

VII-006 - ALGAS E URINA COMO PRECURSORES DA FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS ORGÂNICOS HALOGENADOS EM ÁGUAS DE PISCINAS

Cristina Filomêna Pereira Rosa Paschoalato⁽¹⁾

Engenheira Química, Mestre e Doutora em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP). Professora da Universidade da Associação de Ensino de Ribeirão Preto (UNAERP) Ribeirão Preto-SP.

Deborah Fachina Butião

Mestranda em Tecnologia Ambiental pela Universidade da Associação de Ensino de Ribeirão Preto (UNAERP) Ribeirão Preto-SP.

Bruno Moreira Da Silva

Aluno de Iniciação Científica do Curso de Engenharia Química da UNAERP.

Carmen Silvia Gonçalves Lopes

Química Industrial, Mestre em Química Orgânica pela Universidade de São Paulo (USP), Doutoranda em Engenharia de Produção pela EESC-USP, coordenadora e docente do curso de Engenharia da UNAERP.

Marcia Máisa de Freitas Afonso

Engenheira Química, Mestre e Doutora em química orgânica pelo IQRP USP e docente do Curso de Engenharia Química da UNAERP.

Endereço⁽¹⁾: Rua Argeu Fuliotto, 419 Ribeirânia - Ribeirão Preto-SP CEP: 14096-520 - Tel.: (16) 3603 6718. e-mail: cpaschoa@unaerp.br ou lrh@unaerp.br

RESUMO

A desinfecção das águas das piscinas é essencial para proteger usuários contra transmissões de doenças. Porém, a exposição (via dérmica e inalatória) a compostos orgânicos halogenados, conhecidos como subprodutos da desinfecção podem causar problemas na saúde. Na década de 70, foram divulgados os primeiros resultados dos estudos realizados pelo Instituto Nacional de Câncer (EUA) com a correlação positiva entre os níveis de trihalometanos (TAM) e sua carcinogenicidade em camundongos. Os indesejáveis subprodutos formados em águas de piscinas tem sido motivação de pesquisas nas áreas de saúde pública e saneamento. A preferência pela utilização de sais derivados de cloro na desinfecção é devido à praticidade de aplicação, residual persistente, baixo tempo de contato, viabilidade econômica e efetividade na inativação de microrganismos patogênicos. A presença de precursores nas águas de piscinas, principalmente matéria orgânica, algas e urina, combinados ao uso do cloro para promover a desinfecção, através de uma reação química de oxidação, possibilita a formação indesejável dos subprodutos orgânicos halogenados (SOH), conhecido como subprodutos da desinfecção. Neste sentido, a presente pesquisa teve por objetivo avaliar o potencial de formação de 12 compostos orgânicos halogenados em águas de piscina sendo: trihalometanos (clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano e bromofórmio); haloacetonas (1,1-dicloropropanona e 1,1,1-tricloropropanona); haloacetoneitrilas (tricloroacetoneitrila, dicloroacetoneitrila bromocloroacetoneitrila e dibromoacetoneitrila); cloro hidrato e cloropicrina e verificar a influencia dos precursores algas e urina no potencial de formação dos subprodutos orgânicos halogenados devido ao uso do cloro no tratamento. Nos resultados dos ensaios de potencial de formação de subprodutos para águas contaminadas com precursores, a urina apresentou maior potencial formação de clorofórmio. Pode-se concluir que os precursores estudados, tanto algas como urina, são causadores da formação de subprodutos da desinfecção. Desta forma recomenda-se que os tratamentos das águas de piscinas sejam adequados, evitando uso excessivo de agentes desinfectantes a base de cloro, promover a inibição do desenvolvimento de algas e conscientização dos banhistas.

PALAVRAS-CHAVE: Subprodutos orgânicos halogenados, trihalometanos, desinfecção, piscinas, clorofila-a.

OBJETIVO

O objetivo da pesquisa foi avaliar a potencialidade dos precursores algas e urinas existentes em águas de piscinas quanto à formação de subprodutos orgânicos halogenados.

METODOLOGIA

Os ensaios para determinação do potencial de formação de subprodutos orgânicos halogenados (PFSOH) em águas contaminadas com algas e urina foram realizados segundo adaptações da metodologia 5710 A e B (APHA *et al.*, 1998), que baseia-se na avaliação da capacidade de um precursor existente na água bruta de um determinado manancial destinado ao uso para o abastecimento na formação de subprodutos.

