

DILMA BUDZIAK

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA A DETERMINAÇÃO DE
TRIHALOMETANOS EM ÁGUAS DE FLORIANÓPOLIS – SC USANDO
PURGE & TRAP E CROMATOGRAFIA GASOSA**

FLORIANÓPOLIS, SC – BRASIL

Fevereiro 2005

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA A DETERMINAÇÃO DE
TRIHALOMETANOS EM ÁGUAS DE FLORIANÓPOLIS – SC USANDO
PURGE & TRAP E CROMATOGRAFIA GASOSA**

Dissertação submetida ao Curso de Pós-Graduação em Química,
Departamento de Química,
Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito para a obtenção do grau de Mestrado em Química.

Aluna: Dilma Budziak
Orientador: Dr. Eduardo Carasek da Rocha

Florianópolis, fevereiro de 2005

Dilma Budziak

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA A DETERMINAÇÃO DE
TRIHALOMETANOS EM ÁGUAS DE FLORIANÓPOLIS – SC USANDO
PURGE & TRAP E CROMATOGRAFIA GASOSA**

Esta dissertação foi julgada e aprovada para a obtenção do título de **Mestre em Química** no **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 22 de fevereiro de 2005.

Prof. Dr. Faruk José Nome Aguilera
Coordenador do Programa

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha
Orientador

Prof. Dr. Luiz Augusto dos
Santos Madureira

Prof^ª. Dra. Iolanda da Cruz
Vieira

Dra. Alessandra Furtado
da Silva

A Deus por tudo!

Aos meus pais, Lucia e Pedro, que são os maiores responsáveis por tudo que sou e que conquistei até hoje. Aos meus irmãos, Dilmar, Josimar e Luiz Alberto por todo carinho e atenção.

Ao Marcial, por toda ajuda, amor, compreensão e eterna paciência características que o torna tão especial.

Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Eduardo Carasek da Rocha pelo incentivo, empenho, orientação e amizade demonstrados ao longo destes anos de convivência.

A Vanira Silva Benatto, pela oportunidade, ajuda, incentivo e principalmente pela confiança.

Ao Laboratório Central (Lacen) de Santa Catarina. Principalmente à: Elisângela pela grande ajuda e amizade, Lea pelas informações e ótima companhia, Eliane pelas valiosas dicas com o software e ao técnico Lupércio por toda ajuda.

Ao Laboratório de Camarões Marinhos (LCM), principalmente ao Prof. Lamartine Richard Junior pela oportunidade e disponibilização de material; à Natália de Moraes Rudorff pela grande ajuda nas coletas das amostras e pelos demais dados disponibilizados sobre as mesmas.

Aos amigos de laboratório, Aline, Anelise, Érica, Michele, Péricles e Rose pela amizade e apoio, em especial a Heloísa e a Janaína pela grandiosa ajuda durante a realização deste trabalho.

À Aline, Cláudia e Priscila pela amizade.

A todos os amigos do laboratório 207, principalmente ao Daniel pela eterna paciência e valiosa ajuda. Jessee, Fabio, Mariana, Anderson, Tatiana, Tatiane, Jairo, Daiane, pelo fornecimento da água deionizada utilizada em todos os experimentos.

Ao Adilson Pereira, engenheiro da CASAN, pelas informações e material fornecido.

Ao CNPq pelo suporte financeiro

Ao Professor Henry Xavier Corseuil, pelo empréstimo da coluna cromatográfica.

A todos que me ajudaram na coleta das amostras de piscinas e nascentes: em especial ao Marcial que acompanhou quase todas as coletas, Cristiane, César (Cascão), Elisangela, Geovana, Heloísa, Lea, Nezi, Péricles e Valmes.

A todos os professores da banca, por aceitarem fazer parte da mesma.

A todos os professores do CFM, que contribuíram de alguma forma para a minha formação.

A Graça e ao Jadir pela ajuda e paciência.

SUMÁRIO

RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
LISTA DE FIGURAS.....	v
LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	x
GLOSSÁRIO DOS PRINCIPAIS TERMOS.....	xi
1. Introdução.....	01
1.1 Toxicidade de Trihalometanos.....	02
1.2 Legislação.....	04
1.3 Metodologias de preparação de amostra.....	05
1.4 Considerações gerais sobre a técnica de <i>Purge & Trap</i> (P&T).....	08
1.4.1 Adsorção em sorventes sólidos.....	10
1.4.2 Interferências.....	10
1.5 Principais locais de estudo.....	12
1.5.1 Sistema de abastecimento de água de Florianópolis.....	12
1.5.2 Laboratório de Camarões Marinhos – LCM.....	16
2. Objetivos.....	19
2.1 Objetivo Geral.....	19
2.2 Objetivos Específicos.....	19
3. Metodologia.....	20
3.1 Instrumentação.....	20
3.2 Reagentes, soluções e amostras.....	21
3.3 Sistema de P&T.....	22
3.4 Coleta de amostras.....	23
3.4.1 Preparação dos frascos de amostra.....	23
3.4.2 Fazenda de Camarões Marinhos.....	23
3.4.3 Amostras do sistema de distribuição de água de Florianópolis.....	26
3.4.4 Amostras de águas de piscinas.....	27

3.4.5 Amostras de fontes naturais.....	27
4. Resultados e discussões.....	28
4.1 Otimização das condições cromatográficas.....	28
4.2 Otimização das condições operacionais P&T no processo de extração.....	29
4.3 Avaliação do Efeito “Salting-out”.....	32
4.4 Avaliação da Eficiência de purga.....	33
4.5 Obtenção dos parâmetros analíticos de mérito.....	35
4.6 Investigação da possível presença de trihalometanos em águas naturais.....	38
4.7 Determinação de trihalometanos em águas recreacionais (piscinas).....	38
4.8 Determinação de trihalometanos em efluentes clorados do laboratório de Camarões Marinhos.....	40
4.9 Determinação de trihalometanos em águas provenientes do sistema de distribuição de Florianópolis.....	44
4.10 Identificação dos compostos por SPME-GC-MS.....	51
4.11 Alternativas para o controle de THM.....	53
5. Conclusões e perspectivas.....	54
6. Referências bibliográficas.....	56
Anexos.....	61

RESUMO

Neste trabalho foi determinada a quantidade de trihalometanos (THM) em diversos tipos de água da região de Florianópolis – SC. A quantificação dos THM foi realizada através do desenvolvimento de metodologia analítica utilizando *Purge & Trap* acoplado a um cromatógrafo a gás equipado com detector por captura de elétrons. O desvio padrão relativo (RSD), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para a metodologia desenvolvida corresponderam a faixa de 8–17%; 0,01–0,03 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 0,03–0,08 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. A faixa linear de trabalho foi de 0,1 – 8,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para todos os compostos. O método de enriquecimento e recuperação foi aplicado para avaliar possíveis efeitos de matriz e os resultados variaram na faixa de 71,2–126,0%. A presença de THM foi investigada em águas de nascentes e poços artesianos, águas de piscinas, águas naturais possivelmente contaminadas por efluentes clorados provenientes do Laboratório de Camarões Marinhos (LCM) da UFSC e amostras de águas do sistema de abastecimento público de Florianópolis, o qual é abastecido por três diferentes mananciais. Os resultados obtidos para o sistema de abastecimento público apresentaram relação com os mananciais onde são feitas as captações de água. Nos mananciais onde há maior contato com vegetação a quantidade de trihalometanos totais (TTHM) foi maior. As amostras do sistema de Cubatão-Pilões apresentaram quantidade de TTHM média de 59,90 $\mu\text{g L}^{-1}$. Na Lagoa do Peri, a qual possui o agravante de conter grandes quantidades de algas, a quantidade média de TTHM foi de 152,28 $\mu\text{g L}^{-1}$. Nas amostras do sistema Costa Norte, as quais são provenientes de poços artesianos, a média de TTHM encontrada foi de 19,38 $\mu\text{g L}^{-1}$. As concentrações encontradas para as águas de recreação variaram com o tamanho da piscina e com a frequência de uso. Como a formação de THM é dependente da adição de cloro, não foi verificada a presença de THM em águas naturais (nascentes e poços artesianos). O monitoramento no LCM não apresentou acréscimo de THM com o aumento da produção e os resultados encontrados não comprometem o ambiente e a vida aquática envolvida.

ABSTRACT

The present work describes the determination of trihalomethanes (THM) in several types of water in the city of Florianópolis, SC. The quantification of THM species was performed following method development using a purge and trap system coupled to a gas chromatograph with an electron capture detector. Relative standard deviation (RSD), detection limit (LD) and quantification limit (LQ) within the range of 8-17 %, 0.01-0.03 $\mu\text{g L}^{-1}$ and 0.03-0.08 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively, were obtained with the methodology employed. The linear working range was determined as 0.1-8.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ for all the compounds investigated. Recovery tests were performed to evaluate possible matrix effects; recoveries varied between 71.2 – 126.0 %. The presence or absence of the THM were investigated in water springs and water from artesian wells, pools, natural waters possibly contaminated by chlorinated effluents from a sea shrimp laboratory (LCM), and water samples from the public water supplier of the city, which captures water from three different fountains. The results obtained from the public water supplier revealed that THM concentrations are related to the source from which the water sample is collected. In fountains where the water has more contact with the vegetation, the concentrations of TTHM were found to be more elevated. The average concentration of TTHM in samples from the Cubatão-Pilões system was determined as 59.90 $\mu\text{g L}^{-1}$. In Lagoa do Peri, a lake which contains large amounts of algae, the average concentration of THM detected was 152.28 $\mu\text{g L}^{-1}$. In waters from the North Coast system, which is supplied with water from artesian wells, the average total trihalomethane (TTHM) concentration was determined as 19.38 $\mu\text{g L}^{-1}$. The concentrations of THM found in pools vary with the size of the pool and with the frequency of its use. Since the formation of THM depends on the addition of chlorine, no THM were detected in natural waters (water springs and artesian wells). The monitoring performed in LCM did not show increase in THM concentrations with the increase in production, and the results obtained show no harm to the environment nor to the aquatic forms of life involved.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Principais etapas do sistema de P&T; (a) introdução da amostra no frasco de purga, (b) arraste dos analitos pelo gás de purga e adsorção no <i>trap</i> e (c) dessorção e condução até o cromatógrafo a gás.....	09
Figura 2.	Mapa dos sistemas de abastecimento de água na ilha de Santa Catarina.....	12
Figura 3.	Esquema básico do sistema de captação e tratamento de água da Costa Norte.....	13
Figura 4.	Esquema básico da captação e tratamento de água da Costa Leste/Sul.....	15
Figura 5.	Esquema básico da captação e tratamento de água do Sistema de abastecimento Cubatão-Pilões.....	16
Figura 6.	Mapa da ilha de Florianópolis e localização do Laboratório de Camarões Marinhos na Lagoa da Conceição.....	17
Figura 7.	Vista aérea do Laboratório de Camarões Marinhos – LCM.....	18
Figura 8.	Localização dos principais pontos de coleta de amostras e dos principais setores na produção das pós-larvas.....	25
Figura 9.	Cromatogramas obtidos de diferentes tipos de água na investigação de uma água livre de voláteis para preparação das soluções. (1) CHCl_3 ; (2) CHCl_2Br ; (3) CHClBr_2 e (4) CHBr_3 ; (—) solução padrão $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de THM usada como referência; (—) água deionizada A; (—) água deionizada B; (—) água grau HPLC; (—) água deionizada B fervida por quatro horas.....	29

