

A Ocorrência de Haletos Orgânicos em Água Clorada para Ingestão

T.A. Bellar, J.J. Lichtenberg, and R.C. Kroner

A mídia nacional relatou que o processo de cloração realizado durante o tratamento de água nas usinas de abastecimento é responsável pela formação de compostos orgânicos clorados potencialmente nocivos à saúde (notavelmente clorofórmio). Seguem três pesquisas científicas do Natl. Envir. Res. Ctr. of EPA relacionadas aos haletos orgânicos. Os trabalhos concluíram que a quantidade de haletos orgânicos formados durante o processo de cloração não constitui uma ameaça imediata à saúde pública, mas demonstra que são necessários estudos para averiguar o efeito destes compostos a longo prazo.

A contribuição cedida ao JOURNAL em Nov. 7, 1974, por T.A. Bellar, J.J. Lichtenberg, e R.C. Kroner (Membro Ativo, AWWA), todos do Natl. Envir. Res. Ctr., EPA, Cincinnati, Ohio.

Nos últimos anos tem ocorrido uma grande especulação ao redor do efeito da cloração sobre a matéria orgânica contida na água e resíduos. Considerando a ampla utilização do cloro na água – e processos de tratamento de resíduos (esgoto), uso doméstico, lavanderias, clareamento de papel e processos relativos, é fácil postular a possível negligência (desatenção) em torno da grande produção de compostos orgânicos clorados. Existe um infinito número de compostos orgânicos comumente encontrados na água natural e água de descarte que podem reagir com o cloro livre. A maioria dos mecanismos relativos não foram estudados por causa da não disponibilidade de métodos analíticos precisos e rápidos capazes de monitorar os produtos da reação.

Kleopfer e Fairless,¹ Novak et al.,² Friloux,^{3,4} Grob,⁵ e outros⁶ reportaram a presença de haletos orgânicos em águas finais, mas por causa da natureza dos estudos realizados e dos métodos analíticos empregados, não foram obtidas conclusões sobre a origem destes compostos.

Recentemente o Methods Des. and Qual. Assurance Lab. Of the Natl. Envir. Res. Ctr. em Cincinnati desenvolveu e reportou um procedimento para isolamento e medição (concentrações em nanogramas) de compostos voláteis e semi-voláteis em águas de descarte (veja “Determinação de Compostos Orgânicos Voláteis em Concentrações de Micrograma-por-Litro por Cromatografia Gasosa” na página 739 desta edição do JOURNAL AWWA). Observações preliminares feitas durante o desenvolvimento desta técnica demonstraram a presença de compostos organoclorados em água destilada laboratorial e água de torneira. Observações adicionais também indicaram a presença de alguns hidrocarbonetos brominados na água de torneira. A água dos rios (pura, sem manuseio), que é a origem da água de torneira, continha nenhuma ou concentrações muito inferiores de haletos orgânicos. Uma vez que a presença destes compostos na água pode representar um possível perigo à saúde e refletir a qualidade dos efluentes industriais, decidiu-se quantificar e determinar a origem destes compostos.

Experimento

Aparato. Um cromatógrafo a gás* foi equipado com um detector de ionização em chama (dualflame) e um detector microcolorimétrico (modo haleta). Colunas dual de aço inoxidável 180-cm (6-ft) long x 2,67 mm (0,105 in) ID foram empacotadas com Chromosorb-101 (malha 60-80). A temperatura do forno foi mantida isotermicamente a 190°C ou programada para 150°C a 270°C à 6,5°C/min. Nitrogênio, a 50 mL/min, foi empregado como gás carreador.

Outro cromatógrafo a gás** com espectrômetro de massa*** controlado por um sistema de obtenção de dados**** foi empregado. A coluna de vidro, 240-cm (8-ft) long x 2-mm (0,078-in) ID foi empacotada com Chromosorb-101 (malha 50-60). Hélio, a 30 mL/min, foi empregado como gás carreador. A temperatura inicial do forno (125°C) foi mantida por 3 minutos e então programada para 220°C a 4°C/min.

O sistema de purificação, captura e desorção utilizado neste trabalho foi descrito previamente (veja "Determinação de Compostos Orgânicos Voláteis em Concentrações de Micrograma-por-Litro por Cromatografia Gasosa" na página 739 desta edição do JOURNAL AWWA).

