

DETERMINAÇÃO DE TRIHLOMETANOS EM ÁGUA POR MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA NO MODO HEADSPACE

Vanessa Lardini¹ e Eniz Conceição de Oliveira²

RESUMO: Desde a década de 70, as reações que ocorrem com a adição de agentes clorados na água, que contém ácidos húmicos e fúlvicos, vem sendo estudada, aumentando a preocupação com a qualidade da água consumida. Dentre as possíveis reações, ocorre a formação de substâncias prejudiciais à saúde humana, estando entre as mais frequentes os trihalometanos (THM). A ingestão da água contaminada com THM está ligada ao possível desenvolvimento de câncer de bexiga e intestino nos humanos. Neste trabalho foi determinada a quantidade de THM em amostras de água de abastecimento, utilizando como método de extração a microextração em fase sólida (MEFS) associada à cromatografia gasosa com detector de ionização em chama.

PALAVRAS-CHAVE: Água. Cloração. Trihalometanos.

1 INTRODUÇÃO

A Portaria nº 518, de 2004, do Ministério da Saúde assim define água potável: “água para consumo humano onde os parâmetros microbiológicos, físicos, químicos e radioativos atendam ao padrão de potabilidade e que não ofereça riscos à saúde” (BRASIL, 2009, texto digital). O tratamento da água, entretanto, implica na utilização de substâncias químicas que podem, por sua vez, afetar a saúde daqueles que a utilizam. O cloro é o agente mais usado, pois, em qualquer dos seus diversos compostos, destrói ou inativa os organismos causadores de enfermidades. Sua ação se dá em temperatura ambiente e em tempo relativamente curto. Sua aplicação é simples e exige equipamentos de baixo custo (MACÊDO, 2001b; MEYER, 1994).

Quando se adiciona um derivado clorado à água, ocorre primeiramente a oxidação da matéria orgânica, que é chamada de “demanda de cloro”. Após ocorre a reação com a amônia (se essa possuir compostos orgânicos nitrogenados), resultando nas cloroaminas, que são denominadas “cloro residual combinado”. Após há a formação do “cloro residual livre”, que é constituído pelo ácido hipocloroso (HClO) e o íon hipoclorito (ClO⁻) (reação 1). O cloro residual total é a soma do combinado com o livre (MACÊDO, 2001a; MEYER, 1994; ZARPELON; RODRIGUES, 2002).



O ácido hipocloroso é um ácido fraco, sofre ionização formando íon hidrogênio (H⁺) e íon hipoclorito (ClO⁻) (reação 2), o que depende do pH e da temperatura. Para valores de pH abaixo de 6,0 predomina a formação do ácido hipocloroso, mas, quando se aumentam a temperatura e o pH, observa-se o aumento do grau de ionização, favorecendo a formação do íon hipoclorito (MACÊDO, 2001b; MEYER, 1994; ZARPELON; RODRIGUES, 2002).

¹ Graduada em Química Industrial, Univates.

² Professora do Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Desenvolvimento (PPGAD) e do Programa de Pós-Graduação em Ensino de Ciências Exatas (PPGECE), Univates.



Conforme a Portaria nº 518 do Ministério da Saúde, “água para consumo humano deve conter um teor máximo de cloro residual livre, em qualquer ponto do sistema de abastecimento, de 2,0 mg L⁻¹ e um mínimo de 0,5 mg L⁻¹”. O cloro, quando adicionado à água que contém matéria orgânica, pode desencadear uma reação na qual ocorre a formação de compostos indesejáveis, principalmente os Trihalometanos (THM), que são prejudiciais à saúde humana. A matéria orgânica que desenvolve essa reação são os ácidos húmicos e fúlvicos, que se originam da mineralização da matéria, onde de 70 a 80% do material orgânico do solo são transformados em CO₂ e H₂O pelos microrganismos e o restante em substâncias húmicas (SANTOS; CAMARGO, 1999).