- Figura 10. Variação da vazão do gás de purga para a extração de trihalometanos de uma solução aquosa com concentração de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de THM; 11 min de purga e 4min de dessorção..... 30
- Figura 11. Influência do tempo na etapa de purga do gás; solução aquosa com concentração de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de THM; vazão de purga 20 mL min^{-1} e 4 min de dessorção..... 31
- Figura 12. Avaliação do melhor tempo de dessorção para os compostos adsorvidos no trap; (-■-) CHCl_3 ; (-●-) CHCl_2Br ; (-▲-) CHClBr_2 e (-◆-) CHBr_3 ; concentração de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de THM; vazão de purga de 20 mL min^{-1} por 11 min..... 32
- Figura 13. Avaliação do efeito salting-out sobre a eficiência do sistema P&T para a análise de trihalometanos; (-■-) CHCl_3 , (-■-) CHCl_2Br , (-■-) CHClBr_2 e (-■-) CHBr_3 ; $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de THM..... 33
- Figura 14. Recuperação de THM usando duas sucessivas purgas, a duas concentrações de THM diferentes..... 34
- Figura 15. Cromatograma obtido a partir de duas extrações consecutivas de uma solução com $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de THM. (1) CHCl_3 ; (2) CHCl_2Br ; (3) CHClBr_2 e (4) CHBr_3 . (—) 1ª purga; (—) 2ª purga..... 34
- Figura 16. Monitoramento da formação de THM no LCM por um período de cinco meses..... 41
- Figura 17. Verificação do efeito oxidante do cloro sobre o material orgânico pela comparação das concentrações de TTHM encontradas em amostras com e sem (*) a adição de tiosulfato de sódio..... 44

Figura 18. Verificação da eficiência de filtros domésticos convencionais na extração de thalometanos em amostras do sistema de abastecimento Cubatão-Pilões.....	50
Figura 19. Espectro de massa experimental obtido a partir de uma amostra proveniente do LCM.....	52
Figura 20. Espectro de massa do bromofórmio extraído do NIST.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação de metodologias na quantificação de THM em diferentes matrizes.....	07
Tabela 2. Condições operacionais do cromatógrafo a gás.....	20
Tabela 3. Condições operacionais do cromatógrafo a gás acoplado com espectrômetro de massa.....	21
Tabela 4. Correlação linear das curvas de calibração ($y = a.x + b$) ^a utilizadas neste trabalho.....	35
Tabela 5. Parâmetros analíticos de mérito obtidos a partir da pré-concentração de THM em sistema de P&T.....	36
Tabela 6. Teste de recuperação de trihalometanos em amostras do LCM.....	37
Tabela 7. Teste de recuperação de trihalometanos em amostras do sistema de abastecimento Cubatão-Pilões.....	37
Tabela 8. Concentrações de THM encontradas em diferentes piscinas.....	39
Tabela 9. Sumário e informações úteis sobre a toxicidade de alguns DBP para espécies marinhas [23].....	42
Tabela 10. Relação dos níveis de THM em águas de 9 bairros de Florianópolis, pertencentes ao sistema de abastecimento Costa Norte.....	45

Tabela 11. Relação dos níveis de THM em águas de 7 bairros de Florianópolis, pertencentes ao sistema de abastecimento Costa Leste-Sul.....	46
Tabela 12. Relação dos níveis de THM em águas de 9 bairros de Florianópolis, pertencentes ao sistema de abastecimento Cubatão-Pilões.....	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

VOC	Compostos orgânicos voláteis (<i>volatile organic compounds</i>)
VHOC	Compostos orgânicos voláteis halogenados (<i>volatile halogenated organic compounds</i>)
DBP	Sub-produtos da desinfecção (<i>disinfection by-products</i>)
THM	Trihalometanos
EPA	Environmental Protection Agency
TTHM	Trihalometanos totais
GC	Cromatografia gasosa (<i>gas chromatography</i>)
LLE	Extração líquido-líquido (<i>liquid-liquid extraction</i>)
SPE	Extração em fase sólida (<i>solid-phase extraction</i>)
SPME	Micro-extração em fase sólida (<i>solid phase micro extraction</i>)
P&T	Purga e armadilha (<i>Purge & Trap</i>)
AED	Detector por emissão atômica (<i>atomic emission detector</i>)
GC-MS	Cromatografia gasosa com espectrometria de massa (<i>gas chromatography-mass spectrometry</i>)
ECD	Detector por captura de elétrons (<i>electron capture detector</i>)
LD	Limite de detecção
ETA	Estação de tratamento de água
LCM	Laboratório de Camarões Marinhos
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência (<i>High Performance Liquid Chromatography</i>)
RSD	Desvio padrão relativo (<i>relative standard deviation</i>)
Δ RSD	Faixa de desvio padrão relativo
LQ	Limite de quantificação
ISO 14001	Organização Internacional para Normalização (<i>International Organization for Standardization</i>)
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CASAN	Companhia de água e saneamento

GLOSSÁRIO DOS PRINCIPAIS TERMOS

Absorção: introdução da substância na corrente sanguínea através de diferentes vias (respiratória, oral, cutânea, subcutânea, intramuscular, etc).

Agente Tóxico: qualquer agente que provoca efeitos considerados nocivos ao interagir com um organismo vivo.

Avaliação Toxicológica: avaliação através dos conceitos toxicológicos.

Carcinogênese: processo anormal, não controlado, de diferenciação e proliferação celular, inicialmente localizado, mas que pode ser disseminado pelo organismo provocando a sua morte.

Cianobactéria: organismo procarionte com pigmentos fotossintetizantes específicos. Algumas espécies têm capacidade de fixação de nitrogênio do ar.

Concentração Efetiva 50 (ou EC₅₀): concentração necessária, em miligramas por quilo de massa corpórea, para provocar diferentes efeitos, como imobilidade, em 50% dos organismos-teste.

Concentração Letal 50 (ou LC₅₀): concentração necessária, em miligramas por quilo de massa corpórea, para provocar a morte de 50% de um lote de animais submetidos a experimentos.

Contaminantes: não são classificados como poluentes a menos que provoquem algum efeito prejudicial, causando desvios na composição normal do ambiente.

Desinfecção: destruição das formas vegetativas e microorganismos patogênicos.

Ecotoxicológico: ciência que estuda o efeito de agentes tóxicos ao ecossistema.

Epidemiologia: estudo dos fatores que influenciam a dispersão de doenças através da população.

Exposição: termo qualitativo ou quantitativo que define o contato da substância com a superfície externa ou interna do organismo.

Indicador Biológico: organismo vivendo exclusiva ou preferencialmente em determinados ambientes e capaz, portanto, de caracterizar as propriedades físicas e químicas desses ambientes.

Manancial: região onde os olhos d'água dão origem a um curso fluvial.

Monitorização: atividade sistemática, contínua ou repetitiva, relacionada à saúde e desenvolvida para implantar medidas corretivas sempre que se façam necessárias.

Monitorização Ambiental: medida e avaliação de agentes no ambiente para estimar a exposição ambiental e o risco à saúde por comparação dos resultados com referências apropriadas.

Mutagênese: alterações qualitativas ou quantitativas nas bases do DNA ou pela quebra ou perda de estabilidade cromossômica.

Poluente: substância presente em concentração maior do que a natural em consequência da atividade humana, possuindo efeito prejudicial sobre o ambiente ou sobre o valor desse ambiente.

Poço Artesiano: poço cavado através de estrato impermeável de forma a atingir um lençol d'água semi-pressurizado, que se eleva à superfície por força de uma pressão hidrostática sem o auxílio de bombas.

Precursor: composto ou molécula da qual outro composto ou molécula se desenvolve.

Substância Endógena: substâncias essenciais produzidas no próprio organismo.

Substância Exógena: substâncias químicas não produzidas no próprio organismo.

Teratogênese: alteração no desenvolvimento embrio-fetal, motivada por agentes endógenos ou exógenos.

Toxicidade: é a medida relativa do risco de aparecimento de um efeito tóxico num sistema biológico, produzido por uma substância sob certas condições controladas de exposição.

[49 – 52]

1. Introdução

A importância da matéria orgânica em sistemas aquáticos tem sido claramente reconhecida durante os últimos anos. A matéria orgânica é, freqüentemente, responsável pelo controle de processos geoquímicos por agir como um receptor de prótons e controlador de pH, por influenciar o transporte e degradação de poluentes e por participar em reações de dissolução/precipitação mineral. O material orgânico dissolvido ou particulado também pode agir como substrato para reações microbiológicas. A determinação de contaminantes orgânicos em diferentes tipos de águas (água do mar, água potável tratada, água de nascente, etc) é fundamental para a solução e proteção de problemas ambientais [01, 02].

Compostos orgânicos voláteis (VOC) são os contaminantes mais comumente encontrados em águas. Eles são usados extensivamente em áreas urbanas e estão presentes em inúmeros produtos, entre eles, os combustíveis, solventes, adesivos, desodorantes e refrigerantes. A contaminação do ambiente devido a esses produtos pode ocorrer por substâncias usadas em manufaturas ou como resultado de processos de desinfecção, por frascos usados para estocar solventes, práticas de agricultura, entre outras possibilidades [03].

Dentre os VOC, os compostos orgânicos voláteis halogenados (VHOC) são uma importante classe de poluentes da água, freqüentemente usados como gases refrigerantes em refrigeradores, como propelente e como solventes de limpeza em indústrias. Além disto, a água para consumo humano é freqüentemente desinfetada com cloro, o qual pode reagir com materiais orgânicos presentes na mesma, principalmente ácidos húmicos e fúlvicos ou produto de um colapso metabólico de plantas aquáticas, e produzir subprodutos voláteis. Além disto, altos níveis de bromo presentes em reservatórios usados como fontes para a água tratada podem contribuir para a formação de compostos bromados ou subprodutos de desinfecção (DBP) com a mistura de cloro/bromo [04, 05].

A cloração da água é o método mais importante na desinfecção da água para consumo humano, e é usada em todo o mundo [06] devido sua eficácia e seu preço relativamente baixo. Esse procedimento é a forma de proteger a

água da contaminação externa e do re-desenvolvimento de bactérias durante a distribuição para a população. A principal função do cloro é eliminar microorganismos, assim como bactérias e protozoários, que podem causar sérias doenças e morte [07 - 09], reduzindo dramaticamente a incidência de doenças promovidas pela água [10].

Os DBP são formados quando os desinfetantes químicos reagem com precursores DBP. Matéria orgânica natural, comumente medida pelo carbono orgânico total serve como precursor orgânico e íons bromato agem como precursor inorgânico. Uma variedade de DBP, incluindo ácidos haloacéticos, haloacetoneitrilas, halocetonas e trihalometanos (THM), são comumente formados durante o processo de cloração da água.

Entre estes DBP, os THM, os quais são os subprodutos mais encontrados após a cloração da água, são considerados carcinogênicos e são reconhecidos como potencialmente perigosos para a saúde humana [06, 07]. Eles representam 5 a 20% do total de subprodutos resultantes da cloração da água [10].

1.1. Toxicidade de Trihalometanos

Dentre os THM formados estão o clorofórmio (CHCl_3), diclorobromometano (CHBrCl_2), clorodibromometano (CHBr_2Cl) e bromofórmio (CHBr_3). Estes compostos, mesmo em baixas concentrações, são altamente tóxicos, carcinogênicos, teratogênicos e possíveis mutagênicos [07 – 14].

Numerosos estudos epidemiológicos vêm sendo conduzidos na investigação da correlação entre a cloração da água e a mortalidade por câncer. Muitos estudos analíticos sugerem uma clara ligação entre a exposição à água clorada e o desenvolvimento de câncer de bexiga urinária, e sugerem também uma possível ligação com câncer retal. Outros estudos têm demonstrado que a exposição aos subprodutos da cloração está relacionada a abortos espontâneos e outras adversas conseqüências reprodutivas [07]. Avaliações toxicológicas de DBP usando animais mamíferos tem demonstrado que tumores no fígado, rins e intestinos estão associados com a ingestão de THM.

