



**I-404 - MONITORAMENTO DA FORMAÇÃO DE TRIALOMETANOS EM ÁGUAS BRUTA E TRATADA NA ETA CAPIM FINO – PIRACICABA – SP VIA CROMATOGRAFIA GASOSA: GC-ECD E HS-GC-MS**

**Maria Aparecida Carvalho de Medeiros<sup>(1)</sup>**

Engenheira Química pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCar. Mestre em Ciências pela – Universidade de São Paulo – USP. Doutora em Química pela – UNESP, Pós-Doutora na área Ambiental pela Universidad de La Rioja – UNIRIOJA– Espanha – Professora Doutora do Departamento de Saneamento Ambiental do CESET– Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

**Valéria Diniz Castilho<sup>(2)</sup>**

Bacharel em Química pela Universidade Metodista de Piracicaba – UNIMEP. Especialista em Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável pelo CESET-UNICAMP. Mestranda em Tecnologia e Inovação na área de Saneamento e Ambiente pelo CESET – UNICAMP, Coordenadora de Projeto da Empresa BIOAGRI Ambiental, Piracicaba.

**Luci C. Gheleri Andrietta<sup>(3)</sup>**

Bacharel em Química com atribuições tecnológicas pela – UNESP. Mestre em Ciências pela Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Coordenadora de Projeto da Empresa BIOAGRI Ambiental, Piracicaba.

**Débora Helena Hussar<sup>(4)</sup>**

Graduanda em Tecnologia em Saneamento Ambiental pelo CESET – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, bolsista de Iniciação Científica do CNPq.

**Antonio Carlos Ferreira<sup>(5)</sup>**

Bacharel em Química pela Universidade Metodista de Piracicaba – UNIMEP. Químico Responsável pela Estação de Tratamento de Água do SEMAE Piracicaba.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Paschoal Marmo, 1888, Jardim Nova Itália – CESET-UNICAMP, Campus de Limeira - Limeira - SP - CEP: 13484-370 - Brasil - Tel: (019) 2113-3335 - Fax: (019) 21133364. Email: mariaacm@ceset.unicamp.br

**RESUMO**

Os trialometanos (TAMs) são produtos resultantes da reação química do cloro livre e a matéria orgânica natural (MON), ácidos húmicos e ácidos fúlvicos (precursores). Os estudos relatam a formação de TAMs como uma função da concentração do precursor, tempo de contato, dose de cloro e pH, em Estações de Tratamento de Água (ETAs). Neste trabalho foi realizado o monitoramento dos TAMs nas amostras de água da ETA Capim Fino de Piracicaba-SP. Os métodos de extração líquido-líquido e em headspace(HS), com análise via cromatografia gasosa, com o detector de captura de elétrons (ECD) e de massas (MS) permitiram a determinação dos quatro TAMs (clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano e bromofórmio). O presente trabalho analisou a influência dos parâmetros pH e dosagem de cloro residual na ETA. A metodologia desenvolvida para a determinação de TAMs permitiu a quantificação e especiação dos TAMs, de acordo com os cromatogramas obtidos, através de injeções das amostras extraídas via LLE para as amostras de águas da ETA Capim Fino, ainda que preliminarmente foi evidenciado que há uma relação entre a cloração da água pela ETA e a presença de trialometanos, pois, houve aumento da concentração nas amostras analisadas das águas bruta e após a cloração, ou seja tratada. As análises de especiação dos THMs também foram realizadas pela metodologia HS-GC-MS para comparação com os resultados obtidos pela metodologia LLE-GC-ECD. Os resultados preliminares das análises cromatografias evidenciaram que todos os pontos coletados na rede de distribuição apresentaram valores dentro do máximo permitido pela Portaria 518 do Ministério da Saúde para os TAMs totais (menor do que 100 µg/L para os TAMs totais).