Estudos indicam que a composição dos ácidos húmicos e fúlvicos é basicamente carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e fósforo, mas os ácidos húmicos apresentam maior massa, devido ao maior número de carbonos e menor número de oxigênios (GONÇALVES, 2005; SANTOS; CAMARGO, 1999).

A quantidade de precursores pode variar de acordo com o corpo receptor (rio, lagoa), tipo de solo e vegetação, podendo estar presentes outros precursores, mas os ácidos húmicos e fúlvicos são os mais significativos (PARDO, 1996).

Os estudos sobre os THM começaram na década de 70 e se intensificaram cada vez mais devido a sua possível relação como agente cancerígeno, principalmente o clorofórmio. Os THM formados com mais frequências são: bromodiclorometano (BDCM), triclorometano (TCM) - conhecido como clorofórmio, dibromoclorometano (DBCM) e tribromometano (TBM), sendo o clorofórmio o mais encontrado e considerado o mais prejudicial à saúde humana (MEYER, 1994; ZARPELON; RODRIGUES, 2002).

A formação dos THM pode ser representada da seguinte forma:

Cloro livre + precursores (ácidos húmicos, fúlvicos) = THM + outros produtos.

A formação de THM pode ser afetada por algumas variáveis, tais como: a) tempo: a formação dos THM não é instantânea, mas quanto maior o tempo de contato entre os precursores e o derivado clorado, maior será a probabilidade de formação dos THM. Grande parte dos THM que chega ao consumidor é produzida no próprio sistema de distribuição devido ao tempo de contato do cloro com os precursores; b) precursores: quanto maior a concentração de ácidos húmicos e fúlvicos, maior a formação de THM; c) concentração de cloro: quanto maior a concentração de cloro, maior a probabilidade de formação dos THM, considerando que o cloro livre tem maior poder de formação do que o cloro combinado (MEYER, 1994; ZARPELON; RODRIGUES, 2002).

A Portaria nº 518, de 2004, do Ministério da Saúde (BRASIL, 2009) estabelece como valor máximo para os THM em águas de abastecimento 0,1 mg L⁻¹, devendo sua análise ser trimestral para águas superficiais. Vários estudos evidenciaram a correlação do nível de clorofórmio na água e carcinomas da bexiga e do intestino (MACÊDO, 2001a; TOMINAGA; MIDIO, 1999; ZARPELON; RODRIGUES, 2002).

Os THM são indicadores da presença dos organoclorados em água, como, por exemplo, ácido acético clorado, clorofenóis, cloropropanonas, que são mais perigosos que os THM (MACÊDO, 2001b).

1.1 Cromatografia gasosa

É um método de separação de substâncias voláteis de uma amostra realizado pela distribuição destes componentes entre duas fases: uma estacionária FE (líquida ou sólida) e outra móvel FM

(gasosa). Nele a amostra, por meio de um sistema de injeção, é introduzida na coluna contendo a fase estacionária. Após, a fase móvel (gás de arraste) arrasta as moléculas a serem separadas até o detector, onde o sinal é transmitido ao registrador (COLLINS; BONATO, 2005; LANÇAS, 1993).

A cromatografia gasosa (CG) apresenta algumas vantagens em relação à cromatografia líquida, como: seu alto poder de resolução, tornando possível algumas vezes a análise de várias substâncias na mesma amostra; grande sensibilidade, fazendo com que seja usada uma pequena quantidade de amostra para análise (COLLINS; BONATO, 2005; LANÇAS, 1993).