Água tratada (ou água de torneira) não é usada somente para beber, mas também para higiene pessoal, cozinhar, lavar louças e roupas, e limpezas em geral. Como resultado, para muitos contaminantes da água, os meios fundamentais de exposição e seu aumento, não se dá só por ingestão, mas também através do contato com a pele (absorção dérmica) ou por inalação. Tradicionalmente riscos associados com a água consideravam apenas a ingestão como única fonte de exposição a substâncias químicas e tóxicas. [07, 14].

Para as crianças, o caminho de exposição pode se dar também através da lactação, ou seja, a transferência de mãe para filho. Compostos orgânicos halogenados, como os THM, tendem a ser hidrofóbicos e solúveis em gorduras, assim se acumulam em materiais gordurosos. Um exemplo é a fração lipídica do sangue ou leite. O leite humano pode oferecer um excelente indicador biológico da exposição da criança a substâncias lipofílicas [14]. O clorofórmio parece ser capaz de atravessar a barreira placentária, uma vez que já foi detectado no cordão umbilical em concentrações maiores que no sangue materno [15].

A presença de THM em águas de piscinas de natação e de recreação tem sido reportada na literatura [16 - 21]. Nesse caso, a matéria orgânica necessária para a reação com cloro também pode ser proveniente de fonte humana, tais como saliva, urina e transpiração. A contaminação por THM pode se dar também através de inalação, devido sua alta volatilidade [16]. Como alvo de risco não estão somente os nadadores, mas também todas as pessoas envolvidas no ambiente, como os professores, atendentes e pessoas que trabalham na limpeza ou na área de recepção.

A concentração de THM na atmosfera ambiente varia, dependendo de vários fatores como ventilação, temperatura da água e a quantidade de precursores orgânicos presentes nesta água [06].

A formação de THM também é a principal fonte de contaminação para a vida aquática podendo ter propriedades ecotoxicológicas irreversíveis. Como a água do mar contém um alto índice de brometo (aproximadamente 65 mg L^{-1}), com a aplicação de doses de cloro, o bromo é formado pela oxidação do brometo, levando a formação de compostos organobromados. Como

conseqüência, na cloração da água do mar, os THM são normalmente compostos por bromofórmio e bromoclorometanos [22, 23].

1.2. Legislação

Devido a alta toxicidade destes compostos, a US Environmental Protection Agency (EPA) estabelece um limite de concentração máxima de 80 $\mu\text{g L}^{-1}$ para THM totais (TTHM), existindo a intenção de reduzir este valor para 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ [09, 14, 24, 25]. Muitos países europeus, tais como a Alemanha, têm restringido o limite de TTHM para 10 $\mu\text{g L}^{-1}$.

No Brasil, a portaria do Ministério da Saúde de número 518/GM de 25 de março de 2004, estabelece normas para a qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. De acordo com esta portaria, a concentração máxima permitida de TTHM é de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ [26].

No Brasil, os limites de contaminantes no ambiente são determinados pelo CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). Na resolução 020 de 18 de junho de 1986, e que está em vigor ainda hoje, não há nenhuma citação quanto à presença de trihalometanos no ambiente. Entretanto, no Artigo 21 desta resolução, que trata das condições de emissão de efluentes, é estabelecido um limite de 1,0 mg L^{-1} para clorofórmio [27].

A proposta de revisão da resolução 020/86 de 12 e 13 de junho de 2003 sugere um limite de concentração para trihalometanos de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, baseando-se em água para consumo humano, pesca para consumo humano/aquicultura e proteção da vida aquática, mas pareceu que esta não era a melhor abordagem tendo em vista a não utilização de águas salinas para consumo humano e apenas eventualmente as salobras com tratamento avançado [28].

A Resolução do CONAMA n° 274, de 29 de novembro de 2000, considera que a saúde e o bem-estar humano podem ser afetados pela condição de balneabilidade. Assim, no Artigo 1° desta resolução é definida recreação de contato primário, quando existir o contato direto do usuário com os corpos de água como, por exemplo, as atividades de natação, esqui aquático e mergulho. Nesta resolução também não há qualquer citação sobre os limites permitidos

para THM, apenas no parágrafo 4º do Artigo 2º considera como impróprias as águas onde for verificado a ocorrência, dentre outros, de resíduos ou despejos, sólidos ou líquidos, capazes de oferecer riscos à saúde ou tornar desagradável a recreação [29].

1.3. Metodologias de preparação de amostra

O intensivo uso da Cromatografia Gasosa (GC) e os conseqüentes desenvolvimentos tecnológicos resultaram numa poderosa técnica de separação que possibilita a detecção de analitos virtualmente puros. Como técnica analítica, a GC depende da qualidade da etapa de preparação da amostra, pois quase nenhuma matriz pode ser diretamente injetada num cromatógrafo a gás. Um exemplo é a análise de matrizes de origem ambiental, que via de regra contém além de particulados não voláteis e termodegradáveis, contém água em quantidades incompatíveis com as colunas cromatográficas e detectores de GC. Com procedimentos de preparo de amostras, procura-se isolar e concentrar os analitos a níveis adequados e obter um nível de limpeza da amostra que não comprometa a sua análise química [30].

Os enormes avanços conquistados nas últimas décadas na área da análise de micro-componentes orgânicos estão relacionados diretamente com o desenvolvimento da análise instrumental. Infelizmente, métodos de preparação de amostra têm sido deixados de lado devido à lentidão com que as agências reguladoras vêm mudando os procedimentos analíticos estabelecidos [31].

Apesar dos avanços nas técnicas de separação e quantificação, muitos procedimentos de amostragem e preparação de amostra estão baseados em tecnologias clássicas as quais utilizam solventes orgânicos. Entre eles, podemos citar o método de extração Soxhlet [32], a extração ultra-sônica para amostras sólidas e a extração líquido-líquido (LLE) para amostras líquidas. Os solventes usados nesses procedimentos normalmente são de alta pureza e de alto custo, além de muitos deles serem agentes tóxicos e carcinogênicos. Usualmente, processos clássicos de extração consistem em muitas etapas, incluindo a purificação do solvente para a extração, com conseqüente perda de analitos, maior possibilidade de contaminação e maiores tempos de preparação

de amostras. Esses fatores têm levado ao desenvolvimento de novos métodos, onde as principais vantagens são rapidez e uso de pequeno volume de solvente.

Métodos de extração com pequenas quantidades ou livres de solvente orgânico podem ser divididos em três grupos: (i) extração com membranas, (ii) extração com sorventes e (iii) extração com fase gasosa.

A técnica de extração por membrana usa uma membrana polimérica para extrair os analitos da amostra. O método é eficiente para analitos voláteis, os quais são desorvidos da membrana por um gás, não sendo indicado para analitos com alta polaridade devido à falta de membranas específicas.

A extração com sorvente - onde sorventes são usados para extrair compostos orgânicos de várias matrizes incluindo água, ar e solos - envolve a extração em fase sólida (SPE) e a micro-extração em fase sólida (SPME) [31]. Sorventes com forte afinidade por compostos orgânicos podem reter e concentrar estes compostos de soluções bem diluídas ou amostras gasosas. Muitos sorventes são avaliados por serem especificamente convenientes a diferentes grupos de compostos orgânicos com vários níveis de seletividade [32]. Os sorventes usados em SPE estão disponíveis na forma de cartuchos ou de discos de extração. O mais usual na técnica de SPE é o sistema não automatizado (*off-line*): analitos são desorvidos do sorvente com um pequeno volume de solvente orgânico e a alíquota final de extração é subsequente analisada [33]. Na técnica de SPME, uma fibra de sílica fundida é recoberta com uma fase estacionária. A fibra é exposta em uma solução aquosa ou gasosa até que o equilíbrio seja estabelecido entre os analitos da amostra e os sorvidos na fibra [31]. Realizada a extração, a fibra é retirada da amostra e inserida no injetor do cromatógrafo a gás, onde os analitos são termicamente desorvidos sob fluxo do gás de arraste e carregados para a coluna cromatográfica [30].

A extração por fase gasosa consiste na técnica de *headspace* estático, a qual usa o equilíbrio da fase gasosa sobre a amostra, e na técnica de *headspace* dinâmico, ou *purge & trap*, onde um gás é borbulhado através da amostra, para carregar os componentes voláteis da amostra até um *trap* de adsorção [31]. *Purge & trap* é a técnica recomendada pela US EPA na análise de THM [34, 22].

A Tabela 1 lista diferentes métodos encontrados na literatura para a determinação de THM em diferentes matrizes e o limite de detecção para CHCl_3 , CHCl_2Br , CHClBr_2 e CHBr_3 , respectivamente.

Tabela 1. Comparação de metodologias na quantificação de THM em diferentes matrizes.

Tipo de Amostra	Metodologia	LD ^a ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ref. ^b
solo	P&T – GC com detecção por emissão atômica (AED)	0,05; 0,24; 0,15 e 0,14	[05]
água tratada	P&T – GC com detecção por espectrometria de massa (MS)	0,02; 0,06; 0,10 e 0,12	[34]
água tratada	SPME - GC com detector por captura de elétrons (ECD)	0,01; 0,005; 0,005 e 0,01	[08]
água e bebidas	P&T – GC com detecção por emissão atômica (AED)	0,05; 0,18; 0,08 e 0,05	[04]
água do mar	P&T – GC com detector por captura de elétrons (ECD)	0,05; 0,02; 0,02 e 0,07	[22]
potável e piscina	SPME – GC com detecção por espectrometria de massa (MS)	2,80; 1,40; 1,00 e 1,20	[11]
água tratada	Micro-gota – GC com detector por captura de elétrons (ECD)	0,40; 0,15; 0,15 e 0,20	[09]
águas	P&T - GC com detector por captura de elétrons (ECD)	0,02; 0,01; 0,01 e 0,01	*

^a limite de detecção para CHCl_3 , CHCl_2Br , CHClBr_2 e CHBr_3 respectivamente ;

^b referências; * trabalho proposto.

1.4. Considerações gerais sobre a técnica de *Purge & Trap* (P&T)

Purge & Trap associado à GC, idealizado por Bellar and Lichtenberg em 1974, vem sendo muito usado para a análise de poluentes orgânicos em água [34], alimentos e poluentes atmosféricos [35]. A técnica tem conquistado uma ampla aceitação e uso em estudos de poluição marinha [36].

Nos últimos anos, a introdução de colunas capilares e outros avanços tem proporcionado ao método sensibilidade, seletividade e confiabilidade.

Em P&T, a amostra de água é injetada em um frasco de purga – um tubo de vidro na forma de U – e os compostos orgânicos voláteis são extraídos pela passagem de um gás inerte – usualmente He ou N₂ - através da amostra. Extraídos, os analitos na fase de vapor são, então, coletados em um *trap* que contém material sorvente apropriado [37]. Depois da adsorção no sorvente, os compostos retidos são dessorvidos por aquecimento e transferidos através de uma linha aquecida até o injetor do cromatógrafo a gás. A Figura 1 ilustra resumidamente as principais etapas do sistema P&T [38]. Os analitos podem também ser eluídos com solvente, mas a recuperação nem sempre é satisfatória. Além disto, a dessorção térmica apresenta algumas vantagens: (i) análise de 100% dos compostos contidos no *trap* (em vez de uma parte da alíquota), (ii) sem pico de solvente, (iii) sem vestígios de água e (iv) sem contaminação de solvente. Também, deve-se considerar que a eluição com solvente dificulta a automação do sistema [35].

Alguns parâmetros P&T não são estritamente controlados. Por exemplo, o volume de amostra de água pode estar na faixa de 5 – 25 mL. Grandes volumes de amostra favorecem melhores limites de detecção; contudo, maior quantidade de amostra requer maior tempo de purga. O aumento no tempo de purga pode resultar em um efeito indesejável, o aumento de água depositada no *trap* juntamente com os analitos. Longo tempo de purga pode causar uma saturação dos analitos no *trap* adsorvente. Aumento na vazão de purga também pode causar problemas similares [37].