**PALAVRAS-CHAVE:** Tratamento de Água, Cromatografia Gasosa, Trialometanos

## INTRODUÇÃO

### – ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA DE ABASTECIMENTO

Nos últimos anos, um grande número de estações de tratamento de água (ETAs) tem-se defrontado com o problema de mananciais com alto teor de matéria orgânica. Embora não seja um problema recente, o efeito da queda da qualidade dos mananciais tem-se mostrado ser extremamente danoso ao meio ambiente, especialmente nos grandes centros urbanos, seja pelo aumento da quantidade de sólidos e da turbidez em corpos d'água, como também no provável aumento da sua toxicidade que, por sua vez, pode comprometer a estabilidade da vida aquática.

Na ETA Capim Fino de Piracicaba, local de estudo do presente trabalho, a água bruta é captada do rio Corumbataí, passando pelo tratamento convencional (DI BERNARDO, 2005) com a adição de cloreto férrico, cal, polímero não iônico e carvão ativado, coagulação, decantação, filtração e desinfecção com adição de flúor, depois segue para a rede de abastecimento.

A Figura 1 mostra um fluxograma geral do tratamento de água da ETA Capim Fino-Piracicaba-SP.

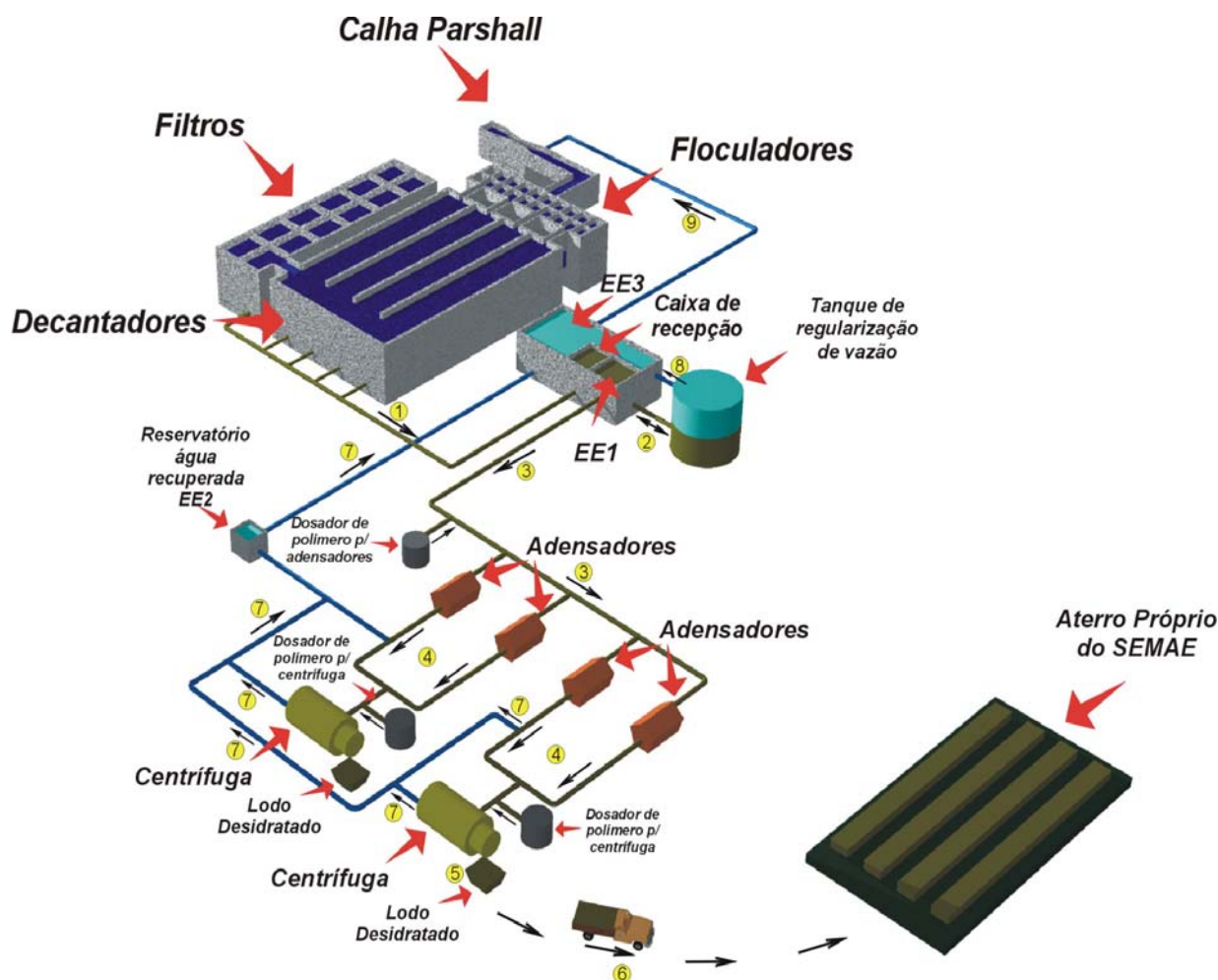


Figura 1 - Fluxograma geral do tratamento de água da ETA Capim Fino-Piracicaba-SP.



## – DESINFECÇÃO DE ÁGUAS

A desinfecção é o processo em que se usa um agente químico ou físico, com o objetivo de eliminar os microrganismos patogênicos presentes na água. Atualmente a desinfecção é considerada essencial para garantir a qualidade sanitária da água distribuída à população.

A maior parte das cidades do Brasil e do mundo utiliza o cloro como agente químico no processo de desinfecção nos seus sistemas de tratamento e de distribuição de água (KIM, 2002). O tratamento da água, seguido de filtração e desinfecção tem sido incluído entre os maiores avanços em Saneamento Básico e Saúde Pública. A desinfecção das águas de abastecimento público no Brasil, a curto e médio prazo, principalmente por razões econômicas, ainda é sinônimo de cloração. A desinfecção da água *via* cloração permitiu grandes benefícios para a população, por exemplo, a redução da incidência de febre tifóide e de outras doenças intestinais infecciosas.

