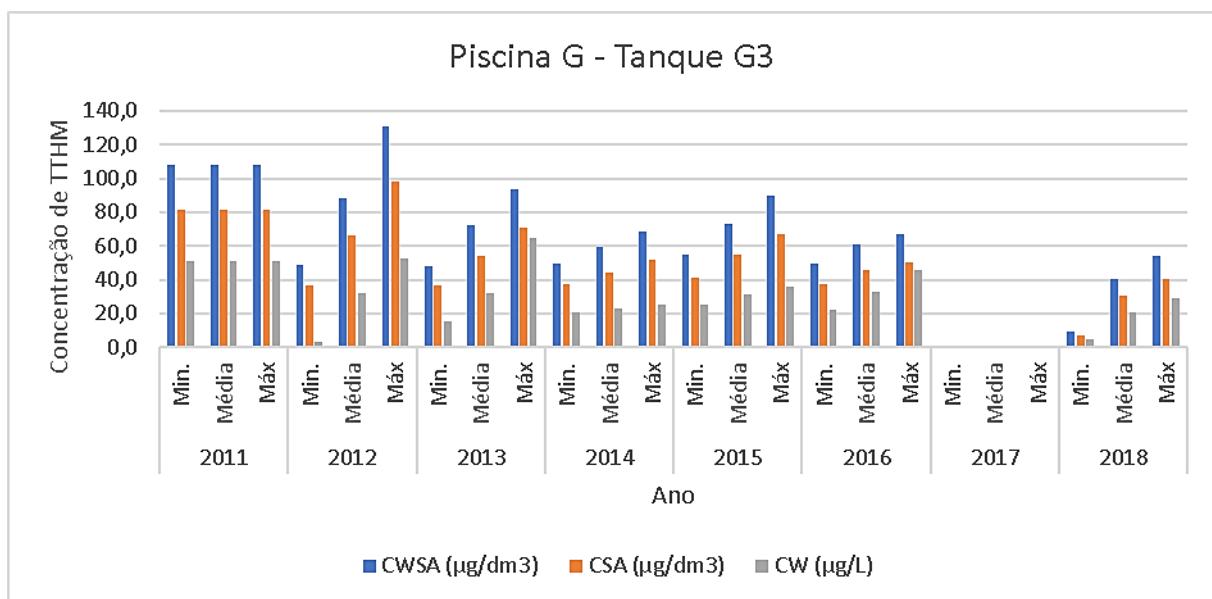


Figura 48: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período em análise – tanque G3

O tanque G3 também apresenta resultados relativos aos THM na água estáveis e menores que 100 µg/L (figura 48). Relativamente à qualidade do ar as condições são idênticas às verificadas nos restantes tanques da piscina G.

Piscina G: tanque G4

Natureza da atividade: tipo 2

Tipologia funcional: tanque de hidromassagem

Tipologia construtiva: coberta

Tipo de utilizadores: adultos e crianças

Nº utilizadores médio diário: 160

Temperatura média diária da água (°C): 33

Área superficial do tanque de água (m²): 168

Tipo de tratamento: NaCl

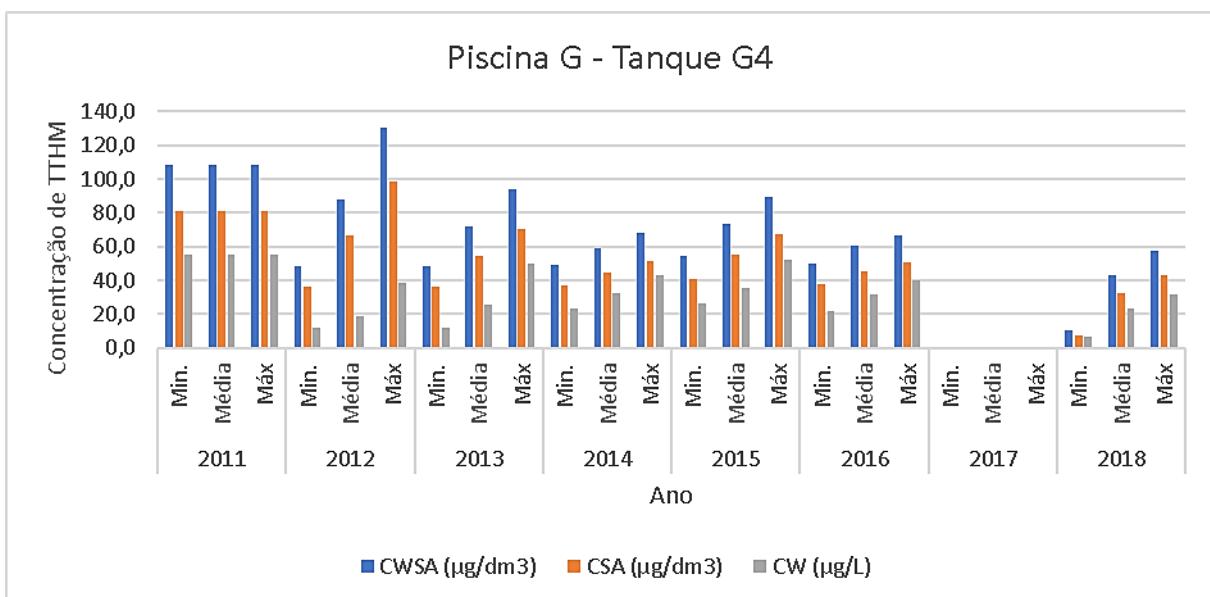


Figura 49: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período em análise – tanque G4

O tanque G4 também apresenta resultados relativos aos THM na água estáveis e menores que 100 µg/L (figura 49). Relativamente à qualidade do ar as condições são idênticas às verificadas nos restantes tanques da piscina G.

Piscina H

Natureza da atividade: tipo 2

Tipologia funcional: tanque desportivo

Tipologia construtiva: coberta

Tipo de utilizadores: adultos

Nº utilizadores médio diário: 50

Temperatura média diária da água (°C): 28

Área superficial do tanque de água (m²): 313

Tipo de tratamento: NaCl

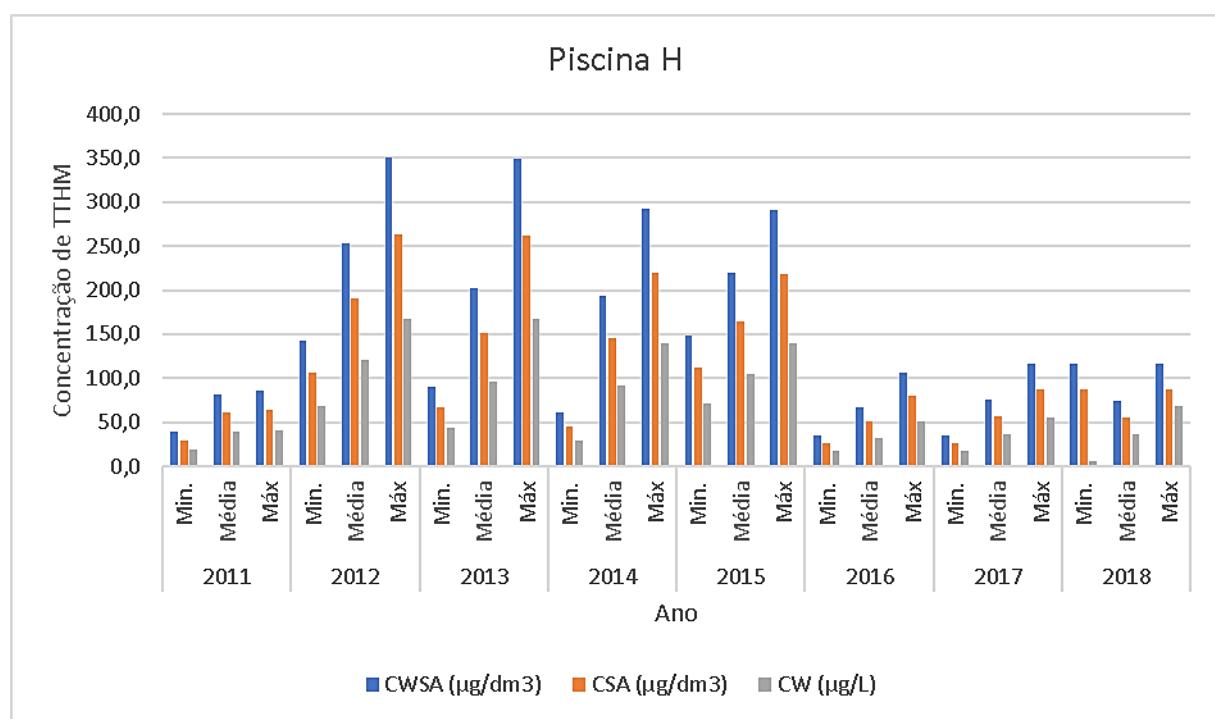


Figura 50: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período em análise – tanque H

Através da figura 50 é observável uma irregularidade elevada nos valores de THM registados quer na água quer no ar. Na água, os anos de 2012 a 2015 verificaram valores superiores a 100 µg/L, já no ar durante todo o intervalo de tempo em análise os valores recolhidos são sempre superiores aos recomendados para o clorofórmio, porém é notória uma redução dos mesmos de 2015 em diante.

Piscina I: tanque I1

Natureza da atividade: tipo 2

Tipologia funcional: tanque desportivo

Tipologia construtiva: coberta

Tipo de utilizadores: adultos e crianças

Nº utilizadores médio diário: 65

Temperatura média diária da água (°C): 30

Área superficial do tanque de água (m²): 72

Tipo de tratamento: NaCl

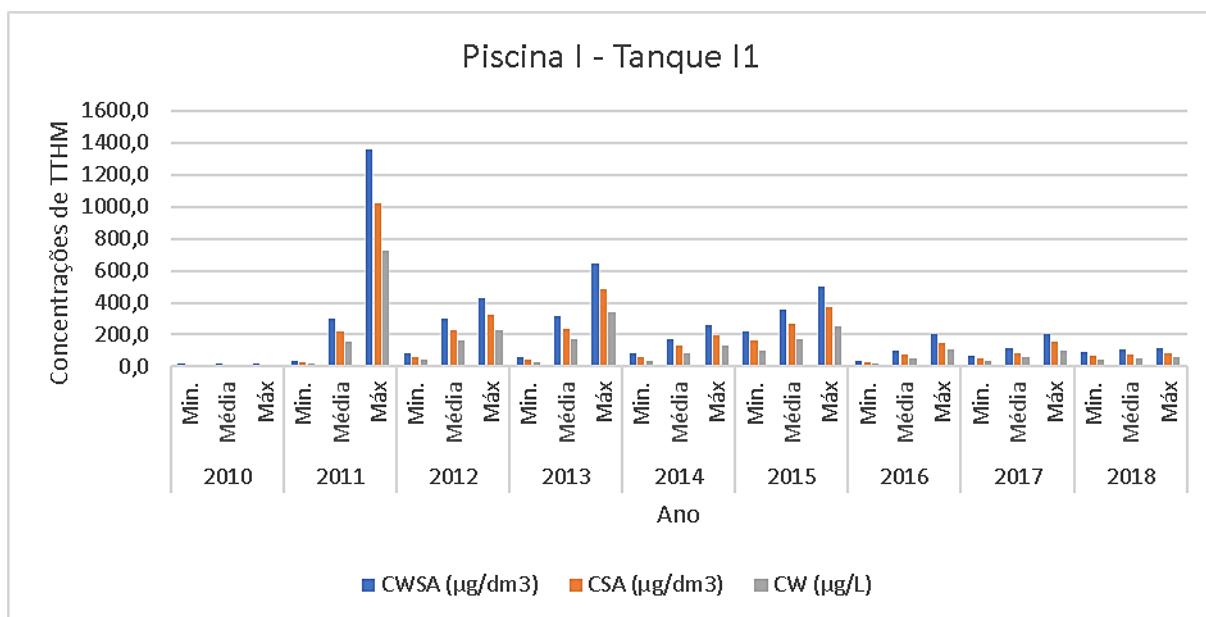


Figura 51: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período em análise – tanque I1

O tanque I1 é mais um dos que apresenta valores de THM na água superiores ao aconselhável, sendo 2011 a 2017 anos em que verificaram-se irregularidades em relação a este aspeto (figura 51). Por outro lado, esta piscina também verificou incumprimentos constantes em relação aos THM presentes no ar nos anos de 2011 a 2018. Há que destacar que no ano de 2011 foram atingidas concentrações muito elevadas - 722 µg/L (7,22 vezes superior ao limite); 1369 µg/dm³ o que corresponde a uma concentração de clorofórmio de 599,62 µg/dm³ (60 vezes superior ao limite).

Piscina I: tanque I2

Natureza da atividade: tipo 2

Tipologia funcional: tanque de hidromassagem

Tipologia construtiva: coberta

Tipo de utilizadores: adultos e crianças

Nº utilizadores médio diário: 15

Temperatura média diária da água (°C): 35

Área superficial do tanque de água (m²): 8

Tipo de tratamento: NaCl

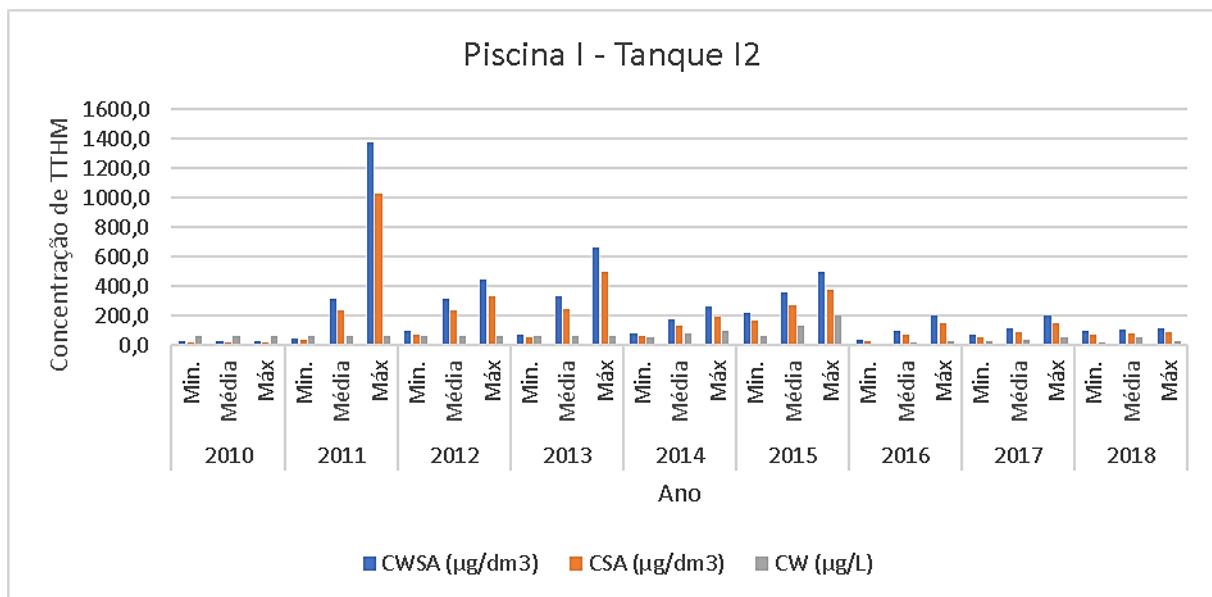


Figura 52: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período em análise – tanque I2

Relativamente ao tanque I2, apenas no ano de 2015 foram registados valores incumpridores face ao limite de 100 μg/L, porém realça-se que os valores relativos aos anos de 2010, 2011, 2012 e 2013 correspondem a uma média de todos as medições efetuadas nos restantes anos (figura 52). Desprezando os anos de 2010 a 2013 e de 2015 é observável uma estabilidade elevada nos valores verificados tanto no ar como na água.

Piscina J: tanque J1

Natureza da atividade: tipo 2

Tipologia funcional: tanque desportivo

Tipologia construtiva: coberta

Tipo de utilizadores: adultos e crianças

Nº utilizadores médio diário: 110

Temperatura média diária da água (°C): 30

Área superficial do tanque de água (m²): 136

Tipo de tratamento: NaCl + radiação UV

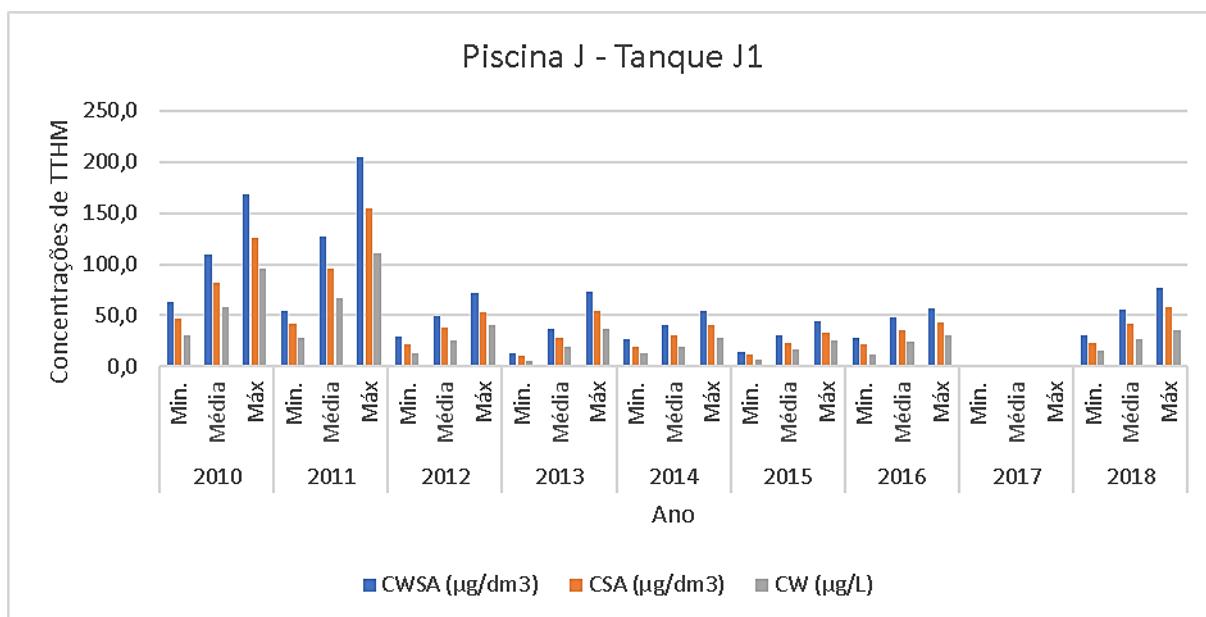


Figura 53: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período em análise – tanque J1

Recorrendo à figura 53, verifica-se uma maior concentração de THM na água, e consequentemente no ar, em 2010 e 2011, registando uma diminuição acentuada em 2012. Posteriormente os valores mantiveram-se relativamente constantes. Assim, na água, apenas no ano de 2011 registaram-se incumprimentos do valor máximo recomendado. Já para os THM no ar, em todos os anos da análise os 10 µg/dm³ de clorofórmio foram transgredidos, contudo, tendo em conta o cenário geral das piscinas analisadas, em 2014, 2015 e 2016 foram registados valores baixos.

Piscina J: tanque J2

Natureza da atividade: tipo 2

Tipologia funcional: tanque desportivo

Tipologia construtiva: coberta

Tipo de utilizadores: adultos e crianças

Nº utilizadores médio diário: 30

Temperatura média diária da água (°C): 31

Área superficial do tanque de água (m²): 40

Tipo de tratamento: NaCl + radiação UV

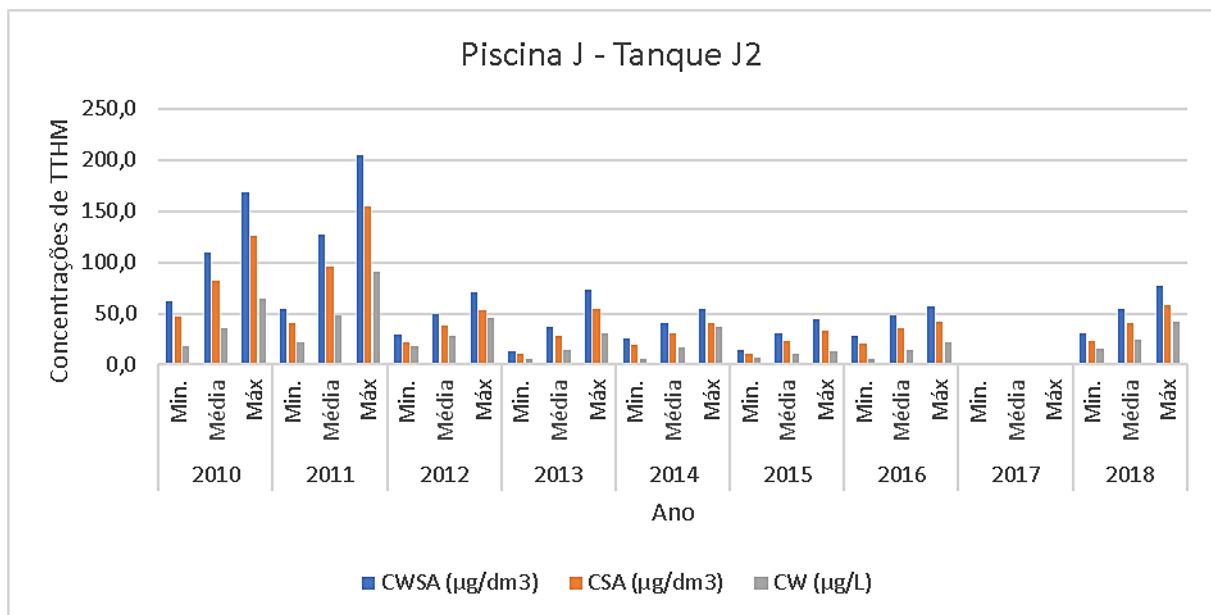


Figura 54: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período em análise – tanque J2

A água do tanque J2 representa um dos melhores exemplos em análise, não registando qualquer irregularidade durante todo o período em análise (figura 54). Em relação à qualidade do ar, esta é idêntica para todos os tanques da piscina J.

Piscina J: tanque J3

Natureza da atividade: tipo 2

Tipologia funcional: tanque de hidromassagem

Tipologia construtiva: coberta

Tipo de utilizadores: adultos e crianças

Nº utilizadores médio diário: 40

Temperatura média diária da água (°C): 34

Área superficial do tanque de água (m²): 9

Tipo de tratamento: NaCl + radiação UV

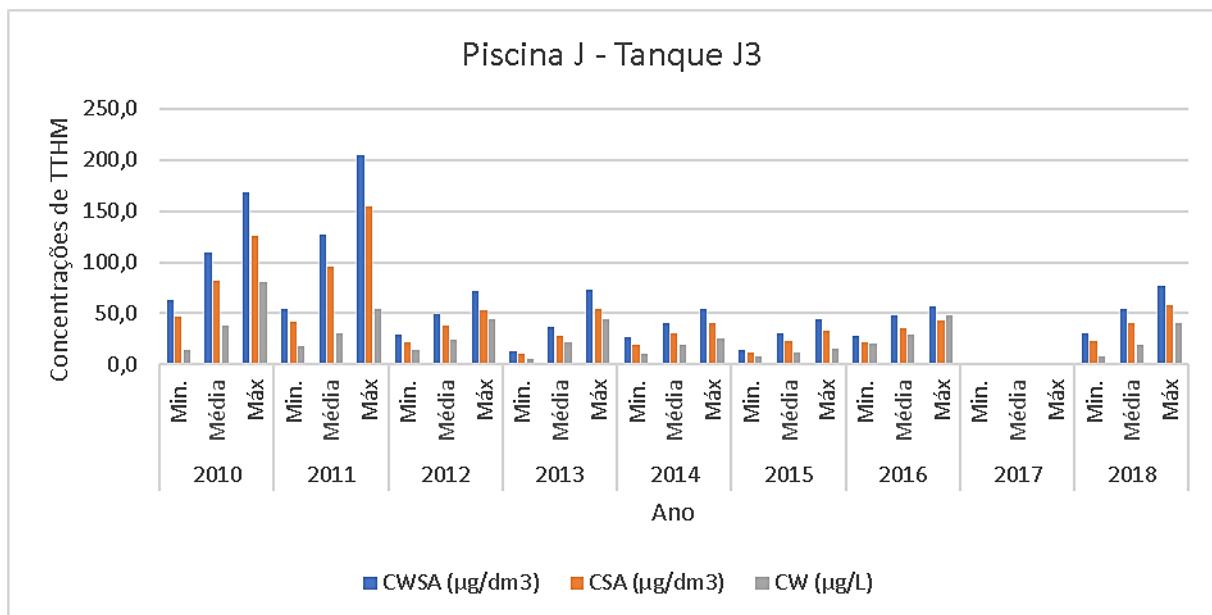


Figura 55: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período em análise – tanque J3

A água do tanque J3, a par da água do tanque J3, representa um dos melhores exemplos em análise, não registando qualquer irregularidade durante todo o período em análise (figura 55). Em relação à qualidade do ar, esta é idêntica para todos os tanques da piscina J.

Piscina K

Natureza da atividade: tipo 2

Tipologia funcional: tanque desportivo

Tipologia construtiva: coberta

Tipo de utilizadores: adultos e crianças

Nº utilizadores médio diário: 10

Temperatura média diária da água (°C): 29

Área superficial do tanque de água (m²): 72

Tipo de tratamento: NaCl

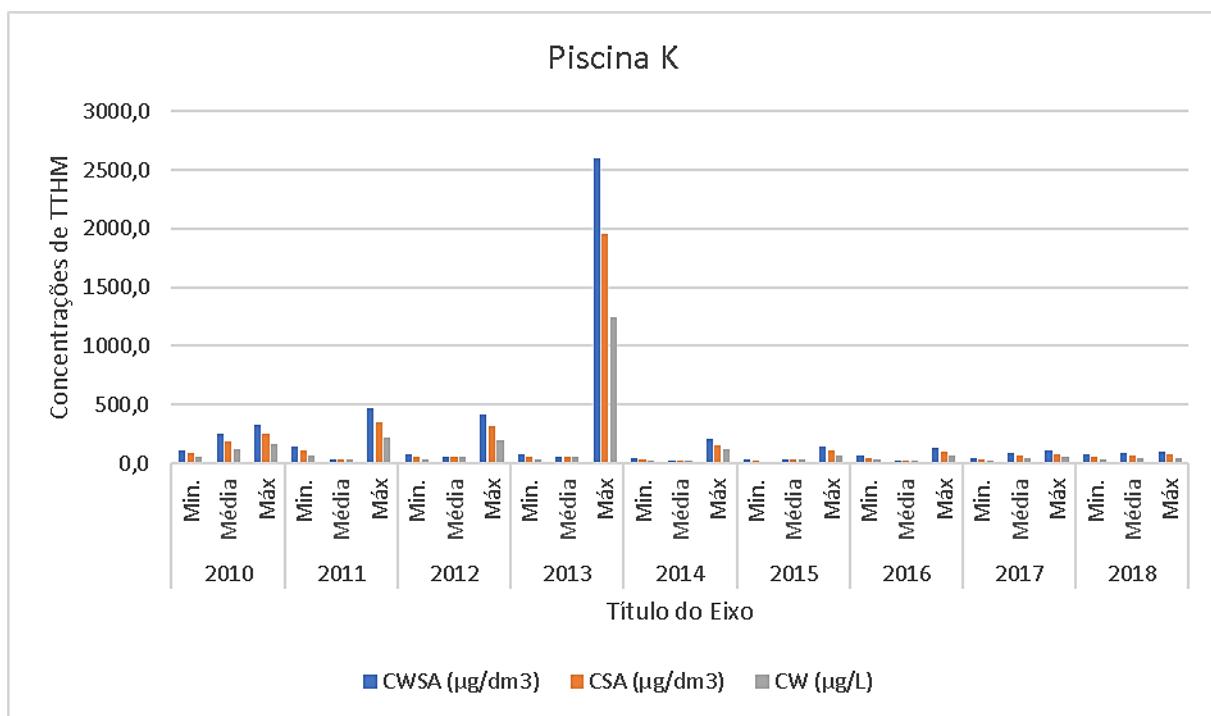


Figura 56: Variação da concentração de TTHM na interface ar/água (CWSA), no ar (CSA) e na água (CW) no período de análise – tanque K

Através da análise da figura 56 é observável que no ano de 2013 verificou-se o valor máximo de THM na água de todo o levantamento efetuado - 1243 µg/L (cerca de 12 vezes superior ao limite recomendável). Porém, os anos de 2011, 2012 e 2014 também registam incumprimentos. Contudo, é de salientar a estabilidade de resultados verificada desde 2015. Do ponto de vista dos THM no ar ocorreram irregularidades em todos os anos da análise.

4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS

O presente capítulo tem como objetivo apresentar e analisar os resultados obtidos quer nos procedimentos experimentais realizados para o controlo da presença de cloraminas, primordialmente das tricloraminas, numa água de sintética, quer na avaliação dos riscos carcinogénico e não carcinogénico associado à exposição aos THM presentes na água de abastecimento (cenários A e B) e de piscinas interiores públicas do distrito do Porto.

Dado que as piscinas interiores se localizam no concelho do Porto e que a água das mesmas provém da rede pública, é ainda realizada uma comparação entre as concentrações de THM na água de abastecimento e na água das piscinas e dos riscos para a saúde humana associados, para o cenário mais gravoso (A), abrangendo o período de 2011 a 2019. Importa referir que todos os parâmetros de entrada do modelo utilizado para avaliação do risco tiveram por base estudos científicos publicados com as adaptações necessárias ao contexto e características do caso de estudo.

4.1 Controlo da presença de cloraminas

4.1.1 Metodologia 1

- Efeito da variação da concentração de ureia

No procedimento experimental para avaliar o efeito da variação da concentração da ureia (matéria orgânica), para um valor fixo da dose de hipoclorito de sódio (120 µL/500mL) na produção de monocloraminas, registou-se uma diminuição da absorvância ao longo do tempo para concentrações de ureia de 30 mg/500mL e 45 mg/500mL e o seu aumento para uma concentração do mesmo composto de 60 mg/500mL (figura 57).

A diminuição da absorvância para as menores concentrações de matéria orgânica parece indicar que as monocloraminas formadas começam a ser rapidamente convertidas em dicloraminas, ao contrário do que ocorre para maior concentração de ureia, em que a produção de monocloraminas se prolonga até cerca dos 100 minutos e só depois começa a sua potencial conversão em dicloraminas.

De acordo com a pesquisa bibliográfica efetuada, a deteção da presença de dicloraminas pode ser efetuada através dos picos de absorvância em dois comprimentos de onda distintos: $\lambda=245$ nm e $\lambda=295$ nm.