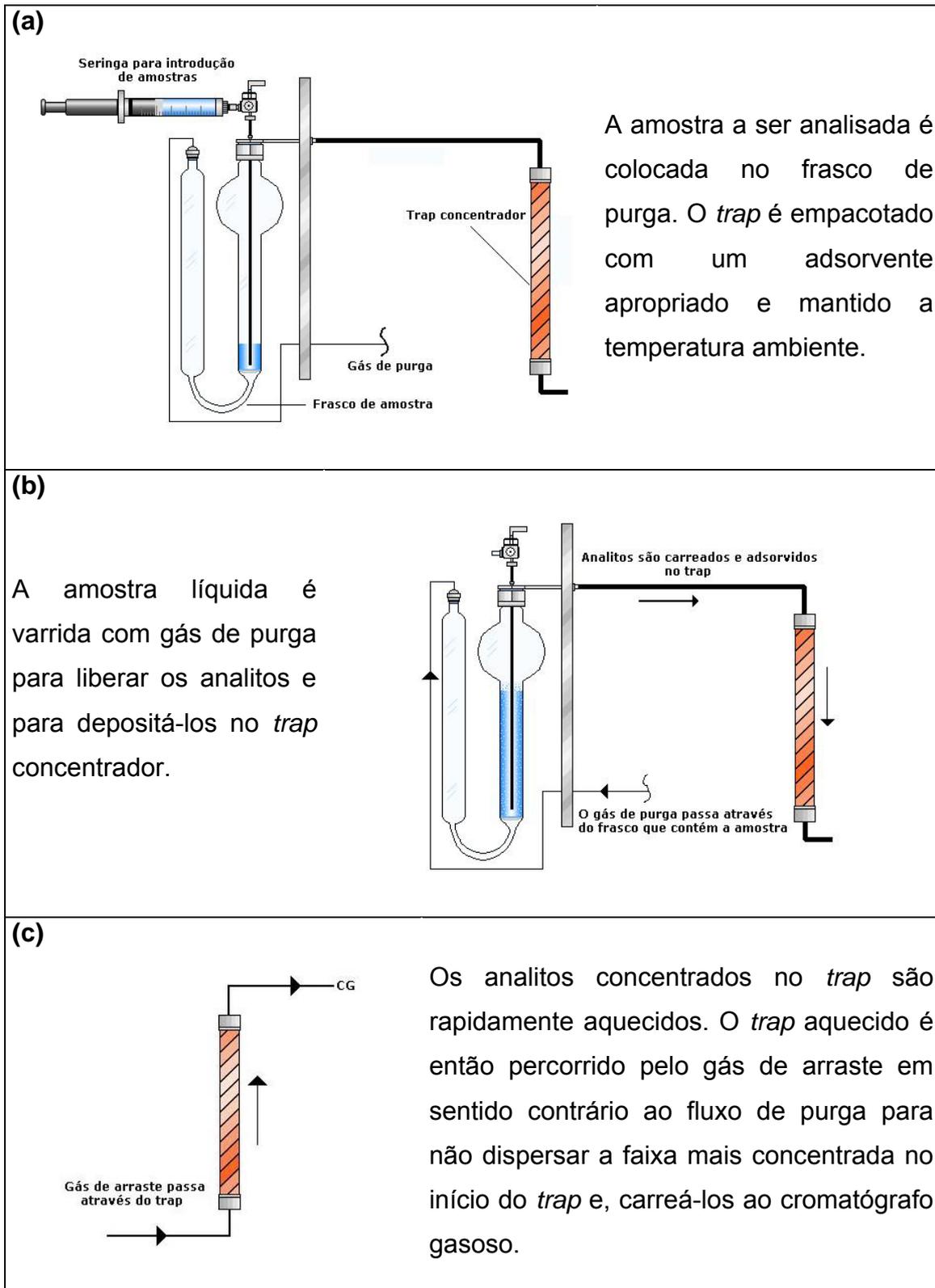


Figura 1. Principais etapas do sistema de P&T; (a) introdução da amostra no frasco de purga, (b) arraste dos analitos pelo gás de purga e adsorção no *trap* e (c) dessorção e condução até o cromatógrafo a gás.

1.4.1 Adsorção em sorventes sólidos

Os compostos voláteis extraídos são retidos ou aprisionados nos poros do material sorvente empacotado em um cartucho ou em pequenas colunas. Sorventes bastante comuns tais como carvão ativado e sílica gel são mais adequados para P&T devido sua grande superfície de ativação. As altas temperaturas requeridas na etapa de dessorção podem levar a degradação da amostra. Os sorventes mais comumente usados pertencem aos seguintes grupos: (i) Tenax TA (óxido de 2,6-difenil-p-fenileno), (ii) Chromosorb 106, (iii) Carbono grafitizado (Carbotrap B, C) e (iv) Peneira de carbono molecular (Carbosieve S-III, Carboxen 1000, Carboxen 1003, Spherocarb, Anasorb).

Em um estudo sobre a capacidade de adsorção de água foi encontrado que Tenax TA, Tenax GR e Carbotrap têm pouca afinidade por água sendo menor que 1-3 mg de água/g de adsorvente. Esta propriedade é muito importante para amostras aquosas [35].

1.4.2 Interferências

O maior problema para P&T é a adsorção de água no *trap*, conseqüentemente na coluna e no próprio cromatógrafo a gás. Isto causa problemas na adsorção dos analitos e baixa resolução cromatográfica. Na realidade, em condições convencionais de P&T, aproximadamente 0,017 mL de água são removidos do frasco de purga por mililitro de gás de purga usado [37]. Assim faz-se necessária a introdução de uma ou a combinação das seguintes soluções:

Condensação: água pode ser condensada em um *trap* de água gelada (condensador) com temperatura entre -10 a -15 °C e localizado entre o frasco de amostra e o *trap* sólido.

Trap higroscópico: um cartucho empacotado com sal higroscópico pode ser colocado na frente do *trap* para adsorver água. Entre os três sais mais usados (carbonato de sódio, sulfato de magnésio e cloreto de cálcio), somente

carbonato de sódio parece não adsorver quantidades significativas de compostos voláteis.

Permeação: Nafion, uma membrana higroscópica é também usada para remover excessos de água no sistema P&T. Este método é pouco atrativo devido à seletividade da membrana de Nafion. Compostos leves, polares e oxigenados são parcial ou completamente removidos do fluxo. Efeitos de memória também foram reportados com este tipo de membrana.

Dry purge: imediatamente antes da dessorção, um gás inerte passa pelo *trap* para remover qualquer vestígio de água. Uma parte dos compostos altamente voláteis pode inevitavelmente ser perdida. *Dry purge* é o método mais usado para remover água de sorventes sólidos [35].

Um outro problema que pode ocorrer com P&T é a contaminação do frasco de purga, quando amostras com alta e baixa concentração são analisadas consecutivamente. Esta sobreposição pode ser evitada enxaguando várias vezes o aparato de purga com água livre de compostos orgânicos entre as análises das amostras.

Amostras espumantes também podem apresentar problemas. Para prevenir que a espuma entre e contamine o *trap*, um *trap* auxiliar antiespumante é sugerido. Outros métodos para evitar espumas têm sido avaliados independentemente. Muitos agentes antiespumantes têm sido propostos, mas a introdução de compostos adicionais na amostra, embora não voláteis, altera as propriedades termodinâmicas do sistema.

O baixo nível de contaminantes presentes nos gases usados em GC, como o gás de arraste, normalmente é insignificante, mas quando estes mesmos gases são usados como gás de purga estes materiais contaminantes são concentrados no *trap* e podem interferir na análise. Este tipo de problema somente pode ser minimizado com o uso de gases ultrapuros [02].

1.5. Principais locais de estudo

1.4.1 Sistema de abastecimento de água de Florianópolis

O abastecimento de água da Ilha de Santa Catarina atualmente está dividido em 3 regiões denominadas de (i) Sistema Costa Norte, (ii) Sistema Costa Leste-Sul e (iii) Sistema Cubatão-Piões, como mostra a Figura 2.



Figura 2. Mapa dos sistemas de abastecimento de água na ilha de Santa Catarina.

(i) SISTEMA DE ABASTECIMENTO DE ÁGUA DA COSTA NORTE

O Sistema de abastecimento de água da Costa Norte tem água captada de manancial subterrâneo através de 22 poços artesianos, localizados na região do Sítio de Capivari, no Distrito de Ingleses e Distrito do Rio Vermelho, ao norte da Ilha de Santa Catarina. Além dos poços, o sistema também é constituído por uma Estação de Tratamento de Água, localizada no Distrito de Ingleses, nas coordenadas 27°26'37" de latitude Sul e 48°23'42" de longitude Oeste. Após, há uma estação de recalque de água tratada, junto da estação de tratamento (ETA) e reservatórios, localizados nos Distritos de Ingleses, Canasvieiras, Jurerê e Daniela.

Devido ao fato do Norte da Ilha ser uma região balneária, a vazão de produção dos poços é variável e sazonal. No inverno a vazão média é de 111 L s⁻¹ e atende aproximadamente 64.000 habitantes. No verão a vazão média é de 300 L s⁻¹ e passa a atender por volta de 130.000 pessoas.

Na Estação de Tratamento a água vinda dos poços é tratada, recebendo a adição de cloro (responsável pela desinfecção), flúor (combate às cáries dentárias, reduzindo até 60% a sua incidência) e cal (correção de pH). Da estação a água tratada é recalçada para um reservatório (Figura 3).

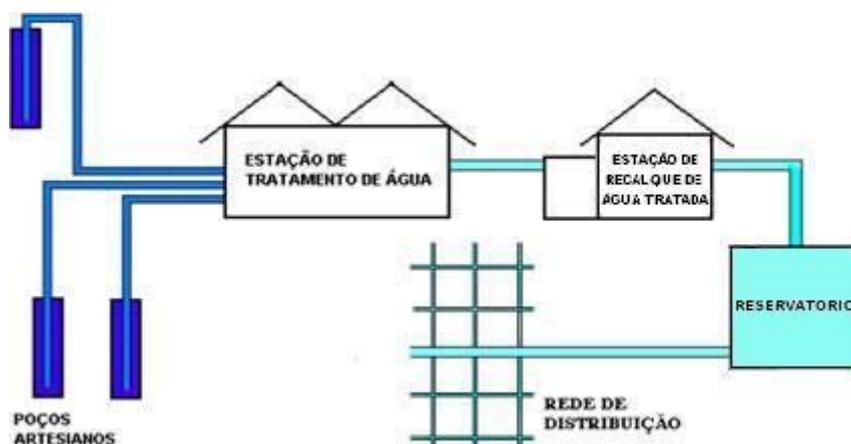


Figura 3. Esquema básico do sistema de captação e tratamento de água da Costa Norte.

O Sistema de Abastecimento de Água Costa Norte atende os Distritos de Rio Vermelho, Ingleses, Santinho, Ponta das Canas, Canasvieiras, Jurerê, Daniela e Ratonés.

(ii) SISTEMA DE ABASTECIMENTO DE ÁGUA DA COSTA LESTE/SUL

A Estação de Tratamento de Água da Lagoa do Peri faz parte do Sistema de Abastecimento de Água Costa Leste, que atende aos distritos da Barra da Lagoa, Lagoa da Conceição, Campeche, Morro das Pedras, Armação e Ribeirão da Ilha. A estação está localizada dentro do Parque Municipal da Lagoa do Peri, nas coordenadas 27°43'47" de latitude Sul e 48°30'33" de longitude Oeste.

A captação da água é feita através de uma barragem de elevação de nível com um canal adutor até a Estação de Recalque de Água Bruta de onde é bombeada para a Estação de Tratamento de Água com vazão média de captação de 200 L s⁻¹.

Na estação a água é tratada, passando primeiramente pelo processo de coagulação. Neste processo é adicionado na água bruta o sulfato de alumínio para aglutinar partículas coloidais, retirando as impurezas da água.