## – OS TRIHALOMETANOS (TAMs)

Os Trihalometanos (TAMs) são um dos sub-produtos da desinfecção (DBPs) de águas para consumo humano. Dentre estes sub-produtos, eles foram os primeiros a serem identificados e são os mais importantes (MEDEIROS *et al.*, 2007a, 2008). Os compostos TAMs são controlados pela Legislação Brasileira, Portaria no 518, Padrões de Potabilidade do Ministério da Saúde, e estes não devem exceder a  $100 \mu\text{gL}^{-1}$ . A importância do estudo de formação de THMs em águas é devido ao risco potencialmente cancerígeno dos sub-produtos de desinfecção, em especial os trihalometanos (CHEN *et al.*, 2008, MEDEIROS *et al.*, 2008)

Os TAMs encontrados na água de consumo humano são membros da família dos compostos organohalogenados como genericamente são designados os derivados do metano, onde três dos quatro átomos de hidrogênio são substituídos por três átomos de Cloro, Bromo ou Iodo. Os principais TAMs são Triclorometano ou Clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ), bromodiclorometano ( $\text{CHBrCl}_2$ ), dibromoclorometano ( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ) e Tribrometano ou Bromofórmio ( $\text{CHBr}_3$ ). O clorofórmio e os demais THMs são formados pela reação química entre o Cloro aplicado e os ácidos húmicos e ácidos fúlvicos (precursores). Estas substâncias são derivadas da decomposição da matéria orgânica natural (MON).

CHEN *et al.* (2008) estudaram os sub-produtos da desinfecção (DBPs) e seus precursores em Estação de Tratamento de Água no norte da China, tendo sido observados mudanças sazonais.

MEDEIROS *et al.* (2008) publicaram um estudo sobre o monitoramento da formação de trihalometanos na Estação de Tratamento de Água de Logroño (La Rioja, Espanha) e na rede de distribuição, tendo sido determinado concentrações de TAMs na rede de distribuição, adicionalmente, foi realizado um estudo para obter correlação entre os parâmetros pH, dosagem de cloro livre e combinado, concentrações de TAMs. Adicionalmente, foram apresentadas as diferentes técnicas de extração utilizadas para a análise de trihalometanos, dentre as quais, ressalta-se a extração por headspace estático com posterior análise via cromatografia gasosa (HS-GC).