Na Figura 1 está apresentado um fluxograma com o resumo da metodologia empregada para determinação do potencial de formação de 7 dias para águas contendo algas e urina.

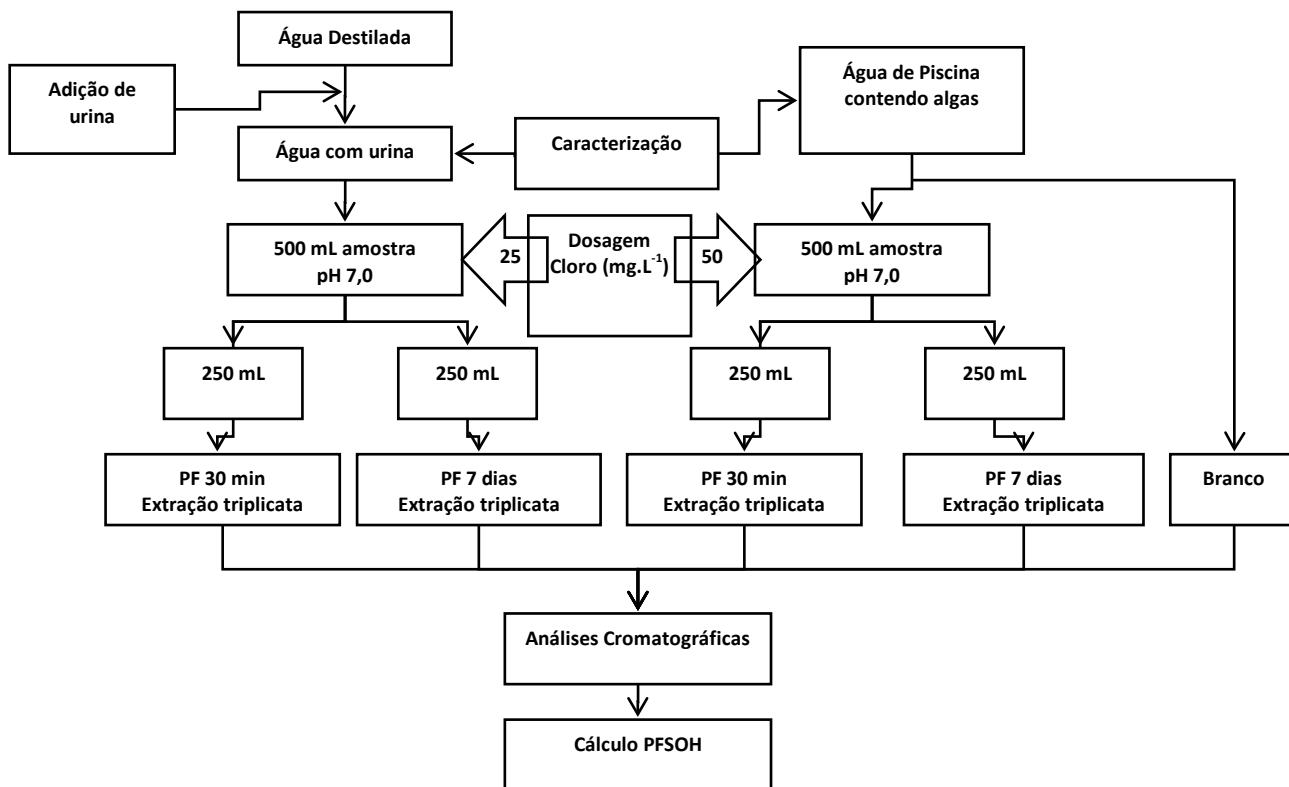


FIGURA 1 – Fluxograma da metodologia de potencial de formação de SOH.

Na metodologia adaptada, a determinação do potencial de formação para algas considerou-se uma água de piscina, que foi mantida sob forte iluminação, para que houvesse um maior crescimento de algas e no potencial de formação para urina foi utilizada água destilada sinteticamente contaminada com urina.

O ensaio consiste na simulação de uma dosagem de cloro excessiva que após 7 dias de contato em condições controladas de pH 7,0 (adição de tampão de fosfato) e temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$, se obtém um residual de cloro livre entre 3,0 e 5,0 mg.L^{-1} . O PFSOH é calculado pela diferença entre a quantidade de subprodutos formados no tempo de contato de 7 dias (SOH_7) e a quantidade de subprodutos formados no tempo de contato de 30 minutos (SOH_0).