Após este processo a água passa por uma bateria de filtros descendentes que são formados por camadas de areia e pedra (seixos). Durante a filtração, são retidos os flocos formados no processo de coagulação. A limpeza dos filtros é feita por retrolavagem em contra corrente e o efluente resultante deste processo é tratado antes de ser devolvido ao canal que leva ao mar. Após a filtração, para completar o processo de tratamento, são adicionados à água, o cloro (desinfecção) e o flúor (prevenção de cáries).

A água já tratada é então bombeada para os diversos reservatórios localizados na Região da Costa Leste Sul, para ser distribuída à população como é mostrado na Figura 4.

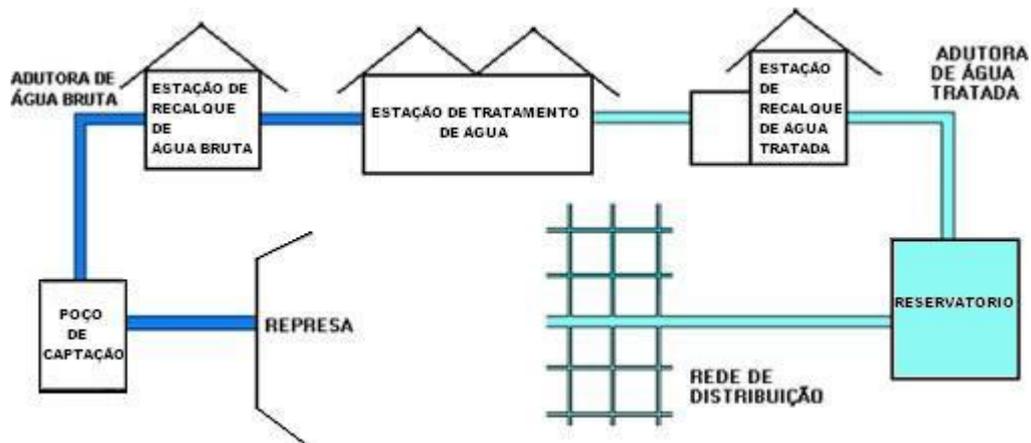


Figura 4. Esquema básico da captação e tratamento de água da Costa Leste/Sul.

A produção da estação varia de acordo com a demanda, em média 178 L s^{-1} no inverno, atendendo até 102.000 habitantes, e no verão, em média 197 L s^{-1} , atendendo aproximadamente 113.000 habitantes.

(iii) SISTEMA DE ABASTECIMENTO DE ÁGUA CUBATÃO-PILÕES

Os demais distritos da Ilha de Santa Catarina, incluindo o centro de Florianópolis são abastecidos pelo sistema Cubatão-Pilões que compreende a captação de água dos rios Vargem do Braço e Cubatão, localizados no município de Santo Amaro da Imperatriz. O esquema básico de tratamento é ilustrado através da Figura 5.

A água bruta destes mananciais é processada na ETA José Pedro Horstmann, localizada no Morro dos Quadros, no município de Palhoça.

As ligações residenciais totalizam 120.100 e abastecem uma população urbana de aproximadamente 700.000 habitantes nos municípios de Santo Amaro da Imperatriz, Palhoça, São José, Biguaçu e Florianópolis [39].



Figura 5. Esquema básico da captação e tratamento de água do Sistema de abastecimento Cubatão-Pilões.

1.4.2 Laboratório de Camarões Marinhos – LCM

Situado na Barra da Lagoa, em Florianópolis, e pertencente à Universidade Federal de Santa Catarina o LCM, além de atuar nas áreas de ensino, pesquisa, planejamento e transferência de tecnologia, trabalha com o povoamento de fazendas de cultivo de camarões marinhos em todo o estado de Santa Catarina, produzindo pós-larvas (filhotes de camarões) e podendo chegar à produção de 60 milhões de unidades por mês. A Figura 6 mostra a localização da Lagoa da Conceição e do LCM em Florianópolis.

A infra-estrutura da larvicultura para a produção em grande escala é dividida em três setores bem definidos.

O primeiro setor é o da maturação, onde são produzidos os náuplios (primeiro estágio dos filhotes de camarão logo após o rompimento dos ovos), sendo que este estágio tem duração de 36 horas.

O segundo setor é o da larvicultura propriamente dita, onde as larvas completam a passagem do estágio de náuplio para protozoéa o qual tem duração de aproximadamente 4 dias e, a passagem de protozoéa para misis que dura 3 dias. A metamorfose se completa na passagem do estágio de misis III para pós-larva, onde os animais já apresentam as características básicas do camarão adulto, sendo que nesta fase as pós-larvas são transferidas.

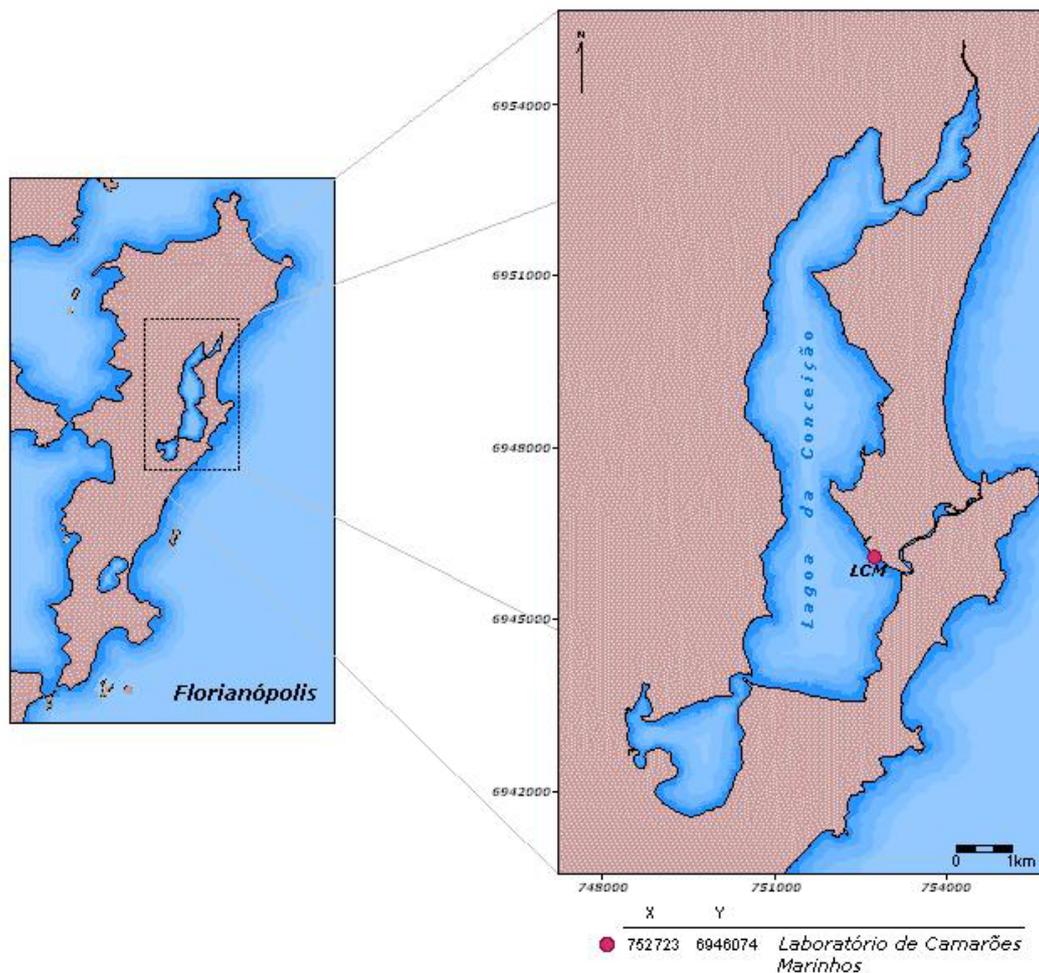


Figura 6. Mapa da ilha de Florianópolis e localização do Laboratório de Camarões Marinhos na Lagoa da Conceição.

O terceiro estágio é o setor de berçário onde as pós-larvas são mantidas até o estágio adequado para o povoamento dos viveiros nas fazendas.

Um setor intermediário é o de produção de alimento vivo, especificamente a produção de microalgas e eclosão de artemia.

A cada ciclo da produção, os tanques são desinfetados e preparados com água do mar filtrada e pré-aquecida para receber as larvas e pós-larvas. Em muitas larviculturas, como medida preventiva, costumam realizar paradas sanitárias, para completa desinfecção das instalações [40]. Estes efluentes são descartados nas lagoas de estabilização com posterior escoamento através de uma vala até a Lagoa da Conceição.

Por estar relacionado diretamente com o meio ambiente, o LCM buscou a certificação em conformidade com a Norma ISO 14001, para evitar que qualquer tipo de dano ambiental fosse causado.

Por ter essa preocupação com a questão ambiental, o LCM visa minimizar os impactos ambientais identificados no decorrer do processo de certificação relacionados aos resíduos sólidos, rejeitos de produtos químicos e efluentes do processo produtivo e sanitário. Semanalmente são realizadas coletas e análises de variáveis químicas e físico-químicas ao longo do sistema de efluentes do laboratório, incluindo a Lagoa da Conceição [41].

Uma visão geral da Fazenda de Camarões pode ser verificada através da imagem aérea ilustrada na Figura 7.



Figura 7. Vista aérea do Laboratório de Camarões Marinhos – LCM

2. Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver metodologia analítica utilizando um sistema de P&T-GC para quantificação e monitoramento da formação de trihalometanos em diferentes fontes de água, com e sem tratamento com cloro.

2.2 Objetivos Específicos

Otimizar os parâmetros operacionais da técnica de P&T a fim de obter a maior eficiência na extração dos compostos voláteis de interesse.

Validar o procedimento desenvolvido para quantificação de THM em diversos tipos de águas.

Investigar a concentração de TTHM formada nas água de consumo humano da região de Florianópolis, provenientes de três diferentes mananciais, antes e após tratamento químico.

Avaliar a conformidade dos resultados obtidos com as medidas legislativas e à proteção da saúde humana.

Monitorar a formação de THM, particularmente bromofórmio e dibromoclorometano, em águas ambientais salgadas contendo efluentes clorados provenientes do Laboratório de Camarões Marinhos da UFSC.

Quantificar a formação de THM em piscinas de natação de academias com alta rotatividade e em piscinas de recreação residenciais e de clubes.

Verificar se há incidência de THM em águas de nascentes ou de poços artesianos sem tratamento com cloro.

3. Metodologia

3.1. Instrumentação

Todas as análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo a gás modelo CP-3800 (Varian, Califórnia, USA) equipado com detector por captura de elétrons (ECD) e injetor tipo split/splitless. A coluna utilizada para separação cromatográfica foi HP-5 com 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e recoberto com um filme com espessura de 0,25 μm com 5% fenil e 95% dimetilpolisiloxano (Hewlett Packard, USA). Detalhes das condições de operação do cromatógrafo a gás são demonstrados na tabela 2.

Tabela 2. Condições operacionais do cromatógrafo a gás.

Vazão do gás de arraste	Nitrogênio, 3.0 mL min ⁻¹
Vazão do gás auxiliar (make-up)	Nitrogênio, 30 \pm 1 mL min ⁻¹
Razão de Split	1:5
Temperatura do Injetor	250°C
Temperatura do detector	280°C
Temperatura do forno	50°C (1 min), 10°C min ⁻¹ até 80°C e 50°C min ⁻¹ até 200°C.

A confirmação dos compostos foi realizada através de um cromatógrafo a gás HP 5890 Series II (Hewlett Packard, Hopkuns, M.N., EUA), acoplado a um Espectrômetro de Massas com injetor “split-splitless”. As condições instrumentais de operação utilizadas estão na Tabela 3. A separação cromatográfica foi realizada com o auxílio de uma coluna capilar de sílica fundida (Agilent) HP-5 MS, não-polar (5% - fenil)-metilpolisiloxano, com 30 m x 0,25 mm de diâmetro interno e com fase de recobrimento de 0,25 μm . Todas injeções foram executadas manualmente.