A microextração em fase sólida (MEFS) é uma técnica que utiliza um sistema constituído por uma haste de aço inoxidável com a ponta recoberta por uma fibra. Nesse caso de polidimetilsiloxano (PDMS), a agulha é protegida por uma capa de aço (agulha) que permite a exposição da fibra. A Figura 1 mostra um exemplo do sistema. O método baseia-se na exposição da fibra presa em um êmbolo, por um determinado tempo na amostra, em que os compostos serão adsorvidos pela fibra de PDMS. Após a fibra é retraída e levada para a inserção no injetor do cromatógrafo a gás. O septo do injetor é perfurado e a fibra exposta para dessorção térmica (MÂCEDO, 2001a; AQUINO NETO; NUNES, 2003; PIRES; AUGUSTO, 2000).

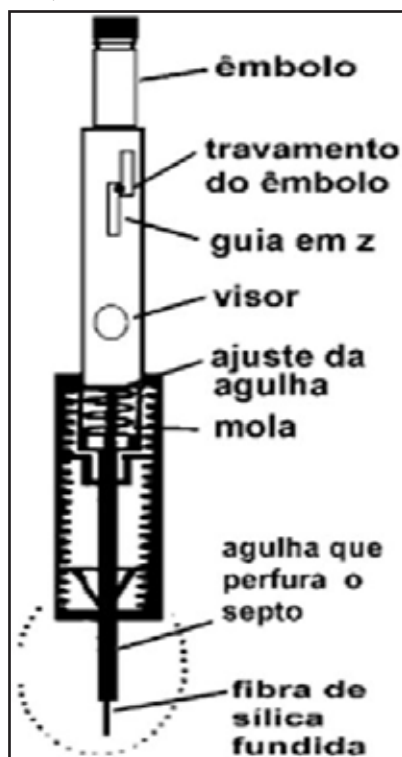


Figura 1 - Seringa (amostrador) para MEFS

Fonte: Mâcedo (2001a).

Esse método de extração tem sido muito utilizado, devido ao tempo reduzido de preparo da amostra, sensibilidade, baixo custo, não utilizar solventes e com isso reduzir os erros da extração e da injeção (BARRIONUEVO; LANÇAS, 2001; MACÊDO, 2001a; PARREIRA; CARDEAL, 2005).

Em um trabalho de amostragem a seleção da fibra que será utilizada depende de vários fatores, como: peso molecular e tamanho do analito, ponto de ebulição e pressão de vapor do analito, faixa de concentração e tipo de detector usado (PARREIRA; CARDEAL, 2005).

1.2 Avaliação da quantificação dos THM

O método que mais é utilizado para a quantificação em cromatografia gasosa é o de adição de padrão interno (PI), que corrige as possíveis variações da quantidade adsorvida pela fibra, pequenas variações de tempo de retenção e sensibilidade do detector. Ele nunca deve ser encontrado na amostra, deve ter alto grau de pureza e picos bem resolvidos. Ele sofre as mesmas condições das substâncias durante a corrida cromatográfica (LANÇAS, 1993; MACÊDO, 2001a).

O limite de detecção (LD) é o menor valor detectado da substância em função do ruído do equipamento, expresso em concentração. O limite de quantificação (LQ) é a menor concentração da substância analisada, que pode ser medida em procedimento experimental, expresso em concentração (BRASIL, 2006; RIBANI et al. 2004).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizado no desenvolvimento deste trabalho um cromatógrafo a gás com detector de ionização em chama (CG-DIC), marca Agilent Technologies modelo 6890 N, com injetor em modo splitless. Para a extração, utilizou-se uma fibra de 100 mm de polidimetilsiloxano (PDMS), na seringa de MEFS. As condições cromatográficas utilizadas foram: temperatura da coluna 50°C, gás de arraste H₂, temperatura do detector de 250°C, coluna capilar OV 5, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm.

A vidraria utilizada no procedimento experimental foi lavada com detergente, enxaguada com água destilada, depois lavada com acetona e posteriormente com hexano. Utilizaram-se frascos plásticos para a coleta das amostras, todos lavados com água destilada e, após a coleta, armazenados em geladeira à temperatura de 4°C.