## - OBJETIVOS

Os objetivos do presente trabalho são: o monitoramento da formação de THMs na ETA Capim Fino, buscando ampliar o desenvolvimento de uma metodologia de análise dos TAMs mediante cromatografia gasosa-detector de captura de elétrons (GC-ECD), aplicando a técnica de extração Head-Space (HS-GC-ECD) para a extração dos TAMs das amostras de água da água bruta, tratada e distribuída na rede de distribuição da ETA Capim Fino na cidade de Piracicaba. Adicionalmente, tem-se também como objetivo estudar os vários fatores que contribuem para a formação dos TAMs.

Como parte importante deste trabalho tem-se o desenvolvimento do método de análise *via* extração por headspace estático e posterior análise via Cromatografia Gasosa-Detector de Captura de Elétrons (HS-GC-ECD), incluindo a preparação das soluções padrões, determinação dos limites de detecção e quantificação, assim como a recuperação.

A justificativa do desenvolvimento e aplicação desta nova metodologia se faz necessário, principalmente, devido à carência de estudos dessa natureza no Brasil. Outro aspecto que deve ser ressaltado é a aplicação de



uma técnica confiável que é a cromatografia gasosa acoplada com o detector de captura de elétrons de baixo limite de detecção que efetivamente é uma alternativa para analisar compostos orgânicos clorados em águas.

### - METODOLOGIAS, COLETA E PREPARO DAS AMOSTRAS DE ÁGUA

Foram coletadas amostras na ETA Capim Fino, localizada no município de Piracicaba, amostras de água em cinco pontos: água bruta, água alcalinizada, água floculada, água decantada, água de lavagem do filtro e tratada, assim como em pontos de rede de distribuição, sendo preservadas em baixa temperatura (aproximadamente 4 °C) até o momento da realização das análises no laboratório. Serão realizadas também análises de pH, oxigênio dissolvido (OD), turbidez, condutividade, demanda química de oxigênio (DQO) e série de sólidos.

As amostras de água, após serem coletadas serão analisadas de acordo com o as metodologias do “Standard Methods for Examination for Water and Wasterwater” para análises físico-químicas, bem como as metodologias adaptadas e utilizadas em aulas de Laboratório de Saneamento II (MEDEIROS *et al.*, 2007b).

### - MÉTODOS

No Brasil, os TAMs são controlados pela Legislação Brasileira, Portaria no 518, do Ministério da Saúde de 2004, e estes não devem exceder a 100 µg/L. Tendo em vista a qualidade das águas dos mananciais do Brasil e a prática de cloração como processo de desinfecção, estima-se que uma grande parte da população brasileira está exposta aos subprodutos da cloração de águas e aos riscos inerentes de contaminação.

Será efetuado o desenvolvimento do método de análise *via* Head-Space estático-Cromatografia Gasosa-Detector de Captura de Elétrons (HS-GC-ECD), incluindo a preparação das soluções padrões, determinação dos limites de detecção e quantificação, assim como a recuperação, ampliando os estudos que estão sendo realizados por YAMAMOTO (2007).

Uma das técnicas mais comuns usadas para isolar compostos orgânicos voláteis de amostras de água é a extração em fase gasosa. A técnica de análise por headspace estático (HS) é baseada no fenômeno de partição entre as fases líquidas e gasosas. A fase gasosa (headspace) é analisada junto com os compostos voláteis que foram evaporados da fase líquida. Assim, neste trabalho serão coletadas amostras de águas em vials de 40 mL com tampa contendo septo de silicone para posterior extração via a técnica headspace estático e posterior injeção no cromatógrafo a gás (HS-GC) com seringa adequada.