As caracterizações químicas das amostras foram realizadas de acordo com o APHA *et al.* (2005) para os seguintes parâmetros: pH, cor real e cor aparente, absorvância em 254 nm, turbidez, carbono orgânico dissolvido (COD), fósforo e nitrogênio amoniacal. Na determinação de clorofila-*a* foram feitos ensaios segundo Di Bernardo *et al.* (2010).

O procedimento de análise cromatográfica baseou-se no método descrito pela USEPA 551.1 (1995), nas adaptações de Paschoalato (2005) e Paschoalato *et al.* (2010) sendo que o método foi validado segundo as recomendações do INMETRO (2007) e ANVISA (2003).

Utilizou-se um cromatógrafo a gás (CG), da marca Varian, modelo 3600CX, com detector de captura de elétrons (DCE) para a determinação simultânea de 12 subprodutos orgânicos halogenados, sendo eles : trialometanos (clorofórmio, bromodiclorometano, bromofórmio e dibromoclorometano); cloro hidratado (hidrato de tricloroacetandéido); haloacetônitrilas (bromocloroacetônitrila, dibromoacetônitrila, dicloroacetônitrila e tricloroacetônitrila); halocetonas (1,1-dicloro-2-propanona e 1,1,1-tricloro-2-propanona) e cloropicrina.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados dos parâmetros obtidos na caracterização das águas de estudo contaminada com algas e urina que foram utilizadas nos ensaios de potencial de formação de subprodutos.

TABELA 1 – Caracterização das águas de estudo contaminadas com algas e urina.

Parâmetro	Unidade	Águas de Estudo	
		Algas	Urina
Absorbância 254 nm	adimensional	0,0152	0,0288
Cor verdadeira	uH	< 1	< 1
pH	adimensional	4,10	6,58
Turbidez	uT	6,24	0,92
Nitrogênio total de Kjeldahl	mg N-NH ₃ .L ⁻¹	51,24	2,18
Nitrogênio amoniacal	mg N-NH ₃ .L ⁻¹	0,34	0,19
Nitrogênio orgânico	mg N-NH ₃ .L ⁻¹	50,9	1,99
Carbono orgânico dissolvido	mg C.L ⁻¹	11,51	46,85
Fósforo total	mg P.L ⁻¹	n.a.	1,00
Clorofila- <i>a</i>	mg.L ⁻¹	0,41	n.a.

n.a.: não analisado.

Nos resultados obtidos da caracterização da água de estudo os valores de pH foram: 4,10 para água com algas e 6,58 para água com urina. Segundo Rook (1974), a formação de trialomentos tende a aumentar em meio alcalino. Considerando que para ensaio de PF as águas de estudo foram tamponadas em pH 7,0, não houve interferência do pH na formação dos subprodutos.

Para a água de estudo contaminada com algas, observou-se que a presença de clorofila-*a* resultou em incrementos nos valores de turbidez, cor aparente, carbono orgânico dissolvido e absorbância em 254nm. Esta água de estudo representa tipicamente a qualidade de água de piscinas, em cujo tratamento é recomendado por fabricantes de produtos químicos, o uso de dosagens de choque com cloro como oxidante para remoção de algas, considerando que pela hipótese relatada por Carvalho (2010), há uma possível correlação entre a presença de clorofila-*a* e a formação de TAM.

Em pesquisa realizada por El-Aty *et al.* (2009), comprova-se que algas verdes têm mais influência na formação de subprodutos do que algas azuis, devido à presença de clorofila-*a* e à composição bioquímica celular das algas, tais como carboidratos, lipídios e proteínas. Portanto, as algas são potencialmente precursoras da formação de subprodutos da cloração.

Nos resultados obtidos na caracterização de água com urina, sinteticamente preparada, destaca-se o valor de carbono orgânico dissolvido de 46,85 mg.L⁻¹. Os demais parâmetros não apresentaram resultados significativos quando comparados aos resultados da água contaminada com algas.

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados do PF de subprodutos para água contendo algas. Os ensaios foram realizados em triplicata e um branco e estão expressos em µg.L⁻¹, com respectivas médias e desvio-padrão.

Nos ensaios de PF com água contendo algas, partiu-se de uma concentração de clorofila-*a* na água de piscina de 0,41 mg.L⁻¹ e os resultados foram significativos para cloro hidratado, clorofórmio, dicloroacetônitrila e 1,1-dicloropropanona. Estes resultados podem ser comparados com os obtidos por Thehy e Bieber (1981) (apud

Carvalho, 2010)¹, quando ocorre cloração em água contendo algas resultando na formação haloacetônitrilas, especificamente a dicloroacetônitrila devido à composição química celular das algas, ricas em aminoácidos.