A técnica aplicada na extração dos THM para posterior identificação foi SPME. A fibra utilizada foi PDMS (Supelco, Bellefonte, P.A., USA) com 100 μm de recobrimento. A extração foi realizada por headspace com um volume de

amostra de 10 mL e 5 mL de headspace. O tempo de equilíbrio foi de 30 minutos.

Tabela 3. Condições operacionais do cromatógrafo a gás acoplado com espectrômetro de massa.

Vazão do gás carreador	Hélio, 1.0 mL min ⁻¹
Razão de Split	splitless
Temperatura do Injetor	250°C
Temperatura do detector	280°C
Temperatura do forno	40°C (4min), 15°C min ⁻¹ até 220°C (1min)
Tempo do solvente	0,5 min
Programa varredura MS	35 a 450 m/z
Ionização	Impacto eletrônico a 70 eV

3.2. Reagentes, soluções e amostras

Soluções padrão estoque individuais de clorofórmio (Tedia, Fairfield, Ohio, U.S.A.), diclorobromometano, clorodibromometano (Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI, EUA), e bromofórmio (Synth, Diadema, SP, Brasil) foram diluídas diretamente em metanol ultrapuro (Vetec, Rio de Janeiro, RJ, Brasil) resultando em soluções de 4700 mg L⁻¹, 2500 mg L⁻¹, 2500 mg L⁻¹ e 5080 mg L⁻¹, respectivamente. Uma solução estoque intermediária com concentração de 100 mg L⁻¹ de cada composto foi preparada também por diluição em metanol (Vetec, Rio de Janeiro, RJ, Brasil). Todas as soluções foram preparadas em balões volumétricos previamente calibrados. Os frascos foram bem vedados com parafilm (American National Can, IL, Chicago, USA) para evitar contaminação ou evaporação dos padrões.

Soluções de trabalho de THM foram preparadas em água deionizada produzida em sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA) e fervida por quatro horas para remover qualquer resíduo volátil. Água grau HPLC (Tedia, Fairfield, Ohio, U.S.A.) também foi usada, mas somente como teste. Todas as soluções aquosas com concentração de 1,0 µg L⁻¹ para a otimização do sistema operacional de P&T e concentrações de 0,1 a 8,0 µg L⁻¹ de THM para

construção das curvas de calibração foram preparadas diariamente e mantidas em refrigerador a 4°C.

O efeito *Salting-out* foi avaliado com sulfato de sódio anidro, grau analítico (Reagem).

Solução de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 10% (v/v) (Synth, Diadema, São Paulo), preparada através da diluição direta em água deionizada, foi adicionada às amostras para inibir, durante o transporte e estocagem, o efeito oxidante do cloro sobre o material orgânico [42].

3.3. Sistema de P&T

Análises foram realizadas por meio de um concentrador Tekmar 3100 – *Purge & Trap* (Dohrmann, Cincinnati, Ohio, USA), com capacidade para 5 mL de amostra, acoplado ao cromatógrafo a gás CP-3800 (Varian), onde o processo de purga da amostra e transporte dos analitos até o cromatógrafo a gás foi realizado com N_2 ultra puro 99,9998% grau ECD (IBG, Itajaí, SC). Os compostos foram adsorvidos no *trap* que continha o adsorvente VOCARB™ 4000 (Supelco, Bellefonte-PA, USA). Antes da dessorção foi realizada uma etapa de *Dry Purga* onde somente o gás passa pelo *trap* para eliminar vestígios de umidade. Na etapa de dessorção, o *trap* foi pré-aquecido a 230°C - não há fluxo de gás - e aquecido a 250°C para que o gás de arraste levasse os compostos retidos através de uma linha de transferência aquecida (150°C) até o injetor do cromatógrafo. Uma seringa de vidro (SGE, Austrália) foi utilizada para introduzir as amostras no sistema P&T. Tanto a seringa de injeção quanto o frasco de purga foram lavados três vezes com a amostra antes de cada análise e, lavados três vezes com água deionizada Milli-Q livre de voláteis após o procedimento de extração.

As condições de purga, dessorção e limpeza do sistema P&T foram otimizadas e serão discutidas na seção 4.1.

Dois sistemas domésticos foram testados para a eliminação de THM da água potável: o primeiro utilizando lâmpada ultravioleta, UV Light System SUMMER LINE (Europa, Guarulhos, SP) e o segundo utilizando carvão ativado *by Color* (ELLEN, Laranjeiras, SP).

3.4. Coleta de amostras

3.4.1 Preparação dos frascos de amostra

Frascos de vidro com capacidade para 125 mL e com tampa esmerilhada foram usados para a coleta de amostras. Os mesmos foram deixados submersos em detergente neutro Extran (Merck, Rio de Janeiro, RJ) durante 24 horas, logo após foram lavados com bastante água, enxaguados com água deionizada Milli-Q e colocados em estufa para secagem. As tampas foram recobertas com papel alumínio. Os frascos destinados à coleta de água do sistema de abastecimento de Florianópolis já foram acrescidos de três gotas de tiosulfato de sódio 10% (v/v) (Synth) para facilitar o trabalho da Vigilância Sanitária encarregada de coletar essas amostras. Todos os frascos tampados foram embalados com papel Kraft e levados à autoclave a 175 °C por duas horas para esterilização.

3.4.2 Fazenda de Camarões Marinhos

A Figura 8 mostra a distribuição dos pontos amostrais, os quais estão representados em vermelho. Os pontos marcados em preto representam os principais setores na produção das pós-larvas. Uma breve descrição destes pontos segue abaixo.

Ponto A: lagoa natural usada como referência, não contém qualquer efluente proveniente do LCM;

Ponto B: água coletada em grandes profundidades (água do mar) proveniente da Barra da Lagoa e usada em todos os processos da produção;

Ponto C: lagoa de estabilização I, onde os efluentes provenientes da limpeza dos tanques - das etapas de larvicultura I e II, microalgas intermediário, I e II e maturação I e II – são descartados;

Ponto D: vala de escoamento da lagoa de estabilização I para a lagoa, recebe também efluentes da larvicultura II e da sala de desova;

Ponto E: lagoa de estabilização II, a qual recebe efluente proveniente da limpeza dos tanques do berçário;

Ponto F: continuação da vala de escoamento para a lagoa, este ponto contém todos os efluentes descartados pelo LCM;

Ponto G: Lagoa da Conceição, amostra coletada com a influência da vala.

Os frascos de coleta foram enxaguados com a própria amostra e após a coleta definitiva acrescidos de duas gotas de tiosulfato de sódio 10% (v/v) (Synth). Os pontos *D*, *E* e *F* também foram coletados sem tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) para verificar possível evolução do cloro livre, totalizando assim, 10 amostras. Tomou-se o cuidado de encher os frascos até a borda para evitar a formação de um *headspace*. As amostras foram transportadas em isopor com bastante gelo e imediatamente estocadas a 4 °C.

O monitoramento no LCM foi realizado durante cinco meses, de agosto a dezembro, havendo coleta uma vez ao mês somando ao todo 50 amostras, acompanhando assim o aumento na produção das larvas.

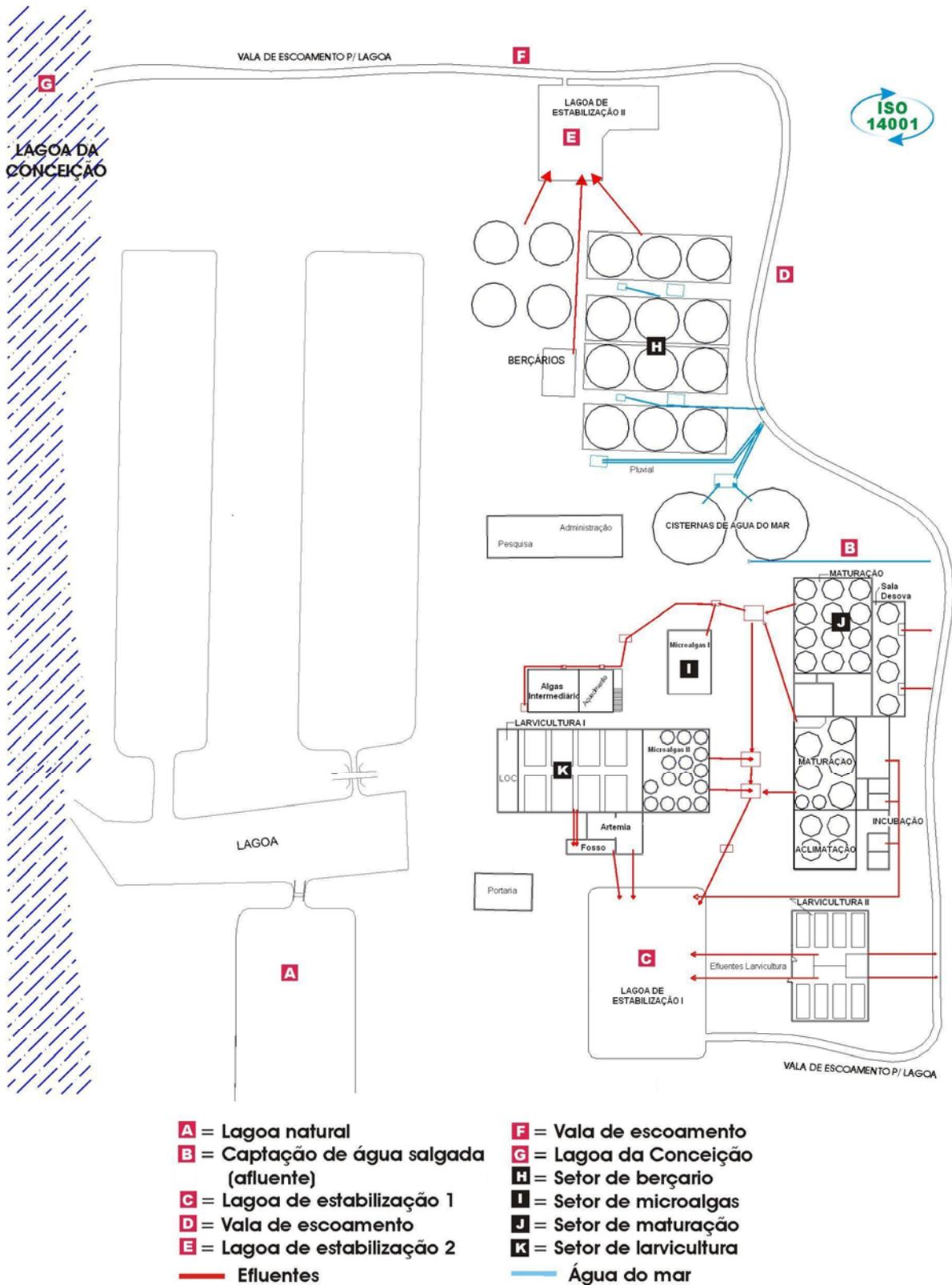


Figura 8. Localização dos principais pontos de coleta de amostras e dos principais setores na produção das pós-larvas.

3.4.3 Amostras do sistema de distribuição de água de Florianópolis

A coleta de águas do sistema de abastecimento público de Florianópolis envolvendo a Costa Norte e a Costa Leste/Sul foi realizada pela Vigilância Sanitária diretamente de cavaletes. Os técnicos foram treinados quanto aos cuidados necessários na hora da coleta: encher os frascos até a borda para evitar formação de *headspace*, não lavar os frascos com a amostra visto que já continham $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, coletar um ou mais pontos na própria estação de tratamento antes da adição de cloro e, transporte e estocagem a baixas temperaturas. As amostras do sistema Cubatão/Pilões foram coletadas de torneiras alimentadas diretamente da rede de distribuição e de torneiras alimentadas com reservatórios residenciais. Estas coletas envolveram três etapas:

Sistema Costa Norte: três amostras dentro da estação de tratamento, localizada no Sítio Capivari, sendo uma antes do tratamento, outra após adição de cloro e uma final com adição de cloro e flúor. As coletas da rede de distribuição abrangeram os bairros: Ingleses, Praia do Santinho, Ponta das Canas, Cachoeira do Bom Jesus, Canasvieiras, Jurerê, Daniela e Ratonas, totalizando 25 amostras.