A nova metodologia de análises de TAMs desenvolvida foi aplicada no monitoramento da ETA Capim Fino que abastece a cidade de Piracicaba-SP visa à detecção do quatro compostos que totalizam os TAMs: Clorofórmio, bromodichlorometano, dibromochlorometano e o Bromofórmio. Testes preliminares com amostras coletadas na ETA Capim Fino, utilizando um cromatógrafo a gás Thermo Finningan-detector de Captura de elétrons (ECD). Os padrões de THM foram adquiridos da AccuStandard. Utilizou-se também um cromatógrafo a Gás (GC) acoplado a um detector de espectrometria de massas (MS), fabricado pela Varian, GC-MS, modelo Saturn 2100.

### - SOLVENTES E REAGENTES

Os seguintes solventes e reagentes foram utilizados no desenvolvimento deste trabalho: Acetona, Acetato de Etila, Água Destilada e ultrapura Milli-Q, Ácido Fosfórico, todos de grau P.A. e marca Synth.

Também se utilizou uma solução preparada pela ACCUSTANDARD.INC contendo concentrações conhecidas de Clorofórmio (200,1 µg/mL), Bromofórmio (200,0 µg/mL), Dibromochlorometano (200,1 µg/mL) e Dichlorobromometano (207,1 µg/mL) utilizando solvente Metanol. Tendo uma concentração de 2000 mg/L de TAMs.

### - PREPARO DAS SOLUÇÕES PADRÕES

A calibração para as análises cromatográficas foi efetuada a partir da preparação de soluções padrões de concentrações 10, 20, 40, 80 e 120 µg/L da solução adquirida da ACCUSTANDARD.INC utilizando como



solvente o éter etílico, em seguida, estas soluções foram injetadas no cromatógrafo, obtendo-se a curva de calibração que foi posteriormente utilizada para as análises de amostras de águas coletas na ETA Capim Fino.

### - EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS

Os procedimentos para análise cromatográfica à detecção e quantificação dos herbicidas foram realizadas em um Cromatógrafo a Gás Trace Thermo Finnigan, modelo TRACE – CG 2000, equipado com o detector ECD (Electron Capture Detector,  $^{63}\text{Ni}$ ). A coluna cromatográfica utilizada foi da marca OHIO VALLEY, OV-5, com dimensão 30 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno. Um cromatógrafo a Gás (GC) acoplado a um detector de espectrometria de massas (MS), fabricado pela Varian, GC-MS, modelo Saturn 2100.

Os demais equipamentos utilizados foram os seguintes: pHmetro ORION, modelo 720, Espectrofotômetro HACH, DR-2000, Turbidímetro HACH, 2100P, Condutivímetro DIGIMED DM3, Balança Analítica OHAUS modelo AP210S, Agitador magnético, Bloco extrator.

### - ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

Fez-se um trabalho preliminar para determinação das melhores condições de análise, nas quais foi conseguida boa separação e análise dos THMs num menor tempo possível.

O método escolhido para análise quantitativa foi o de padronização externa, utilizando como padrões os trihalometanos: Clorofórmio, Bromodiclorometano, Dibromoclorometano, Bromofórmio da Accustandard.

### - RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises de TAMs por cromatografia gasosa foram realizadas, sendo que foram efetuadas as extrações conforme descritas na parte experimental. A Figura 1 mostra um cromatograma de uma injeção de um padrão contendo todos os analitos de TAMs.