Os resultados do PF para o composto 1,1,1-tricloropropanona apresentou valor negativo, indicando uma possível degradação ao longo do tempo. Para os demais compostos investigados, os resultados de PF ficaram abaixo do limite de detecção da metodologia (0,1µg.L⁻¹).

Dentre os compostos investigados o cloro hidratado resultou em um PF de 77,49 ± 4,0 µg.L⁻¹, seguido de clorofórmio com 64,11 ± 4,2 µg.L⁻¹, resultados também observados por El-Aty *et al.* (2009), nota-se a formação de clorofórmio quando há presença de clorofila-*a*.

Tabela 2 – Resultados de média (n=3) e desvio padrão do PF de subprodutos orgânicos halogenados (µg.L⁻¹) para água contendo algas nos tempos de contato de 30 minutos e 7 dias.

Subprodutos orgânicos halogenados	Branco		Ti = 30 min		Tf = 7 dias		PF (µg/L)
	Méd	Desv	Méd	Desv	Méd	Desv	
Clorofórmio	43,23	1,89	51,21	2,88	115,32	4,21	64,11
Tricloroacetônitrila	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Dicloroacetônitrila	25,09	1,48	27,54	1,12	31,56	1,19	4,02
Bromodiclorometano	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cloro Hidrato	59,19	5,12	54,79	1,46	132,28	4,00	77,49
1,1- dicloropropanona	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cloropicrina	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	2,62	0,12	2,62
Dibromoclorometano	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Bromocloroacetônitrila	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
1,1,1-tricloropropanona	48,40	5,17	48,29	2,55	34,02	1,36	-14,27
Dibromoacetônitrila	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Bromofórmio	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

Limite de quantificação: 0,01µg/L

Na Figura 3 está apresentado um cromatograma obtido de uma das amostras (A) da triplicada no tempo de 7 dias, os sinais apresentaram amplitude elevada (µV) e um formato triangular bem definido, sem agrupamento com demais compostos.

1 TREHY, M. L.; BIEBER, T. I. Detection, identification and quantitative analysis of dihaloacetone nitriles in chlorinated natural water. In: Mich, A. A. *Advances in the Identification & Analysis of Organic Pollutants in Water*. Ann Arbor Science Publishers, Vol. 2, 1981.

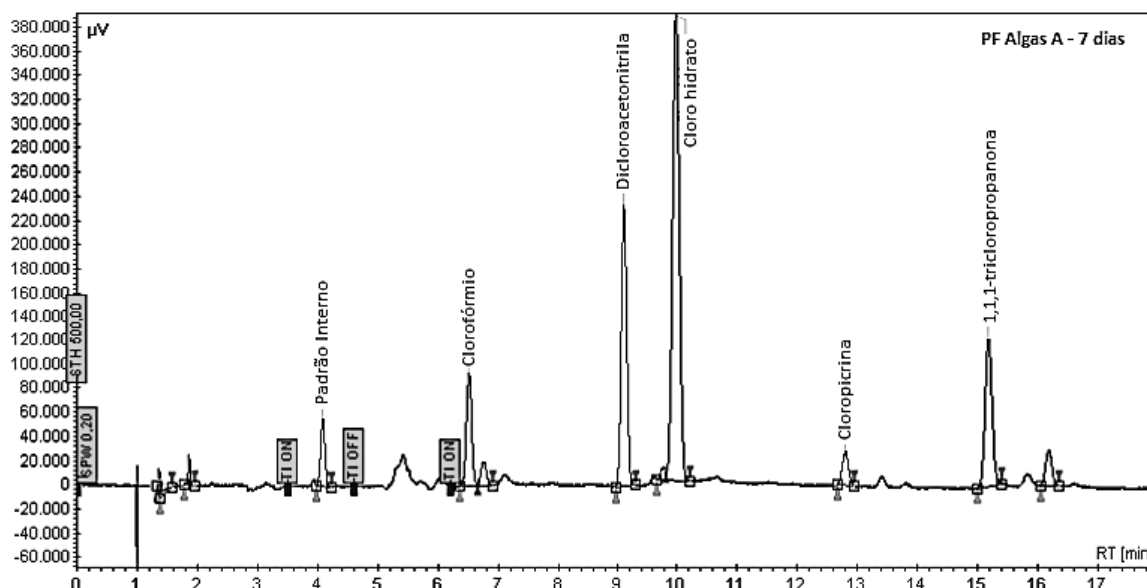


FIGURA 3 – Cromatograma obtido no potencial de formação de subprodutos para algas no tempo de contato de 7 dias.