As amostras analisadas foram fornecidas por uma empresa da região do Vale do Taquari no Rio Grande do Sul, que presta serviços terceirizados. Analisaram-se seis tipos de amostras de água de abastecimento, apresentadas no Quadro 1:

Número da amostra	Tipo de amostra
1	Água clorada, após passagem no filtro do sistema
2	Água clorada em excesso (20 mg L ⁻¹ de cloro, no laboratório) e com aspecto amarelado
3	Água direto da torneira, clorada a 0,8 mg L ⁻¹
4	Água clorada a 3 mg L ⁻¹
5	Água clorada a 0,3 mg L ⁻¹ e com aspecto amarelado
6	Água clorada a 3 mg L ⁻¹ e com aspecto amarelado

Quadro 1 - Amostras de águas analisadas por cromatografia gasosa

Para o desenvolvimento do método de extração, avaliaram-se os seguintes parâmetros: tempo de extração e de dessorção. A partir dos resultados, determinaram-se as melhores condições para extração. Os tempos testados foram 6 e 10 minutos, tanto para a extração quanto para a dessorção. Primeiramente, condicionou-se a fibra do MEFS por duas horas a 230°C no cromatógrafo.

Pipetaram-se 50 µL da mistura padrão a 200 mgL⁻¹, adicionaram-se 50 µL de diclorometano (DCM - PI) e 10 mL de água nos frascos de 25 mL, utilizados para a MEFS. Montou-se um sistema de *headspace* com agitação magnética e temperatura de 80°C. Para as amostras, realizou-se o mesmo processo que nos padrões, com a mesma quantidade de amostra, mesmo tempo, mesmas condições cromatográficas e sistema de *headspace*. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

Para a determinação do limite de detecção e limite de quantificação, usou-se o método da relação sinal-ruído, em que se comparou a medição da área do ruído do branco com a mistura padrão. Assim a área do LD foi determinada como sendo três vezes a área da razão sinal/ruído e o LQ sendo 10 vezes esta razão (BRASIL, 2006; RIBANI et al. 2004).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos testes feitos inicialmente, percebeu-se que não seria possível detectar o valor de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ de THM, que é permitido pela Portaria 518. Isso porque na injeção dos padrões com essa concentração não se obtiveram picos, ficando muito perto do ruído. Sendo assim, não seria possível determinar a área nem quantificar. A partir desses testes de injeção, adaptou-se a concentração mínima detectável do método para $1,0 \text{ mg L}^{-1}$. O melhor tempo de extração e desorção determinado experimentalmente foi de seis minutos, o qual é proposto por Macêdo (2001a).

Na Figura 2, pode-se observar a ordem de eluição dos compostos, tendo primeiramente ocorrido a eluição dos compostos mais leves e com menos afinidade com a coluna. A ordem característica de eluição dos THM foi: TCM; BDCM; DBCM e TBM.