Nos resultados dos ensaios realizados (figura 58), observa-se uma tendência generalizada para a diminuição significativa da absorvância relativa às dicloraminas para o comprimento de onda de 295 nm,

independentemente da concentração de ureia, indicando a progressiva redução da concentração dessa parcela de dicloraminas. Dado que o pico de absorvância do ácido hipocloroso acontece para $\lambda=292$ nm, estando por isso muito próximo de 295 nm, este comportamento pode estar associado não à diminuição da concentração de dicloraminas, mas sim à transformação desse composto (parcela do CRL) em cloraminas por oxidação da ureia.

No entanto, se analisarmos o que se passa no comprimento de onda de 245 nm e o compararmos com o que ocorreu com as monocloraminas, nesse mesmo comprimento de onda, consta-se que há um ligeiro aumento na absorvância para as mesmas concentrações de ureia em que se verificou uma diminuição das monocloraminas, o que é compatível com a referida provável conversão de mono em dicloraminas.

Já para a maior concentração de ureia, verifica-se uma diminuição de absorvância, o que também é compatível com o correspondente aumento verificado para as monocloraminas. Ou seja, enquanto se continuam a formar monocloraminas a sua potencial transformação em dicloraminas é menor podendo originar a diminuição da presença de dicloraminas se a sua produção for inferior à da sua transformação em tricloraminas.

Analizando a absorvância em função da concentração da matéria orgânica para as dicloraminas, verificou-se uma redução deste parâmetro com o aumento da concentração de ureia. No entanto, há uma redução da absorvância mais acentuada entre águas com 30 mg/500mL de ureia e 45 mg/500mL do que desta concentração para 60 mg/500mL. Este facto poderá estar relacionado como facto de para as maiores concentrações o tempo de formação de monocloraminas é maior (100 min) podendo justificar um maior atraso na formação de dicloraminas ou mesmo a sua não formação para esta dosagem de desinfetante.

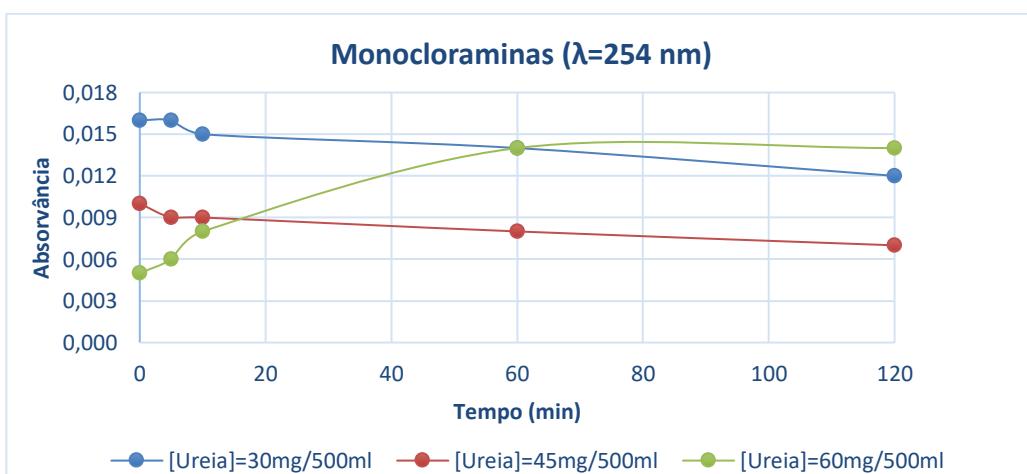
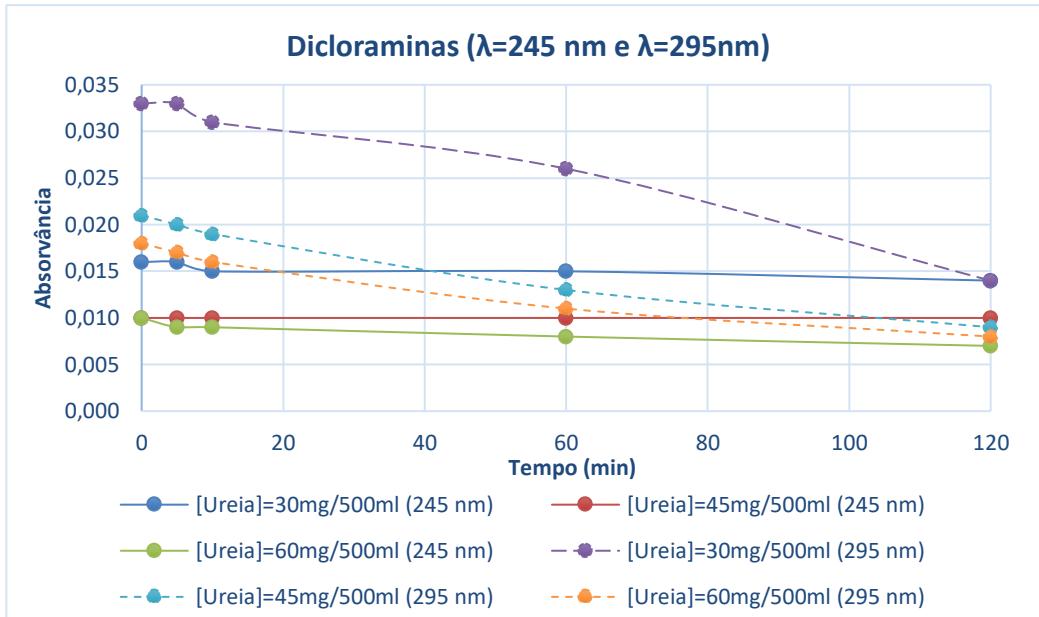
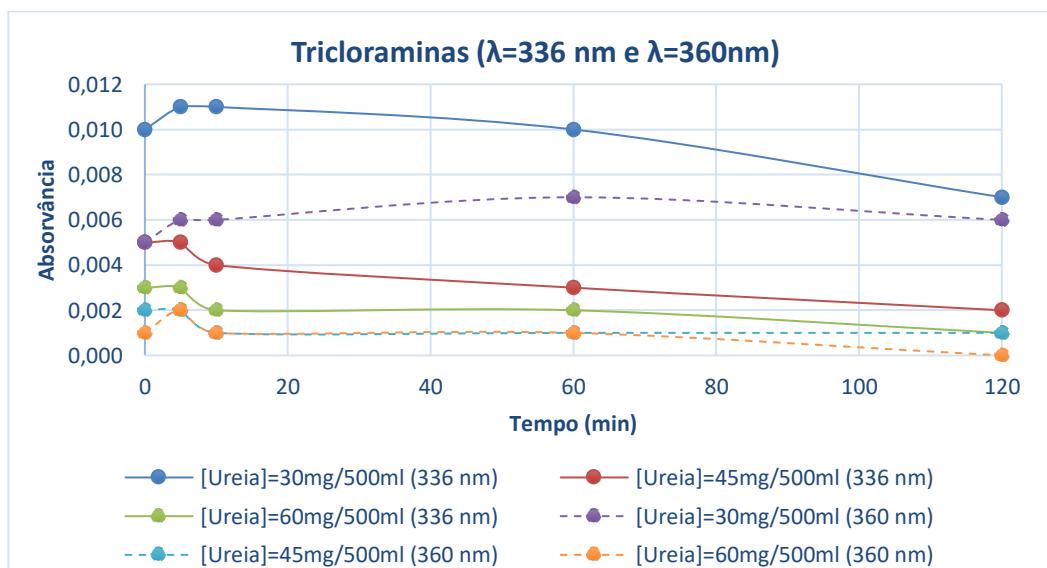


Figura 57: Variação da absorvância das monocloraminas em função do tempo ($\lambda=254$ nm)

Figura 58: Variação da absorbância das dicloraminas em função do tempo ($\lambda=245$ nm; $\lambda=295$ nm)

De acordo com a pesquisa bibliográfica efetuada a presença de tricloraminas pode ser detetada por picos de absorbância nos comprimentos de onda de 336 nm e 360 nm. Da análise dos resultados dos ensaios (figura 59), verifica-se um comportamento semelhante ao das dicloraminas, ou seja, uma tendência de diminuição da absorbância ao longo do tempo, independentemente da concentração de ureia, nomeadamente a partir dos 5 min, e uma relação inversamente proporcional à concentração de ureia mais pronunciada entre as menores concentrações. É de destacar que, principalmente para o maior comprimento de onda, as diferenças da absorbância registadas para as maiores concentrações de ureia são praticamente nulas.

Figura 59: Variação da absorbância das tricloraminas em função do tempo ($\lambda=336$ nm; $\lambda=360$ nm)

- Efeito da variação da concentração de hipoclorito de sódio

No procedimento experimental para avaliar o efeito da variação da concentração de desinfetante (hipoclorito de sódio), para um valor fixo da concentração de ureia (45 mg/500mL), na produção de monocloraminas, verifica-se um comportamento muito similar da variação da absorvância para as dosagens de desinfetante utilizadas (figura 60). A conclusão mais relevante é a maior absorvância (presença de monocloraminas) para as dosagens de hipoclorito mais elevadas o que está em consonância com o expectável num processo de desinfecção ao *breakpoint*. Ou seja, para a menor dosagem estaríamos num ponto da curva em que o poder desinfetante (devido ao CRC) seria quase nulo. Para a dosagem intermédia, onde a degradação das monocloraminas em dicloraminas é ainda pouco significativa e o poder de desinfecção elevado, estaríamos num ponto dessa curva antes do primeiro ponto de inflexão. Para a maior dosagem, como a absorvância é ligeiramente menor comparativamente com a dosagem intermédia, estaríamos num ponto da curva entre o mesmo ponto de inflexão e o *breakpoint* (maior degradação das monocloraminas e dicloraminas) e, consequentemente, um menor poder desinfetante do CRC em relação à dose intermédia.

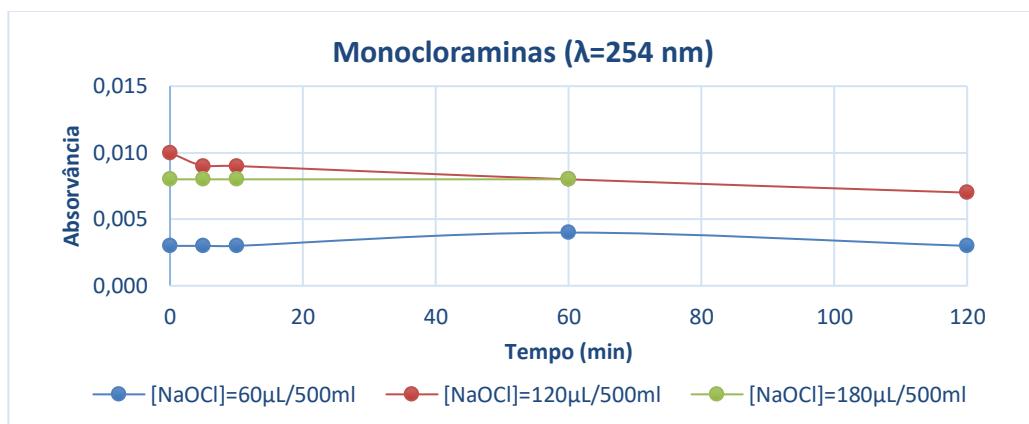


Figura 60: Variação da absorvância das monocloraminas em função do tempo ($\lambda=254$ nm)

No que se refere à presença de dicloraminas, para um $\lambda=245$ nm, verifica-se que a respetiva absorvância tem uma variação pouco significativa, ao longo do tempo, para cada uma das dosagens de hipoclorito de sódio utilizadas, existindo apenas um ligeiro aumento da absorvância nos primeiros 40 minutos para a menor dosagem. Já no caso da avaliação da variação da absorvância relativa às dicloraminas para $\lambda=295$ nm registou-se uma descida significativa dos seus valores ao longo do tempo, em especial para as maiores dosagens (figura 61), o que parece indicar serem dosagens correspondentes à fase da curva que antecede o *breakpoint* onde já ocorre transformação das dicloraminas em tricloraminas, ou seja em que há declínio do poder desinfetante do CRC. Para $\lambda=295$ nm a absorvância variou de forma proporcional com a dosagem de NaOCl, como expectável, sendo de relevar o aumento mais acentuado

verificado para a maior dosagem, o que pode indicar corresponder a um ponto da curva da desinfecção próximo do *breakpoint*.

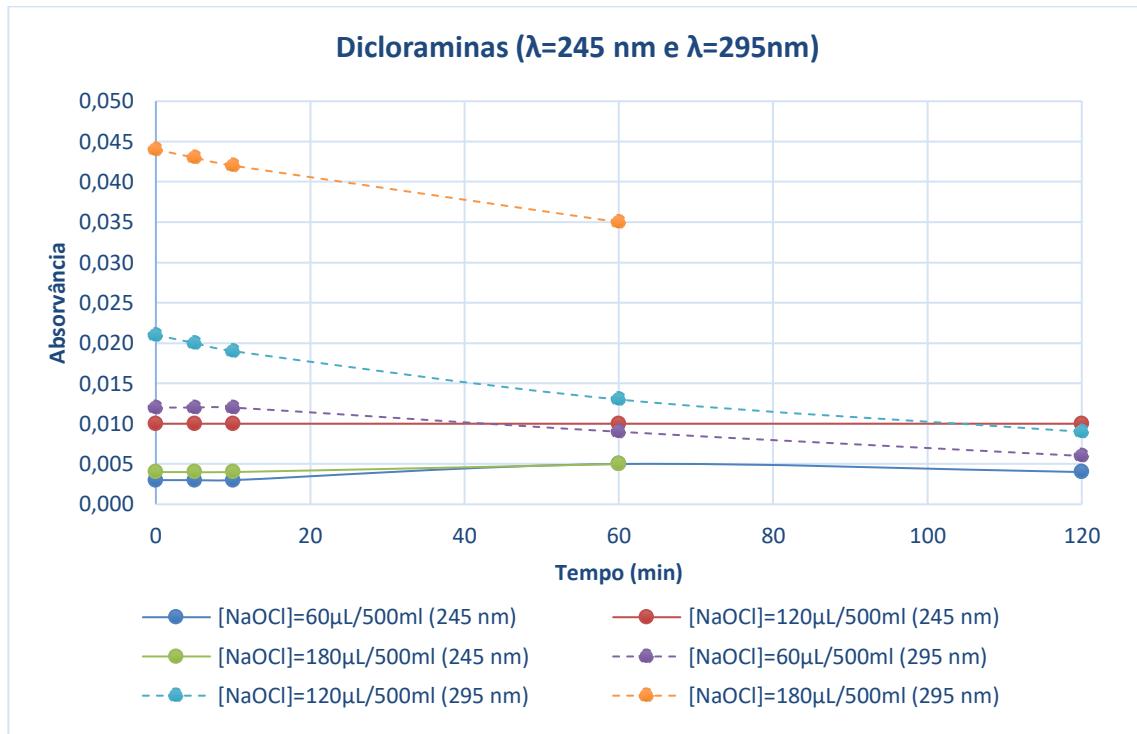


Figura 61: Variação da absorbância das dicloraminas em função do tempo ($\lambda=245$ nm; $\lambda=295$ nm)

Refira-se que, devido à indisponibilidade do espectrofotómetro, não foi possível efetuar as medições da absorbância para a amostra com maior dosagem de hipoclorito de sódio para um tempo de contacto superior a 60 minutos, para as di e tricloraminas.

Do ponto de vista das tricloraminas, para $\lambda=336$ nm, verificou-se uma discrepância de comportamento da absorbância nos primeiros 10 minutos de observação (figura 62). Para a maior dosagem a absorbância registada permanece inalterada e só depois começa a decrescer. Para a dosagem intermédia há uma manutenção da absorbância apenas durante os primeiros 5 minutos, seguida de uma redução mais acentuada nos 5 minutos seguintes, que suaviza para tempos de contacto superiores. Para a menor dosagem, há um comportamento semelhante, só que na fase intermédia (5-10 min) houve um incremento acentuado da absorbância. Após os 10 minutos de contacto, independentemente da concentração de desinfetante na água verificou-se uma redução contínua das absorbâncias ao longo do tempo e com taxas de decaimento muito semelhantes para todas as dosagens. Relativamente às tricloraminas, para $\lambda=360$ nm, a absorbância registada, independentemente da concentração do desinfetante, manteve-se constante ao longo tempo e com valores praticamente nulos, traduzindo a não deteção desse composto através deste comprimento de onda.

A variação da absorvância devido alterações da dosagem de hipoclorito de sódio, no caso de $\lambda=336$ nm, é a expectável, pois a concentração de tricloraminas aumenta na razão direta com a dose de desinfetante, mas com uma taxa de crescimento muito mais acentuada quando se passa para a maior dosagem. Este comportamento está em linha com o ocorrido para as dicloraminas e vem reforçar a hipótese de se corresponder a uma dosagem ainda (um pouco) aquém da correspondente ao *breakpoint* da curva de desinfecção.

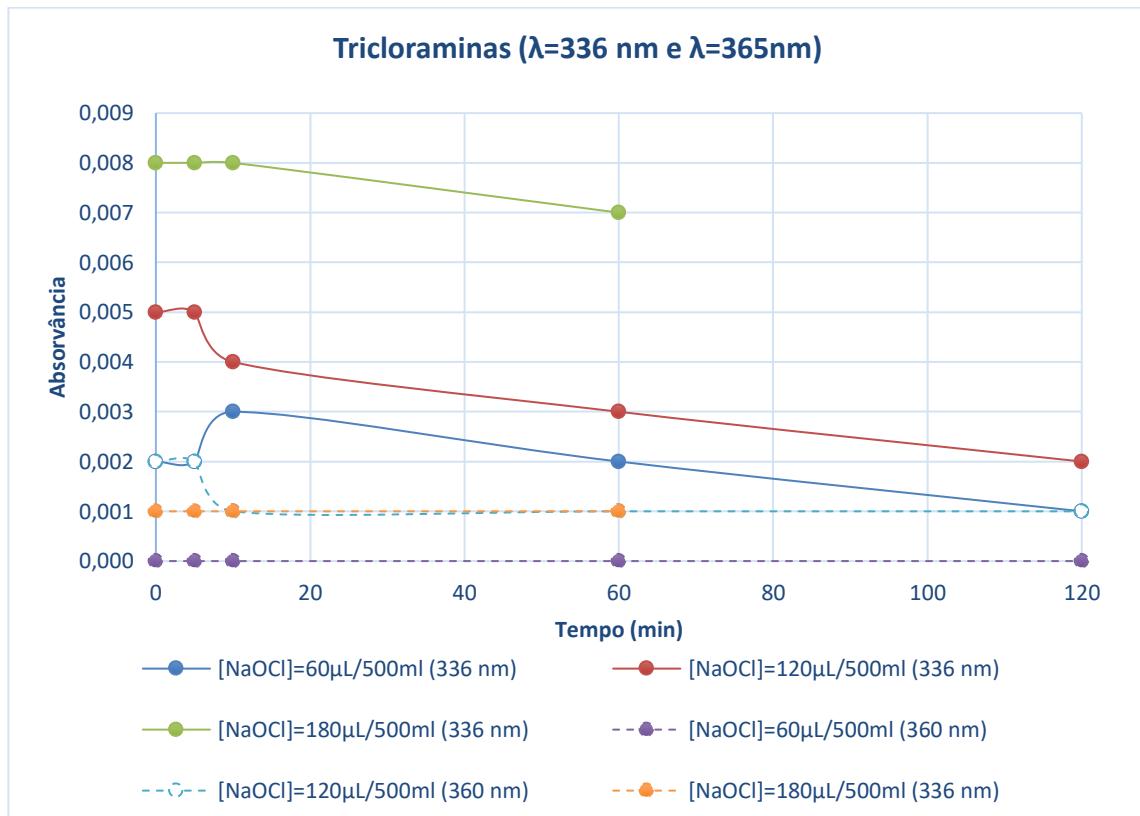


Figura 62: Variação da absorvância das tricloraminas em função do tempo ($\lambda=336$ nm; $\lambda=365$ nm)

4.1.2 Metodologia 2: método ABTS

Tendo por base o conhecimento que cerca de 95% das tricloraminas reagem com a solução de ABTS, em ambos os tubos de arejamento, para um tempo de arejamento de 5 minutos (Soltermann, 2015), decidiu-se efetuar a análise espectrofotométrica do radical ABTS[•] para tempos de arejamento de 0, 5 e 10 minutos, de forma a obter a reação da totalidade das tricloraminas.

Segundo o procedimento preconizado para este método (Soltermann, 2015), a concentração mássica da solução ABTS a utilizar seria de 2,74 gramas por litro de solução tampão de fosfato (0,274 g/100mL). Só que esta solução (ABTS 1) conduz a absorvâncias fora do limite de deteção do espectrofotômetro,

pelo que foi necessário realizar uma diluição da mesma. Inicialmente diluiu-se 5 vezes (ABTS 2), mas depois concluiu-se que uma diluição de 4 vezes (ABTS 4, 5 e 6) seria mais vantajosa para a leitura dos respetivos espectros.

Analizando os resultados dos espectros obtidos (no comprimento de onda $\lambda=419$ nm), para uma concentração de 45 mg/500mL (ureia) e de 0,0686 mg/100mL ABTS (diluído 4 vezes), verificou-se que um aumento do hipoclorito de sódio contido na amostra de água sintética promove uma diminuição da absorvância para o tubo 2 (figura 63). No entanto, para o 3º tubo, esta relação não se verifica, visto que a absorvância registada para a dosagem intermédia (120 μ L/500mL) de NaOCl é maior do que a registada para a maior dosagem (180 μ L/500mL).

Em relação à evolução da absorvância em função do tempo, como era expectável, maiores tempos de arejamento garantem maiores valores da absorvância, independentemente da concentração de hipoclorito de sódio.

Do ponto de vista da variação registada em função dos 2 tubos de arejamento, para todos os cenários de ensaio registaram-se maiores absorvâncias na água contida no 2º tubo.

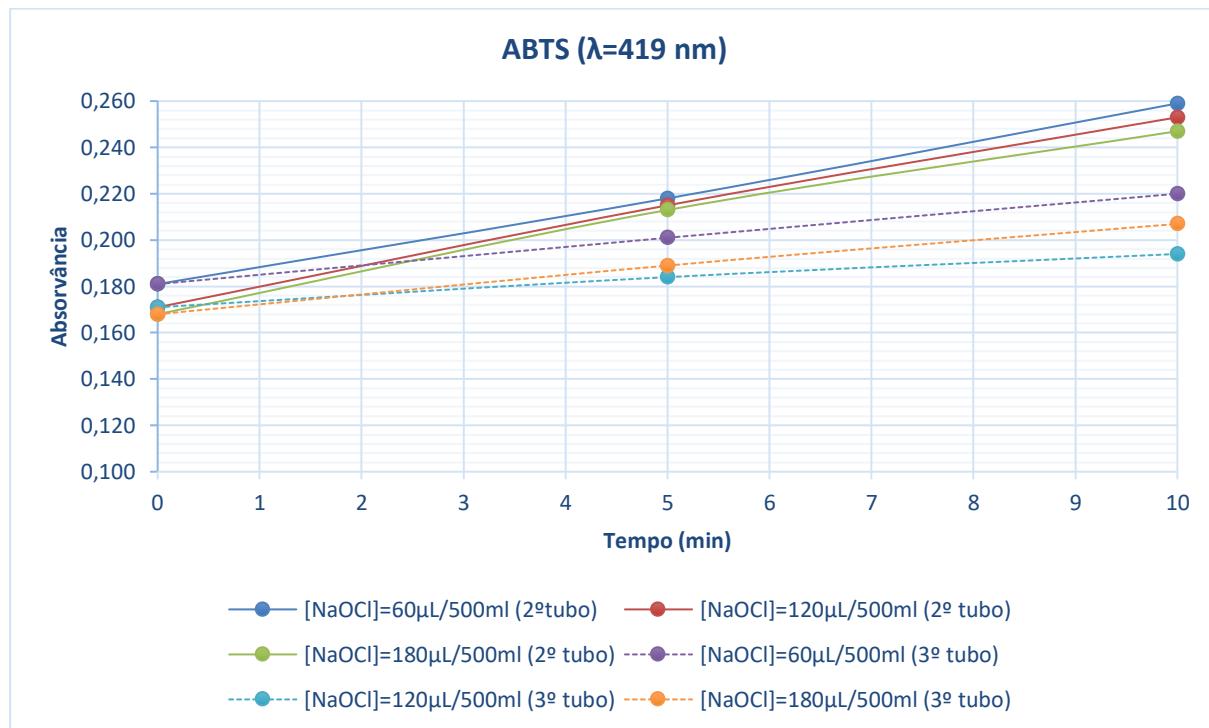


Figura 63: Variação da absorvância das tricloraminas em função do tempo ($\lambda=336$ nm; $\lambda=365$ nm)

Salienta-se que os picos de absorvância registados sem arejamento prévio da amostra referem-se a águas sintéticas produzidas sem adição de ABTS (1º tubo de ensaio).

De modo a verificar se esta metodologia é, na prática, aplicável a águas de piscinas, decidiu-se proceder a este ensaio com uma amostra de água (real) de uma piscina interior pública (ABTS 3). Na figura 64, são apresentados os resultados obtidos para amostras de água sintética (60 mg/500mL de ureia e 120 μ L/500mL de hipoclorito de sódio), e de água desse tipo de piscina. A medição da absorvância para ambas as amostras foi realizada nos tubos de arejamento com uma concentração de solução ABTS de 0,055 mg/100mL de solução tampão, sendo a absorvância registada no instante inicial a correspondente à amostra contida no 1º tubo (sem solução ABTS).

Para ambas as amostras, as soluções contidas no 2º tubo registaram um aumento da absorvância, mais acentuado para a água de piscina. Para o 3º tubo, registou-se um comportamento diferente, havendo uma pequena diminuição da absorvância para a água da piscina. O facto do padrão de comportamento (2º tubo) ser idêntico para a água sintética e da piscina indica que a presença de outros SPD não tem influência na eficácia do método.

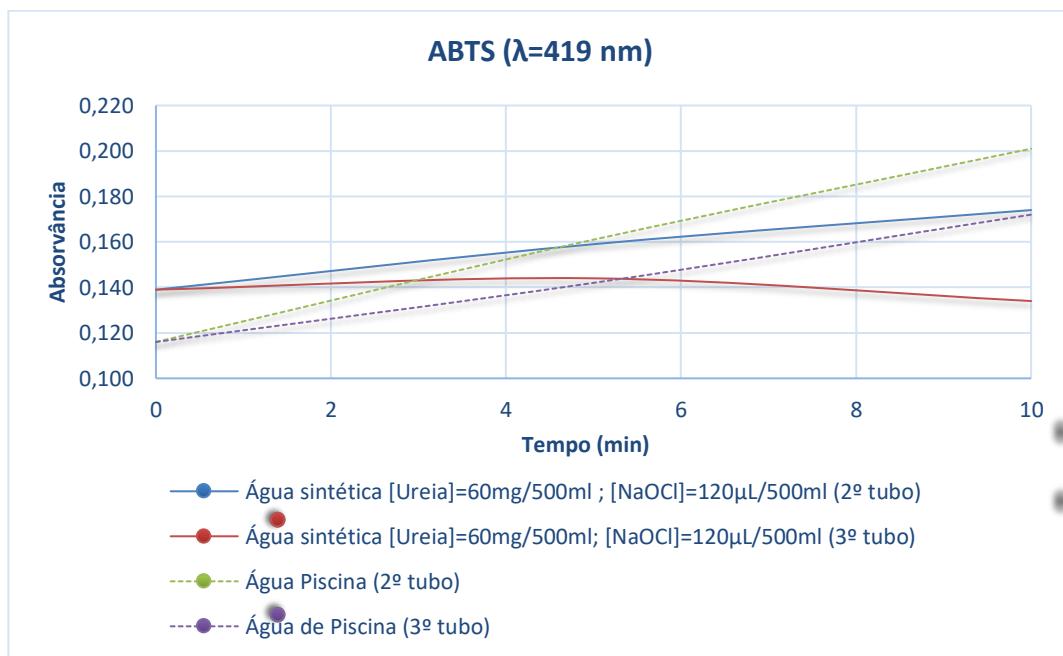


Figura 64: Absorvância da água sintética vs. água de piscina ($\lambda=419$ nm)

4.1.3 Metodologia 3: método colorimétrico DPD

Tendo em consideração o procedimento referido na norma francesa AFNOR T 90-037 (1984) (ver anexo I), a determinação da concentração das tricloraminas é efetuada através de um método (indireto), sendo este baseado numa curva de calibração definida em função da absorvância registada, para diferentes concentrações da solução-padrão (ver ponto 5.9 da norma), num comprimento de onda de 515 nm.

Na figura 65 é apresentada a curva de calibração resultante do varrimento efetuado à amostra de água sintética produzida em conformidade com o previsto no ponto 5.1 dessa norma. Com base nos resultados alcançados, foi definida, por regressão linear, uma equação que permite relacionar a absorvância com a concentração das tricloraminas, apresentando a mesma um elevado grau de ajustamento aos valores experimentais ($R^2 \approx 1$).

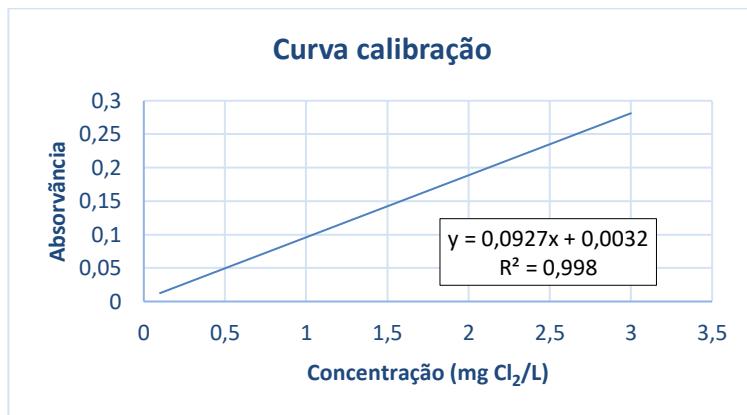


Figura 65: Curva de calibração das tricloraminas

Antes de se proceder ao cálculo da concentração das tricloraminas na água sintética previamente preparada foi necessário preparar 2 soluções padrão (S1 e S4), de acordo com o ponto A.5.4 da norma, correspondentes aos parâmetros L1' e L4'. Uma vez preparadas, foi medida a absorvância das mesmas para um comprimento de onda de 515 nm e através da curva de calibração, calcularam-se as concentrações dos parâmetros L1' e L4' (equação 34).

$$Li' = \frac{Abs_{(x)} - 0.0032}{0.0927} \quad (34)$$

Em que:

Li' – concentração (mg Cl₂/L);

$Abs_{(x)}$ – absorvância de uma amostra da solução S1 ou S4 (adimensional).