Os resultados do PF para água contendo urina o composto dicloroacetnitrila resultou em um valor negativo, como mostra a Tabela 3, indicando que possa ter ocorrido uma degradação ao longo do tempo.

Conforme observado por Kim *et al.* (2002), comparando-se a formação de subprodutos a partir da urina verificou-se a formação de clorofórmio, cloro hidrato e dicloroacetnitrila em águas contaminadas com matéria orgânica humana.

Nos demais compostos investigados, os resultados ficaram abaixo do limite de detecção da metodologia ($0,01 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). Dentre os compostos analisados o clorofórmio obteve potencial de formação de $54,15 \pm 1,46 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, seguido de cloro hidrato com $39,63 \pm 2,18 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tabela 3 – Resultados de média (n=3) e desvio padrão dos PF de subprodutos orgânicos halogenados ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) para água contendo urina nos tempos de contato de 30 minutos e 7 dias.

Subprodutos orgânicos halogenados	Ti = 30 min		Tf = 7 dias		PF ($\mu\text{g}/\text{L}$)
	Méd	Desv	Méd	Desv	
Clorofórmio	<0,01	<0,01	54,15	1,46	54,15
Tricloroacetnitrila	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Dicloroacetnitrila	2,25	0,04	0,05	0,07	-2,20
Bromodiclorometano	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cloro Hidrato	3,62	0,18	43,25	2,18	39,63
1,1- dicloropropanona	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cloropicrina	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Dibromoclorometano	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Bromocloroacetnitrila	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
1,1,1-tricloropropanona	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Dibromoacetnitrila	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Bromofórmio	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

Na Figura 4 está apresentado um cromatograma de uma das amostras (A) contaminada por Urina de uma das triplicadas no tempo de 7 dias. Os sinais apresentaram amplitude elevada (μV) e um formato triangular bem definido, sem agrupamento com demais compostos.

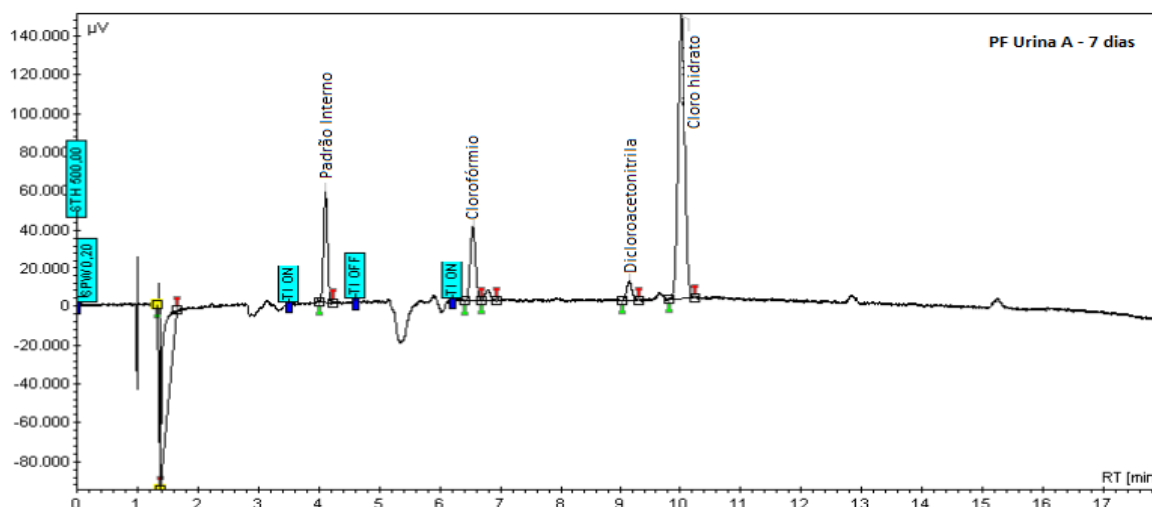


Figura 5.31 – Cromatograma obtido ensaio de formação de subprodutos para urina após 7 dias

Pelos resultados obtidos, não houve a formação de clorofórmio em tempo de contato de 30 minutos, apenas os compostos dicloroacetnitrila ($2,25 \pm 0,04 \mu\text{g.L}^{-1}$) e cloro hidratato. O aumento da concentração de clorofórmio foi proporcional ao tempo de contato, o composto DCAN foi formado inicialmente, mas após 7 dias, possivelmente ocorreu uma degradação. De acordo com Trehy e Bieber (1980) (*apud* Ueno *et al.* 1996)², o composto dicloroacetnitrila se decompõe formando ácido tricloroacético e clorofórmio, o que justificaria o valor negativo após 7 dias de contato e maior concentração de clorofórmio. O cloro hidratato também atua como precursor, contribuindo para o aumento de concentração do composto.