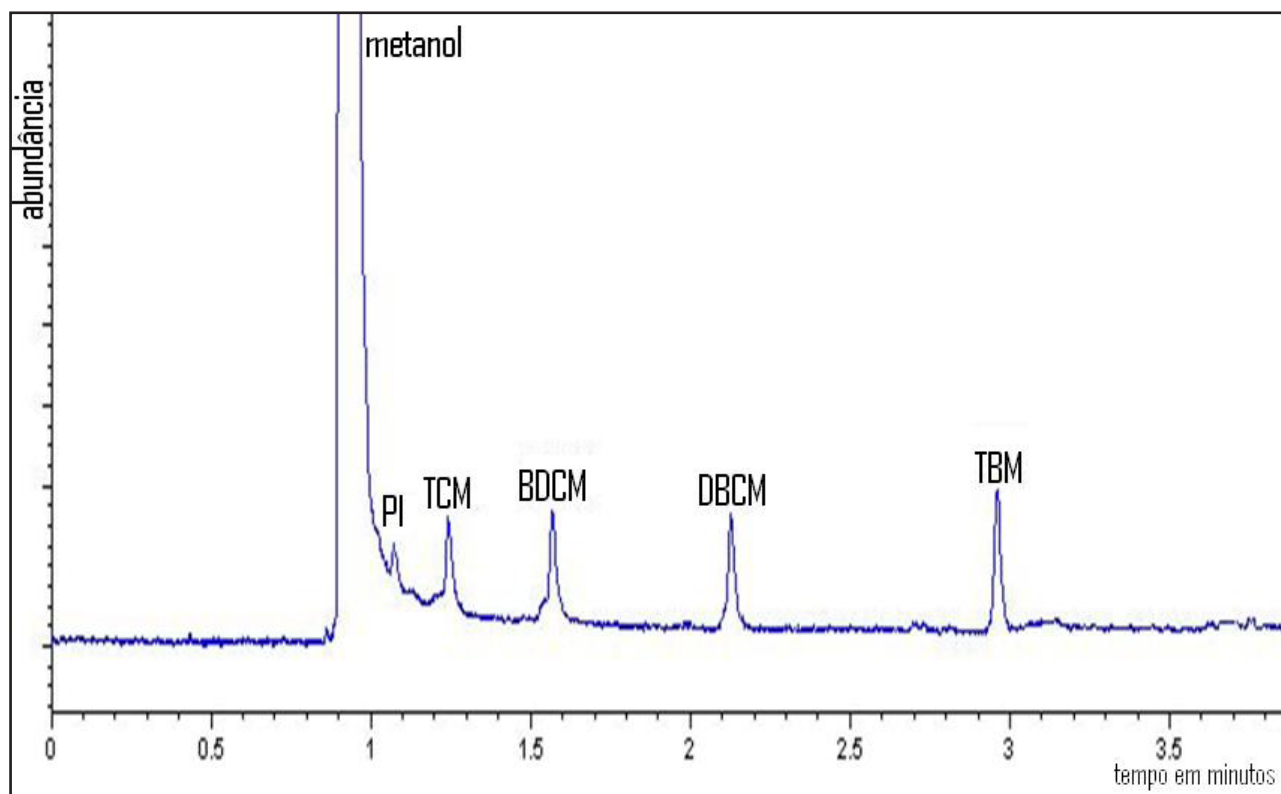


Figura 2 - Cromatograma dos padrões de THM (TCM: triclorometano; BDCM: bromo diclorometano; DBCM: dibromoclorometano; TBM: tribromometano) na concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$

A Figura 3 mostra o cromatograma das amostras analisadas com os compostos detectados:

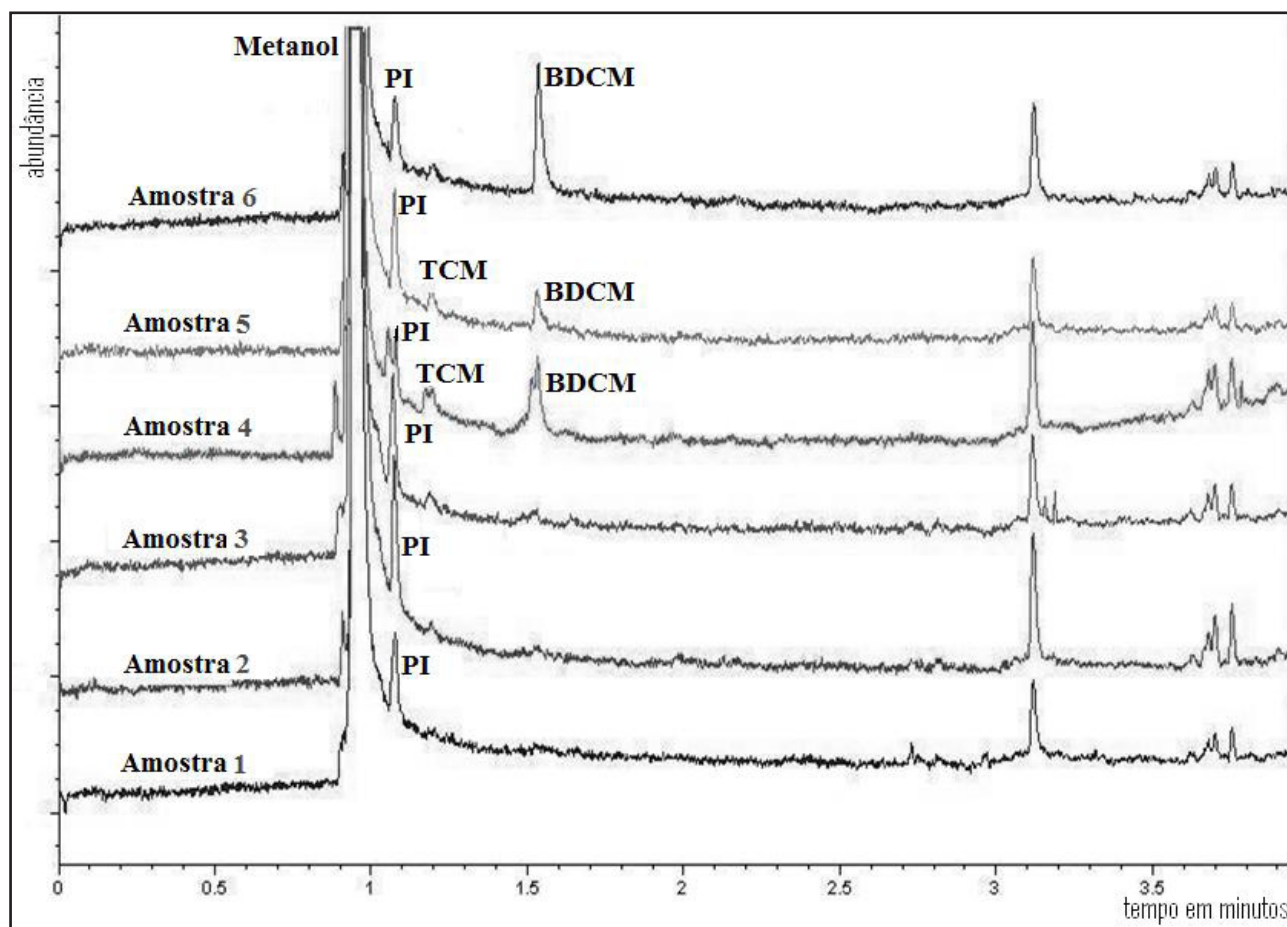


Figura 3 - Cromatogramas das amostras de águas analisadas

Na Tabela 1 estão apresentados os valores da concentração dos THM encontrados nas amostras de águas analisadas:

Tabela 1 - Concentração de THM nas amostras analisadas

Amostra	Concentração de TCM, mg L ⁻¹	Concentração de BDCM, mg L ⁻¹
4	0,187	0,514
5	0,106	0,140
6	-	0,728

Segundo [Borges \(2002\)](#), um fator muito importante no resultado da concentração é a relação dos ácidos húmicos com o cloro. O cloro tem que estar em concentração suficiente para formar os THM; caso contrário não ocorre a formação. Uma maneira de reduzir a formação desses compostos em água potável seria a remoção dos precursores antes da adição de desinfetantes ou a remoção após a formação dos subprodutos, pois o não tratamento da água com desinfetantes causa problemas imediatos à saúde humana. Então uma das precauções é minimizar a formação desses compostos que são prejudiciais a longo tempo.