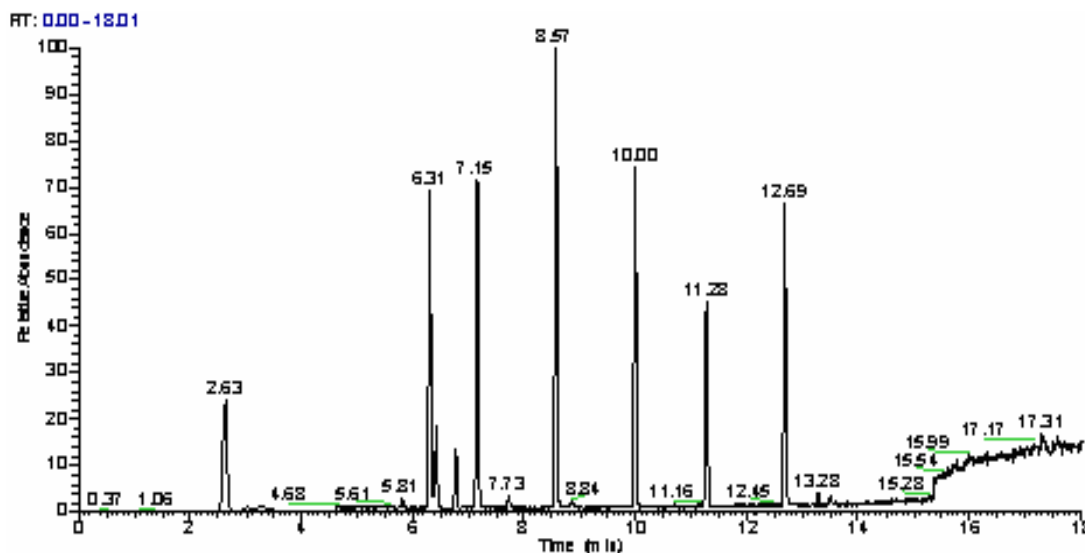


Figura 1 – Cromatograma de um padrão contendo todos os analitos de TAMs. Observação: Os picos correspondem aos seguintes tempos de retenção e compostos: 6,31 – clorofórmio (THM), 6,43 – dibromofluormetano (surrogate), 7,16 – fluorobenzeno (padrão interno), 7,73 – bromodiclorometano (THM), 8,57 – tolueno-d8 (surrogate), 9,25 – dibromoclorometano (THM), 10,0 – clorobenzeno-d5 (padrão interno), 10,83 – bromofórmio (THM), 11,28 – p-bromofluorbenzeno (surrogate), 12,69 – 1,4-diclorobenzeno-d4 (padrão interno).

De acordo com a Figura 1, nota-se os picos referentes aos compostos clorofórmio, bromodiclorometano, dibromo clorometano, e bromofórmio, assim como do padrão interno fluorobenzeno.



A Figura 2 mostra as curvas de calibrações para os padrões de TAMs, o clorofórmio, o dibromoclorometano, o bromodichlorometano e o bromofórmio. Nota-se que para todos os compostos, os coeficientes de correlações foram maiores do que 0,99, indicando um ajuste linear dentro dos critérios de validação.

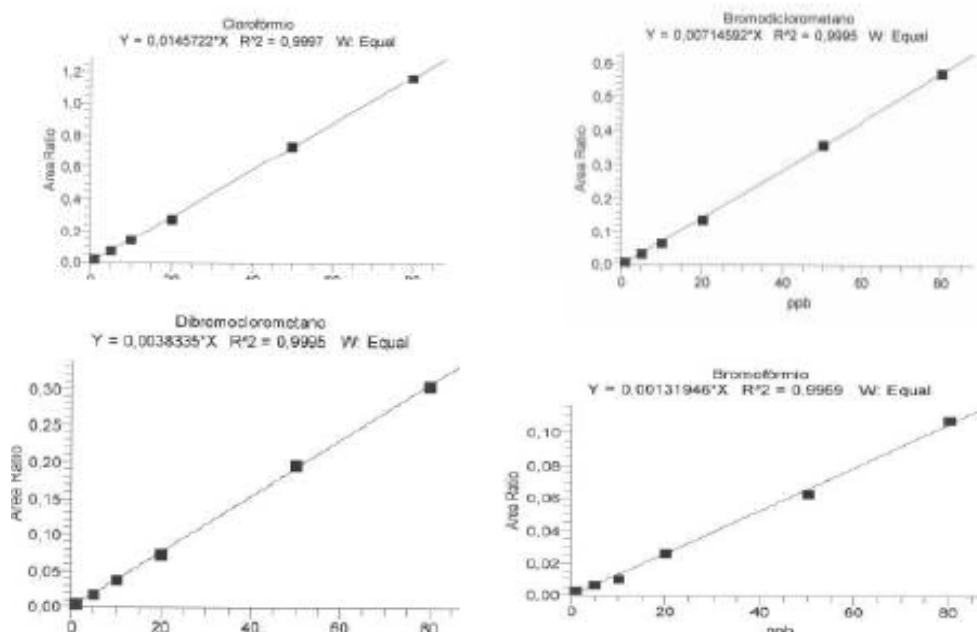


Figura 2 - Curvas de calibrações para padrões de TAMs, o clorofórmio, o dibromoclorometano, o bromodichlorometano e o bromofórmio.