O cálculo da concentração das tricloraminas na água realizou-se de acordo com a equação 35.

$$C_{tri.} = \frac{2 * (L4' - L1') * 100}{V} \quad (35)$$

Em que:

$C_{tri.}$ – concentração de tricloraminas (mg Cl₂/L)

V – volume da solução realizada no ponto 7.2 da norma (mL)

Apesar de ainda não existir um regulamento ou valores de referência para o controlo das tricloraminas na água de piscinas, em estudos já publicados a concentração deste parâmetro variava de 0,02 ou 0,1 mg Cl₂/L até 0,2 mg Cl₂/L (Soltermann *et al.*, 2014; Weaver *et al.*, 2009). Neste estudo, obteve-se uma concentração de 0,065 mg Cl₂/L para a amostra de água sintética previamente preparada.

4.2 Análise do risco associado à exposição aos THM: ambiente doméstico

4.2.1 Risco carcinogénico associado à exposição por inalação

Para aplicação da metodologia de avaliação do risco para a saúde ao caso de estudo deste trabalho (exposição à presença de THM através da água de abastecimento do distrito do Porto), foram utilizados os dados sobre THM recolhidos, tratados e apresentados no capítulo anterior, relativos ao período 2010-2016.

Os resultados obtidos para os índices do risco carcinogénico de exposição aos TTHM, por inalação, em cada concelho desse distrito encontram-se sintetizados na figura 66. Da sua análise podemos constatar que o valor mais elevado ocorreu no concelho de Felgueiras e o mais baixo em Santo Tirso. Relativamente a Felgueiras, o CR para os homens é de 4,98E-08 e para as mulheres de 5,75E-08, já em Santo Tirso verifica-se um CR de 1,71E-08 e 1,98E-08 para homens e mulheres respetivamente.

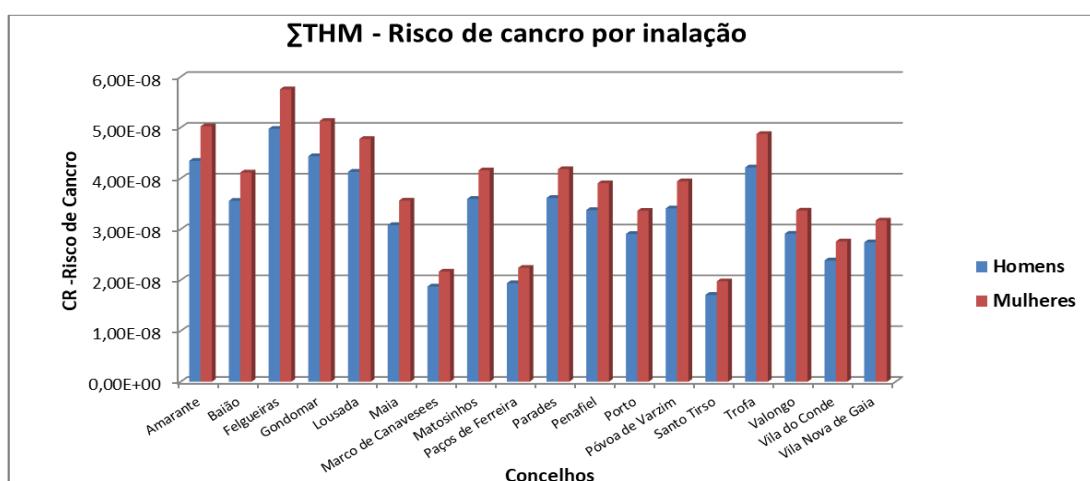


Figura 66: Risco de cancro por inalação associado à água de abastecimento no distrito do Porto

O facto de o valor de CR (ina.) relativo às mulheres ser recorrentemente superior ao do obtido para os homens está relacionado quer com o seu peso médio, quer com o maior valor da esperança de vida, que vai potenciar o efeito cumulativo da exposição. Para a inalação, os principais THM indutores do risco para a saúde são, em termos percentuais, o clorofórmio e o bromodíclorometano (anexo II).

No anexo II são apresentados de forma detalhada os resultados da avaliação do risco carcinogénico resultante da exposição a cada um dos THM considerados, através da inalação em ambiente doméstico.

4.2.2 Risco carcinogénico associado à exposição por ingestão

A par da exposição através da inalação, em águas de abastecimento público, o bromodiclorometano é um dos principais promotores do risco, porém, neste caso, não se verifica uma forte influência do clorofórmio, mas sim do clorodibromometano. Relativamente a esta via de exposição, todos os concelhos apresentam um risco superior ao aceitável, sendo no concelho de Felgueiras onde o CR é mais elevado (8,03E-05 para os homens; 9,28E-05 para as mulheres) (figura 67). Já em Santo Tirso verifica-se um CR de 2,76E-05 e 3,19E-05 para homens e mulheres respetivamente. Salienta-se que a ordem de grandeza dos resultados obtidos é semelhante à verificada num estudo semelhante realizado para os concelhos do distrito de Braga (Rodrigues, 2014).

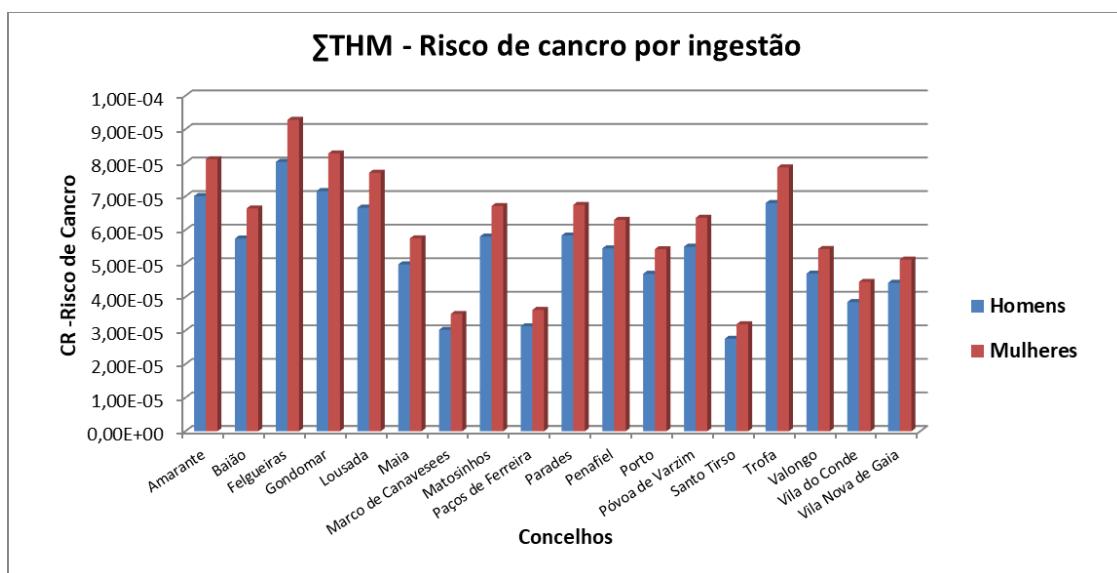


Figura 67: Risco de cancro por ingestão associado à água de abastecimento no distrito do Porto

O facto de o valor de CR (ing.) relativo às mulheres ser recorrentemente superior ao do obtido para os homens está relacionado quer com o seu peso médio, quer com o maior valor da esperança de vida, que vai potenciar o efeito cumulativo da exposição.

No anexo III são apresentados de forma detalhada os resultados da avaliação do risco carcinogénico resultante da exposição a cada um dos THM considerados, através da ingestão em ambiente doméstico.

4.2.3 Risco carcinogénico associado à exposição por absorção dérmica

Para a absorção dérmica, os principais THM indutores do risco para a saúde são, em termos percentuais, o clorofórmio e o bromodíclorometano (anexo IV).

Os resultados obtidos para os índices do risco carcinogénico de exposição aos TTHM, por absorção dérmica, encontram-se sintetizados na figura 68. Da sua análise podemos constatar que o valor mais elevado ocorreu no concelho de Felgueiras (2,19E-06 para os homens; 2,28E-06 para as mulheres) e menor no concelho de Santo Tirso (7,53E-07 para os homens; 7,82E-07 para as mulheres). Para a absorção dérmica, os principais THM indutores do risco para a saúde são, em termos percentuais, o clorofórmio e o bromodíclorometano (anexo IV).

No anexo IV são apresentados de forma detalhada os resultados da avaliação do risco carcinogénico resultante da exposição a cada um dos THM considerados, através da absorção dérmica em ambiente doméstico.

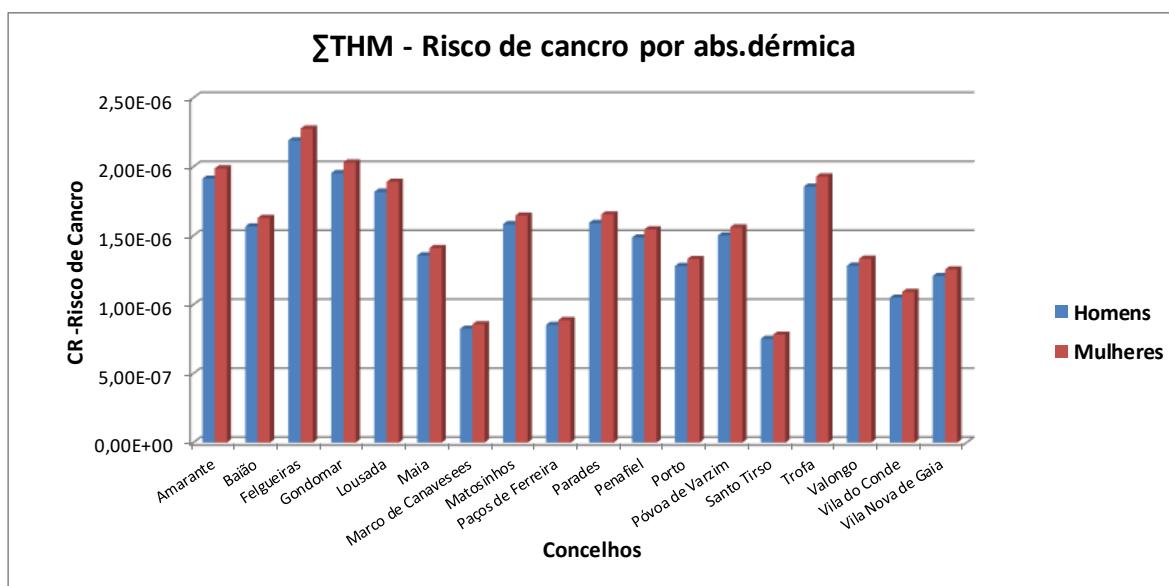


Figura 68: Risco de cancro por absorção dérmica associado à água de abastecimento no distrito do Porto

4.2.4 Risco carcinogénico associado à exposição por múltiplas vias - CR_{Total}

O risco de cancro total (CR_{total}) associado à água de abastecimento é dado pela soma do risco relacionado com a inalação, ingestão e absorção dérmica, sendo o bromodíclorometano e o clorodibromometano, em termos percentuais, os principais THM indutores do risco para a saúde (anexo V).

Analizando a figura 69, verifica-se que o menor valor de CR_{total} ocorre para o município de Santo Tirso. Neste concelho foram determinados os valores de 2,83E-05 para os homens e de 3,27E-05. Por sua

vez, os valores mais elevados de CR_{total} foram obtidos para o concelho de Felgueiras: 8,25E-05 para os homens e 9,52E-05 para as mulheres. No anexo V encontram-se os valores parcelares do risco carcinogénico resultantes da exposição a cada um dos THM considerados, agregando o efeito das três vias de exposição em águas de abastecimento público.

De acordo com os parâmetros de entrada do modelo utilizado e com os cálculos efetuados, nem todas as vias de exposição aos THM têm o mesmo peso percentual na avaliação do risco de cancro. Neste estudo, relativamente à água de abastecimento público, a inalação, ingestão e absorção dérmica representam em média 0,06%, 97,28% e 2,66% do CR_{total} .

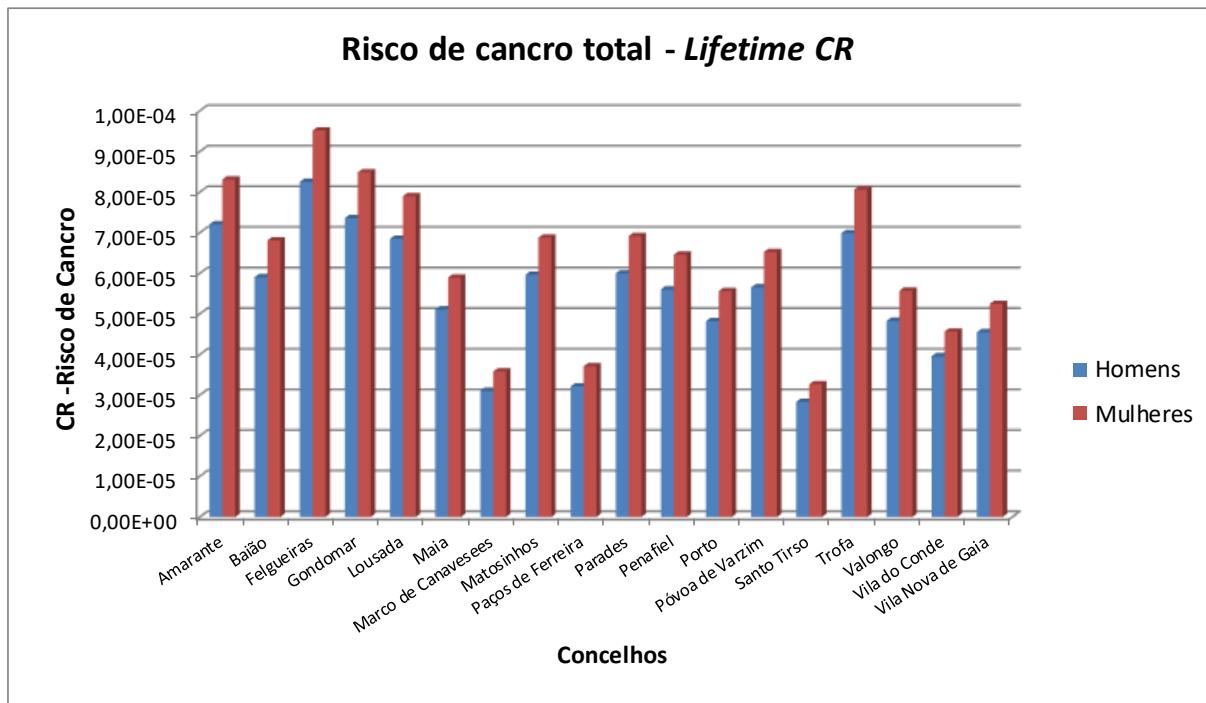


Figura 69: Risco carcinogénico total associado à água de abastecimento no distrito do Porto

Apesar de se constatar que todos os concelhos apresentam um risco superior a 1E-06 para um cenário muito gravoso (cenário A), convém salientar que a ocorrência deste tipo de condições (extremas) corresponde a uma situação real mas pontual, e não a que ocorre em termos médios ao longo da vida dos consumidores como foi considerado no modelo.

Assim, de modo a obter valores mais consentâneos com a exposição real ao longo da vida a que os habitantes de cada concelho possam estar sujeitos, com base nos dados publicados, foi considerado um outro cenário (cenário B) para avaliação do risco, considerando os valores médios máximos de THM observados ao longo da última década. Tendo em conta os resultados sintetizados na tabela 23 para este novo cenário, verifica-se que os valores de CR_{total} obtidos são ainda superiores ao valor de referência

da USEPA para considerar esse risco como aceitável, mas já se observa um decréscimo de cerca de 26% em relação aos valores obtidos para o cenário A. Esta constatação permite confirmar a grande sensibilidade do modelo aos valores da concentração de THM que aí são considerados. Daí que os resultados obtidos serão tanto mais realistas quanto melhor reproduzirem a verdadeira exposição (em especial, por ingestão) dos consumidores aos THM presentes na água.

Tabela 23: Comparação do risco carcinogénico associado à água de abastecimento no distrito do Porto

	Cenário A		Cenário B	
	CR _{total}		CR _{total}	
	Homens	Mulheres	Homens	Mulheres
Amarante	7,21E-05	8,31E-05	4,69E-05	5,41E-05
Baião	5,90E-05	6,81E-05	3,93E-05	4,54E-05
Felgueiras	8,25E-05	9,52E-05	5,82E-05	6,72E-05
Gondomar	7,36E-05	8,49E-05	5,62E-05	6,48E-05
Lousada	6,85E-05	7,90E-05	4,83E-05	5,57E-05
Maia	5,11E-05	5,89E-05	3,60E-05	4,16E-05
Marco de Canaveses	3,11E-05	3,58E-05	2,02E-05	2,34E-05
Matosinhos	5,97E-05	6,88E-05	4,35E-05	5,02E-05
Paços de Ferreira	3,22E-05	3,71E-05	2,72E-05	3,14E-05
Paredes	6,00E-05	6,92E-05	3,95E-05	4,55E-05
Penafiel	5,60E-05	6,46E-05	4,35E-05	5,02E-05
Porto	4,82E-05	5,56E-05	4,18E-05	4,83E-05
Póvoa de Varzim	5,66E-05	6,52E-05	3,98E-05	4,59E-05
Santo Tirso	2,83E-05	3,27E-05	2,50E-05	2,88E-05
Trofa	6,99E-05	8,06E-05	5,12E-05	5,90E-05
Valongo	4,83E-05	5,57E-05	3,58E-05	4,13E-05
Vila do Conde	3,96E-05	4,56E-05	3,05E-05	3,52E-05
Vila Nova de Gaia	4,55E-05	5,25E-05	3,34E-05	3,85E-05

Tendo em conta que as concentrações de TTHM consideradas para ambos os cenários A e B não ultrapassam o valor paramétrico de 100 µg/L promovendo, no entanto, valores de CR_{total} acima do considerado aceitável pela USEPA, houve necessidade de introdução de um cenário referência (R) (tabela 24), de modo a definir o nível do risco carcinogénico para a concentração máxima legal de TTHM (100 µg/L). Assim, verificou-se para o cenário R que o CR_{total} é 1,23E-04 e 1,42E-04 para homens e mulheres, respetivamente.

Foi ainda considerado outro cenário (S) referente ao valor limite de TTHM que promove a obtenção de valores aceitáveis de CR_{total}, de acordo com a USEPA (tabela 24). Deste modo verificou-se que concentrações de TTHM superiores a 0,80 µg/L provocam valores de risco superiores a 1E-06.

Tabela 24: Risco carcinogénico associado à água de abastecimento no distrito do Porto para dois cenários de referência

Cenário R (referência)		Cenário S (segurança)	
CR _{total}		CR _{total}	
Homens	Mulheres	Homens	Mulheres
1,23E-04	1,42E-04	9,25E-07	1,07E-06

4.2.5 Risco não carcinogénico associado à exposição por múltiplas vias – HI

Da análise dos resultados sintetizados na figura 70, verifica-se que os valores do índice HI, em todos os concelhos em análise são sempre inferiores à unidade, traduzindo um risco de aparecimento de problemas adversos não carcinogénicos negligenciável. Mesmo na situação onde ocorrem os valores de HI mais elevados (Felgueiras), esse valor é cerca de 6 vezes inferior ao valor de referência considerado no modelo de avaliação desse risco preconizado pela USEPA.

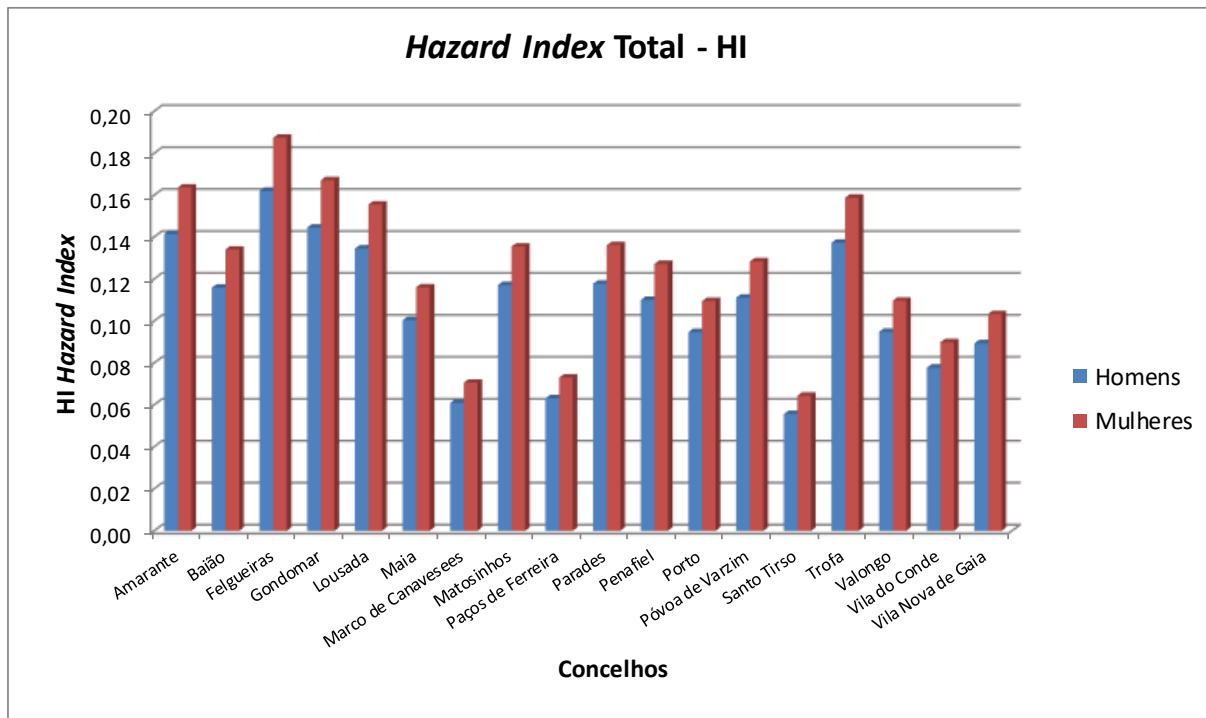


Figura 70: Risco não carcinogénico associado à água de abastecimento público

4.3 Análise do risco associado à exposição aos THM: piscinas interiores

Nas piscinas, o cálculo do CR_{total} difere de acordo com a função do utente. Para nadadores, independentemente de serem competidores ou não competidores, o processo de cálculo utilizado é idêntico ao utilizado para águas de abastecimento, contudo, para treinadores, dado que a única via de exposição considerada para esta população alvo é a inalação, o processo de cálculo não considera a absorção dérmica e a ingestão.

4.3.1 Risco carcinogénico associado à exposição por inalação

Na sequência da análise do risco efetuada para a água de abastecimento no distrito do Porto, procedeu-se também a um estudo semelhante em água de piscinas interiores do concelho do Porto (2010-2019). Este estudo é assaz pertinente, pois nesta tipologia de piscinas a maior temperatura da água, bem como o processo de recirculação da água e a contínua entrada de matéria orgânica azotada proveniente da atividade dos banhistas, são fatores potenciadores que propiciam a formação de THM.

Para o efeito, a metodologia de análise do risco já descrita, foi adaptada ao contexto das piscinas interiores, tendo-se, no entanto, mantido o valor de referência adotado como critério para consideração do nível do risco como aceitável (1E-06), dado não se conhecerem estudos publicados referindo outros critérios.

Para a inalação, os principais THM indutores do risco para a saúde são, em termos percentuais, o clorofórmio e o bromodíclorometano (anexo VI). Da análise dos resultados sintetizados na figura 71, verifica-se que o ar contido em todas as piscinas interiores apresenta um risco associado a nadadores de competição que deverá ser devidamente considerado. Assim, a piscina K regista os valores mais elevados (2,32E-04 para homens; 2,49E-04 para mulheres), resultante das altas concentrações de THM na água dos seus tanques. A piscina D é a que revelou menores valores para o risco de cancro (3,70E-05 para homens; 3,96E-05 para mulheres), mas mesmo assim superiores ao valor de referência considerado.

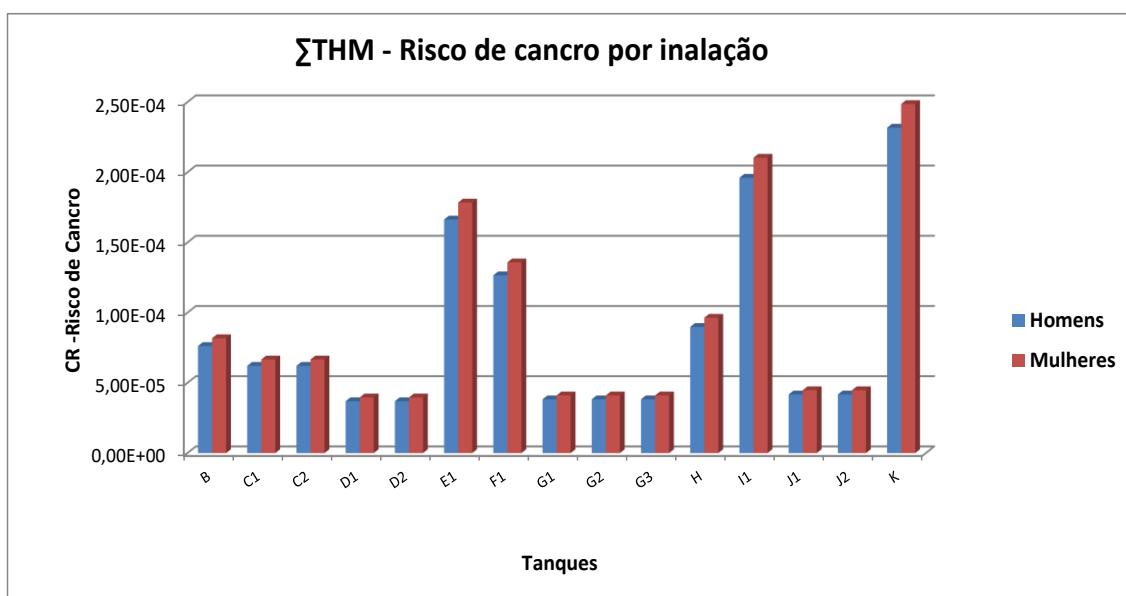


Figura 71: Risco de cancro por inalação associado a competidores

Tendo em consideração que os parâmetros de entrada foram idênticos para homens e mulheres, com exceção do peso corporal e da esperança média de vida, também neste estudo se verificou que o valor do CR é superior para as mulheres. Todavia o facto de se ter considerado taxas respiratórias diferenciadas, por género, poderia originar a inversão dessa situação.

Relativamente aos nadadores de lazer, embora o CR associado à mesma via de exposição seja menor devido ao facto de estes possuírem menores taxas respiratórias, bem como menores tempos de exposição diárias, ainda assim, todas as piscinas registam valores de CR para estes utentes superiores a 1E-06 (figura 72). Tal como para os competidores, os não competidores apresentam CR máximo na piscina K (4,61E-05 para homens; 4,95E-05 para mulheres) e mínimo na piscina D (7,35E-06 para os homens; 7,88E-06 para as mulheres).

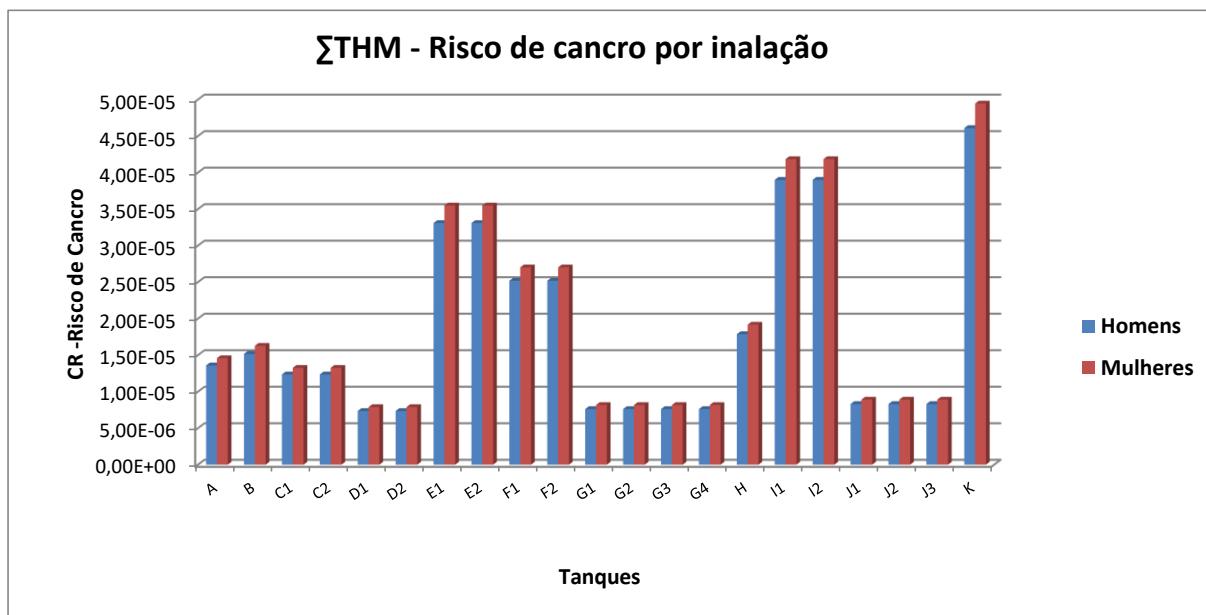


Figura 72: Risco de cancro por inalação associado a não competidores

No caso dos treinadores, também nenhuma das piscinas em análise apresenta um CR associado à inalação desprezável. A piscina K apresenta-se como o caso em estudo que atinge os valores máximos de CR (3,23E-05 para os homens e 3,46E-05 para as mulheres) e a piscina D a que apresenta melhores valores de CR (5,14E-06 para os homens; 5,52E-06 para as mulheres) (figura 73).

No anexo VI encontram-se devidamente detalhados os valores dos riscos carcinogénicos resultantes da exposição a cada um dos THM considerados, por via da inalação do ar em piscinas interiores.