Reagentes. Foi preparada água (livre de interferentes orgânicos) através da passagem de água destilada pelo sistema de tratamento de água Millipore Super-Q.

Foram preparadas soluções padrão e para estoque pela injeção de 1-5 µL do composto a ser determinado em um frasco volumétrico 1-1 parcialmente completo com água livre de compostos orgânicos. A mistura foi então diluída com água livre de compostos orgânicos até atingir concentrações entre 1 e 7 mg/L. Foram então realizadas diluições empregando-se as soluções para estoque, pipetando uma quantidade conhecida deste solução e transferindo este volume para um frasco, e completando com água livre de compostos orgânicos. Para análises com baixas concentrações (1-10 µg/L), foi preparada uma diluição 1:10 da solução para estoque, e diluições secundárias desta solução foram realizadas quando necessárias.

Procedimento. As amostras de água foram coletadas em frascos de vidro tampados de 125- ou 500-mL. Os frascos foram cuidadosamente cheios; não foi permitida a passagem de bolhas através das amostras; Foi tomado o cuidado de se eliminar o espaço de ar existente acima da amostra através do completo enchimento do frasco e descarte de parte de cada amostra através da válvula de descarte. As análises foram realizadas tão logo quanto possível após a coleta das amostras. O tempo compreendido entre a coleta e a análise da amostra foi registrado.

As amostras foram analisadas para compostos voláteis pelo procedimento seguinte. Foi borbulhado nitrogênio (200 mL a 10-15mL/min) em 5,0 mL de amostra com o objetivo de transferir os compostos voláteis da fase aquosa para a fase gasosa. Os compostos orgânicos presentes na fase gasosa foram concentrados através da aplicação da técnica de captura não criogênica^{7,8}, e analisados por cromatografia gasosa. Este procedimento (veja "Determinação de Compostos Orgânicos Voláteis em Concentrações de Micrograma-por-Litro por Cromatografia Gasosa" na página 705 desta edição do JOURNAL AWWA) fornece um método capaz de analisar compostos orgânicos que são < que 2 por cento solúveis em água e com ponto de ebulição inferior a 150°C. Foi alcançado um limite médio de detecção de 1µg/L.

Foram realizadas identificações experimentais qualitativas por cromatografia gasosa microcolorimétrica (MCT), que foram confirmadas por técnicas de cromatografia gasosa – massas espectrográficas (GC-MS). A determinação das estruturas foi realizada

com a aplicação de um sistema que analisa as massas espectrais.⁹ Os dados quantitativos foram obtidos através do uso da ionização em chama (FID) e detectores MCT.

Soluções padrão de clorofórmio foram preparadas em água destilada “livre de compostos orgânicos” em concentrações similares às encontradas. As soluções preparadas e as amostras foram analisadas de maneira idêntica, e as áreas (peak areas) foram medidas e comparadas para determinação quantitativa. No momento da análise, o bromodiclorometano e dibromoclorometano grau-reagente não estavam disponíveis no laboratório. Uma vez que a FID e o MCT podem responder quantitativamente de maneira idêntica para todos estes metanos trihalogenados,¹⁰⁻¹¹ os valores quantitativos foram obtidos através da réplica da área do clorofórmio.

As amostras para este trabalho foram coletadas de várias fontes. Estas fontes incluem grandes córregos superficiais, planta de tratamento de água municipal, água final de torneira de várias localidades, e planta de tratamento de esgoto.

*	- Perkin-Elmer 900 model
**	- Varian Aerograph 1400 model
***	- Finnigan 1015 C Quadrupole model
§	- Systems Industries 150 Data Acquisition system

Resultados and Discussão

As análises iniciais por cromatografia gasosa foram conduzidas em laboratório para análise de água de torneira com o uso do FID e MCT. Posteriormente as amostras foram analisadas por GC-MS para verificar a identidade dos compostos detectados nas águas finais. O cromatograma reconstruído da GC-MS e os compostos identificados são demonstrados na Figura 1. Identificações qualitativas de álcool etílico, clorofórmio, bromodiclorometano e dibromoclorometano foram realizadas com a aplicação desta instrumentação. O FID-GC foi calibrado para metanos trihalogenados. Embora tenha sido detectado álcool etílico na análise de espectrometria de massa, não foram obtidos dados quantitativos.