A Tabela 1 apresenta as concentrações dos principais TAMs e o valor de TAMs total das amostras coletadas na ETA Capim Fino. Em cada amostra foi realizada a extração em duplicata e também foram realizadas injeções em duplicata para cada uma das extrações.

Tabela 1 - Concentrações de TAMs das amostras de água da ETA Capim Fino.

| Data       | Amostra de água | Clorofórmio ( $\mu\text{g/L}^{-1}$ ) |       |       | Bromodichloro-metano ( $\mu\text{g/L}^{-1}$ ) |      |       | Dibromocloro-metano ( $\mu\text{g/L}^{-1}$ ) |      |       | Bromofórmio ( $\mu\text{g/L}^{-1}$ ) |      |       | TAMs total ( $\mu\text{g/L}^{-1}$ ) |
|------------|-----------------|--------------------------------------|-------|-------|---|------|-------|--|------|-------|--------------------------------------|------|-------|-------------------------------------|
|            |                 | 1º                                   | 2º    | Media | 1º  | 2º   | Media | 1º   | 2º   | Media | 1º                                   | 2º   | Media |                                     |
| Janeiro/08 | Bruta           | 5,93                                 | 5,93  | 5,93  | N.D.  | N.D. | N.D.  | N.D.   | N.D. | N.D.  | N.D.                                 | N.D. | N.D.  | 5,93                                |
|            | Tratada         | 18,59                                | 18,59 | 18,59 | N.D.  | N.D. | N.D.  | N.D.   | N.D. | N.D.  | N.D.                                 | N.D. | N.D.  | 18,59                               |
| Março/08   | Bruta           | 92,26                                | 14,57 | 53,41 | 7,46  | 2,14 | 4,8   | N.D.   | N.D. | N.D.  | N.D.                                 | N.D. | N.D.  | 58,21                               |
|            | Tratada         | 27,25                                | 85,38 | 56,32 | 5,56  | 0,73 | 3,14  | 4,68   | 0,26 | 2,47  | 3,32                                 | 0,67 | 1,99  | 63,92                               |
| Abril/08   | Bruta           | 12,39                                | 6,77  | 9,58  | N.D.  | 0,29 | 0,29  | N.D.   | N.D. | N.D.  | N.D.                                 | N.D. | N.D.  | 9,90                                |
|            | Tratada         | 18,97                                | 9,24  | 14,10 | N.D.  | N.D. | N.D.  | N.D.   | N.D. | N.D.  | N.D.                                 | N.D. | N.D.  | 14,10                               |
| Maio/08    | Bruta           | 2,21                                 | 6,67  | 4,44  | N.D.  | N.D. | N.D.  | N.D.   | N.D. | N.D.  | N.D.                                 | N.D. | N.D.  | 4,44                                |
|            | Tratada         | 30,82                                | 58,88 | 44,85 | 0,56  | 2,77 | 1,66  | N.D.   | 0,60 | 0,60  | N.D.                                 | 1,80 | 1,80  | 48,91                               |
| Junho/08   | Bruta           | 1,00                                 | 1,00  | 1,00  | 1,00  | 1,00 | 1,00  | N.D.   | N.D. | N.D.  | 1,00                                 | 1,00 | 1,00  | 3,00                                |
|            | Tratada         | 73,00                                | 73,00 | 73,00 | 4,00  | 4,00 | 4,00  | 1,00   | 1,00 | 1,00  | 1,00                                 | 1,00 | 1,00  | 79,00                               |

## - CONCLUSÕES/RECOMENDAÇÕES

Os estudos de recuperação e os resultados da calibração permitiram a aplicação da metodologia para a determinação de TAMs para a análise de amostras de água coletadas na ETA Capim Fino com resultados preliminares coerentes.