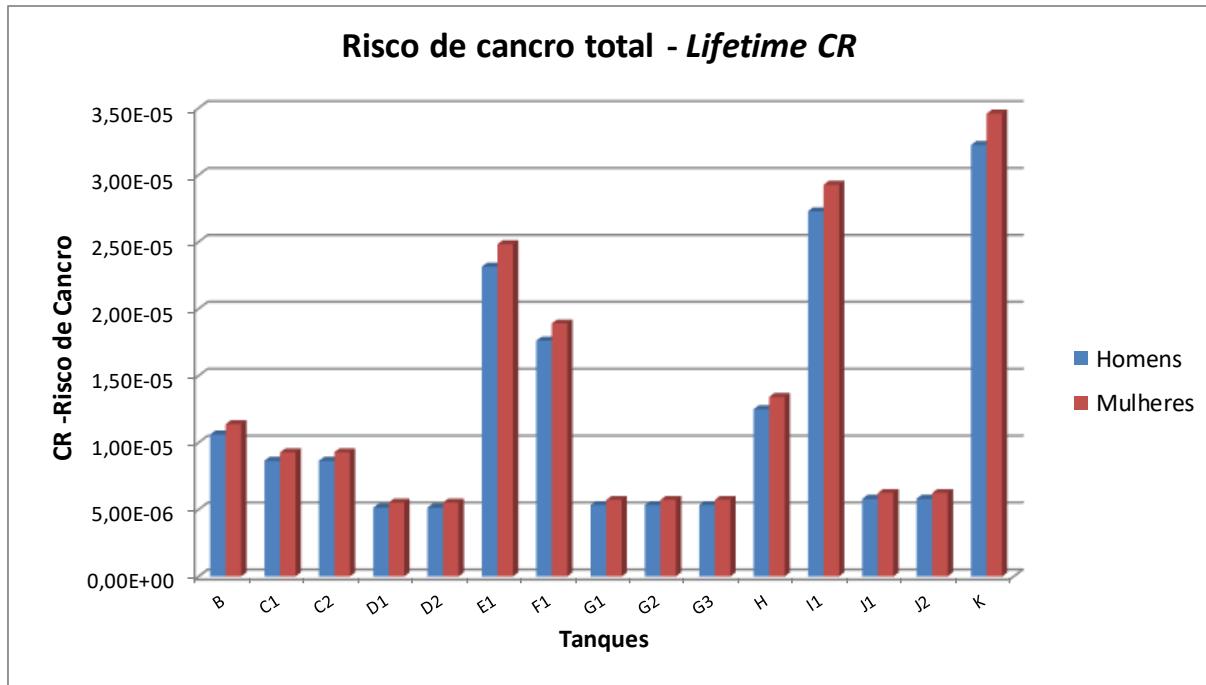


Figura 73: Risco de cancro por inalação associado a treinadores

4.3.2 Risco carcinogénico associado à exposição por ingestão

Em relação ao CR associado à ingestão de água das piscinas, no caso de estudo, a análise foi efetuada de um modo diferenciado para cada tanque, uma vez que nem todos os tanques localizados nas mesmas instalações apresentavam os mesmos valores de THM. A par da inalação, o clorodibromometano e o bromodiclorometano são, em termos percentuais os principais THM indutores do risco para a saúde (anexo VII).

Para competidores é na piscina K onde o CR associado à ingestão de THM é mais elevado ($3,83E-07$ para os homens; $4,11E-07$ para as mulheres) (figura 74). Para o grupo dos não competidores, o valor de CR máximo ocorre no tanque F2 da piscina F (homens: $3,72E-07$ mulheres: $3,99E-07$) (figura 75).

No anexo VII apresenta-se de forma desagregada os valores dos riscos carcinogénicos resultantes da exposição a cada um dos THM considerados, por via da ingestão de água de piscinas.

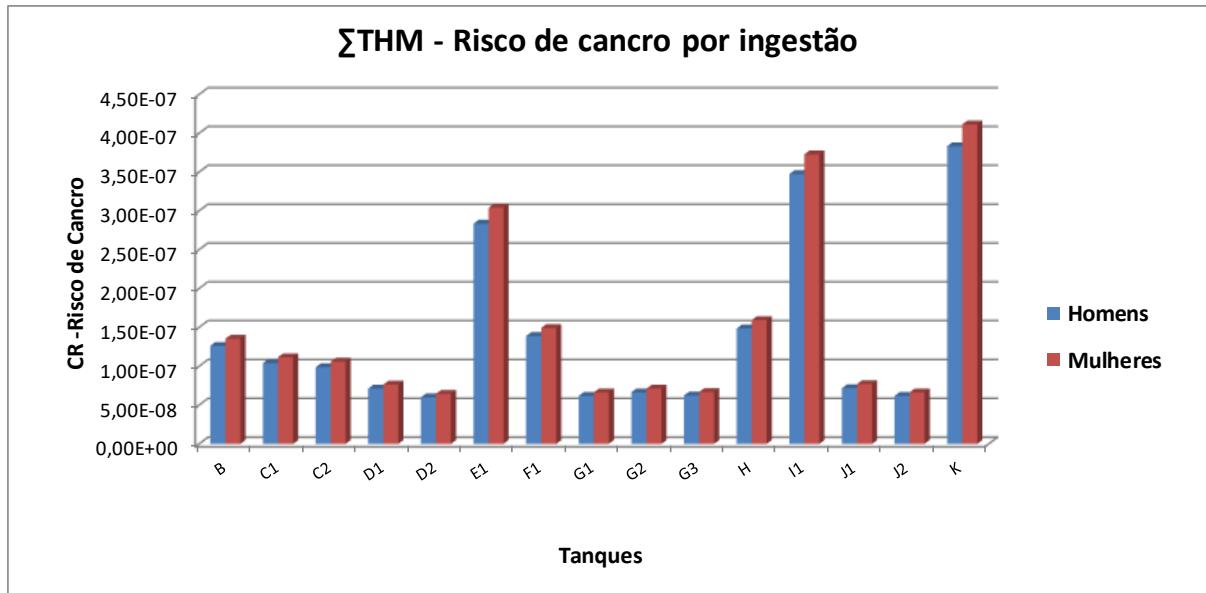


Figura 74: Risco de cancro por ingestão associado a competidores

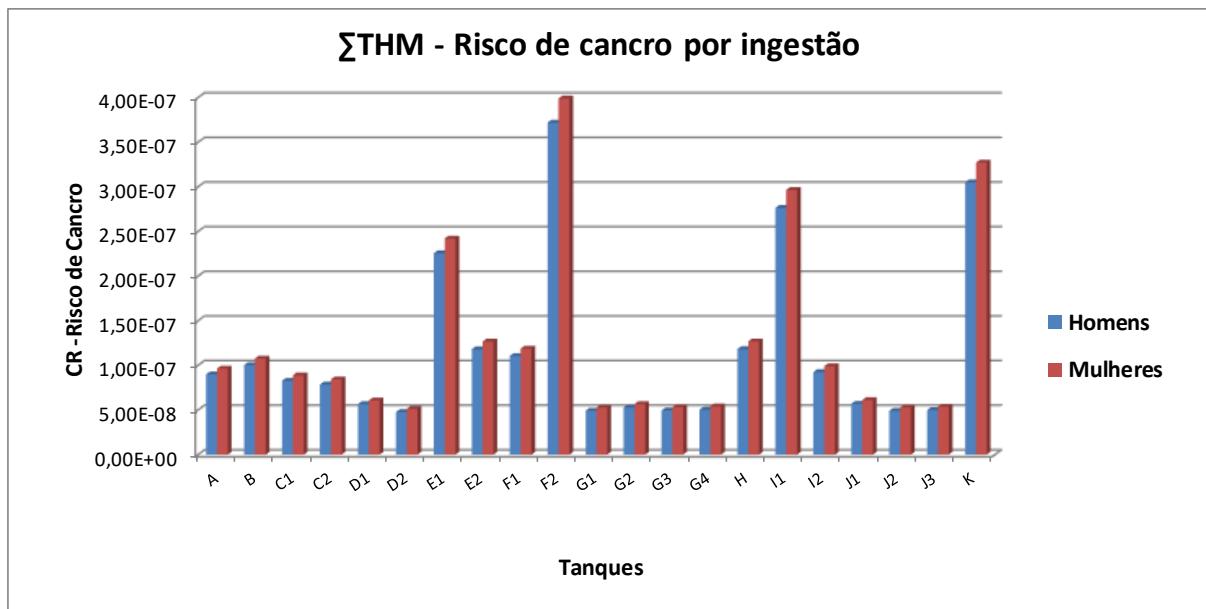


Figura 75: Risco de cancro por ingestão associado a não competidores

4.3.3 Risco carcinogénico associado à exposição por absorção dérmica

Para a absorção dérmica, os principais THM indutores do risco para a saúde são, em termos percentuais, o clorofórmio e o clorodibromometano (anexo VIII).

Da análise dos resultados sintetizados na figura 76, verifica-se que, para competidores, a piscina K é o local onde se regista o maior risco (4,17E-06 para os homens; 4,02E-06 para as mulheres). No caso dos

nadadores de lazer o risco máximo na piscina F2 (2,02E-06 para os homens; 1,95E-06 para as mulheres) (figura 77).

É de salientar que o risco associado à exposição aos THM através da absorção dérmica é maior nos homens ao contrário do que sucedeu para a inalação e ingestão. Isto acontece devido à maior preponderância no cálculo do índice de risco da área da pele em comparação com o tempo de exposição.

No anexo VIII apresenta-se de forma desagregada os valores dos riscos carcinogénicos resultantes da exposição a cada um dos THM considerados, por via da absorção dérmica.

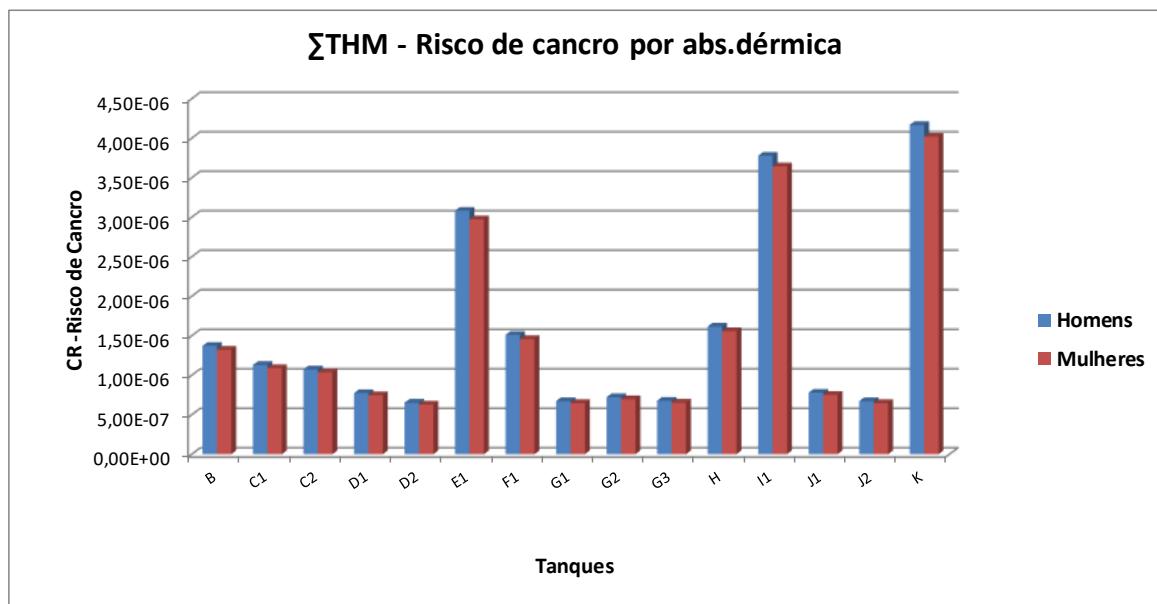


Figura 76: Risco de cancro por absorção dérmica associado a competidores

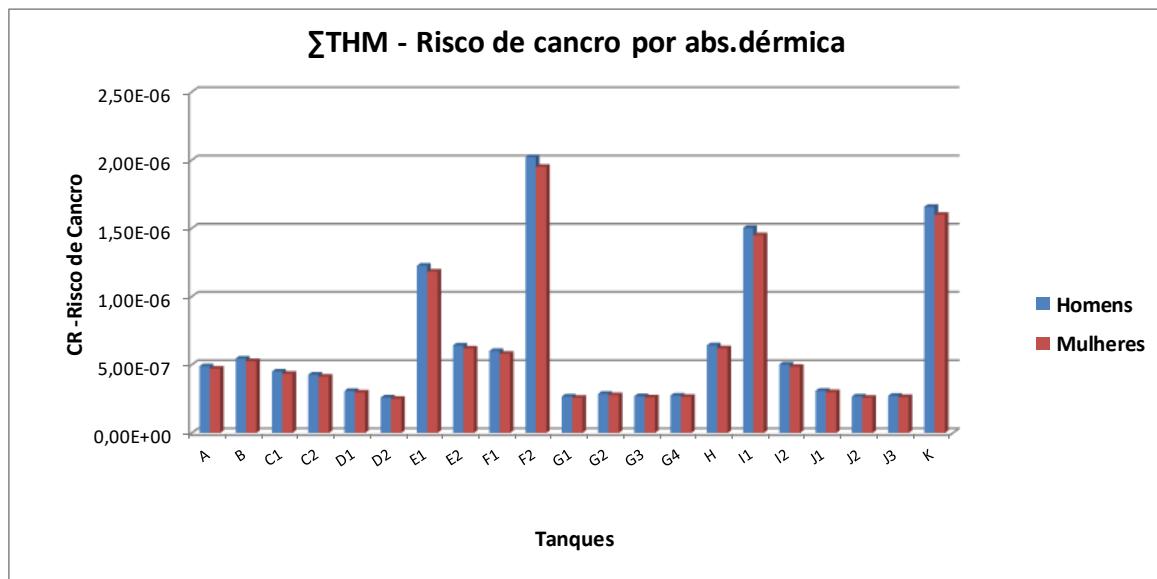


Figura 77: Risco de cancro por absorção dérmica associado a não competidores

4.3.4 Risco carcinogénico associado à exposição por múltiplas vias - CR_{total}

O risco de cancro total (CR_{total}) associado à água de abastecimento é dado pela soma do risco relacionado com a inalação, ingestão e absorção dérmica, sendo o clorofórmio e o bromodíclorometano, em termos percentuais, os principais THM indutores do risco para a saúde (anexo IX).

De acordo com a figura 78, o risco máximo associado aos competidores ocorre para a piscina K, atingindo valores de 2,36E-04 para os homens e de 2,53E-04 para as mulheres. Por sua vez, os menores valores de CR_{total} foram obtidos para o tanque D2 da piscina D: 3,77E-05 para os homens e 4,03E-05 para as mulheres.

No caso dos não competidores o risco máximo verifica-se para a piscina K (figura 79). Nesta piscina foram determinados os valores de 4,81E-05 para os homens e de 5,14E-05 para as mulheres. O menor risco ocorre para a piscina D, no tanque D2. Para homens e mulheres atingiu-se um risco de 7,66E-06 e 8,19E-06, respetivamente. Comparando os riscos associados aos dois tipos de nadadores verificou-se que os competidores, apesar de estarem sujeitos a um tempo de exposição menor que os não competidores, são submetidos a um CR_{total} cerca de 5 vezes superior que os segundos.

Para os treinadores, a piscina K constitui o caso mais gravoso (figura 80). Nesta piscina foram determinados os valores de 3,23E-05 para os homens e de 3,46E-05 para as mulheres. Por outro lado, os valores menores de CR_{total} foram obtidos para o tanque D2 da piscina D: 5,14E-06 para os homens e 5,41E-06 para as mulheres.

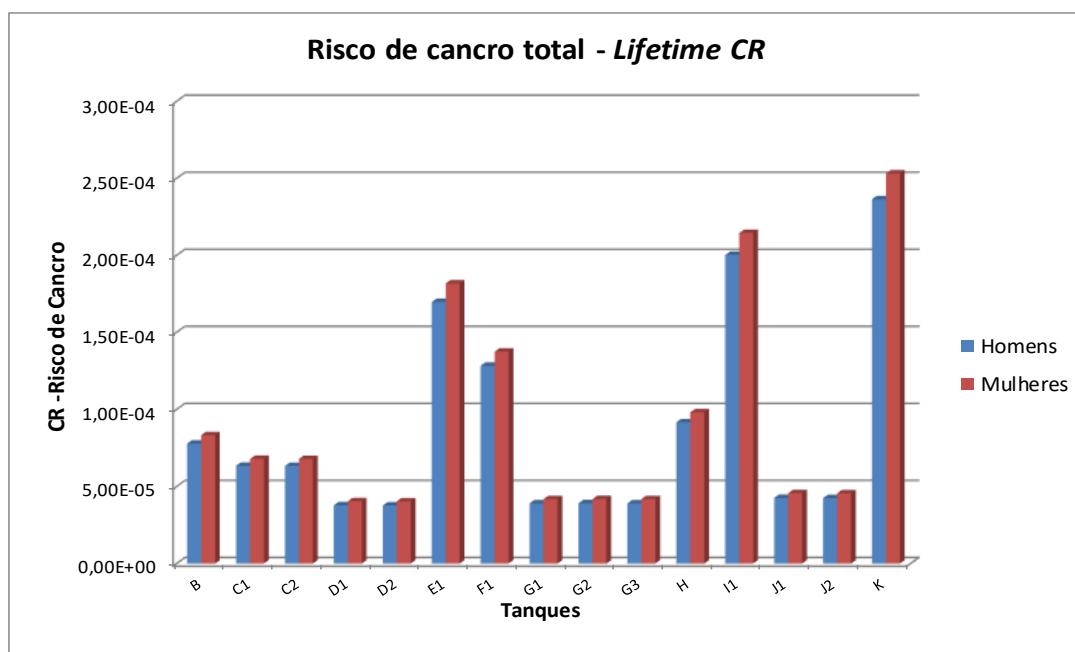


Figura 78: Risco de cancro total associado a competidores

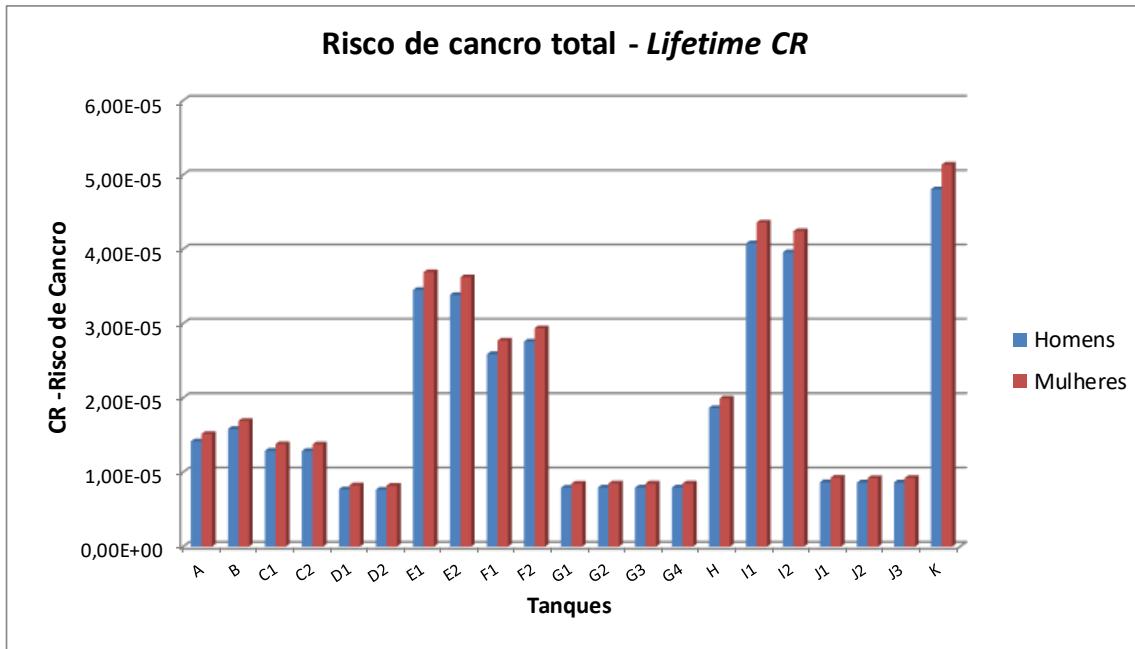


Figura 79: Risco de cancro total associado a não competidores

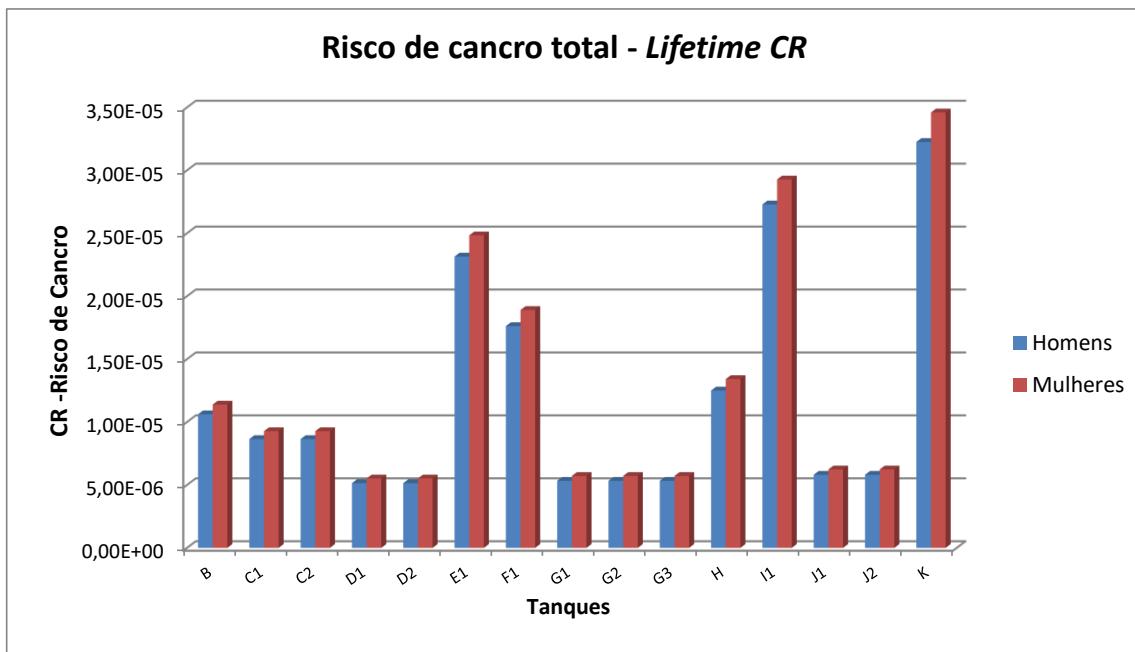


Figura 80: Risco de cancro total associado a treinadores

Analisando a preponderância de cada via de exposição aos THM em piscinas para o CR_{total} , verificou-se que independentemente da população em análise a inalação é a via de exposição principal em piscinas, porém para competidores é ainda mais preponderante do que para não competidores. Para competidores a ingestão e a absorção dérmica representam uma contribuição média para o CR_{total} de 98,16%, 0,16% e 1,68% respetivamente, por outro lado, para não competidores a

preponderância da inalação diminui para 96,12% e enquanto que a influência da ingestão e absorção dérmica aumenta para 0,63% e 3,25%.

Importa referir que o modelo de cálculo utilizado em nenhum momento considera a ventilação do ar que ocorre em piscinas, o que promove uma majoração do risco associado à inalação e, consequentemente, um aumento do CR_{total} .

Apesar de se constatar que todos os concelhos apresentam um risco superior a 1E-06 para um cenário muito gravoso (cenário A), convém salientar que a ocorrência deste tipo de condições (extremas) corresponde, tal como no caso da água de abastecimento a uma situação real, mas pontual. Deste modo considerou-se um cenário médio (cenário B) correspondente à média dos valores anuais. Através da análise dos valores sintetizados nas tabelas 25 e 26, verifica-se que, para os 3 grupos utentes de piscinas análise independentemente do cenário considerado, o CR_{total} é superior ao valor de referência da USEPA para ambos os cenários. Em média, o risco associado ao cenário A é 33% superior ao verificado no cenário B.

Tabela 25: Comparação do risco carcinogénico associado à água de piscinas (competidores e não competidores)

	Competidores				Não competidores			
	Cenário A		Cenário B		Cenário A		Cenário B	
	CR_{total}		CR_{total}		CR_{total}		CR_{total}	
	Homens	Mulheres	Homens	Mulheres	Homens	Mulheres	Homens	Mulheres
A	7,0E-05	7,5E-05	3,9E-05	4,1E-05	1,4E-05	1,5E-05	7,8E-06	8,4E-06
B	7,8E-05	8,3E-05	5,9E-05	6,3E-05	1,6E-05	1,7E-05	1,2E-05	1,3E-05
C1	6,3E-05	6,8E-05	5,2E-05	5,6E-05	1,3E-05	1,4E-05	1,1E-05	1,1E-05
C2	6,3E-05	6,8E-05	5,2E-05	5,6E-05	1,3E-05	1,4E-05	1,1E-05	1,1E-05
D1	3,8E-05	4,0E-05	2,7E-05	2,9E-05	7,7E-06	8,2E-06	5,6E-06	6,0E-06
D2	3,8E-05	4,0E-05	2,7E-05	2,9E-05	7,7E-06	8,2E-06	5,5E-06	5,9E-06
E1	1,7E-04	1,8E-04	1,1E-04	1,2E-04	3,5E-05	3,7E-05	2,3E-05	2,5E-05
E2	1,7E-04	1,8E-04	1,1E-04	1,2E-04	3,4E-05	3,6E-05	2,3E-05	2,4E-05
F1	1,3E-04	1,4E-04	8,5E-05	9,1E-05	2,6E-05	2,8E-05	1,7E-05	1,8E-05
F2	1,3E-04	1,4E-04	8,7E-05	9,3E-05	2,8E-05	2,9E-05	1,8E-05	1,9E-05
G1	3,9E-05	4,2E-05	3,0E-05	3,2E-05	7,9E-06	8,5E-06	6,1E-06	6,6E-06
G2	3,9E-05	4,2E-05	3,0E-05	3,2E-05	8,0E-06	8,5E-06	6,1E-06	6,5E-06
G3	3,9E-05	4,2E-05	3,0E-05	3,2E-05	7,9E-06	8,5E-06	6,1E-06	6,5E-06
G4	3,9E-05	4,2E-05	3,0E-05	3,2E-05	7,9E-06	8,5E-06	6,1E-06	6,5E-06
H	9,2E-05	9,8E-05	6,1E-05	6,5E-05	1,9E-05	2,0E-05	1,2E-05	1,3E-05
I1	2,0E-04	2,1E-04	9,5E-05	1,0E-04	4,1E-05	4,4E-05	1,9E-05	2,1E-05
I2	2,0E-04	2,1E-04	9,4E-05	1,0E-04	4,0E-05	4,2E-05	1,9E-05	2,0E-05
J1	4,3E-05	4,6E-05	2,7E-05	2,8E-05	8,7E-06	9,3E-06	5,4E-06	5,8E-06
J2	4,2E-05	4,5E-05	2,6E-05	2,8E-05	8,6E-06	9,2E-06	5,4E-06	5,7E-06
J3	4,2E-05	4,6E-05	2,6E-05	2,8E-05	8,6E-06	9,2E-06	5,4E-06	5,7E-06
K	2,4E-04	2,5E-04	9,7E-05	1,0E-04	4,8E-05	5,1E-05	2,0E-05	2,1E-05

Tabela 26: Comparação do risco carcinogénico associado à água de piscinas (treinadores)

Treinadores				
	Cenário A		Cenário B	
	CR _{total}		CR _{total}	
	Homens	Mulheres	Homens	Mulheres
A	9,5E-06	1,0E-05	5,3E-06	5,6E-06
B	1,1E-05	1,1E-05	8,0E-06	8,6E-06
C1	8,6E-06	9,4E-06	7,2E-06	7,8E-06
C2	8,6E-06	8,9E-06	7,2E-06	7,4E-06
D1	5,1E-06	6,4E-06	3,7E-06	4,7E-06
D2	5,1E-06	5,4E-06	3,7E-06	3,9E-06
E1	2,3E-05	2,6E-05	1,6E-05	1,7E-05
E2	2,3E-05	1,3E-05	1,6E-05	8,2E-06
F1	1,8E-05	1,3E-05	1,2E-05	8,7E-06
F2	1,8E-05	4,2E-05	1,2E-05	2,6E-05
G1	5,3E-06	5,6E-06	4,1E-06	4,6E-06
G2	5,3E-06	6,0E-06	4,1E-06	4,5E-06
G3	5,3E-06	5,6E-06	4,1E-06	4,1E-06
G4	5,3E-06	5,7E-06	4,1E-06	4,1E-06
H	1,3E-05	1,3E-05	8,3E-06	8,9E-06
I1	2,7E-05	3,1E-05	1,3E-05	1,5E-05
I2	2,7E-05	1,0E-05	1,3E-05	7,5E-06
J1	5,8E-06	6,5E-06	3,6E-06	4,1E-06
J2	5,8E-06	5,6E-06	3,6E-06	3,2E-06
J3	5,8E-06	5,7E-06	3,6E-06	3,3E-06
K	3,2E-05	3,5E-05	1,3E-05	1,4E-05

De acordo com a mesma metodologia utilizada para o abastecimento de água, o facto de o CR_{total} ser superior a 1E-06 em todos os tanques analisados, surgiu a necessidade de introduzir um novo cenário que permitisse determinar a concentração de TTHM limite promotora de um valor de CR_{total} considerado aceitável, tendo em conta o critério da USEPA. Deste modo verificou-se que concentrações de TTHM acima de 1,10 µg/L são propícias a valores de risco não aceitáveis. Salienta-se que para as piscinas não foi introduzido um cenário de referência (R), uma vez que em alguns dos tanques a concentração de TTHM é superior ao valor limite recomendado (100 µg/L).

Tabela 27: Risco carcinogénico associado à água de piscina para um cenário de referência

Cenário S (segurança)			
	CR _{total}		
	Homens	Mulheres	
[TTHM]=1,10µg/L	9,7E-07	1,0E-06	

4.3.5 Risco não carcinogénico associado à exposição por múltiplas vias – HI

Da análise dos resultados sintetizados nas figuras 81, 82 e 83, verifica-se que os valores do índice HI, em todas as piscinas em análise são sempre inferiores à unidade, traduzindo um risco de aparecimento de problemas adversos não carcinogénicos negligenciável. Mesmo na situação onde ocorrem os valores de HI mais elevados para os competidores (piscina K), é cerca de 5 vezes inferior a 1.