Sistema Costa Leste-Sul: quatro amostras na estação de tratamento localizada no Morro das Pedras, sendo uma amostra direto da Lagoa do Peri, uma após a filtração, após adição de sulfato de alumínio e uma da caixa de distribuição. No início da rede também foi coletado e as restantes correspondem aos bairros: Armação do Pântano do Sul, Areias do Campeche, Ribeirão da Ilha, Caieira da Barra do Sul, Rio Tavares e Lagoa da Conceição, somando 21 amostras.

Sistema Cubatão-Pilões: sete amostras alimentadas diretamente da rede de distribuição e nove amostras alimentadas por reservatórios residenciais (caixas d'água). Estas coletas envolveram os bairros Estreito, Agrônômica, Trindade, Pantanal, Carvoeira, Córrego Grande, Santa Mônica e Itacorubi, totalizando 16 amostras.

3.4.4 Amostras de águas de piscinas

Foram coletadas 10 amostras no mês de outubro de 2004. Como se trata de um período intermediário entre a primavera e o verão, mas onde o tratamento com cloro deve ser constante independentemente da estação do ano, as coletas foram realizadas em diferentes locais e com piscinas de diferentes tamanhos, como detalhadas a seguir:

Amostra P1 e P2: piscinas olímpicas, termicamente aquecidas e em atividade com alta rotatividade de usuários;

Amostra P3: piscina de recreação (em um clube) desativada neste período;

Amostras P4 – P7: piscinas de recreação de diferentes condomínios;

Amostra P8 – P10: piscinas residenciais.

Os cuidados tomados durante as coletas foram semelhantes aos citados no item 3.4.2.

3.4.5 Amostras de fontes naturais

Como forma de comparação, sete águas naturais provenientes de nascentes foram avaliadas com o objetivo de investigar a possível presença de THM em águas naturais. Essas amostras correspondem às seguintes regiões: Ribeirão da Ilha, Córrego Grande, Campeche, Tapera e Itacorubi. Como se trata de águas sem adição de qualquer agente desinfetante não foram acrescidas de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

4. Resultados e discussões

4.1 Otimização das condições cromatográficas

Como etapa inicial de trabalho foi realizada a avaliação das condições operacionais do cromatógrafo a gás para a separação dos THM. Avaliou-se temperatura (injetor, forno e detector) e vazão do gás de arraste. As condições cromatográficas estão expostas no item 3.1. A ordem de eluição foi investigada através injeções individuais dos compostos e os tempos de retenção encontrados foram 1,27; 1,53; 2,00 e 2,73 min para CHCl_3 , CHCl_2Br , CHClBr_2 e CHBr_3 , respectivamente.

Uma grande dificuldade foi obter uma água livre de voláteis para preparar as soluções aquosas. Foram testadas diferentes águas destiladas, deionizadas e até água grau HPLC, e todas apresentaram picos dos compostos de interesse. A Figura 9 ilustra alguns dos cromatogramas obtidos com diferentes águas tendo como referência um cromatograma obtido com uma solução padrão de THM $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$. A alternativa encontrada foi ferver a água deionizada (foi selecionada a que apresentou menor número de picos e com menor intensidade) em frasco de âmbar durante quatro horas. Após este período a chapa de aquecimento foi desligada, o frasco quente foi imediatamente fechado para evitar uma nova contaminação e, após resfriamento armazenado a 4°C por um prazo máximo de 72 horas.

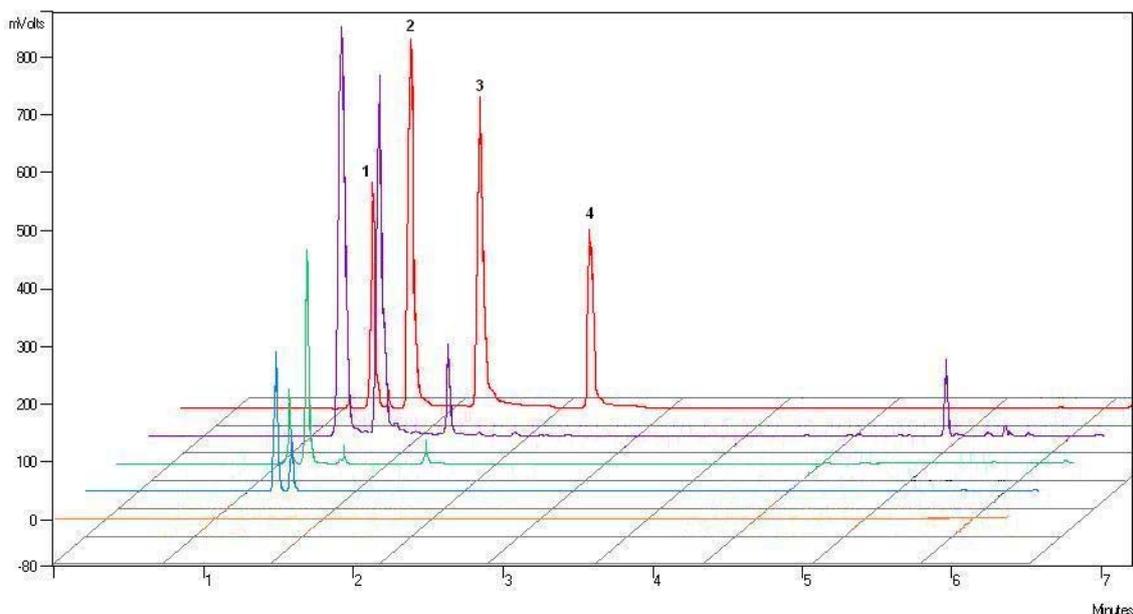


Figura 9. Cromatogramas obtidos de diferentes tipos de água na investigação de uma água livre de voláteis para preparação das soluções. (1) CHCl_3 ; (2) CHCl_2Br ; (3) CHClBr_2 e (4) CHBr_3 ; (—) solução padrão $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de THM usada como referência; (—) água deionizada A; (—) água deionizada B; (—) água grau HPLC; (—) água deionizada B fervida por quatro horas.

4.2 Otimização das condições operacionais P&T no processo de extração

Os parâmetros do sistema P&T foram otimizados com o objetivo de obtenção da maior eficiência de extração dos compostos de interesse. Para tal proposta, soluções padrões com $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de THM em água deionizada e fervida foram usadas. Todas as análises foram realizadas em triplicata e cada parâmetro otimizado foi usado em estudos posteriores.

Realizou-se inicialmente o estudo da vazão do gás de purga, sendo avaliadas vazões entre 20 a 40 mL min⁻¹. A vazão que levou a uma maior extração dos compostos, como mostra a Figura 10, foi de 20 mL min⁻¹. Este resultado parece contraditório, uma vez que quanto maior a vazão do gás de purga através da amostra maior seria a quantidade de analitos voláteis carregados até o *trap*. Entretanto, conforme mencionado no item 1.4, uma maior vazão de gás de purga ou com um maior volume de gás leva a uma maior quantidade de água arrastada até o *trap*, interferindo assim na adsorção dos analitos.

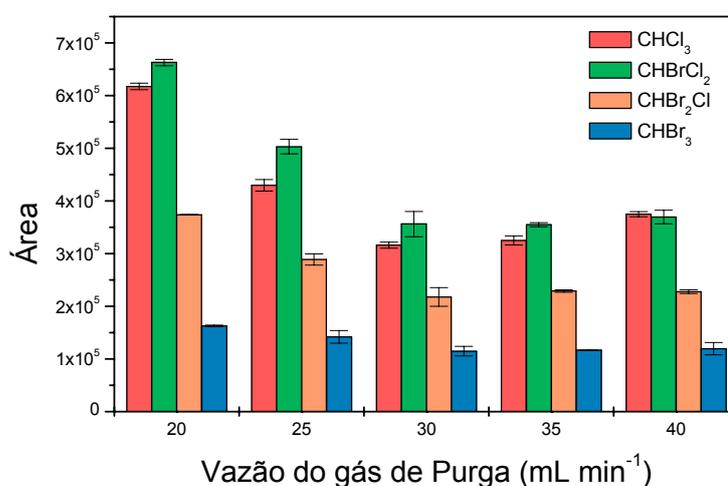


Figura 10. Variação da vazão do gás de purga para a extração de trihalometanos de uma solução aquosa com concentração de 1,0 µg L⁻¹ de THM; 11 min de purga e 4min de dessorção.

A influência do tempo na etapa de purga também foi avaliada. Como mostra a Figura 11, quanto maior o tempo em que o gás de purga percola a amostra, maior é a quantidade de compostos extraídos da solução. O tempo selecionado foi de 11 minutos, o qual apresentou maior sinal cromatográfico. Não foram avaliados tempos maiores por recomendações técnicas, pois poderia acontecer aqui o mesmo citado no item anterior, ou seja, maior quantidade de água no *trap*.

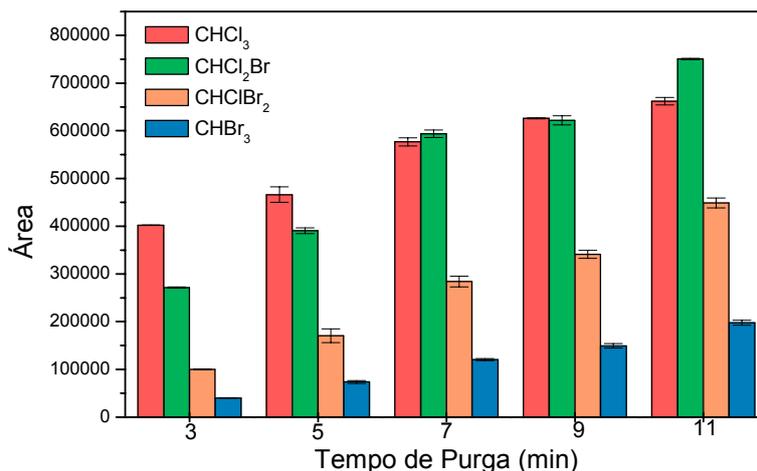


Figura 11. Influência do tempo na etapa de purga do gás; solução aquosa com concentração de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de THM; Vazão de purga de 20 mL min^{-1} e 4 min de dessorção.

O tempo de dessorção sugerido pelo fabricante do *trap* é de até 6 minutos [38]. Realizou-se então, um estudo para verificar o tempo necessário para a completa dessorção dos analitos do *trap*. De acordo com a Figura 12, não há grande influência do tempo na dessorção do clorofórmio e do diclorobromometano. Entretanto, para os outros dois compostos obteve-se um maior sinal com menor tempo testado, ou seja, um minuto. Não havendo necessidade de prolongar mais o tempo de dessorção visto que para tempos maiores o sinal do clorodibromometano e do bromofórmio tem uma queda significativa, o tempo de um minuto foi selecionado favorecendo uma maior frequência analítica.