Como era o assunto de interesse, foram analisadas outras águas finais. Os haletos orgânicos encontrados nestas águas e em suas respectivas fontes estão listados na Tabela 1. Nas nascentes que continham baixos índices de matéria orgânica total, tais como águas de poço, as concentrações resultantes de produtos halogenados também foram baixas. Nas fontes que continham elevados índices de compostos orgânicos totais, tais como águas superficiais, as concentrações resultantes de compostos halogenados foram altas.

Diversas amostras foram coletadas de várias partes da planta de tratamento de água, de maneira idêntica ao caminho seguido pela água durante seu processamento na planta (veja Figura 2). A Tabela 2 mostra dados quantitativos obtidos destas amostras.

Grandes quantidades de clorofórmio foram estocadas e utilizadas na laboratório da EPA. Para determinar se houve ou não contaminação acidental das amostras no laboratório, várias análises foram desenvolvidas com a água do rio. Estas análises foram realizadas alternadamente com as análises das amostras provenientes da planta de tratamento de água (Tabela 2) durante o dia. As concentrações detectadas na água de rio foram constantes e iguais a $0,9 \pm 0,2$ µg/L. Baseado nestes resultados, determinou-se que ocorreu um pequena ou nenhuma contaminação das amostras no laboratório.

TABELA 1 – Conteúdo de Metanos-Trihalogenados em Várias Usinas de Abastecimento Municipal de Água

Local de Amostragem	Fonte de Água	Data da Coleta	Concentração - µg/L		
			Clorofórmio	Bromodichloro -metano	Dibromochloro -metano
100*	superficial	8-73	94.0	20.8	2.0
100*	superficial	2-74	37.3	9.1	1.3
101**	superficial	2-74	70.3	10.2	0.4***
102**	superficial	2-74	152.0	6.2	0.9***
103**	superficial	2-74	84	2.9	< 0.1
104*	poço	8-73	2.9	§	§
104*	poço	2-74	4.4	1.9	0.9***
105*	poço	2-74	1.7	1.1	0.8***
106**	poço	12-73	3.5	§	§