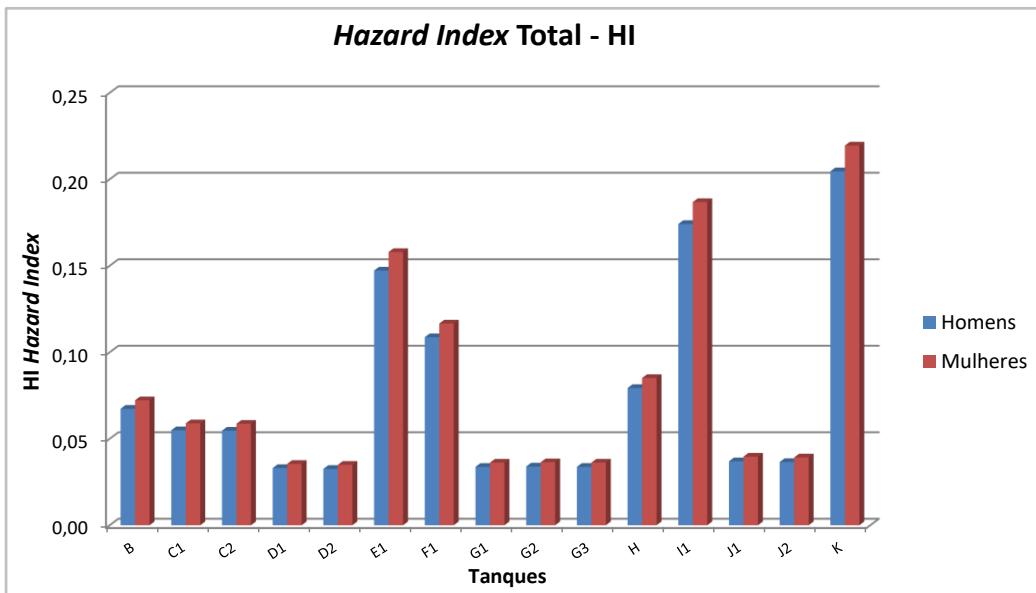


Figura 81: Risco total não carcinogénico associado a competidores

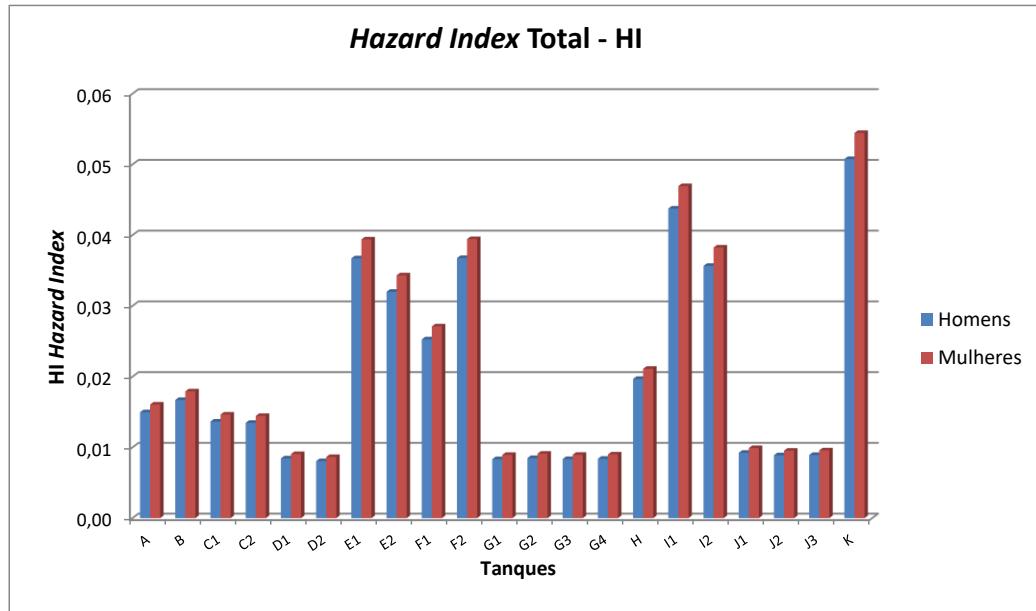


Figura 82: Risco total não carcinogénico associado a não competidores

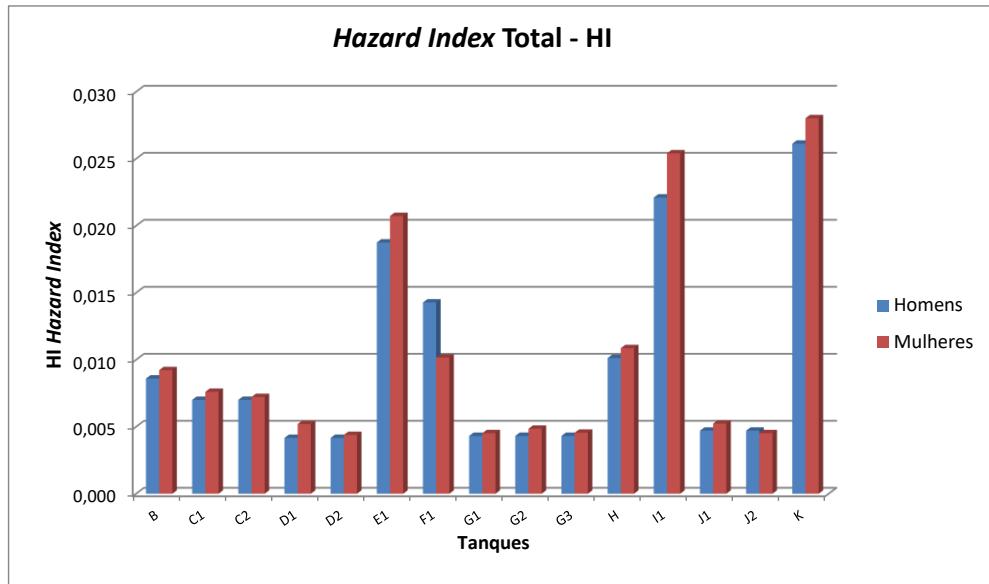


Figura 83: Risco total não carcinogénico associado a treinadores

4.3.6 Análise comparativa dos resultados obtidos

Uma vez que todas as piscinas em análise se localizam no concelho do Porto e são abastecidas com água da rede pública, realizou-se um estudo comparativo de forma a averiguar a influência das práticas associadas às piscinas num eventual agravamento na formação de TTHM e no risco resultante da exposição global a esses poluentes. Considerou-se, para esta comparação, apenas o cenário mais gravoso (cenário A).

Através da figura 84 verifica-se que a água de piscinas, para o período de 2011 a 2019, apresenta uma concentração de TTHM superior à verificada na água de 100% dos municípios em análise. Comparando a água do tanque F2 com a de abastecimento, verifica-se que a concentração de TTHM no tanque é mais de 9 vezes superior à da água da rede pública do concelho do Porto.

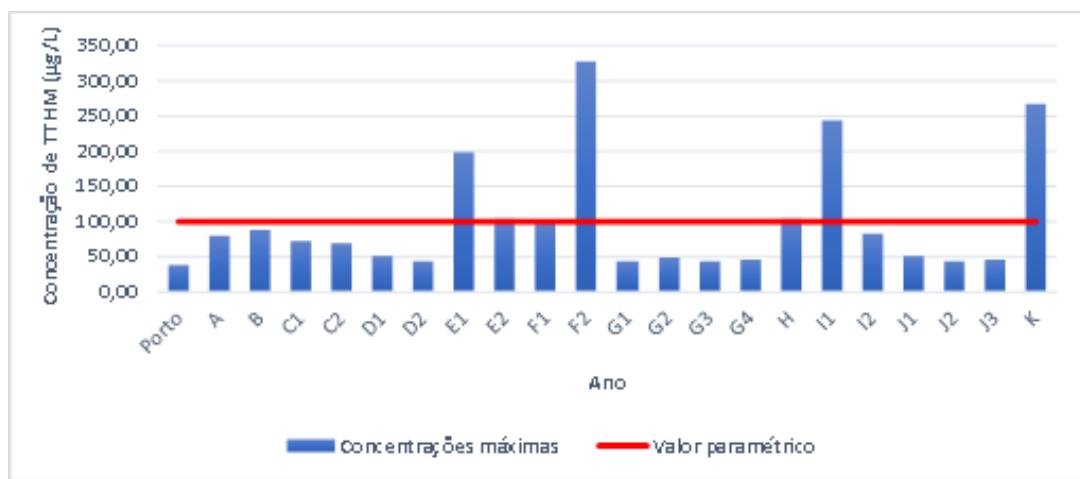


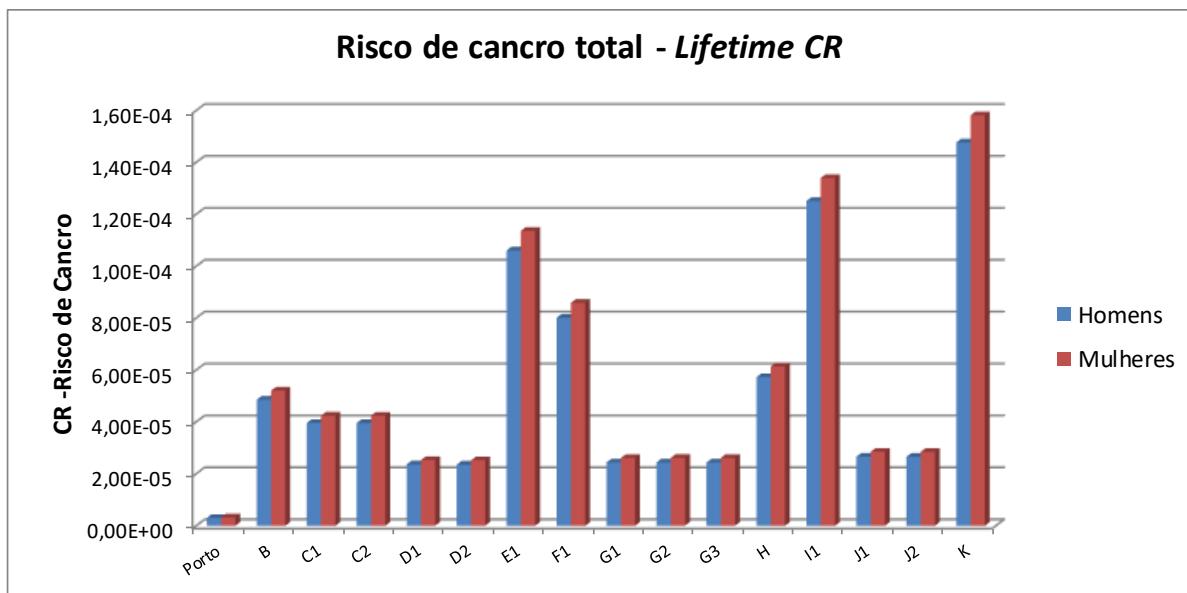
Figura 84: Concentração de THM na água de abastecimento público e de piscinas do concelho do Porto

Relativamente ao risco carcinogénico resultante da exposição aos THM, apenas os nadadores foram alvo de comparação com os habitantes do concelho do Porto. Esta preferência justifica-se devido ao facto de os nadadores serem afetados pelas 3 vias de exposição em consideração tal como a população em geral nas suas habitações. Uma vez que a duração da exposição difere para o grupo de pessoas em análise, definiu-se uma duração de 5 anos de forma a uniformizar este parâmetro.

Na figura 85 são ilustrados graficamente os CR_{total} em habitações domésticas e em piscinas (nadadores competidores) sendo observável que o risco associado à água de abastecimento é menor. Neste contexto, o risco verificado em ambiente doméstico é, no máximo, cerca de 52 vezes inferior para homens e mulheres (tanque K). Através da análise da figura 86 verifica-se que o risco carcinogénico para um indivíduo em ambiente doméstico é menor cerca de 1 a 2 vezes, para homens e mulheres, comparativamente ao risco associado a um nadador não competidor nos tanques A, B, C1, C2, D1, D2, G1, G4, G3, G4, J1, J2 e J3. Por sua vez, nos tanques restantes o risco carcinogénico associado aos seus utentes é cerca de 1 a 3 vezes superior ao risco a que os consumidores da água da rede de abastecimento do concelho do Porto estão sujeitos.

De um ponto de vista diferenciado, em habitações domésticas a ingestão de água representa a principal via de exposição aos THM, porém em piscinas a exposição através da inalação é mais significativa.

Salienta-se que não foi efetuada uma comparação dos riscos não carcinogénicos dado que não foram detetados valores superiores ao limite do risco desprezável.



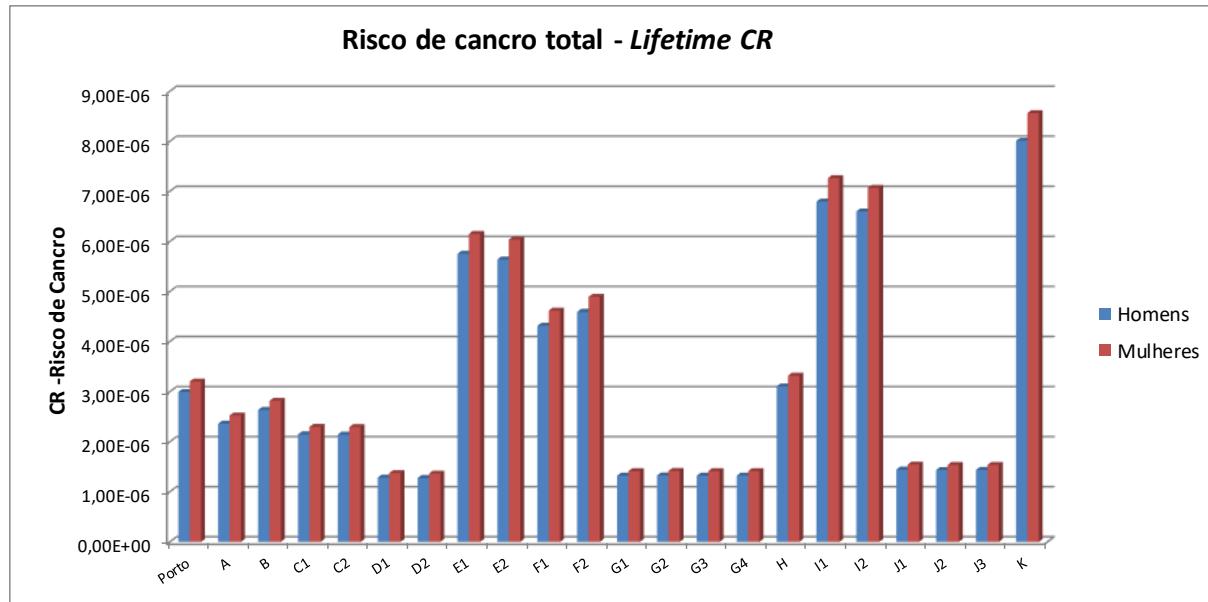


Figura 86: Risco carcinogénico total associado à exposição aos THM presentes na água de abastecimento público e de piscinas (nadadores não competidores)

5. CONCLUSÕES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS

5.1 Conclusões

Neste capítulo são apresentadas as principais conclusões que decorrem da análise efetuada aos resultados obtidos neste trabalho.

No que se refere aos resultados relativos ao controlo das tricloraminas conclui-se que:

- As metodologias 1 e 2 aqui apresentadas para controlo da concentração das tricloraminas na água, exibiram uma grande variabilidade de resultados revelando-se inaptas para aplicação a um caso real.
- A metodologia 3 de controlo de tricloraminas revelou-se um método eficaz na quantificação deste SPD, permitindo a obtenção de resultados coerentes (0,065 mg Cl₂/L) que estão de acordo com os valores de outros estudos semelhantes (0,02 mg Cl₂/L a 0,2 mg Cl₂/L). Desta forma é conferido a este procedimento boas perspetivas de sucesso aquando da sua aplicação a um caso real em trabalhos futuros. Importa referir que tal análise não foi efetuada devido ao tempo disponível para realização desta dissertação.

Tendo em consideração a água da rede pública, relativamente aos TTHM e ao risco carcinogénico e não carcinogénico associado à sua exposição por parte dos consumidores da água, são de salientar os seguintes resultados:

- As concentrações de TTHM presentes na água de abastecimento público dos concelhos do distrito do Porto, ocorridas e registadas no período de 2011 a 2016 permitiram concluir que em 108 relatórios houve apenas 5 incumprimentos do valor paramétrico (100 µg/L): em Amarante (2011), em Baião (2015), em Felgueiras (2012), na Póvoa de Varzim (2012) e na Trofa (2012).
- A principal via de exposição aos TTHM para os consumidores da água da rede pública é a ingestão (97,28%). A inalação e a absorção dérmica representam cerca de 0,06% e 2,66% do risco carcinogénico.
- No sexénio em análise e para o cenário mais gravoso (A), nas águas de abastecimento verifica-se que, o concelho de Felgueiras registou o risco de cancro máximo com valores de 8,25E-05 para os homens e 9,52E-05 para as mulheres. Por sua vez, Santo Tirso revelou os menores valores de risco com 2,83E-05 para os homens e 3,27E-05 para as mulheres. Assim, constata-se que todos os municípios registam valores superiores ao limite considerado como aceitável

pela USEPA (1E-06). O cenário B corresponde, em média, a uma diminuição do risco em 26% relativamente ao cenário A.

- Dos resultados obtidos para o cenário de referência R pode-se constatar que existe uma situação algo contraditória/controversa, pois a prevalência, ao longo do tempo, do valor limite legal da concentração de TTHM de 100 µg/L, a mais comum na legislação de vários países (incluindo Portugal e EUA), num sistema de abastecimento de água, conduziria a um valor do risco carcinogénico acima de 1E-06. Logo, um valor considerado legal e por isso admissível, estaria na origem de um nível de risco de cancro considerado “não aceitável”. Tal contrassenso parece indicar que, ou a concentração limite de TTHM é ainda pouco restritiva, ou o nível de risco de referência proposto pela USEPA é demasiado “prudente” (face ao estado atual do conhecimento) e carece de uma avaliação mais aprofundada, sustentada e criteriosa.
- O risco não carcinogénico foi desprezável para todos os concelhos analisados.

Considerando as piscinas, relativamente aos TTHM e aos riscos carcinogénicos e não carcinogénicos associados à sua exposição, destacam-se as seguintes conclusões:

- Em relação às concentrações de TTHM presentes na água das piscinas para o período de 2010 a 2019, das 601 análises realizadas 107 (18%) estão em incumprimento registando valores superiores a 100 µg/L. As concentrações máximas registadas ocorrem nos tanques E1, F2 e K, atingindo os valores de 622,5 µg/L (2017), 695 µg/L (2015) e 1243 µg/L (2014), respetivamente.
- Independentemente do grupo em análise (não competidores ou competidores), a principal via de exposição aos TTHM para os utentes das piscinas é a inalação (96,12% - 98,16%), seguida da absorção dérmica (1,68% - 3,25%) e ingestão (0,16% - 0,63%).
- Nas piscinas (2010–2019), os 3 grupos de população alvo (nadadores competidores, nadadores não competidores e treinadores) estão sujeitos a um risco carcinogénico superior ao aceitável. Tal como expectável os competidores apresentam os riscos mais altos (2,36E-04 para os homens; 2,53E-04 para as mulheres), seguidos dos não competidores (4,81E-05 para os homens; 5,14E-05 para as mulheres) e por fim dos treinadores (3,23E-05 para os homens; 3,46E-05 para as mulheres). Todos os CR_{total} máximos registaram-se na piscina K. O cenário B corresponde, em média, a uma diminuição do risco em 33% relativamente ao cenário A.
- O risco não carcinogénico foi desprezável para todas piscinas analisadas.

Tendo em conta os resultados relativos à comparação entre o cenário doméstico e as piscinas, verifica-se:

- No caso da água de abastecimento, uma vez que cerca de 97,28% do risco carcinogénico provém da ingestão, em estudo futuros, de modo a simplificar o processo de cálculo do CR_{total} , o CR (ing.) pode ser assumido como o valor do risco total. Tal relação também pode ser aplicável em águas de piscinas para a CR (ina.) (via de exposição mais relevante) uma vez que a preponderância da inalação é de 96% a 98%.
- Os riscos aliados às mulheres são superiores aos dos homens visto que dos parâmetros de entrada que diferem de acordo com o género, a esperança média de vida e a massa corporal revelam-se como os mais preponderantes. Porém, a via da absorção dérmica associada às águas das piscinas apresenta um risco maior para os homens devido ao facto da sua área superficial da pele ser superior, revelando uma maior preponderância do que o tempo de exposição.
- Durante o período ocorrido entre 2011 e 2019, para o cenário A, 100% dos tanques contêm uma concentração de THM superior à distribuída no concelho do Porto. Perante este cenário verifica-se que cerca de 9% a 88% dos TTHM presentes na água das piscinas em análise advém das cargas poluentes introduzidas na mesma assim como da desinfeção realizada.
- No que diz respeito ao risco carcinogénico nas piscinas, para o mesmo tempo de exposição, o CR_{total} associado aos nadadores competidores é cerca 8 a 49 vezes superior ao risco a que os consumidores do concelho do Porto estão sujeitos. Este incremento deve-se à emissão de poluentes na água de piscinas e aos processos de desinfeção aplicados. Já em relação aos não competidores, alguns tanques (A, B, C1, C2, D1, D2, G1, G4, G3, G4, J1, J2 e J3) possuem um CR_{total} inferior ao risco associado à água de abastecimento, o que pode ser justificável pelo menor tempo de exposição diário aos TTHM presentes nas piscinas a que este grupo de utentes está sujeito.

Apesar da necessidade de desenvolver e aprofundar trabalhos de investigação capazes de fornecer novo conhecimento sobre os processos mais adequados no tratamento da água de piscinas e a forma de otimizar os existentes, recomenda-se a promoção de ações de sensibilização a fim de consciencializar os utentes deste tipo de instalações acerca de medidas simples para minimizar as cargas poluentes que transferem para a água das piscinas. Deste modo não só é obtida uma redução na formação dos SPD,

como também é assegurado um maior interesse, passível de incitar uma maior exigência de qualidade da água por parte dos utentes.

5.2 Desenvolvimentos futuros

Após a realização do presente trabalho de investigação, foram identificados aspetos que merecem se aprofundados relativamente a esta temática. Deste modo, são sugeridos alguns desenvolvimentos futuros que permitam otimizar os processos de controlo da qualidade da água de piscinas interiores sem negligenciar a dicotomia água /ar verificada frequentemente neste tipo de instalações. Assim salientam-se os seguintes tópicos.

- Determinação de novas metodologias que permitam obter a relação mássica entre Cl_2/NH_4 , assim como as cinéticas de reação das tricloraminas, a fim de minimizar a produção das mesmas e maximizar as monocloraminas e dicloraminas.
- Explorar o procedimento que permitiu monitorizar as tricloraminas (metodologia 3) de forma a promover o controlo do cloro total, livre e combinado (monocloraminas, dicloraminas e tricloraminas) nestas instalações de lazer.
- Aplicação da metodologia 3 a água de piscina por forma a descobrir a sua eficácia aquando da sua aplicação a um caso real.
- Explorar os processos de mitigação de tricloraminas durante a fase aquática de modo a evitar a sua volatilização.
- Na análise do risco por exposição aos THM em piscinas, contemplar a influência da ventilação na concentração destes compostos no ar destas instalações, de forma a aumentar a confiabilidade do modelo de cálculo utilizado.
- Realização de análises periódicas de controlo do ar interior das piscinas interiores públicas, de modo a melhorar a qualidade do mesmo e minimizar o risco associado à exposição de compostos como as tricloraminas e os THM e a possibilitar um aumento da fiabilidade dos modelos de cálculo do risco, visto que os dados assim obtidos poderiam substituir as correlações usadas noutros estudos, para estimar a relação entre os THM na água e no ar.
- Promover uma maior facilidade de acesso aos dados relativos à qualidade da água de piscinas interiores públicas, criando, por exemplo, uma plataforma para sua compilação, ou divulgando-

os nos websites das respetivas camaras municipais ou entidades gestoras, tal como já acontece para os dados relativos as águas de abastecimento público.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abbasnia, A., Ghoochani, M., Yousefi, N., Nazmara, S., Radford, M., Soleimani, H., ... Alimohammadi, M. (2019). Prediction of human exposure and health risk assessment to trihalomethanes in indoor swimming pools and risk reduction strategy. *Human and Ecological Risk Assessment*, 25(8), 2098–2115.
- Aggazzotti, G., Fantuzzi, G., Righi, E., e Predieri, G. (1998). Blood and breath analyses as biological indicators of exposure to trihalomethanes in indoor swimming pools. *Science of the Total Environment*, 217(1–2), 155–163.
- Águas do Porto. (2020). Disponível em <https://www.aguasdporto.pt/distribuicao-de-agua/contextualizacao-historica>
- Aviso n.º 4542/2017. , Pub. L. No. 4542/2017, Diário da República n.º 82/2017, Série II de 2017-04-27 (2017).
- Baptista, M. S. F. de A. P., Pilão, R. M. B. R., Costa, R. M. da S. S., e Beleza, V. de M. (2009). Regulamento Técnico-Sanitário de Piscinas de Uso Público (Projecto). *Instituto Superior de Engenharia do Porto*.
- Barbosa, A. A. da S. (2009). *Estudo da transferência das cloraminas da água para o ar duma piscina coberta*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia do Porto.
- Beckmann, K., Messinger, J., Badger, M. R., Wydrzynski, T., e Hillier, W. (2009). On-line mass spectrometry: Membrane inlet sampling. *Photosynthesis Research*, 102(2), 511–522.
- Bernard, A., Carbonnelle, S., Dumont, X., e Nickmilder, M. (2007). Infant swimming practice, pulmonary epithelium integrity, and the risk of allergic and respiratory diseases later in childhood. *Pediatrics*, 119(6), 1095–1103.
- Blancou, J. (1995). History of disinfection from early times until the end of the 18th century. *Revue Scientifique et Technique (International Office of Epizootics)*, 14(1), 21–39.
- Blatchley, E. R., e Cheng, M. (2010). Reaction mechanism for chlorination of urea. *Environmental Science and Technology*, 44(22), 8529–8534.
- Bunker, J. W. M. (1910). The hygiene of the swimming pool. *Am J Public Hygiene*. 20 (4), 810-812.
- Centro de Saúde Ambiental e Ocupacional do Instituto Nacional de Saúde Dr. Ricardo Jorge. (2006). *Avaliação da qualidade do ar interior em piscinas cobertas*. Disponível em <http://www.arsvt.min>

- sauda.pt/frontoffice/pages/2?news_id=1522
- Conselho Nacional da Qualidade (1993). *Diretiva CNQ N.º 23/93*.
- Deborde, M., e Gunten, U. von. (2008). Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-Kinetics and mechanisms: A critical review. *Water Research*, 42(1-2), 13-51.
- Decreto-Lei n.º 152/2017*. , Pub. L. No. Diário da República n.º 235/2017, Série I de 2017-12-07 (2017).
- Erdinger L, Kirsch F, Sonntag HG. Kalium als ein Indikator der anthropogenen Belastung von Schwimmbadwasser. *Zentralbl Hyg Umweltmed*, 200 (4), 297-308.
- Fantuzzi, G., Righi, E., Predieri, G., Giacobazzi, P., Petra, B., e Aggazzotti, G. (2013). Airborne trichloramine (NCI3) levels and self-reported health symptoms in indoor swimming pool workers: dose-response relationships. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 23(1), 88-93.
- Fonseca, N. R. da. (2013). *Desenvolvimento de abordagens de espectroscopia de fibra ótica para a análise em alto débito de estírpes de fibra ótica para a análise em alto débito de estírpes de Saccharomyces cerevisiae*. Dissertação de Mestrado de Genética Molecular, Universidade do Minho.
- Gérardin, F., Cloteaux, A., Guillemot, M., Faure, M., e André, J. C. (2013). Photocatalytic conversion of gaseous nitrogen trichloride into available chlorine - Experimental and modeling study. *Environmental Science and Technology*, 47(9), 4628-4635.
- Gouveia, P., Felgueiras, F., Mourão, Z., Fernandes, E. D. O., Moreira, A., e Gabriel, M. F. (2019). Predicting health risk from exposure to trihalomethanes in an Olympic-size indoor swimming pool among elite swimmers and coaches. *Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A: Current Issues*, 82(9), 577-590.
- Gunkel K, Jessen HJ. (1988). Zur Harnstoffproblematik im Badewasser. *Z Gesamte Hyg*, 34(4), 248-250.
- Hansen, K. M. S., Albrechtsen, H. J., e Andersen, H. R. (2013). Optimal pH in chlorinated swimming pools - Balancing formation of by-products. *Journal of Water and Health*, 11 (3), 465-472. .
- Hansen, K. M. S., Willach, S., Antoniou, M. G., Mosbæk, H., Albrechtsen, H. J., e Andersen, H. R. (2012). Effect of pH on the formation of disinfection byproducts in swimming pool water - Is less THM better?