A metodologia desenvolvida para a determinação de TAMs permitiu a quantificação e especiação dos TAMs, de acordo com os cromatogramas obtidos, através de injeções das amostras extraídas via LLE para as amostras de águas da ETA Capim Fino, ainda que preliminarmente foi evidenciado que há uma relação entre a cloração



da água pela ETA e a presença de trihalometanos, pois, houve aumento da concentração nas amostras analisadas das águas bruta e após a cloração, ou seja tratada. As análises de especiação dos TAMs também foram realizadas pela metodologia HS-GC-MS tendo sido obtidos resultados coerentes com aqueles oriundos da metodologia LLE-GC-ECD.

Os testes de recuperação foram realizados com água ultrapura MilliQ e com amostras de água bruta, através da fortificação com 1 mL da solução padrão de TAMs (20,0 ng/ $\mu$ L) em triplicata. Os resultados das recuperações (88,4%) ficaram dentro dos valores aceitos para validação de métodos (70 a 120%).

Os resultados preliminares para a determinação de TAMs evidenciaram que as concentrações de TAMs total na água tratada e nos pontos de rede analisados estão dentro da Portaria 518, pois, ficaram abaixo de 100  $\mu$ g/L. O presente trabalho está em andamento e tem sido estudado os fatores que influenciam a formação de TAMs, analisando-se os parâmetros: pH, cor, matéria orgânica e dosagem cloro na pré e pós-cloração, assim como a concentração de cloro residual.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AWWA - **Standard Methods for Examination for Water and Wasterwater**, 19a. Edição, 1995.
2. - DI BERNARDO, L. & DI BERNARDO DANTAS, A. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. Editora RIMA: vol 1 e 2, 2005.
3. KIM, J.; CHUNG, Y.; SHIN, D.; KIM, M.; LEE, Y.; LIM, Y.; LEE, D. **Chlorination by-products in surface water treatment process**. *Desalination*, v. 15, p. 1-9, 2002.
4. CHEN, C. et al. *Science of The Total Environment*, **Disinfection by-products and their precursors in a water treatment plant in North China: Seasonal changes and fraction analysis** in press.
5. MEDEIROS, M.A.C.; SAN JUAN, P. M. CARRILLO, J. D., TENA, M.T. **“Determinação de trihalometanos em água de consumo mediante HS-SPME-GC-MS”**. *Autores: Maria Aparecida Carvalho de Medeiros, Pedro Manuel San Juan Escalona, Jose David Carrillo, Maria Teresa Tena Vázquez de la Torre*. 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental de 02 a 07 de setembro de 2007 - Belo Horizonte/MG-Brasil, 2007a.
6. - MEDEIROS, M. A. C., SOBRINHO, G. D.; ALBUQUERQUE, A. F.; OLIVEIRA, A. C., VENDEMIATTI, J. A. S.. **Apostila de Laboratório de Saneamento II – ST405 – CESET/UNICAMP**, 2007b.
7. MEDEIROS, M. A. C., ESCALONA, P. M. S. J., CARRILLO, J. D., TENA, M. T. V. T. **“Monitoring of Trihalomethanes Formation via Chlorination of Water in a Spanish Water Treatment Plant and Its Water Distribution System”** In: International Symposium on Sanitary and Environmental Engineering, 2008, Florence. **International Symposium on Sanitary and Environmental Engineering- June 24 | 27, 2008**.
8. - YAMAMOTO, R. Projeto de iniciação científica PIBIC-UNICAMP, 2007, **Título: “Determinação da Formação de Trihalometanos em Águas de Abastecimento na ETA Capim Fino – Piracicaba –SP Via Cromatografia Gasosa (GC-ECD)”**, Orientadora: Profa.Dra. Maria Aparecida Carvalho de Medeiros.