*Tempo de amostra < 4hr

**Tempo de amostra desconhecido; > 24 hr

***Valor aproximado, ± 20 por cento

§ Não ha dados

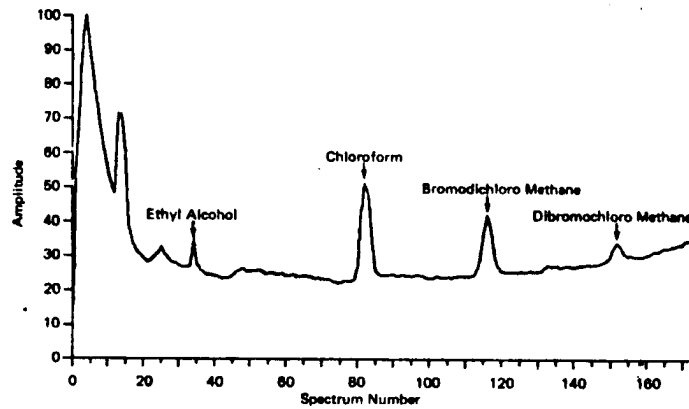


Fig.1. Cromatograma Reconstruído de GC-MS de Águas Finais

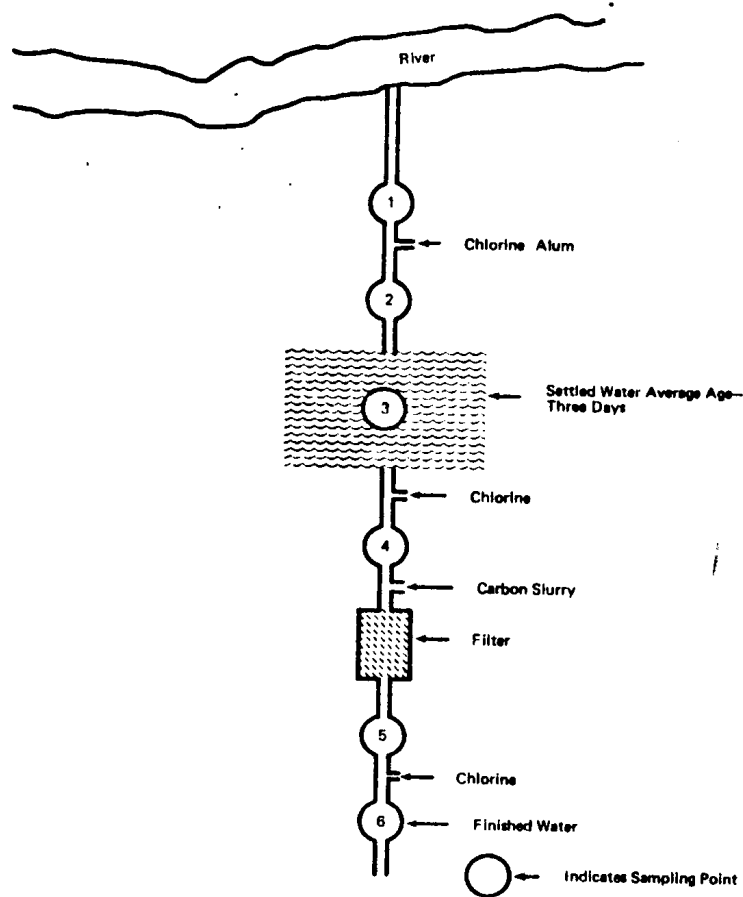


Fig.2. Planta de Tratamento de Água – Pontos de Coleta de Amostra

TABELA 2 – Conteúdo de Metanos-Trihalogenados na Planta de Tratamento de Água

Fonte da Amostra	Ponto de Coleta	Cloro Livre <i>ppm</i>	Concentração - µg/L		
			Cloro-fórmio	Bromo-dicloro-metano	Dibromo-Cloro-metano
Água de rio	1	0.0	0.9	*	*
Água de rio tratada com cloro e alumínio-cloro tempo de contato ~ 80 min.	2	6	22.1	6.3	0.7
Reservatório de água (retida durante três dias)	3	2	60.8	18.0	1.1
Água entre o reservatório e os filtros**	4	2.2	127	21.9	2.4
Água filtrada	5	***	83.9	18.0	1.7
Águas Finais	6	1.75	94.0	20.8	2.0

* Não detectado. Se presente, a concentração era inferior a 0,1 µg/L.

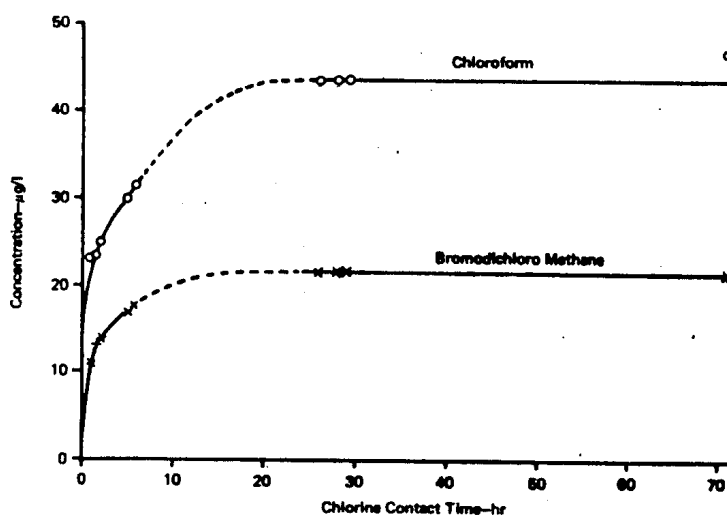
**O carbono ativado foi adicionado neste ponto

***Desconhecido

TABELA 3 – Compostos Organoclorados presentes na Água oriunda da Planta de Tratamento de Esgoto