- Water Research, 46 (19), 6399–6409.
- Health Protection NSW (2013). *Public swimming pool and spa pool advisory document*.
- Hery, M., Hecht, G., Gerber, J. M., Gender, J. C., Hubert, G., e Rebuffaud, J. (1995). Exposure to chloramines in the atmosphere of indoor swimming pools. *Annals of Occupational Hygiene*, 39 (4), 427–439.
- Hunter, P., e Fewtrell, L. Acceptable Risk. , Water Quality: Guidelines, Standards and Health (2001).
- IARC. (1991). IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans - Chlorinated drinking-water; chlorination by-products; some other halogenated compounds; cobalt and cobalt compounds. *Evaluation*.
- IARC. (2004). *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans - Some Drinking-water Disinfectants and Contaminants, including Arsenic*, 84, 1–477.
- Inglett, P. W., Kana, T. M., An, S., DeLaune, R. D., Reddy, K. R., Richardson, C. J., e Megonigal, J. P. (2013). Denitrification Measurement Using Membrane Inlet Mass Spectrometry. *Methods in Biogeochemistry of Wetlands* (503–517).
- Instituto Português da Qualidade. *NP 1037-1 (2002) Ventilação e evacuação dos produtos da combustão dos locais com aparelhos a gás Parte 1: Edifícios de habitação. Ventilação natural*. , (2002).
- Instituto Português da Qualidade (2009). *NP EN 15288-2 Piscinas - Parte 2: Requisitos de Segurança para o Funcionamento*.
- IRIS. (1987). IRIS Assessments. Disponível em https://cfpub.epa.gov/ncea/iris_drafts/AtoZ.cfm. Acedido a 16 nov. 2019.
- IRIS. (2001). IRIS Assessments. Disponível em https://cfpub.epa.gov/ncea/iris_drafts/AtoZ.cfmb. Acedido a 16 nov. 2019.
- Jandik, J. (1977). *Studies on decontamination of swimming pool water with consideration of ozonation of nitrogen containing pollutants*. Dissertação de Mestrado, Technical University Munich.
- Kanan, A., e Karanfil, T. (2011). Formation of disinfection by-products in indoor swimming pool water: The contribution from filling water natural organic matter and swimmer body fluids. *Water Research*, 45 (2), 926–932.
- Kavcar, P. (2005). Assessment of exposure and risk associated with trihalomethanes and other volatile organic compounds in drinking water. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental, School of

- Engineering and Sciences of Izmir Institute of Technology.*
- Kolar, J. J., Lindgren, B. O., e Pettersson, B. (1983). Chemical reactions in chlorine dioxide stages of pulp bleaching. *Wood Science and Technology*, 17(2), 117–128.
- Kumari, M., Gupta, S. K., e Mishra, B. K. (2015). Multi-exposure cancer and non-cancer risk assessment of trihalomethanes in drinking water supplies - A case study of Eastern region of India. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 113 (2015), 433–438.
- Leighton, T., Shamim, N., e Walls, C. (2005). *US EPA Archive Document*. Disponível em <https://archive.epa.gov/pesticides/chemicalsearch/chemical/foia/web/pdf/006315/006315-006317-2005-12-08a.pdf>
- Little, J. . (1991). Lawrence Berkeley National Laboratory Lawrence Berkeley National Laboratory. *Environmental Science e Technology*, 26 (7), 1341–1349.
- Lonza. (2019). The Effect of Cyanuric Acid on Disinfection. *Water Treatment*. Disponível em https://www.pulsarsystems.net/uploads/7/6/9/4/76946485/the_effect_of_cyanuric_acid_on_disinfection.pdf
- Lopes, A. J. P. C. da S. (2005). *Subprodutos da desinfecção da água para consumo humano*. Dissertação de Mestrado em Métodos Instrumentais e Controlo de Qualidade Analítica, Universidade de Aveiro.
- Malisova, O., Athanasatou, A., Pepa, A., Husemann, M., Domnik, K., Braun, H., ... Kapsokefalou, M. (2016). Water intake and hydration indices in healthy European adults: The European Hydration Research Study (EHRS). *Nutrients*, 8 (4).
- Matos, A. (2013). *Estudo Comparativo de Sistemas de Desinfecção de Água de Piscinas Públicas: Cloro, Bromo, Ozono e Radiação UV*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Sanitária, Universidade Nova De Lisboa.
- Matsushita, T., Matsui, Y., Ikekame, S., Sakuma, M., e Shirasaki, N. (2017). Trichloramine Removal with Activated Carbon is Governed by Two Reductive Reactions: A Theoretical Approach with Diffusion-Reaction Models. *Environmental Science and Technology*, 51 (8), 4541–4548.
- Mckone, T. E., e Knezovich, J. P. (1991). The Transfer of Trichloroethylene (TCE) from a Shower to Indoor Air : Experimental Measurements and Their Implications. *Air e Waste Management Association*, 41 (3), 282–286.
- Meyer, S. T. (1994). O uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos

- potenciais à saúde pública. *Cadernos de Saúde Pública*, 10 (1), 99–110.
- Mishra, B. K., Gupta, S. K., e Sinha, A. (2014). Human health risk analysis from disinfection by-products (DBPs) in drinking and bathing water of some Indian cities. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 12 (1), 1–10.
- Mitchell, M. (1993). Colgate Hoyt Pool. Disponível em https://www.brown.edu/Administration/News_Bureau/Databases/Encyclopedia/search.php?serial=C0530. Acedido a 22 maio 2019.
- Mohamadshafiee, M. R., e Taghavi, L. (2012). Health Effects of Trihalomethanes as Chlorinated Disinfection by Products : A Review Article. *International Journal of Environmental and Ecological Engineering*, 6 (8), 545–551.
- Murphy, J. L., Arrowood, M. J., Lu, X., Hlavsa, M. C., Beach, M. J., e Hill, V. R. (2015). Effect of Cyanuric Acid on the Inactivation of Cryptosporidium parvum under Hyperchlorination Conditions. *Environmental Science and Technology*, 49 (12), 7348–7355.
- Nemery, B., Hoet, P. H. M., e Nowak, D. (2002). Indoor swimming pools, water chlorination and respiratory health. *European Respiratory Journal*, 19 (5), 790–793.
- Olsen K. (2007). Clear waters and a green gas: a history of chlorine as a swimming pool sanitizer in the united states. Montclair State University. *Bull. Hist. Chem.*, 32 (2), 129–140.
- Panyakapo, M., Soontornchai, S., e Paopuree, P. (2008). Cancer risk assessment from exposure to trihalomethanes in tap water and swimming pool water. *Journal of Environmental Sciences*, 20 (3), 372–378.
- Paschoalino, F. C. S. (2008). *Proposição de um reator fotocatalítico para degradação de fenol*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.
- Pedroso, M. J. S. L. C. (2009). *Exposição Ocupacional em Piscinas Cobertas do tipo I e II*. Dissertação de Mestrado em Saúde Pública, Universidade do Porto.
- Pereira, D. da C. F. (2007). *Detecção De Subprodutos Da Desinfecção Com Cloro Em Água Dessaalinizada*. Dissertação de Mestrado em Química, Universidade do Porto.
- Pinguli, L., Cani, X., Malollari, I., e Premti, D. (2018). Advantages of using chlorine dioxide in brewing industry. *Zastita Materijala*, 59 (4), 507–513.
- PORDATA. (2019). Esperança de vida à nascença: total e por sexo. Disponível em

- <https://www.pordata.pt/Europa/Esperança+de+vida+à+nascença+total+e+por+sexo-1260-209738>. Acedido a 15 nov. 2019.
- Ramos, C. I. V. (2012). *Espectrometria de Massa de Macro ciclos e dos seus Auctos com o ADN* Catarina Isabel Vicente Ramos *Espectrometria de Massa de Macro ciclos e dos seus Auctos com o ADN*. Tese de doutoramento, Universidade de Aveiro.
- Raykar, P. V., Fung, M. C., e Anderson, B. D. (1988). The Role of Protein and Lipid Domains in the Uptake of Solutes by Human Stratum Corneum. *Pharmaceutical Research: An Official Journal of the American Association of Pharmaceutical Scientists*, 5 (3), 140–150.
- Redox chemistry of chlorine e chloramine disinfectants. (n.d.). Disponível em <http://www.sedimentaryores.net/Pipe Scales/Chlorine-chloramine.html>. Acedido a 14 abr. 2019
- Decreto Lei n.º194/1995 de 23 de julho do Miniatério das Obras Públicas, Transportes e Cominuicações. Diário da República: I-B série, N.º 23/95 (1995). Acedido a 16 set. 2019. Disponível em <https://dre.pt/pesquisa/-/search/431873/details/maximized>.
- Ribeiro, R. S. (2013). *Aplicação de Nanomateriais na Oxidação Avançada de Poluentes Orgânicos*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Universidade do Minho.
- Rivera-Núñez., Z., Wright, J. M., Blount, B. C., Silva, L. K., Jones, E., Chan, R. L., ... Savitz, D. A. (2012). Comparison of trihalomethanes in tap water and blood: A case study in the United States. *Environmental Health Perspectives*, 120 (5), 661–667.
- Rodrigues, F. M. (2014). *Análise do risco da presença de trihalometanos em água para consumo humano, no distrito de Braga*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Universidade do Minho.
- Rodríguez, M. J., Rodríguez, G., Serodes, J., e Sadiq, R. (2007). Disinfection by-products in drinking water: Occurrence, health issues and regulations. *Interciencia*, 32 (11), 749–756.
- Sá, C. S. A., Boaventura, R. A. R., e Pereira, I. B. (2011). Analysis of trihalomethanes in water and air from indoor swimming pools using HS-SPME/GC/ECD. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 46 (4), 355–363.
- Sakuma, M., Matsushita, T., Matsui, Y., Aki, T., Isaka, M., e Shirasaki, N. (2015). Mechanisms of trichloramine removal with activated carbon: Stoichiometric analysis with isotopically labeled trichloramine and theoretical analysis with a diffusion-reaction model. *Water Research*, 68, 839–848.

- Schmalz, C., Frimmel, F. H., e Zwiener, C. (2011). Trichloramine in swimming pools - Formation and mass transfer. *Water Research*, 45 (8), 2681–2690.
- Shuter, B., e Aslani, A. (2000). Body surface area: Du Bois and Du Bois revisited. *European Journal of Applied Physiology*, 82 (3), 250–254.
- Solomon, C., Casey, P., Mackne, C., e Lake, A. (1998a). *Chlorine Disinfection*. Disponível em http://www.nesc.wvu.edu/pdf/WW/publications/eti/Chl_Dis_tech.pdf
- Solomon, C., Casey, P., Mackne, C., e Lake, A. (1998b). *Ozone Disinfection*. Disponível em http://www.nesc.wvu.edu/pdf/WW/publications/eti/Ozone_Dis_tech.pdf
- Solomon, C., Casey, P., Mackne, C., e Lake, A. (1998c). *Ultraviolet Disinfection*. Disponível em http://www.nesc.wvu.edu/pdf/WW/publications/eti/UV_Dis_tech.pdf
- Soltermann, F. (2015). *Trichloramine in swimming pool water Analysis methods, factors influencing its fate and effects of UV treatment*. Tese de Doutoramento em Ciências, Swiss Federal Institute of Technology in Zurich.
- Soltermann, F., Lee, M., Canonica, S., e von Gunten, U. (2013). Enhanced N-nitrosamine formation in pool water by UV irradiation of chlorinated secondary amines in the presence of monochloramine. *Water Research*, 47 (1), 79–90.
- Soltermann, F., Widler, T., Canonica, S., e Gunten, U. Von. (2014). Comparison of a novel extraction-based colorimetric (ABTS) method with membrane introduction mass spectrometry (MIMS): Trichloramine dynamics in pool water. *Water Research*, 58, 258–268.
- Soltermann, F., Widler, T., Canonica, S., e Von Gunten, U. (2014). Photolysis of inorganic chloramines and efficiency of trichloramine abatement by UV treatment of swimming pool water. *Water Research*, 56, 280–291.
- Thickett, K. M., McCoach, J. S., Gerber, J. M., Sadhra, S., e Burge, P. S. (2002). Occupational asthma caused by chloramines in indoor swimming-pool air. *European Respiratory Journal*, 19 (5), 827–832.
- USEPA. *Guidance for Superfund Volume I. ,* (1989).
- USEPA. (1997). *Exposure Factors Handbook*. Disponível em <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/3000284R.PDF?Dockey=3000284R.PDF>
- USEPA. (2000). The History of Drinking Water Treatment. *Public Health*, 40 (4606), 1–4.

- USEPA. (2003). *User's Manual Swimmer Exposure Assessment Model (SWIMODEL) Version 3.0*. Disponível em <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/swimodel-users-guide.pdf>
- USEPA. (2005) *Guidelines for Carcinogen Risk Assessment*.
- USEPA. (2019). Disponível em <https://www.epa.gov/iris>
- Vasconcelos, J. L e Duarte, A. A. L. S. (2006). *Tratamento Da Água De Piscinas Públicas. Análise Comparativa De Sistemas de Desinfecção Aplicada A Um Caso De Estudo*.
- Vasquez, F. (2005). *The Effect Of Free Chlorine And Chloramines On Lead Release In A Distribution System*. Dissertação de Mestrado em *Science in Environmental Engineering, University of Central Florida*.
- Viana, R. B., Cavalcante, R. M., Braga, F. M. G., Viana, A. B., de Araujo, J. C., Nascimento, R. F., e Pimentel, A. S. (2009). Risk assessment of trihalomethanes from tap water in Fortaleza, Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, 151 (1–4), 317–325.
- Villanueva, C. M., Cantor, K. P., Grimalt, J. O., Malats, N., Silverman, D., Tardon, A., ... Kogevinas, M. (2007). Bladder cancer and exposure to water disinfection by-products through ingestion, bathing, showering, and swimming in pools. *American Journal of Epidemiology*, 165(2), 148–156.
- Weaver, W. A., Li, J., Wen, Y., Johnston, J., Blatchley, M. R., e lii, E. R. B. (2009). Volatile disinfection by-product analysis from chlorinated indoor swimming pools. *Water Research*, 43 (13), 3308–3318.
- OMS. (2005). *Trihalomethanes in Drinking Water*.
- OMS. (2006). Guidelines for safe recreational water. *Environments*, 2, 3505–3518.
- OMS. Guidelines for Drinking-Water Quality, 4th Ed. , 1 OMS (2011).
- WorldData.info. (2019). Disponível em <https://www.worlddata.info/average-bodyheight.php>. Acedido a 15 nov. 2019
- Yue, E., Bai, H., Lian, L., Li, J., e Blatchley, E. R. (2016). Effect of chloride on the formation of volatile disinfection byproducts in chlorinated swimming pools. *Water Research*, 105, 413–420.

Anexos

ANEXO I – NORMA FRANCESA AFNOR T90-037 DE ABRIL DE 1984

<small>éditée par l'association française de normalisation (afnor) — tour europe cedex 7 20000 paris la défense — tel. (1) 778.13.26</small>	ESSAIS DES EAUX DOSAGE DU CHLORE LIBRE ET DU CHLORE TOTAL <small>Méthode colorimétrique à la N,N-Diéthylphénylène-1,4 diamine.</small>	T 90-038 <small>Avril 1984</small>
AVANT-PROPOS		
<p><i>La présente norme est en concordance technique avec les travaux en cours au sein du comité technique ISO/TC 147 « Qualité de l'eau ».</i></p>		
1 OBJET ET DOMAINES D'APPLICATION		
<p>La présente norme décrit une méthode de dosage du chlore libre et du chlore total dans l'eau. Elle est en particulier applicable aux eaux destinées à la consommation humaine et aux eaux de baignade, pour des concentrations en chlore total, exprimées en chlore, de 0,03 à 5 mg/l (0,0004 à 0,07 mmol/l de Cl₂). Les eaux de mer et les eaux contenant des bromures et des iodures constituent des cas nécessitant des procédés particuliers.</p> <p>La mesure peut être effectuée soit par spectrométrie, soit très aisement sur le terrain par mesure visuelle de l'intensité d'une coloration par rapport à une échelle d'étalons.</p> <p>La méthode n'étant pas spécifique du dosage du chlore, d'autres oxydants, lorsqu'ils sont présents dans l'eau à analyser, seront dosés comme du chlore libre ou du chlore total.</p> <p>Une annexe à la présente norme décrit un mode opératoire permettant de différencier le chlore libre du chlore combiné du type monochloramine, dichloramine ou trichloramine, dans le cas d'une mesure spectrométrique.</p>		
2 RÉFÉRENCE		
<p>T 90-037 <i>Essais des eaux — Dosage du chlore libre et du chlore total — Méthode titrimétrique à la N,N-diéthylphénylène-1,4 diamine.</i></p>		
3 DÉFINITIONS		
<p>3.1 Chlore libre : chlore présent sous la forme d'acide hypochloreux, d'ion hypochlorite ou de chlore élémentaire dissout.</p> <p>3.2 Chlore combiné : chlore présent sous la forme de chloramines, dérivées de substitution de l'hydrogène sur l'azote réduit, ammoniacal ou organique.</p> <p>3.3 Chlore total : chlore présent sous la forme de chlore libre et de chlore combiné.</p>		
<small>afnor 84096 T 90-038 1^{er} tirage 84-04</small> <small>Water analysis — Determination of free chlorine and total chlorine — Colorimetric method using N,N-diéthylphénylène-1,4 diamine.</small> <small>Wasseruntersuchungen — Bestimmung von freiem Chlor und gesamt Chlor — Kolorimetrisches Verfahren N,N-diethyl-p-phenylenediamin.</small>		<small>© afnor 1984 Droits de reproduction et de traduction réservés pour tous pays</small>

T 90-038

— 2 —

3.4 Chloramines : voir chlore combiné. Dans le langage courant, ce terme se réfère aux seules chloramines dérivées de l'ammoniac par substitution d'un, deux ou trois atomes d'hydrogène par des atomes de chlore.

4 PRINCIPE

4.1 Dosage du chlore libre

Réaction directe avec la N,N-diéthylphénylène-1,4 diamine (DPD) et mesure, à un pH compris entre 6,2 et 6,5, de l'intensité de la couleur du composé rouge formé par comparaison visuelle avec une échelle d'étalons permanents ou par spectrométrie.

4.2 Dosage du chlore total

Réaction comme en 4.1 en présence d'un excès d'iodure de potassium et mesure comme en 4.1.

5 RÉACTIFS

Tous les réactifs utilisés doivent être de qualité analytique reconnue.

5.1 Eau exempte de chlore et de substances réductrices

Eau distillée ou déminéralisée dont la qualité est contrôlée de la manière suivante :

- dans une première fiole conique de 250 ml, placer 100 ml d'eau à contrôler et 1 g environ d'iodure de potassium (5.4) ; mélanger et après 1 min, ajouter 5 ml de solution tampon (5.2) et 5 ml de réactif à la N,N-diéthylphénylène-1,4 diamine (5.3). Aucune coloration ne doit alors apparaître dans la fiole.
- dans une seconde fiole conique de 250 ml, placer 100 ml d'eau à contrôler et une ou deux gouttes de solution d'hypochlorite de sodium (5.7), puis ajouter, après 2 min, 5 ml de solution tampon (5.2) et 5 ml de réactif à la N,N-diéthylphénylène-1,4 diamine (5.3). Une légère coloration rose doit alors apparaître dans la fiole.

Si l'eau contrôlée ne satisfait pas à ces deux essais, elle doit être déchlorée (voir exemple de mode opératoire à l'annexe B) ou une autre eau doit être utilisée.

5.2 Solution tampon à pH 6,5

Dissoudre dans l'eau (5.1) 24 g d'hydrogénophosphate de sodium anhydre (Na_2HPO_4) ou 60,5 g de la forme dodecahydratée et 46 g d'hydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4). Ajouter 100 ml d'une solution à 8 g/l du sel disodique dihydraté d'acide éthylénediaminetétracétique ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2\text{H}_2\text{O}$) (ou 0,8 g de la forme solide). Ajouter 0,020 g de chlorure mercurique (HgCl_2) afin d'éviter toute moisissure et l'interférence dans le dosage du chlore libre due à une éventuelle trace d'iodes dans les réactifs. Compléter à 1 l d'eau et mélanger.

5.3 Solution de sulfate de N,N-diéthylphénylène-1,4 diamine (DPD) (1,1 g/l)

Mélanger 250 ml d'eau (5.1), 2 ml d'acide sulfurique concentré ($\text{cH}_2\text{SO}_4 = 18 \text{ mol/l}$, $\rho = 1,84 \text{ g/ml}$) et 25 ml d'une solution à 8 g/l du sel disodique dihydraté d'acide éthylénediaminetétracétique ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2\text{H}_2\text{O}$) (ou 0,2 g de la forme solide). Dissoudre dans ce mélange 1,1 g de N,N-diéthylphénylène-1,4 diamine anhydre (ou 1,5 g de la forme pentahydratée) ; diluer à 1 000 ml et mélanger. Conserver dans un flacon inactinique, à l'abri de la chaleur. Renouveler la solution au bout d'un mois ou quand elle commence à se décolorer.

5.4 Iodure de potassium cristallisé

Note : Les réactifs décrits en 5.2, 5.3 et 5.4 peuvent être remplacés par des réactifs combinés disponibles dans le commerce sous forme de poudre ou de tablettes stables.

— 314 —

— 2 —

Анализ на хлорати и хлорати на водата
— руски език
— руски език — руски език — руски език — руски език — руски език — руски език

— 3 —

T 90-038

5.5 Solution d'acide sulfurique, à environ 2 mol/l

Ajouter avec précaution 54 ml d'acide sulfurique concentré ($\text{cH}_2\text{SO}_4 = 18 \text{ mol/l}$) à 800 ml d'eau. Refroidir à température ambiante et transférer dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Compléter au volume.

5.6 Solution d'hydroxyde de sodium, à environ 2 mol/l

Peser 80 g d'hydroxyde de sodium en pastilles et dissoudre dans 800 ml d'eau. Refroidir à température ambiante et transférer dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Compléter au volume.

5.7 Solution d'hypochlorite de sodium, environ 1,4 mmol/l (0,1g/l de Cl_2) obtenue par dilution d'une solution concentrée d'hypochlorite de sodium commercial.

5.8 Solution étalon d'iodate de potassium, c = 1,006 g/l

Dissoudre 1,006 g d'iodate de potassium dans 250 ml d'eau (5.1) environ. Diluer à 1 000 ml et homogénéiser.

5.9 Solution d'iodate de potassium ioduré, c = 0,01006 g/l

Prélever 10,0 ml de la solution étalon (5.8) et les introduire dans une fiole jaugée de 1 000 ml ; ajouter 1 g d'iodure de potassium (5.4) et diluer au volume avec de l'eau (5.1).

Note : 1 ml de cette solution équivaut à 0,01 mg de chlore.

5.10 Arsenite de sodium (NaAsO_2), solution à 2 g/l ou thioacétamide (CH_3CSNH_2) solution à 2,5 g/l.

6 APPAREILLAGE

6.1 Verrerie courante de laboratoire

Une verrerie « sans demande de chlore » est obtenue par remplissage avec une solution d'hypochlorite de sodium (5.7) suivi au bout d'une heure, d'un rinçage abondant à l'eau (5.1). Au cours de l'analyse, un jeu de verrerie doit être réservé au dosage du chlore libre et un autre au dosage du chlore total afin d'éviter toute contamination par l'iodure de potassium.

6.2 Équipement colorimétrique comportant l'un des dispositifs suivants :

6.2.1 Comparateur pour mesure visuelle équipé d'une échelle d'étalons colorés permanents, établis spécialement pour la technique à la DPD et convenant pour des concentrations de 0,03 à 5,0 mg/l de chlore.

6.2.2 Spectromètre pouvant être utilisé à 515 nm et équipé de cuves de 10 mm ou plus

6.2.3 Photomètre équipé d'un filtre vert ayant son maximum de transmission aux environs de 520 nm et de cuves de 10 mm ou plus.

7 MODE OPÉATOIRE

7.1 Échantillon pour essai

Effectuer les dosages immédiatement après les prélevements. À tout moment éviter la lumière vive, la chaleur et l'agitation.

7.2 Prises d'essai

Effectuer deux prises d'essai de 100,0 ml chacune. Pour des concentrations en chlore total supérieures à 5 mg/l, prélever un plus petit volume et amener à 100 ml avec de l'eau (5.1).

Note : À des concentrations supérieures à 5 mg/l en chlore total, il est cependant peu recommandé de procéder par dilution et il est préférable d'utiliser une autre méthode de dosage.

7.3 Étalonnage

Introduire dans une série de fioles jaugées de 100 ml, des quantités croissantes de la solution d'iodate de potassium ioduré (5.9) de manière à constituer une échelle qui s'étende de 0,03 mg/l de Cl_2 (0,3 ml de la solution étalon 5.9) jusqu'à 5 mg/l de Cl_2 (50 ml de la solution étalon 5.9). Ajouter 1,0 ml d'acide sulfurique (5.5) et après 1 min, 1,0 ml d'hydroxyde de sodium (5.6).

Compléter au volume avec de l'eau (5.1).

Transvaser sans rincer le contenu de chaque fiole jaugée dans une fiole conique de 250 ml contenant depuis moins d'1 min (afin d'éviter une coloration rouge parasite) 5,0 ml de solution tampon (5.2) et 5,0 ml de réactif à la DPD (5.3) et homogénéiser.

Remplir successivement la cuve de mesure avec chacune des solutions témoins et mesurer dans les deux minutes :

- soit l'intensité de la coloration avec le comparateur (6.2.1),
- soit l'absorbance par rapport à l'eau avec le spectromètre ou le photomètre (6.2.2 ou 6.2.3).

Selon le cas, vérifier et corriger au besoin l'échelle des étalons qui équipe le comparateur (6.2.1) ou établir une courbe d'étalonnage de l'appareil utilisé (6.2.2 ou 6.2.3).

Procéder à un étalonnage pour chaque nouvelle préparation du réactif à la DPD et vérifier journalièrement un point de l'échelle ou de la courbe d'étalonnage.

7.4 Dosage du chlore libre

Dans une fiole conique de 250 ml contenant 5,0 ml de solution tampon (5.2) et 5,0 ml de réactif à la DPD (5.3), ajouter sans rincer la première prise d'essai (7.2) et homogénéiser.

Remplir la cuve de mesure avec cette préparation et effectuer immédiatement la mesure dans les mêmes conditions que celles adoptées pour l'étalonnage (7.3). Noter la valeur L_1 , en milligrammes par litre de chlore, obtenue en se référant à l'échelle du comparateur ou à la courbe d'étalonnage (7.3) de l'appareil utilisé.

Dans le cas d'une eau inconnue pouvant être très acide, ou très alcaline ou très chargée en sels, il convient de vérifier si le volume de la solution tampon (5.2) ajouté suffit pour amener le pH entre 6,2 et 6,5. Si nécessaire, traiter préalablement l'échantillon pour l'amener à un pH voisin de la neutralité.

7.5 Dosage du chlore total

Dans un fiole conique de 250 ml, contenant 5,0 ml de solution tampon (5.2) et 5,0 ml de réactif à la DPD (5.3), ajouter sans rincer la seconde prise d'essai (7.2); ajouter 1 g environ d'iodure de potassium (5.4) et homogénéiser.

Remplir la cuve de mesure avec cette préparation et effectuer la mesure après deux minutes dans les mêmes conditions que celles adoptées pour l'étalonnage (7.3). Noter la valeur L_2 , en milligrammes par litre de chlore, obtenue en se référant à l'échelle du comparateur ou à la courbe d'étalonnage (7.3) de l'appareil utilisé.

Dans le cas d'une eau inconnue pouvant être très acide, très alcaline ou très chargée en sels, il convient de vérifier si le volume de la solution tampon (5.2) ajouté suffit pour amener le pH entre 6,2 et 6,5. Si nécessaire, traiter préalablement l'échantillon pour l'amener à un pH voisin de la neutralité.

8 CORRECTION DE L'INTERFÉRENCE DUE À LA PRÉSENCE DE MANGANÈSE (Mn(IV) ET AU-DELA) ET DE CHROME (VI)

Déterminer les effets du manganèse oxydé et du chrome (VI) en effectuant un dosage supplémentaire sur une prise d'essai (7.2) de la manière suivante :

Ajouter 1 ml de la solution d'arsenite de sodium (5.10) ou de solution de thioacétamide (5.10) à la prise d'essai (7.2) et mélanger. Dans le cas du chrome VI, attendre 2 min, le développement de la coloration n'étant pas instantané. Poursuivre le dosage comme en 7.4. Noter la valeur L_0 , en milligrammes par litre de chlore, obtenue en se référant à l'échelle du comparateur ou à la courbe d'étalonnage (7.3) de l'appareil utilisé : L_0 correspond au manganèse oxydé et au chrome (VI) présents.

9 EXPRESSION DES RÉSULTATS**9.1 Méthode de calcul****9.1.1 Calcul de la concentration en chlore libre.**

La concentration en chlore libre, exprimée en milligrammes par litres de chlore (Cl_2), est donnée par la formule :

$$X_1 = \frac{(L_1 - L_0) \times 100}{V}$$

où :

L_1 est la concentration en chlore, en milligrammes par litre obtenue en 7.4.

L_0 est la concentration en chlore, en milligramme par litre obtenue en 8.

V est le volume en millilitres, de la prise d'essai (7.2).

9.1.2 Calcul de la concentration en chlore total

La concentration en chlore total, exprimée en milligrammes par litre de chlore (Cl_2), est donnée par la formule :

$$X_2 = \frac{(L_2 - L_0) \times 100}{V}$$

où :

L_0 et V ont la même signification qu'en 9.1.1.

L_2 est la concentration en milligrammes par litre obtenue en 7.5.

Note : Si l'échantillon a été préalablement traité pour être amené à un pH voisin de la neutralité (voir 7.4 et 7.5), il est nécessaire d'en tenir compte dans le calcul des concentrations (9.1.1 et 9.1.2).

9.2 Fidélité

La méthode telle que décrite dans la présente norme n'a pas donné lieu à des essais comparatifs interlaboratoires. À titre indicatif, les références bibliographiques citées au chapitre 11 fournissent des données concernant la répétabilité et la reproductibilité de la méthode.

T 90-038

— 6 —

10 INTERFÉRENCES

10.1 Interférence due à d'autres composés du chlore : le dioxyde de chlore s'il est présent, peut être dosé en partie en tant que chlore libre.

10.2 Interférence due à d'autres composés que les composés du chlore : l'oxydation de la N,N-diéthylphénylène-1,4 diamine n'est pas seulement due aux composés chlorés. D'une manière générale, la méthode est influencée par les oxydants tels que le brome, l'iode, les amines bromées et iodées, l'ozone, le chrome (VI), le manganèse (IV et au-delà), les nitrites, le fer (III) et le cuivre (II). Les interférences du fer (III) ($C < 20 \text{ mg/l}$) et du cuivre (II) ($C < 8 \text{ mg/l}$) sont évitées en présence de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ dans les solutions 5.2 et 5.3.

11 BIBLIOGRAPHIE

11.1 Répétabilité

BENDER D.F., Comparison of methods for the determination of total available residual chlorine in various sample matrices. Report, N° EPA-600/4-78-019, US Environmental Protection Agency. Cincinnati, Ohio 45268, USA, 1978.

Chemical disinfecting agents in waters, and effluents, and chlorine demand, methods for the examination of waters and associated materials, HMSO, London, England, (1980).

Nicolson N.J., An evaluation of the methods of determining residual chlorine in water. Analyst : (90) 187 (1965).

Palin A.T., Methods for the determination in water of free and combined available chlorine, chlorine dioxide and chlorite, bromine, iodine and ozone, using diethyl-p-phenylene Diamine. J. Inst. Water Engrs. : (21) 537 (1967).

Palin A.T., Analytical control of water disinfection with special reference to differential DPD methods for chlorine, chlorine dioxide, bromine, iodine and ozone, J. Inst. Water Engrs. : (28) 139 (1974).

11.2 Reproductibilité

Studies WS007 and WS008, Quality Assurance Branch, Environmental Monitoring and Support Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio 45268, USA (1980).

ANNEXE A

DIFFÉRENCIATION DU CHLORE COMBINÉ DU TYPE MONOCHLORAMINE, DICHLORAMINE ET TRICHLORAMINE DANS LE CAS D'UNE MESURE SPECTROMÉTRIQUE

A.1 Objet et domaine d'application

La méthode décrite ci-après permet la différenciation entre le chlore combiné du type monochloramine, dichloramine, et trichloramine. Son domaine d'application est le même que celui indiqué au chapitre I.

A.2 Principe

L'introduction d'iodure de potassium permet de différencier le chlore libre et les différents types de chlore combiné.

Sans iodure de potassium, seul le chlore libre oxyde immédiatement la DPD.

— 7 —

T 90-038

En présence d'une faible quantité d'iodure de potassium, le chlore libre et le chlore du type monochloramine oxydent la DPD ; en présence d'un excès d'iodure de potassium et après un temps d'attente d'environ deux minutes, le chlore libre, le chlore du type monochloramine, dichloramine et la moitié de celui du type trichloramine s'il est présent, oxydent la DPD.

L'intervention de l'ordre d'introduction des réactifs provoque l'oxydation de la DPD par le chlore libre et la moitié du chlore du type trichloramine.

A.3 Réactifs

Outre ceux qui figurent au chapitre 5 :

A.3.1 Iodure de potassium : préparer une solution d'iodure de potassium à 5 g/l le jour de l'emploi et la conserver en flacon inactinique.

A.4 Appareillage

Voir chapitre 6.

A.5 Mode opératoire

A.5.1 Échantillonnage

Voir paragraphe 7.1

A.5.2 Prises d'essai

Opérer sur deux prises d'essai identiques à celles prélevées en 7.2.