4 CONCLUSÃO

Observa-se que a formação de THM tem relacionamento direto com a dosagem de cloro, ácidos húmicos, fúlvicos. Neste trabalho comprovou-se esta relação com o cloro por meio dos resultados encontrados. Para relacionar os ácidos húmicos e fúlvicos com a formação dos THM, devem-se saber a origem da água, se é de poço artesiano ou de mananciais com vegetação próxima. A essa informação não se teve acesso, por isso não se relacionou. Para um estudo mais aprofundado desta metodologia, deve-se utilizar um cromatógrafo gasoso com detector de captura de elétrons, aumentando assim a sensibilidade do método.

REFERÊNCIAS

- AQUINO NETO, Francisco R. de; NUNES, Denise da S. S. N. **Cromatografia: princípios básicos e técnicas afins**. Rio de Janeiro: Interciência, 2003. ①
- BARRIONUEVO, Wilma R.; LANÇAS, Fernando M. Extração em fase sólida e micro extração em fase sólida de piretróides em águas. **Química Nova**. v. 24 n. 2. p. 172-175, 2001. ①
- BORGES, J. T. Utilização da técnica MIMS na determinação de trihalometanos em águas de abastecimento e a influência do íon brometo, da amônia e de algas na formação desses compostos. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, 2002. ①
- BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde, Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF. Disponível em: <<http://dtr2001.saude.gov.br/sas/PORTARIAS/Port2004/GM/GM-518.htm>>. Acesso em: 01 set. 2009. ① ②
- BRASIL, Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Guia para qualidade em Química Analítica: uma assistência à habilitação**. Brasília, 2006. ① ②
- COLLINS, Gilberto L. B.; BONATO, Pierina S. **Introdução a métodos cromatográficos**. 7. ed. Campinas: UNICAMP, 2005. ① ②
- GONÇALVES, Manuel S. **Gestão de resíduos orgânicos**. SPI - Sociedade Portuguesa de Inovação 1º ed. Porto 2005. ①
- LANÇAS, Fernando M. **Cromatografia em fase gasosa**. São Carlos: Acta, 1993. ① ② ③
- MACÊDO, Jorge A. B. de. Cloraminas orgânicas, uma solução para evitar a formação de trihalometanos no processo de desinfecção de águas para abastecimento público. **Revista Higiene Alimentar**, vol. 15, n. 90-91, p. 93-103, nov./dez. 2001a. ① ② ③ ④ ⑤
- MACÊDO, Jorge A. B. de. **Águas e Águas**. São Paulo: Livraria Valera, 2001b. ① ② ③
- MEYER, Sheila T. O uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais a saúde pública. **Caderno Saúde Pública**. n. 10, p. 99-110, jan./mar. 1994. ① ② ③ ④ ⑤
- PARDO, Sanin, D. A. Avaliação do potencial de formação de trihalometanos em sistemas de abastecimento de água. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1996. ①
- PARREIRA, Fabrício; CARDEAL, Z. L. Amostragem de compostos orgânicos voláteis no ar utilizando a técnica de Microextração em Fase sólida. **Química Nova**, v. 28, n. 4, 646-654, 2005. ① ②

PIRES, Antonio L.; AUGUSTO, Fabio. Micro extração por fase sólida. *Química Nova*, v. 23, n.4, 523-530, jul./ago. 2000. ①

RIBANI, Marcelo, et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, Vol. 27, nº5, p. 771-780, ago 2004. ① ②

SANTOS, Gabriel D. A.; CAMARGO, Flávio A. de O. **Fundamentos da matéria orgânica do solo:** ecossistemas tropicais e subtropicais. Porto Alegre: Genesis, 1999. ① ②

TOMINAGA, Maria. Y.; MIDIO, A. F. Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada. **Revista de saúde pública**, v. 33, n. 4, ago. 1999. ①

ZARPELON, Agenor; RODRIGUES, Eloize M. Os trihalometanos na água de consumo humano. 2002. **Sanare Revista Técnica da Sanepar**, v.17, n.17, p.20-30, jan./jun. 2002. ① ② ③ ④ ⑤