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Com base nas análises dos resultados obtidos, conclui-se que algas e urina são precursores da formação dos subprodutos da desinfecção em águas de piscinas, sendo que as algas apresentaram maior potencial de formação de subprodutos orgânicos halogenados em relação à urina.

Alerta-se para a necessidade de manutenção sobre o controle do crescimento de algas nas águas de piscinas, prevenindo assim a utilização de dosagens excessivas na cloração (tratamento de choque) das mesmas e a indesejável formação de subprodutos da desinfecção.

Dentre os compostos analisado, Clorofórmio e Cloro Hidrato foram os que apresentaram maiores potenciais de formação. Considerando a exposição do usuário de piscinas aos subprodutos da desinfecção pelo contato com a água, possibilitando adsorção pela pele ou inalação, recomenda-se a realização de estudos sobre os riscos a saúde.

² BIEBER, T. I.; TREHY, M. L. Effects of commonly used water treatment processes on the formation of THMs and DHANs. *Annual Conference Proceedings American Water Works Association*, p. 125-136, 1980.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA); Resolução (RE) n° 899, de 29/05/2003: *Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos*, Ministério da Saúde: Brasil 2003.
2. American Public Health Association (APHA); American Water Works Association (AWWA); Water Environment Federation (WEF). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th edition. Washington, USA, 1998.
3. American Public Health Association (APHA); American Water Works Association (AWWA); Water Environment Federation (WEF). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21th edition, Washington, USA, 2005.
4. CARVALHO, R. P. M. *Remoção de saxitoxinas por meio de oxidação com cloro*. Tese doutorado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos. Tese Doutorado. Brasília, SP: Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, 2010.
5. DI BERNARDO, L.; MINILLO, A.; DANTAS, A. DI B. *Florações de algas e de cianobactérias: suas influências na qualidade da água e nas tecnologias de tratamento*. São Carlos: Editora LDiBE Ltda., p. 20, 2010.
6. EL-ATY, A. M. A.; IBRAHIM, M. B. M.; EL-DIB, M. A.; RADWAN, E. K. *Influence of chlorine on algae as precursors for trihalomethane and haloacetic acid production*. World Applied Sciences Journal. Cairo, Egypt, p. 1215-1220, 2009.
7. INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normatização e Qualidade Industrial (2007). *Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos*. DOQ- CGCRE-008 revisão 02 jun.
8. KIM, H.; SHIM, J.; LEE, S. Formation of disinfection by-products in chlorinated swimming pool water. *Chemosphere*, v.46, p.123-130, 2002.
9. PASCHOALATO, C.F.P.R. *Efeito da pré-oxidação, coagulação, filtração e pós-cloração na formação de subprodutos orgânicos halogenados em águas contendo substâncias húmicas*. Tese de Doutorado. 178p. São Carlos, SP: Escola de Engenharia de São Carlos Universidade de São Paulo, 2005.
10. PASCHOALATO, C. F. P. R.; BUTIÃO, D. F.; LOPES, C. S. G.; SILVA, B. M.; MELLO, T. P. S. *Quantificação simultânea de trihalometanos, cloro hidratado, cloropicrina, haloacetonas e haloacetônitrilas em água potável*. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL, XXXII. Punta Cana, Bávaro: AIDIS, 2010.
11. ROOK, J.; EVANS, S. Renoval of trihalometanes precursors from surface water using weak resins. *Journal American Water Works Association*, v.9, p. 520-524, 1974.
12. UENO, H.; MOTO, T.; SAYATO, Y.; NAKAMURO, K. Disinfection by-products in the chlorination of organic nitrogen compounds: by-products from kynurenine. *Chemosphere*. Osaka, Japão, v. 33, n. 8, p. 1425-1433, 1996.
13. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY-USEPA (1995). Method 551.1. *Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extracion and gas chromatography with electron-capture detection*. CD-ROM Revisão 1. Set.1995, Ohio, USA.