A.5.3 Étalonnage

Voir paragraphe 7.3

A.5.4 Dosages

A.5.4.1 Dans une fiole conique de 250 ml contenant 5,0 ml de solution tampon (5.2) et 5,0 ml de réactif à la DPD (5.3), ajouter rapidement une prise d'essai (A.5.2). Effectuer la mesure comme en 7.4. Noter la valeur L'_1 (en milligrammes par litre) obtenue en se référant à la courbe d'étalonnage de l'appareil. Ajouter environ 0,1 ml de la solution d'iodure de potassium (A.3.1) ou un petit cristal d'iodure de potassium (5.4) (environ 0,5 mg). Mélanger et procéder à une nouvelle mesure comme en 7.4. Noter la valeur L'_2 (en milligrammes par litre) obtenue en se référant à la courbe d'étalonnage de l'appareil. Ajouter environ 1 g d'iodure de potassium (5.4). Mélanger et effectuer une nouvelle mesure comme en 7.4. Noter la valeur L'_3 (en milligrammes par litre) obtenue en se référant à la courbe d'étalonnage de l'appareil.

A.5.4.2 Dans un bêcher de 250 ml, introduire une prise d'essai (A.5.2) et environ 0,1 ml de la solution d'iodure de potassium (A.3.1) ou un petit cristal d'iodure de potassium (5.4) (environ 0,5 mg). Mélanger et transvaser le contenu du bêcher dans une fiole conique de 250 ml contenant 5,0 ml de solution tampon et 5,0 ml de réactif à la DPD (5.3). Effectuer la mesure comme en 7.4. Noter la valeur L'_4 en milligrammes par litre obtenue en se référant à la courbe d'étalonnage de l'appareil.

Note : La verrerie et les cuves utilisées pour ces dosages seront soigneusement rincées après usage pour éviter toute contamination par l'iodure de potassium dans des dosages ultérieurs.

T 90-038

— 8 —

A.6 Expression des résultats

L'expression des résultats diffère selon les types de chlore combiné présents dans l'eau analysée. Effectuer selon les cas, les calculs de la manière suivante (tableau 1).

Tableau 1

Concentration (mg/l de chlore)	Présence de trichloramine	Absence de trichloramine
Chlore libre	$\frac{(L'_1 - L_0) 100}{V}$	$\frac{(L'_1 - L_0) 100}{V}$
Chlore combiné du type monochloramine	$\frac{(L'_2 - L'_1) 100}{V}$	$\frac{(L'_2 - L'_1) 100}{V}$
Chlore combiné du type dichloramine	$\frac{(L'_3 - L'_4) 100}{V}$	$\frac{(L'_3 - L'_2) 100}{V}$
Chlore combiné du type trichloramine	$\frac{2 (L'_4 - L'_1) 100}{V}$	

Note : Dans le cas exceptionnel où l'on a en présence du chlore combiné du type monochloramine et du chlore combiné du type trichloramine, utiliser les formules suivantes :

Concentration en chlore combiné du type monochloramine :

$$\frac{(L'_2 - L'_1) 100}{V}$$

Concentration en chlore combiné du type dichloramine :

$$\frac{100 (L'_3 - L'_4)}{V}$$

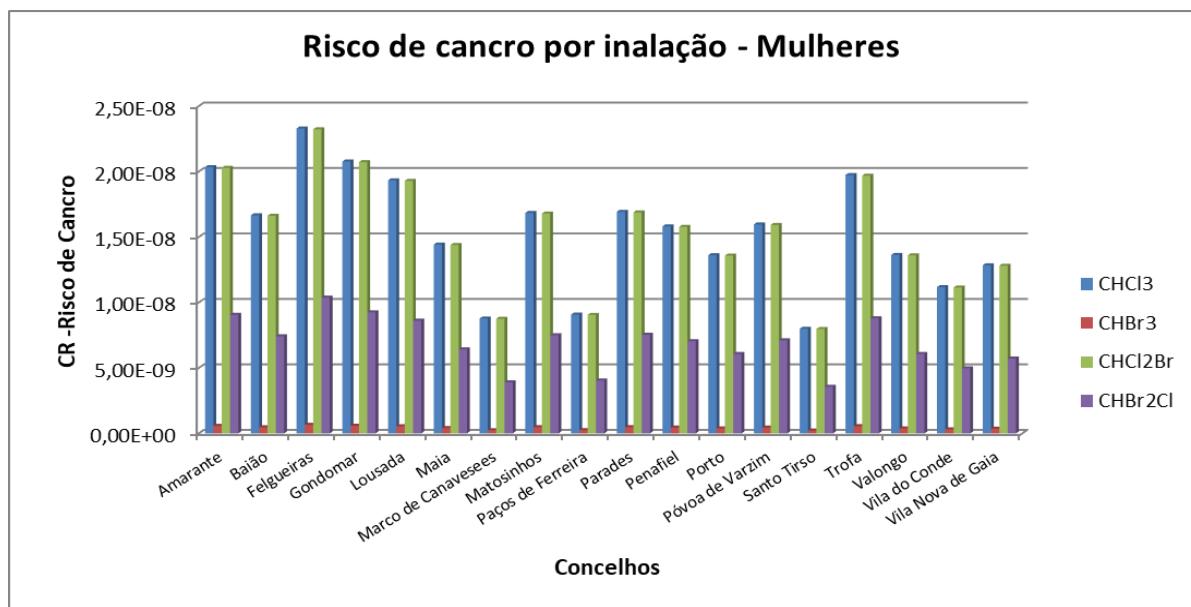
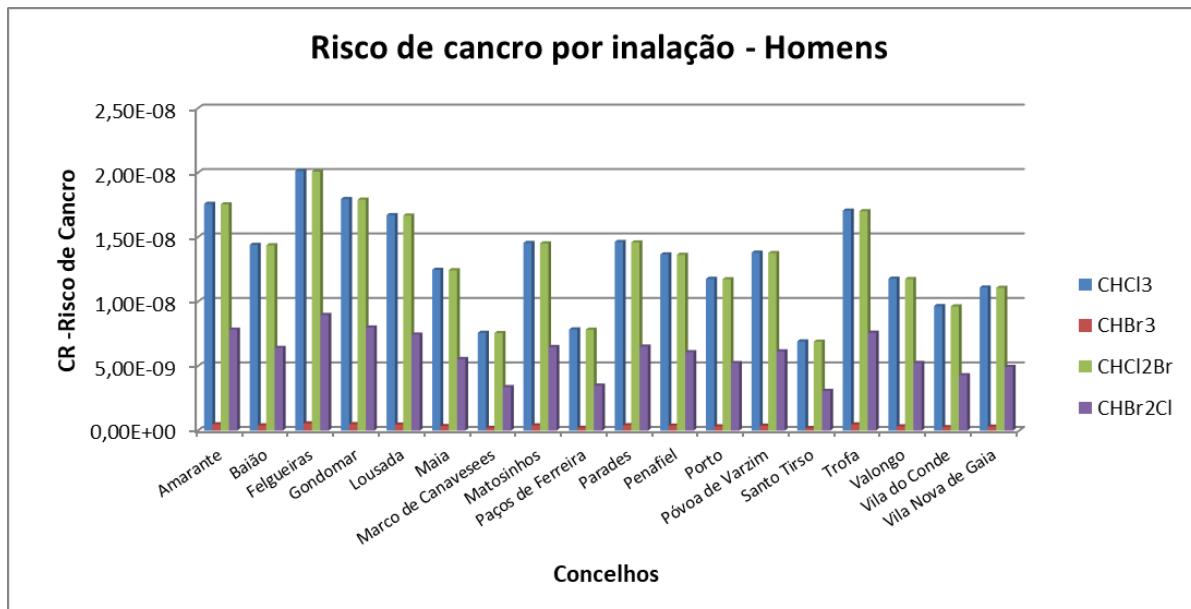
Concentration en chlore combiné du type trichloramine :

$$\frac{2 (L'_4 - L'_1) 100}{V}$$

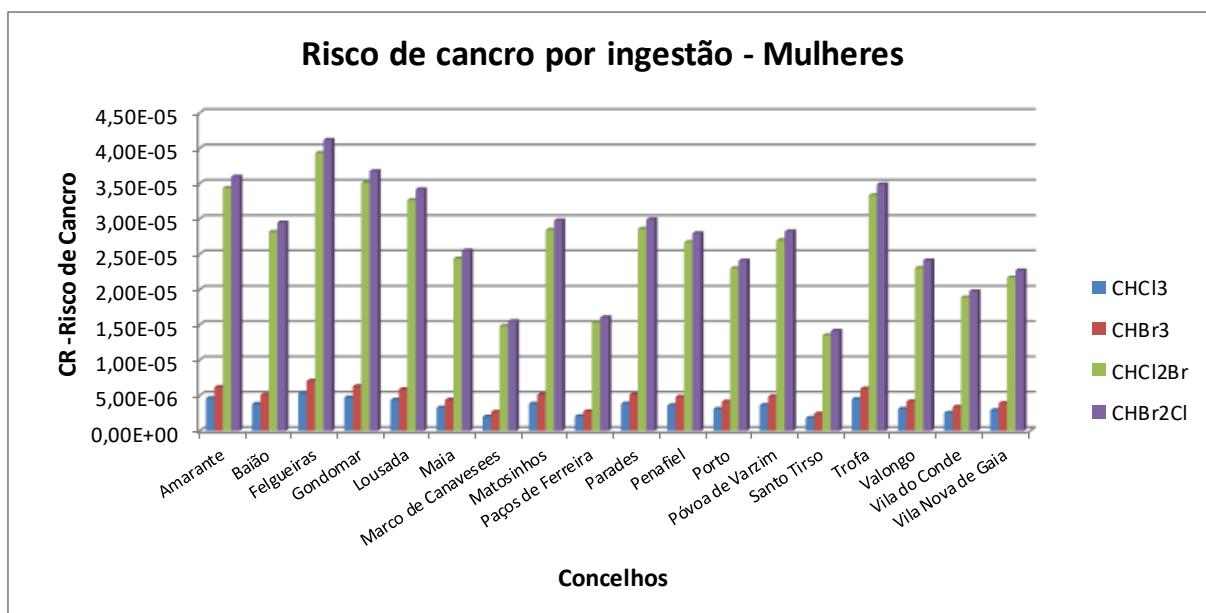
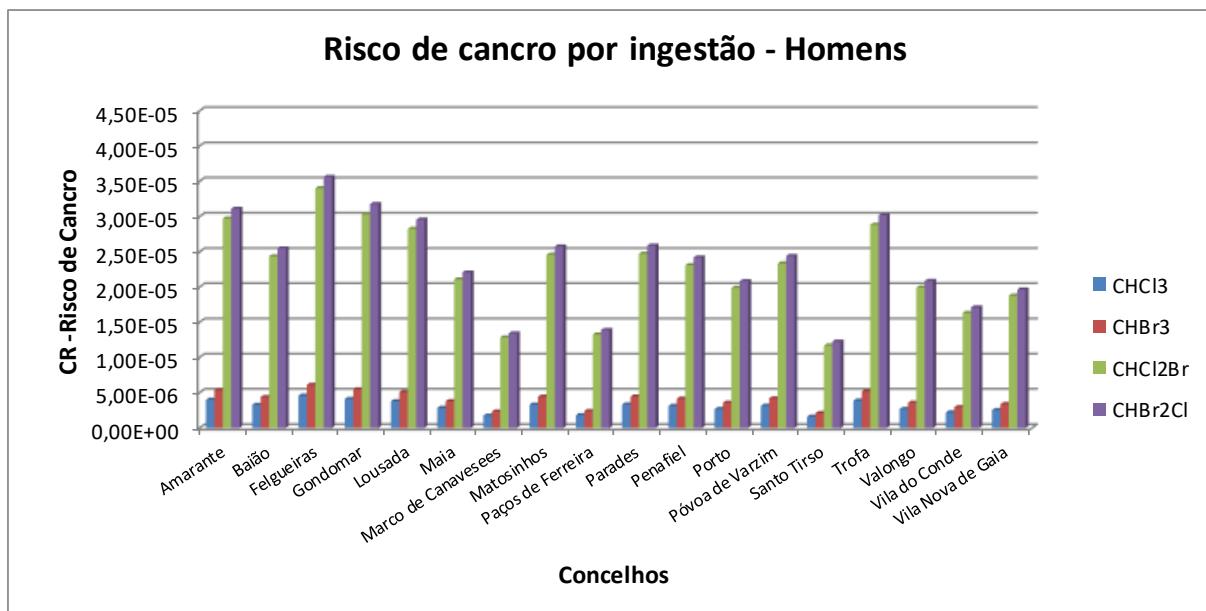
Dans les formules du tableau 1, L_0 et V ont la même signification qu'en 9.1.1 ; L'_1 , L'_2 , L'_3 et L'_4 sont les résultats des mesures effectuées en A.5.4.1 et A.5.4.2.

— 320 —

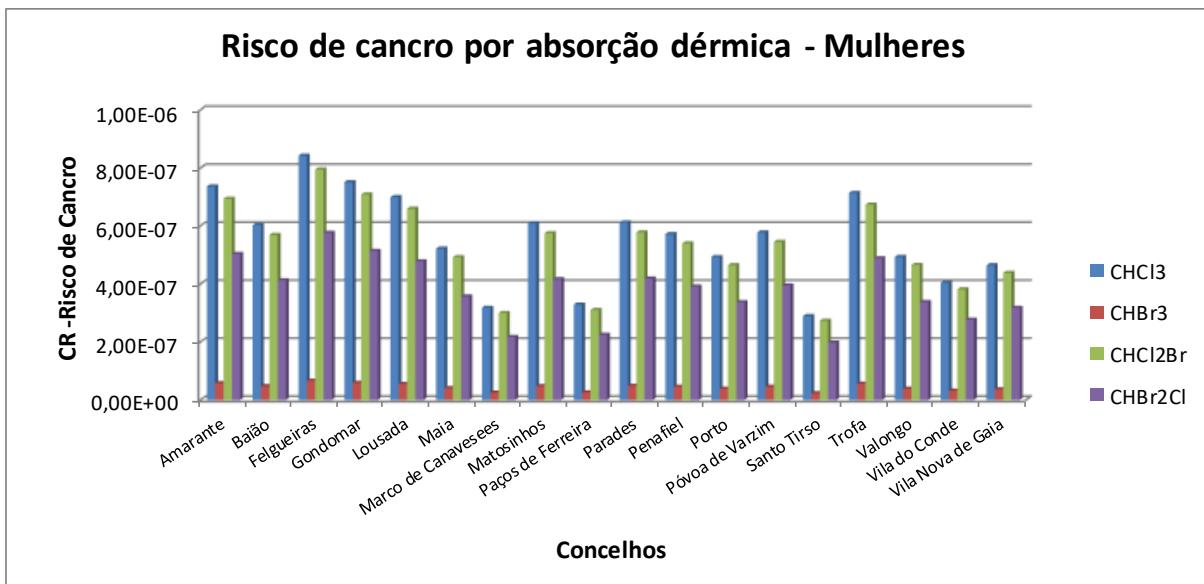
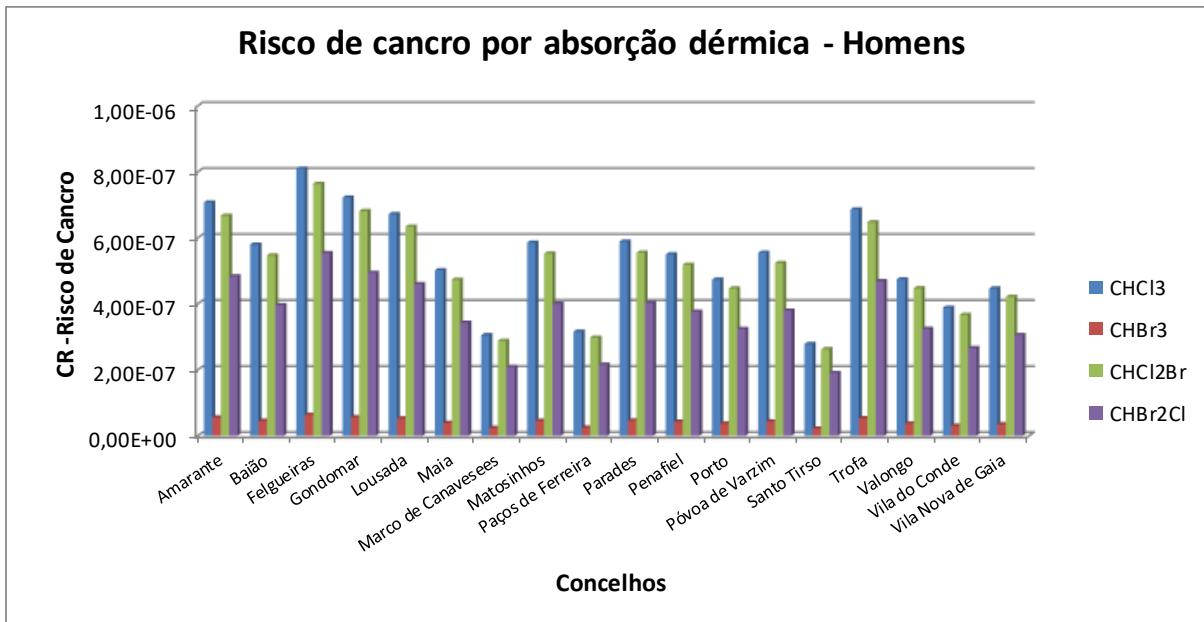
ANEXO II – RISCO DE CANCRO ASSOCIADO À INALAÇÃO (ÁGUA DE ABASTECIMENTO)



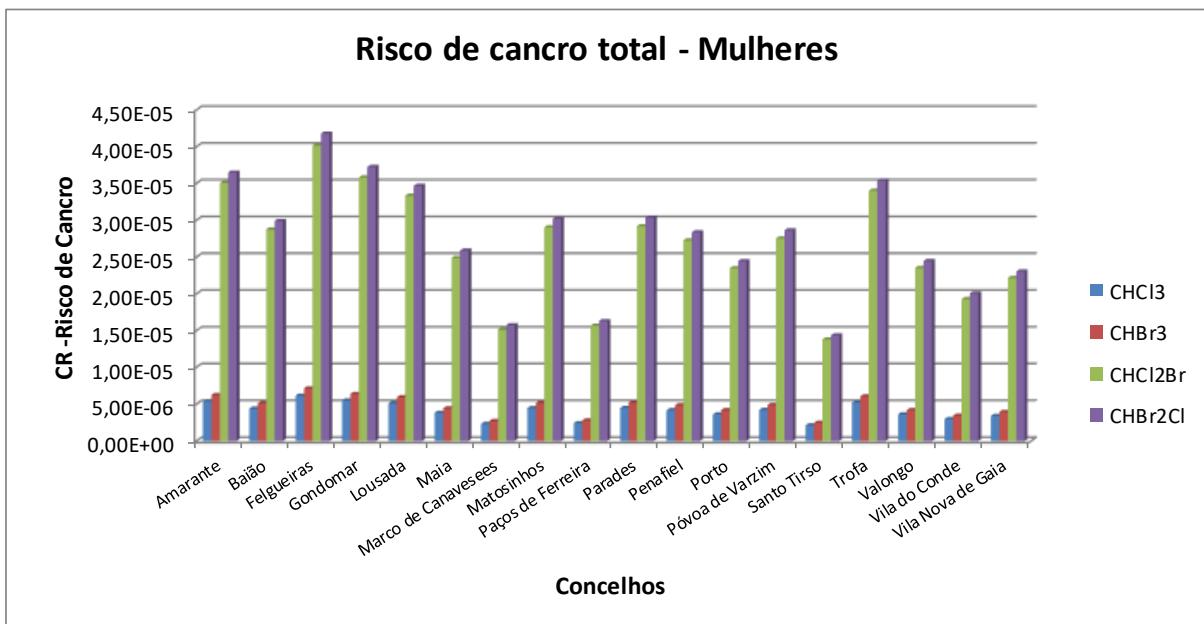
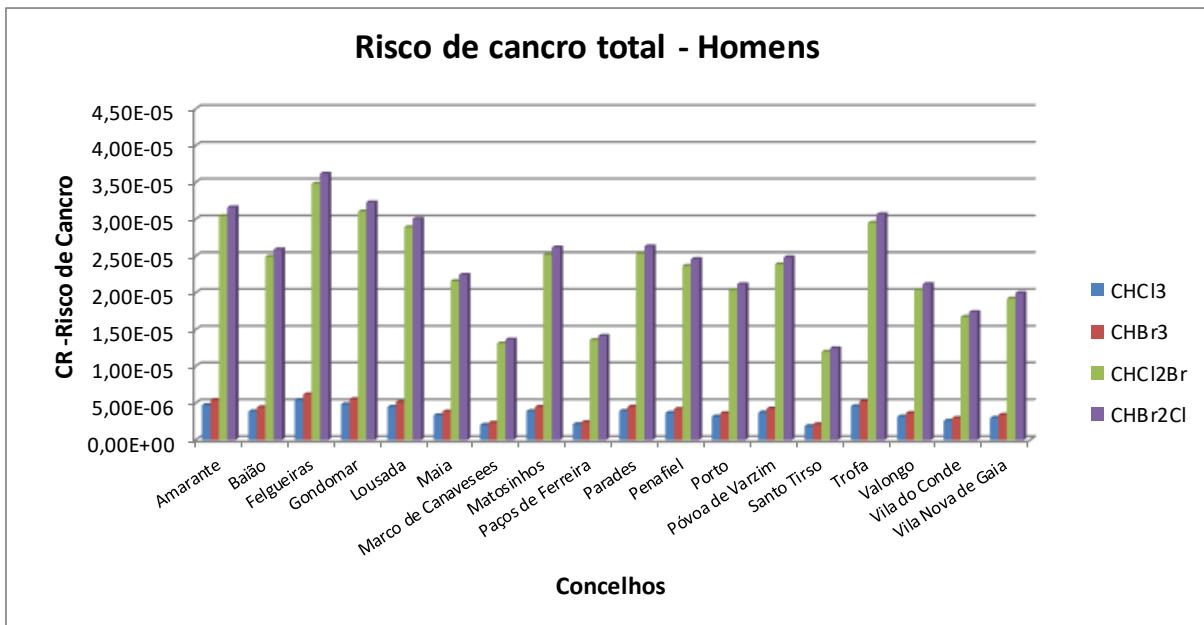
ANEXO III – RISCO DE CANCRO ASSOCIADO À INGESTÃO (ÁGUA DE ABASTECIMENTO)



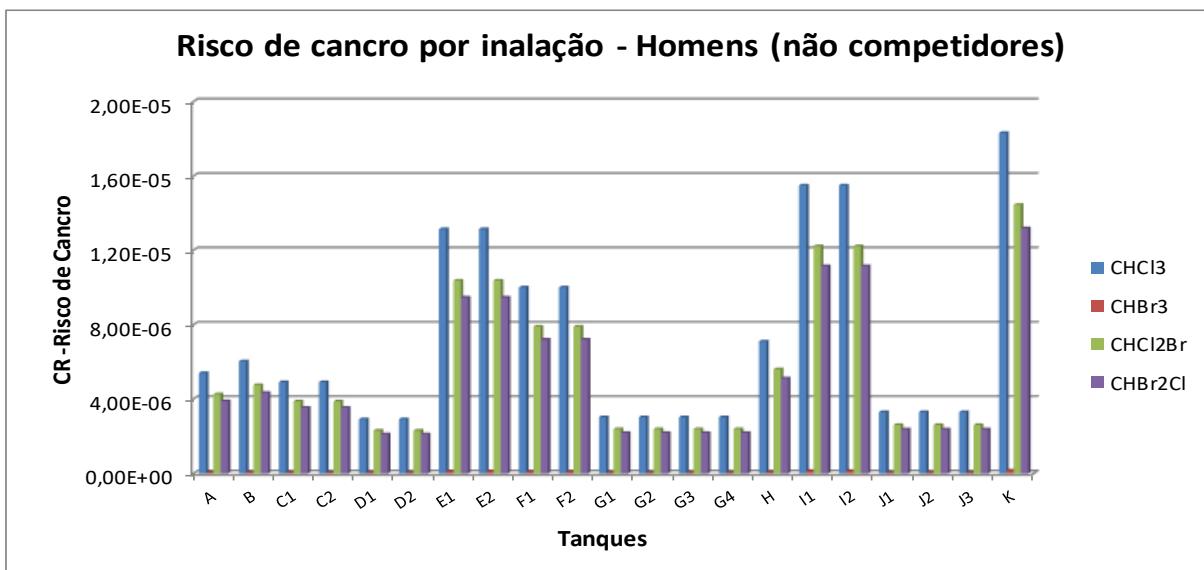
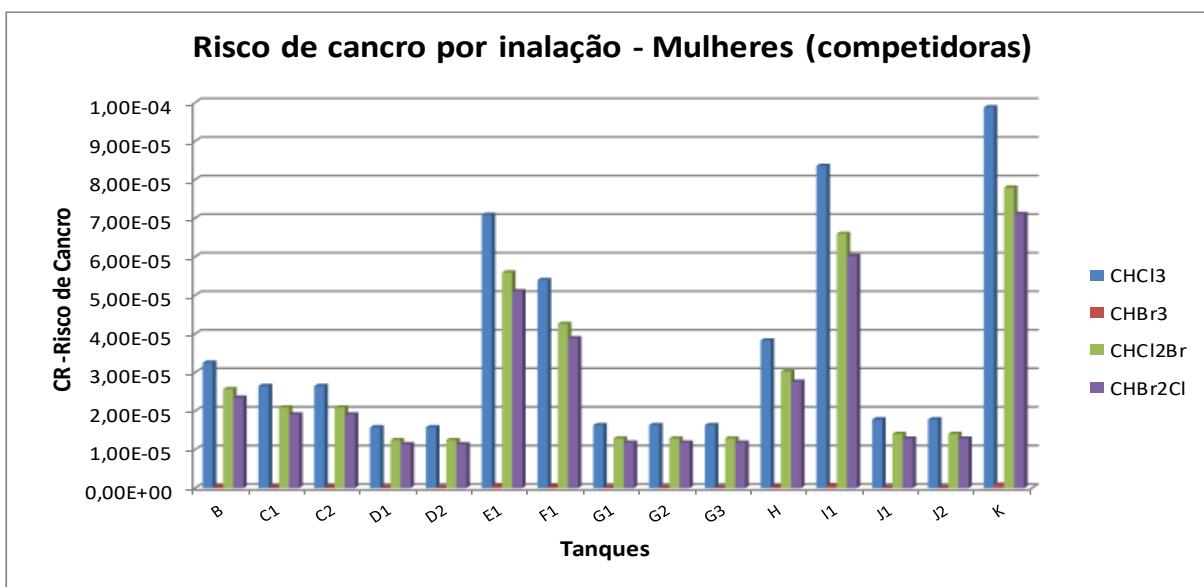
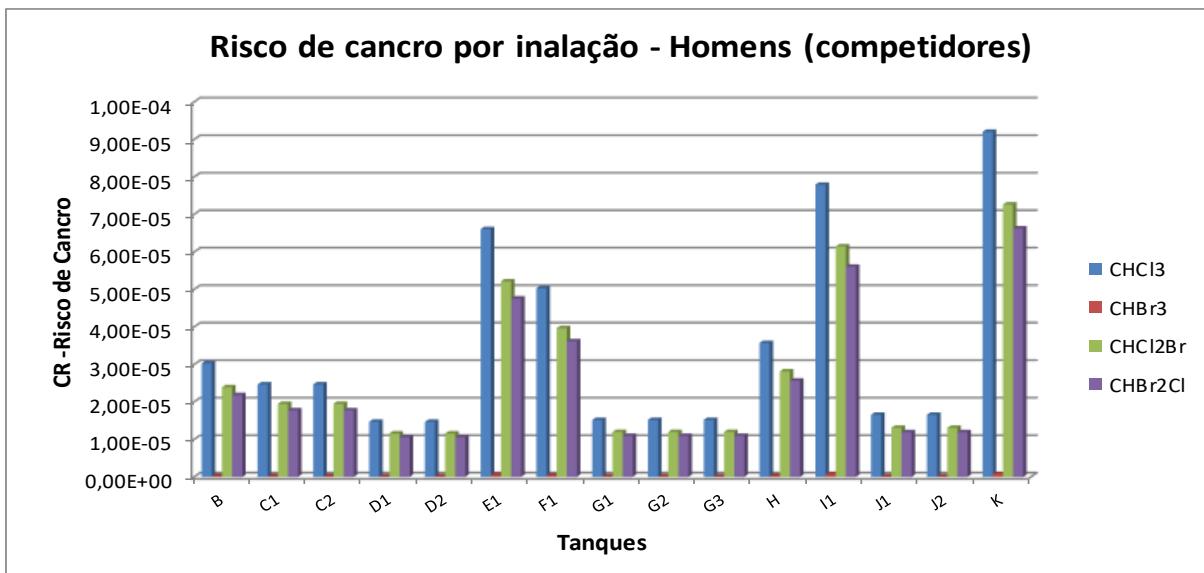
ANEXO IV – RISCO DE CANCRO ASSOCIADO À ABSORÇÃO DÉRMICA (ÁGUA DE ABASTECIMENTO)



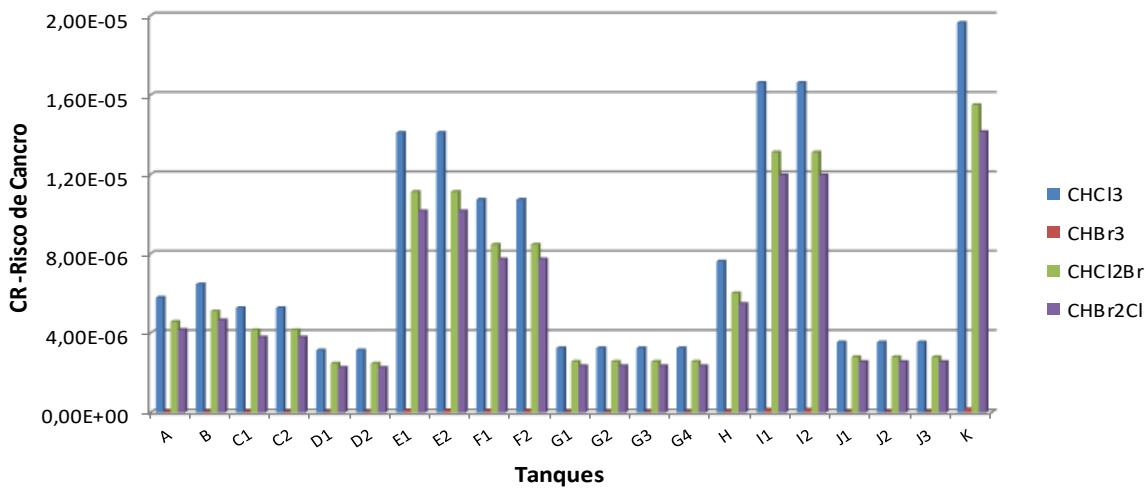
ANEXO V – RISCO DE CANCRO TOTAL (ÁGUA DE ABASTECIMENTO)