Composto*	Concentração - µg/L		
	Afluente Antes do Tratamento	Efluente Antes da Cloração	Efluente Após a Cloração
Cloreto de Metileno	8.2	2.9	3.4
Clorofórmio	9.3	7.1	12.1
1,1,1-Tricloroetano	16.5	9.0	8.5
1,1,2-Tricloroetano	40.4	8.6	9.8
1,1,2,2-Tetracloroetileno	6.2	3.9	4.2
∑ Diclorobenzenos	10.6	5.6	6.3
∑ Triclorobenzenos	66.9	56.7	56.9

*Todos confirmados por GC-MS

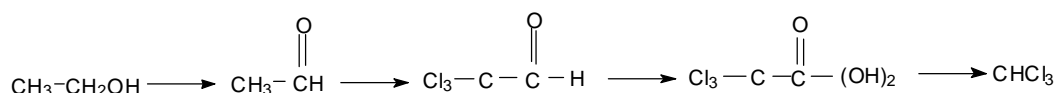
**Fig.3.** Água Clorada do Rio Ohio

Os dados reportados na Tabela 2 relatam os metanos trihalogenados originados da planta de tratamento de água. É interessante notar que a cada aplicação adicional de cloro com o objetivo de manter ou aumentar a concentração de cloro livre na água, houve um aumento significativo nos índices de clorofórmio (veja Figura 2). O decréscimo na concentração de metanos trihalogenados após o ponto de coleta 4 é consequência da introdução de carbono ativado.

Uma segunda série de análises foi realizada com a água do rio tratada com alumínio e cloro. A amostra foi coletada na planta de tratamento de água e mantida no laboratório por 71 horas. Esta amostra foi analisada cinco vezes, sendo a primeira após seis horas. Depois de descansar durante a noite, foi analisada após 26, 28, 29 e 71 horas. A concentração de metanos trihalogenados detectada pode ser vista na Figura 3.

Estes dados demonstram que em um sistema estático, após a simples adição de cloro livre, os metanos trihalogenados são formados. A concentração destes compostos aumenta respectivamente com o tempo de contato com o cloro, principalmente nas

primeiras 15 horas. Pequeno ou nenhum aumento foi notado após este período. Esta observação, além das características previamente conhecidas de que a cada adição de cloro livre há um acréscimo na concentração de metanos trihalogenados, demonstraram que estes compostos não são introduzidos como impurezas presentes no alumínio ou cloro utilizado no tratamento de água. É aparente que a reação química ocorre entre o cloro livre e os compostos orgânicos presentes na água. Um possível mecanismo para a formação de clorofórmio é sugerido através dos compostos detectados na água de torneira – etanol e metanos trihalogenados (não foram encontrados compostos mono- ou dihalogenados na água de torneira). O etanol oxida a acetaldeído. O acetaldeído reage com o cloro livre para formar chloral. O chloral reage com a água formando hidrato de chloral, e este se decompõe para formar clorofórmio.



Neste momento, os autores não tinham evidências experimentais para demonstrar que este era o mecanismo de formação do clorofórmio.

A presença de dois compostos brominados listados na Tabela 1 provavelmente são resultado de impurezas de bromo contidas no cloro. O bromo pode reagir da mesma forma que o cloro para formar homólogos brominados. A concentração do homólogo tribrominado, bromofórmio, se presente, foi inferior ao limite de detecção do método. Outros pesquisadores¹ reportaram a presença destes compostos trihalogenados, incluindo bromofórmio, em água finais, mas a possibilidade de que estes podem ser resultado do processo de cloração não foi sugerida.

A Tabela 3 apresenta os resultados das análises das amostras coletadas em vários estágios da planta de tratamento de esgoto local. Uma vez que esta planta de tratamento é utilizado tanto pelas grandes indústrias como pela área municipal, pode haver um grande número de substâncias orgânicas todo o tempo. Por causa das mudanças constantes na composição da água que entra na planta, obter comparações entre os dados quantitativos da água afluyente e efluente é difícil. O aumento na concentração de clorofórmio no efluente clorado, entretanto, parece ser devido a cloração. A variação nas concentrações de compostos clorados antes e após a cloração variaram de 0,2 a 1,2 µg/L, exceto para o clorofórmio que aumentou para 5 µg/L. Este acréscimo, enquanto pequeno, é superior à variação observada (± 20%) no método com menor limite de detecção. A proximidade dos resultados para os demais compostos clorados e dos pontos de coleta de amostras antes e após a cloração indicam que o aumento na concentração de clorofórmio é resultado do processo de cloração. Uma vez que a quantidade de cloro empregado na planta de tratamento de esgoto é pequena (0,25 ppm de cloro total) quando comparada com a aplicada na planta de tratamento de água, e que o tempo compreendido entre a coleta e a análise é menor que 2 horas, as baixas concentrações de clorofórmio não são inesperadas.

Conclusões

Foram detectados clorofórmio e outros metanos trihalogenados em várias usinas de abastecimento público. As maiores concentrações (37-150 µg/L) destes compostos foram encontradas em águas finais que tinham como fonte águas superficiais. A forma destes compostos eram resultado do processo de cloração da água durante o tratamento. Uma vez que o fator primário de limitação é a presença de cloro livre na água, a adição

repetida de cloro em vários estágios do processo de tratamento tem um papel importante na determinação final da concentração de organohalogênios.

Embora os compostos trihalogenados resultantes do processo de cloração não representam um perigo agudo aos Homens nos índices detectados (via oral, a dose letal de clorofórmio para ratos é 120 mg/Kg),¹² sua presença sugere a necessidade de se monitorar as águas finais no que diz respeito a estes e outros organohalogênios, e determinar se há a possibilidade de existirem efeitos crônicos. Existe a necessidade de se desenvolver metodologias analíticas para se estudar e entender, por completo, a química do processo de cloração.

Além do clorofórmio, outros compostos aromáticos e alifáticos halogenados foram detectados nas águas afluentes e efluentes da planta de tratamento de esgoto.

Agradecimentos

Os autores agradecem a James W. Eichelberger e Dr. Lawrence E. Harris por fornecerem as análises por GC-MS e Dr. Fred K. Kawahara por determinar os possíveis mecanismos de reação para a formação dos metanos trihalogenados.

Referências

1. KLEOPFER, R.D. & FAIRLESS, B.J. Characterization of Organic Components in a Municipal Water Supply. *Envir. Sci. Technol.*, 6:12:1036 (Nov. 1972).
2. NOVAK, J. ET AL. Analysis of Organic Constituents Present in Drinking Water. *Jour. Chromatog.*, 76:1:45 (Feb. 1973).
3. FRILLOUX, J. Identification of Hazardous Materials – Lower Mississippi River. Prog. Rprt. USPHS (Oct. 1970).
4. FRILLOUX, J. Petrochemical Wastes as a Pollution Problem in the Lower Mississippi River. EPA Rprt. Lower Mississippi Basin Ofce., Wtr. Qual. Ofce. Baton Rouge, La. (Oct. 1971).
5. GROB, K. & GROB, G. Organic Substances in Potable Water and its Precursor, Part II. Applications in the Area of Zurich. *Jour. Chromatog.*, 90:2:303 (Apr. 1974).
6. Industrial Pollution of the Lower Mississippi River in Louisiana. EPA, Region VI, Dallas, Tex. (Apr. 1972).
7. BELLAR, T.A. & SIGSBY, J.E. Analysis of Light Aromatic Carbonyls, Phenols, and Methyl Naphthylenes in Automotive Emissions by Gas Chromatography. EPA, Res. Triangle Pk., N.C. (1970).
8. BELLAR, T.A. & SIGSBY, J.E. Non-Cryogenic Trapping Techniques for Gas Chromatography. EPA, Res. Triangle Pk., N.C. (1970).
9. HELLER, S.R. Conservational Mass Spectral Retrieval System and its Use as an Aid in Structure Determination. *Anal. Chem.*, 44:12:1951 (Oct. 1972).
10. DEWAR, R.A. The Flame Ionization Detector: A Theoretical Approach. *Jour. Chromatog.*, 6:312 (1961).
11. GALLWAY, W.S.; STERNBERG, J.C.; & JONES, T.L. A Theoretical Interpretation of Hydrogen Flame Ionization Detector Response. 12th Pittsburgh Conf. on Anal. Chem. and Appl. Spectro., Pittsburgh, Pa. (Feb. 1961).
12. *Toxic Substances List 1972* (H.E. Christensen, editor). HEW, Health Svces. and Mental Health Admin., NIOSH, Rockville, Md. (1972).