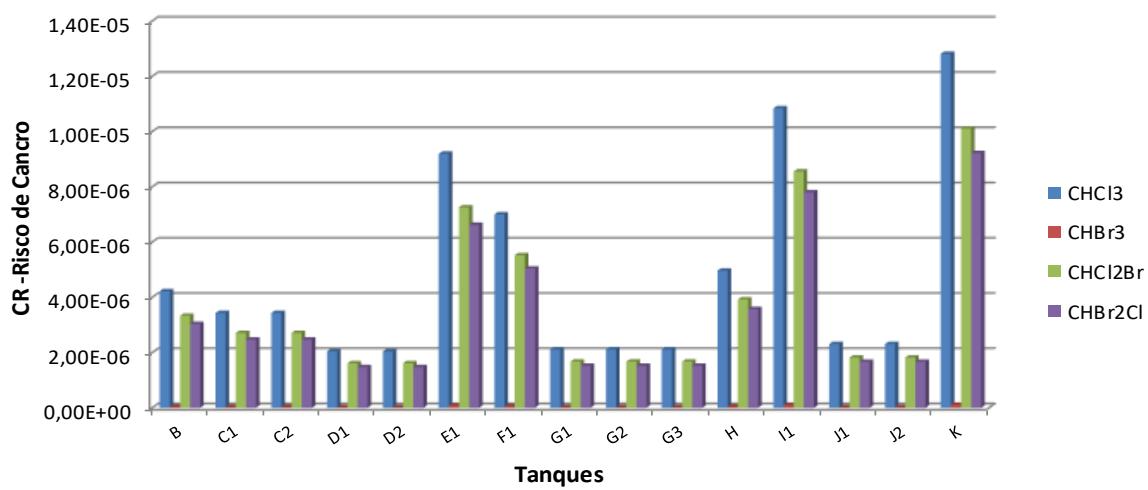
ANEXO VI – RISCO DE CANCRO ASSOCIADO À INALAÇÃO (ÁGUA DE PISCINA)



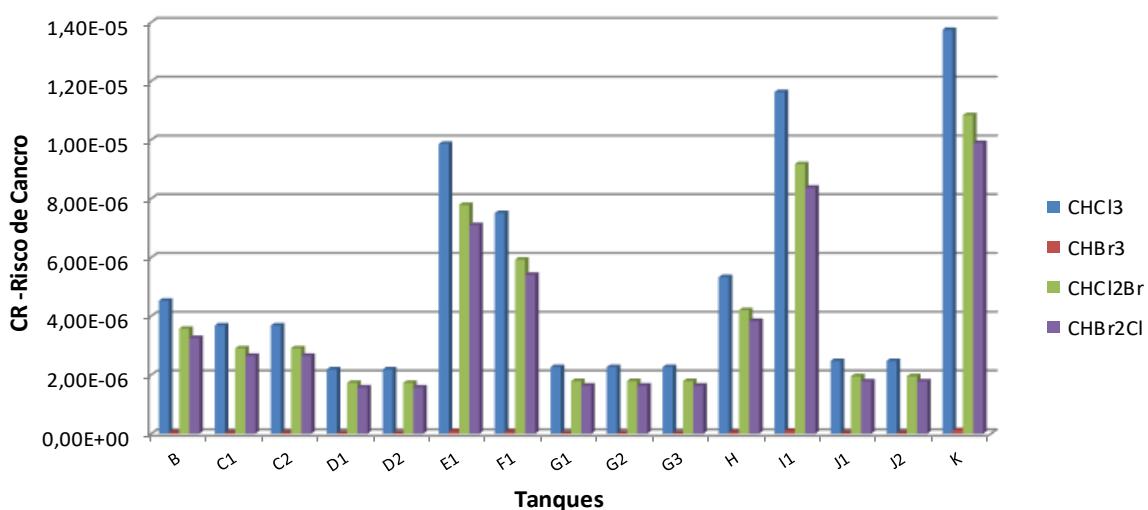
Risco de cancro por inalação - Mulheres (não competidoras)



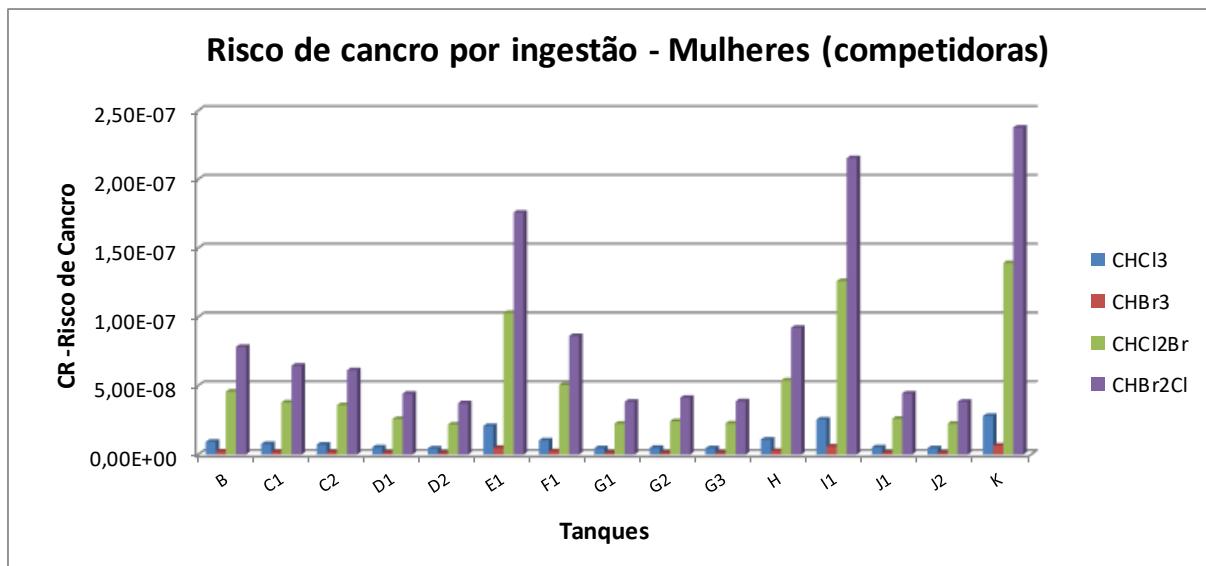
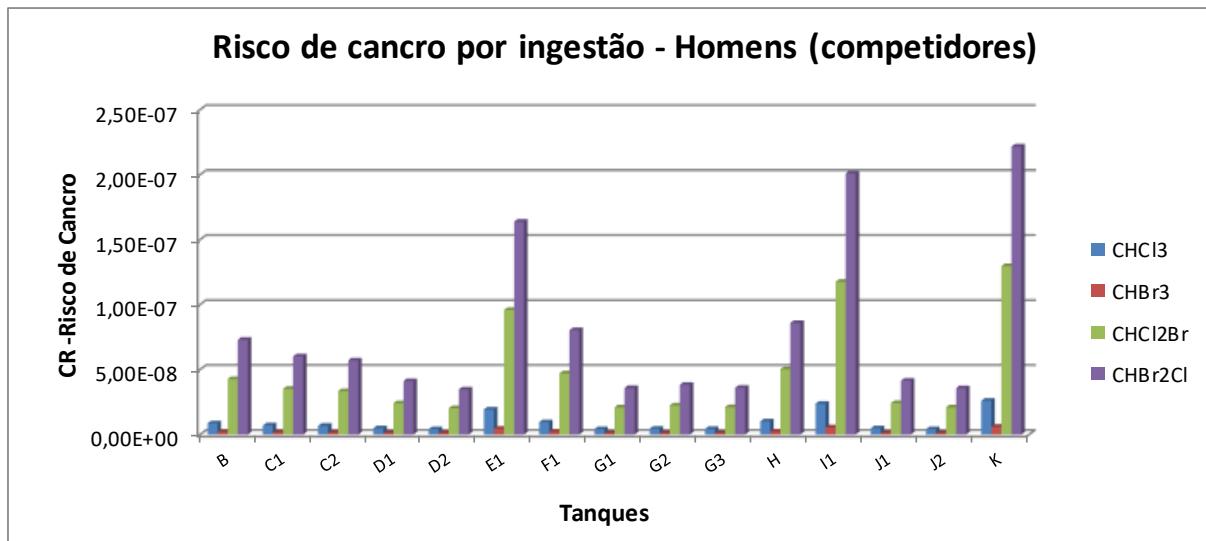
Risco de cancro por inalação - Homens (treinadores)



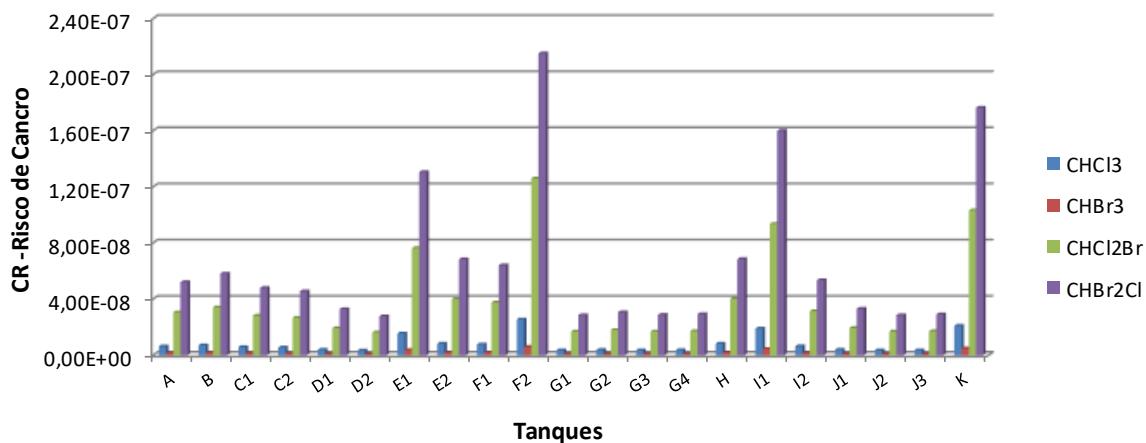
Risco de cancro por inalação - Mulheres (treinadoras)



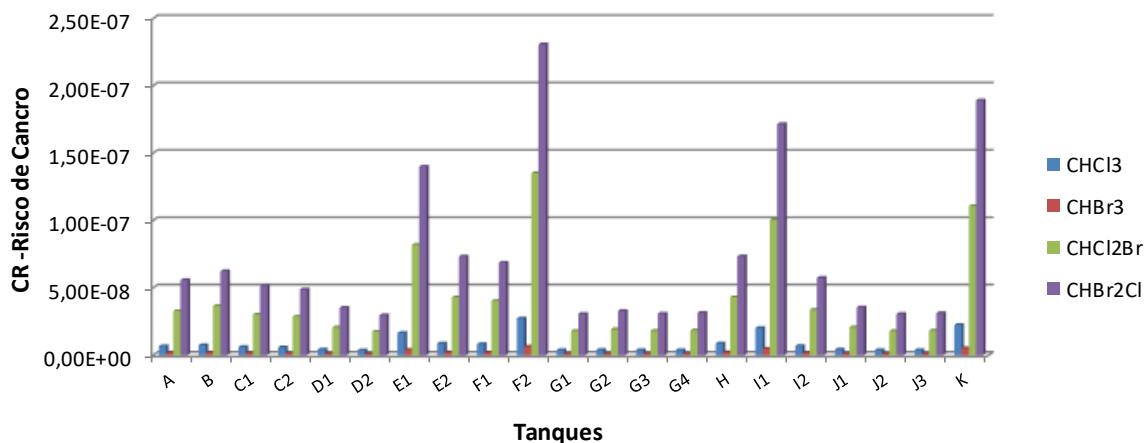
ANEXO VII – RISCO DE CANCRO ASSOCIADO À INGESTÃO (ÁGUA DE PISCINA)



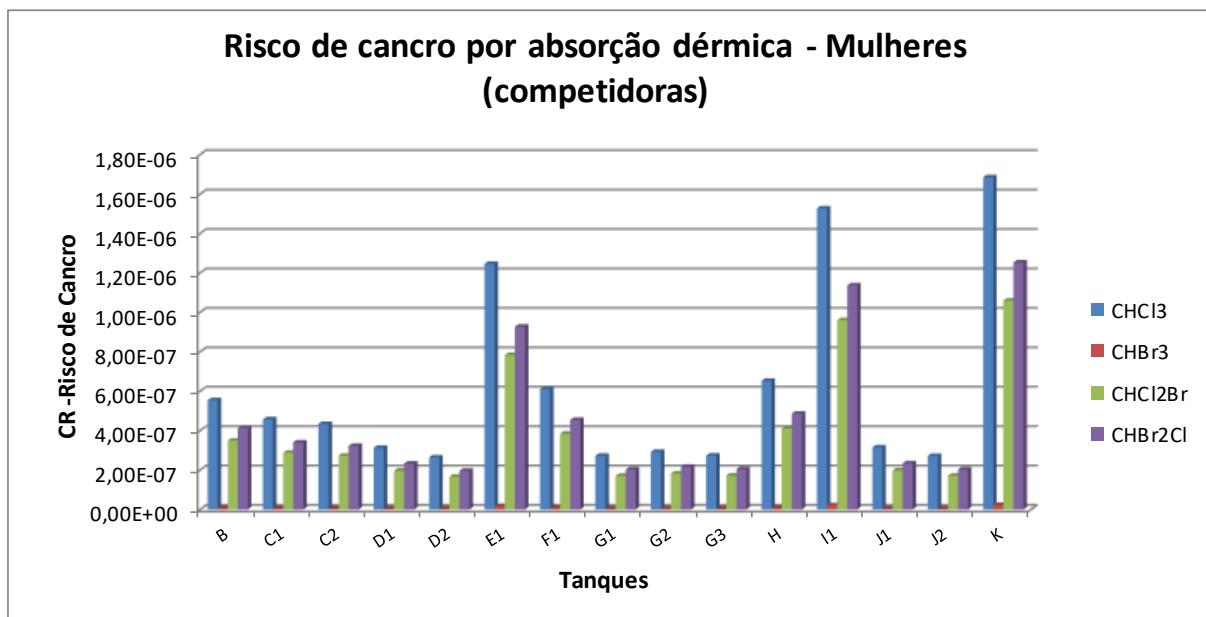
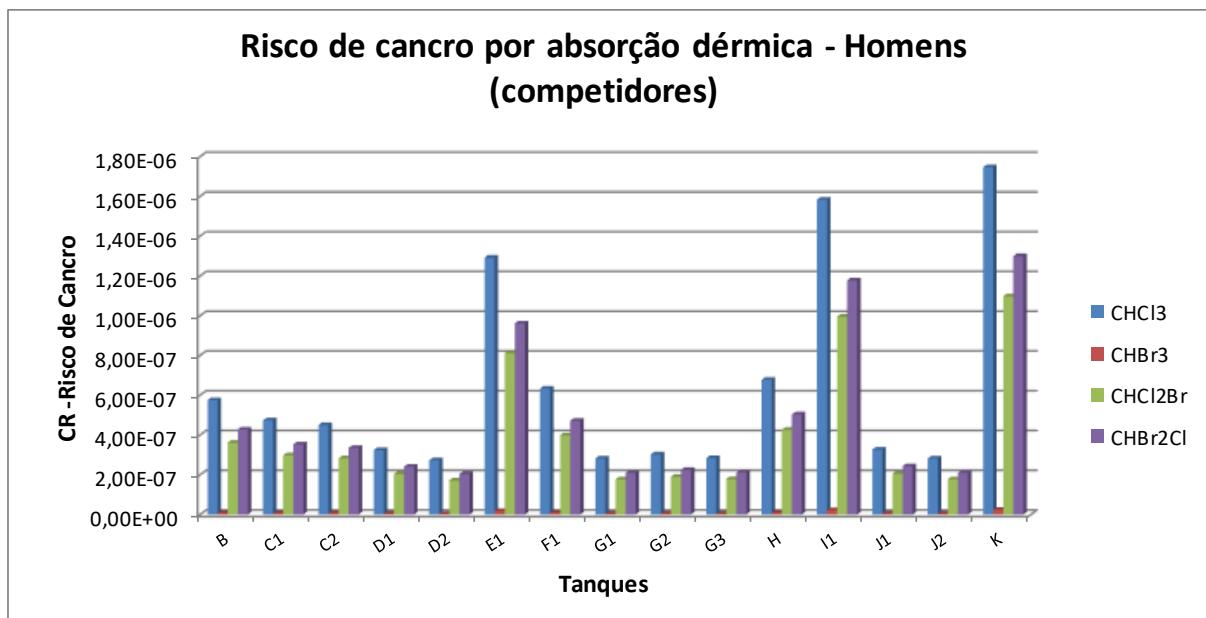
Risco de cancro por ingestão - Homens (não competidores)



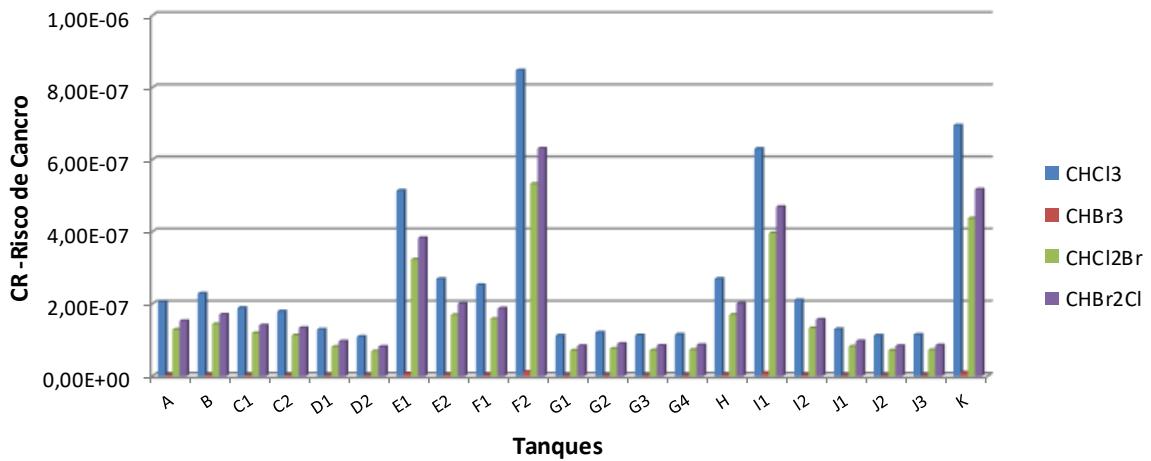
Risco de cancro por ingestão - Mulheres (não competidoras)



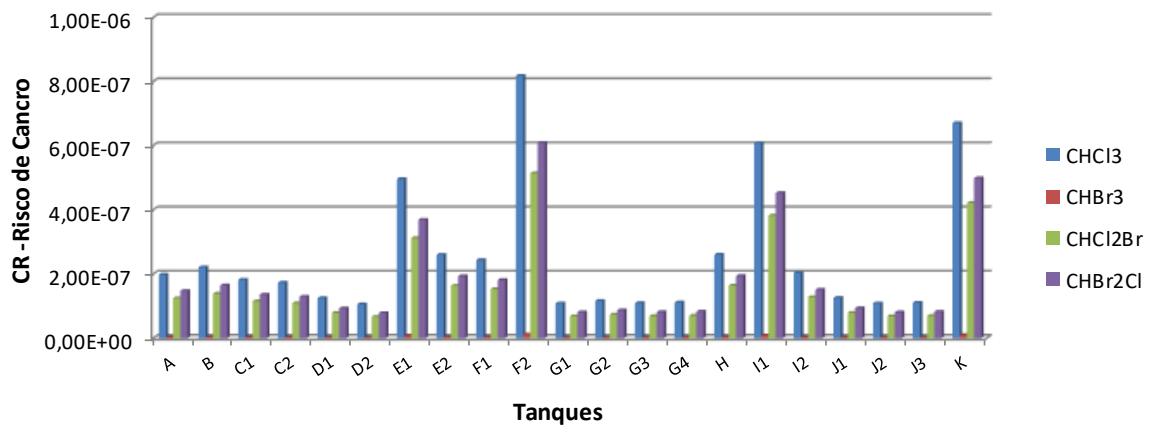
ANEXO VIII – RISCO DE CANCRO ASSOCIADO À ABSORÇÃO DÉRMICA (ÁGUA DE PISCINA)



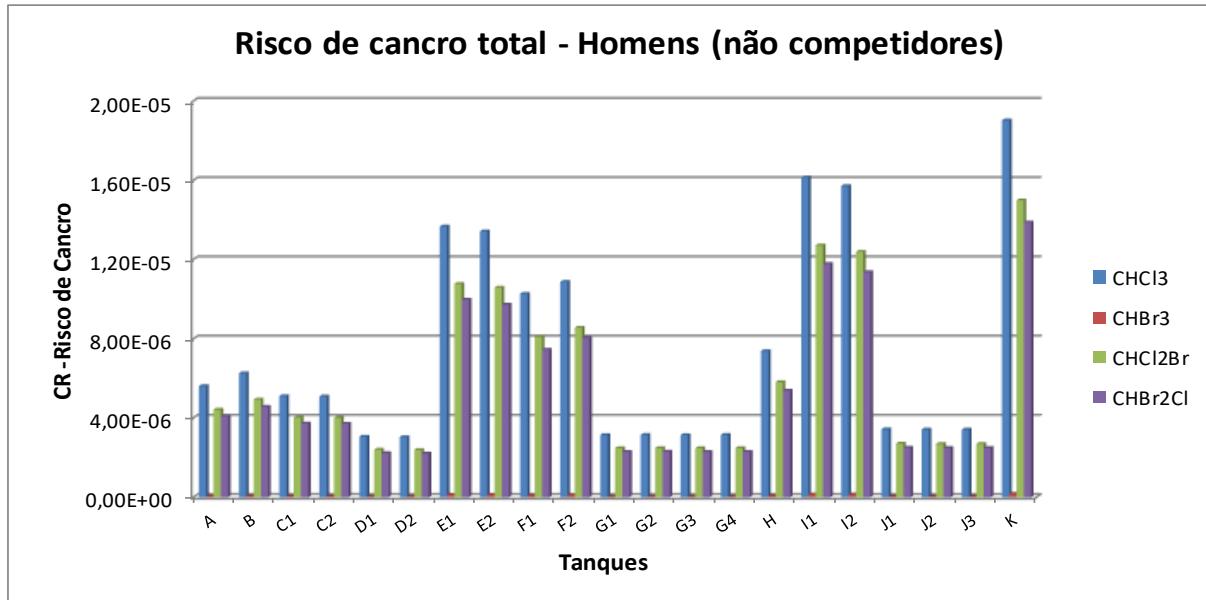
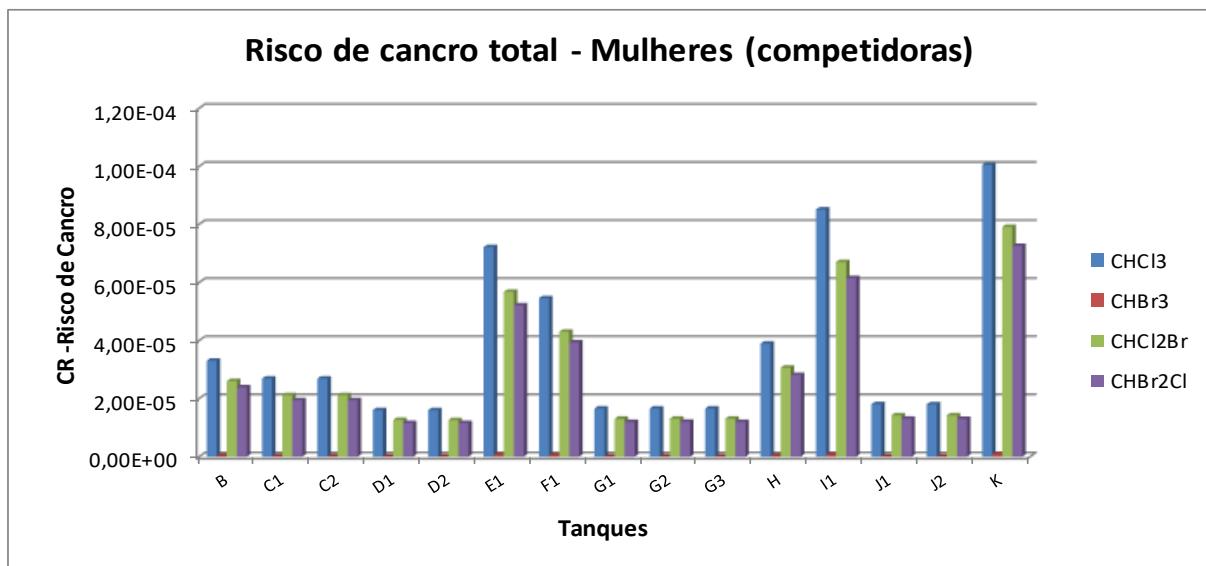
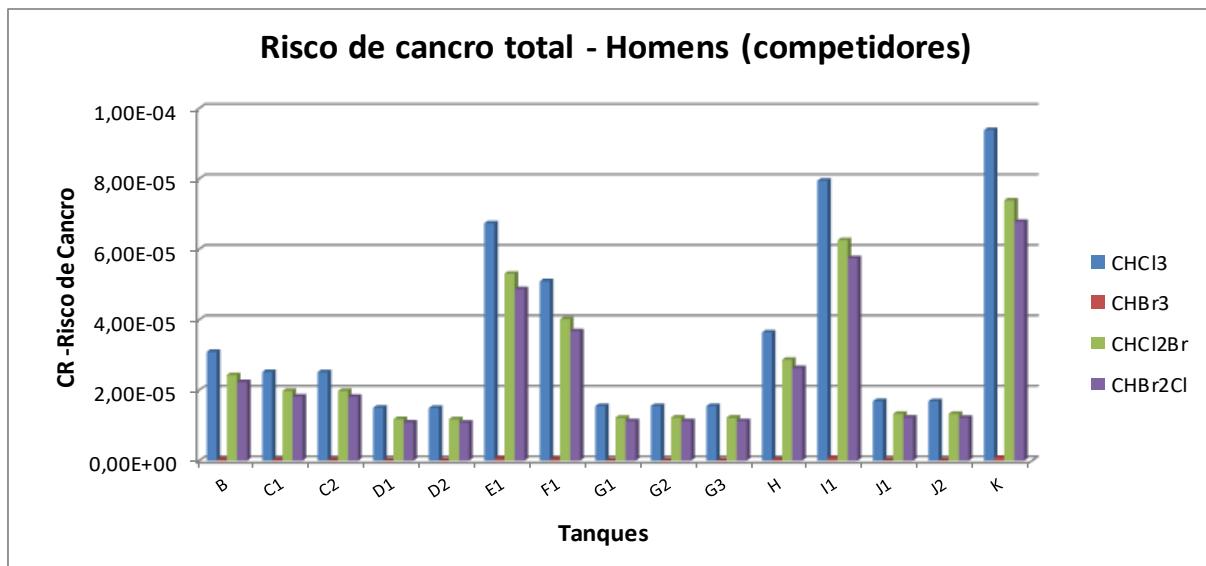
Risco de cancro por absorção dérmica - Homens (não competidores)



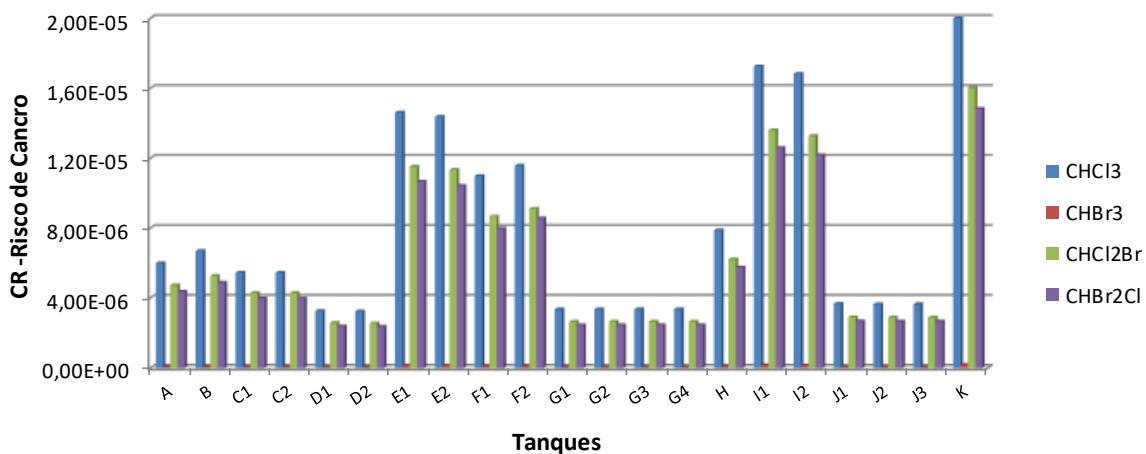
Risco de cancro por absorção dérmica - Mulheres (não competidoras)



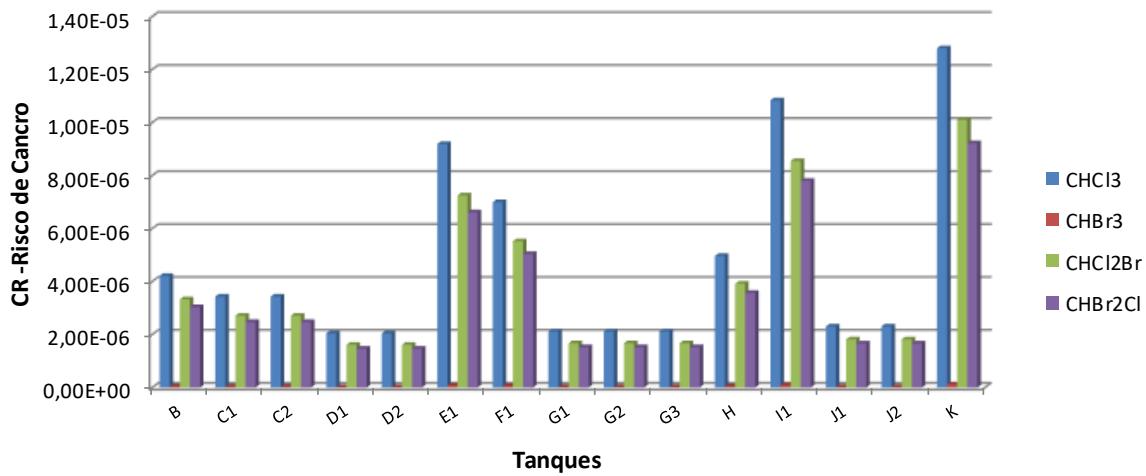
ANEXO IX - RISCO DE CANCRO TOTAL (ÁGUA DE PISCINAS)



Risco de cancro total - Mulheres (não competidoras)



Risco de cancro por inalação - Homens (treinadores)



Risco de cancro por inalação - Mulheres (treinadoras)