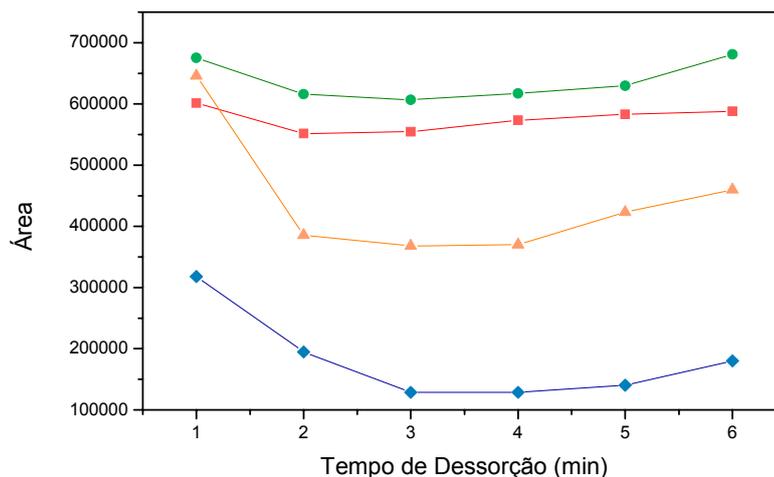


Figura 12. Avaliação do melhor tempo de dessorção para os compostos adsorvidos no trap; (-■-) CHCl₃; (-●-) CHCl₂Br; (-▲-) CHClBr₂ e (-◆-)CHBr₃; concentração de 1,0 µg L⁻¹ de THM; vazão de purga de 20 mL min⁻¹ por 11 min.

4.3 Avaliação do Efeito “Salting-out”

O efeito “salting-out” consiste na adição de sal a uma solução, podendo resultar em mudanças no vapor, pressão parcial, solubilidade, condutividade térmica, densidade e tensão superficial para um analito. Estas mudanças ocorrem como resultado da variação do sistema de equilíbrio vapor/líquido. [08].

A eficiência da purga com diferença de matriz foi avaliada através da adição de sulfato de sódio anidro em amostras de água, especialmente próximo a concentração de saturação e todas contendo 10 µg L⁻¹ de cada THM.

Através da Figura 13, pode-se observar que não houve uma variação significativa de sinal com o aumento da concentração de sulfato de sódio, apresentando apenas um pequeno acréscimo em uma concentração de 100 g L⁻¹ de sal. No entanto, nesta concentração ocorreu um início de precipitação do sal na etapa de purga e também no canal de introdução da amostra. Deste modo não foram feitas adições posteriores, visto não apresentar uma influência significativa sobre o sistema.

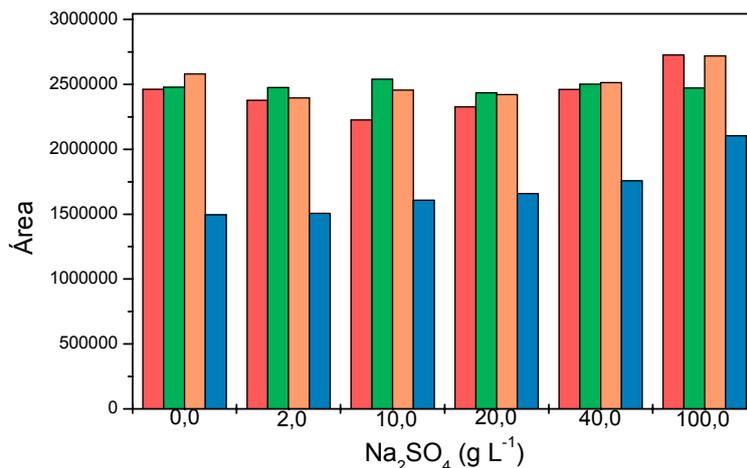


Figura 13. Avaliação do efeito salting-out sobre a eficiência do sistema P&T para a análise de trihalometanos; (-■-) CHCl₃, (-■-) CHCl₂Br, (-■-) CHClBr₂ e (-■-) CHBr₃; 10 µg L⁻¹ de THM.

4.4 Avaliação da Eficiência de purga

A eficiência de duas sucessivas purgas para uma mesma amostra, comparando a quantidade de THM recuperada durante cada extração com a recuperação total de ambas as purgas, foi avaliada. A Figura 14, mostra em forma de porcentagem a recuperação em cada purga para duas soluções com concentrações distintas de 2,0 e 10,0 µg L⁻¹. Praticamente uma extração exaustiva ocorre durante a primeira purga, apenas não sendo tão satisfatória para a extração do bromofórmio e do clorodibromometano. Em todos os experimentos deste trabalho apenas uma purga foi realizada. Na Figura 15, é apresentado um cromatograma típico de duas sucessivas purgas para a solução de 2,0 µg L⁻¹.

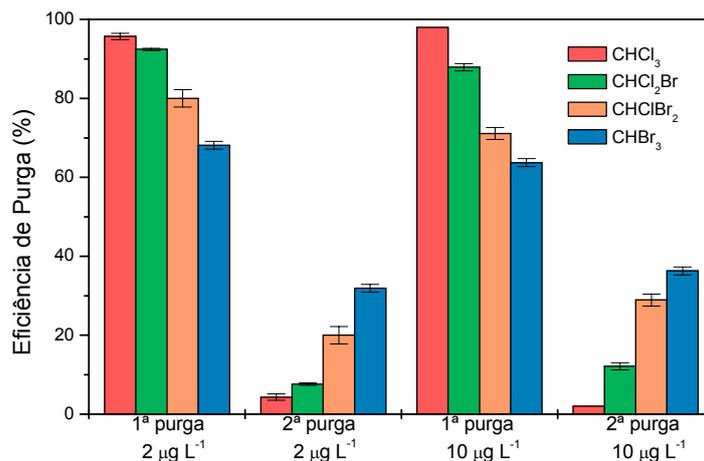


Figura 14. Recuperação de THM usando duas sucessivas purgas, a duas concentrações de THM diferentes.

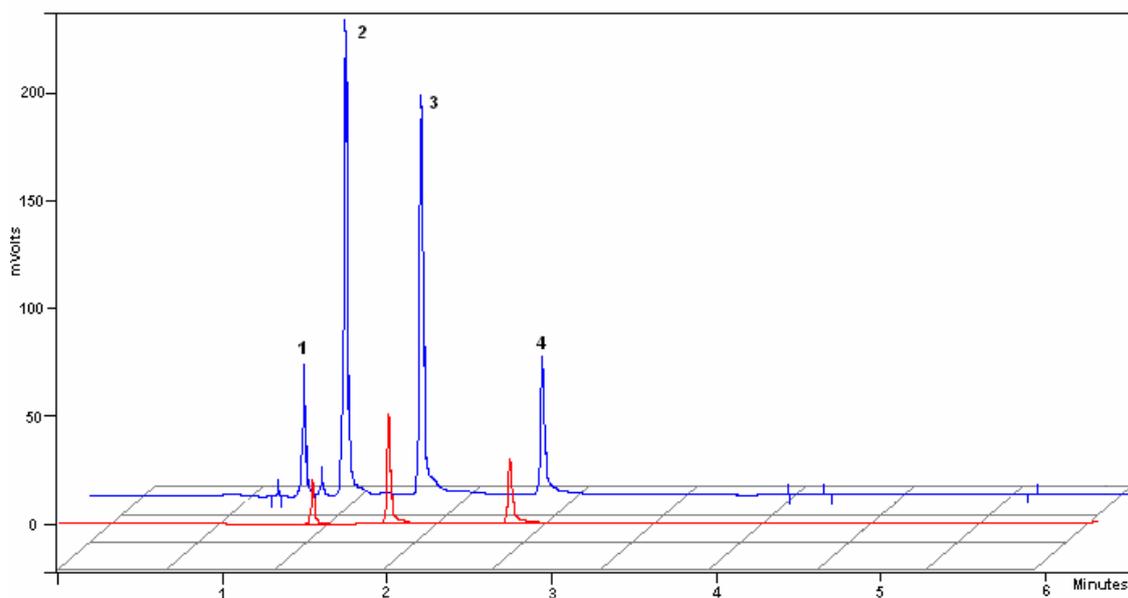


Figura 15. Cromatograma obtido a partir de duas extrações consecutivas de uma solução com 2,0 µg L⁻¹ de THM. (1) CHCl₃; (2) CHCl₂Br; (3) CHClBr₂ e (4) CHBr₃. (—) 1^a purga; (—) 2^a purga.

4.5 Obtenção dos parâmetros analíticos de mérito

Utilizando as condições cromatográficas e do sistema de P&T otimizadas, foram obtidos a faixa dinâmica linear, linearidade, limites de detecção, limites de quantificação, repetibilidade e exatidão da metodologia desenvolvida.

A faixa de concentração analisada para todos os compostos foi de 0,1 – 8,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os pontos das curvas de calibração foram analisados em duplicata para redução do tempo de análise e possibilitar a análise de um maior número de amostras em um mesmo dia de trabalho. Caso a diferença nas áreas cromatográficas entre as duas replicatas fosse maior que 10 %, uma terceira replicata era realizada.

Relações lineares para cada composto estudado estão demonstradas na Tabela 4.

Tabela 4. Correlação linear das curvas de calibração ($y = a.x + b$)^a utilizadas neste trabalho.

Composto	$a \times 10^3$	$b \times 10^3$	r^b	ΔRSD^c
CHCl_3	30,0	82,0	0,9980	1 - 13
CHCl_2Br	101,6	284,3	0,9917	1 - 10
CHClBr_2	87,6	280,8	0,9914	0 - 12
CHBr_3	12,5	149,8	0,9938	0 - 7

^a y = área do pico cromatográfico, x = concentração do analito, a = coeficiente linear, b = coeficiente angular; ^b r = coeficiente de correlação; ^c ΔRSD = faixa desvio padrão relativo para os cinco pontos da curva em %.

Na Tabela 5 são apresentados os limites de detecção, de quantificação e o desvio padrão relativo para THM.

Tabela 5. Parâmetros analíticos de mérito obtidos a partir da pré-concentração de THM em sistema de P&T.

Composto	LD ^d ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ^e ($\mu\text{g L}^{-1}$)	RSD ^f (%)
CHCl ₃	0,03	0,08	8
CHCl ₂ Br	0,01	0,03	13
CHClBr ₂	0,01	0,03	16
CHBr ₃	0,01	0,03	17

^d limite de detecção; ^e limite de quantificação; ^f desvio padrão relativo do método.

Os coeficientes de correlação (r) foram melhores que 0,9914, demonstrando o alto grau de correlação entre concentração e área de pico para os compostos estudados. A precisão do método foi avaliada usando os valores de desvio padrão relativo (RSD), onde a faixa encontrada foi entre 8 e 17% para sete replicatas ($n = 7$).

O limite de detecção (LD), que representa a menor concentração da substância em exame que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, foi calculado como a razão entre 3,3 vezes o desvio padrão de dez medidas sucessivas do branco dividido pelo coeficiente angular da curva de calibração. O limite de quantificação (LQ), que representa a menor concentração da substância que pode ser medida, foi obtido a partir da razão entre dez vezes o mesmo desvio relativo curva de calibração dividido pelo coeficiente angular da curva de calibração [43].

Para avaliar a exatidão do método foi realizado o teste de recuperação em diferentes amostras pela técnica de enriquecimento (ou fortificação, incorporação, dopagem, que são usualmente utilizados para o termo inglês "spiking") que consiste na adição do padrão da substância à matriz isenta da substância ou à amostra [43].

O teste de recuperação foi realizado para duas amostras do LCM da última coleta. Como as concentrações destas amostras em geral não ultrapassam a faixa de concentração das curvas de calibração, tanto na quantificação destas amostras quanto neste teste de recuperação não se fez necessário diluir a amostra. Os resultados para as amostras do LCM são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Teste de recuperação de trihalometanos em amostras do LCM.

Amostras	C.A. ^a ($\mu\text{g L}^{-1}$)	CHCl ₃		CHCl ₂ Br		CHClBr ₂		CHBr ₃	
		E ^b	R ^c	E	R	E	R	E	R
Ponto A	0,0	0,0	-	0,0	-	0,0	-	1,3	-
	4,0	3,3	83,7	4,3	107,9	3,8	96,3	5,4	101,3
Ponto B	0,0	0,0	-	0,0	-	0,0	-	0,0	-
	4,0	2,8	71,2	3,3	82,8	3,4	85,8	3,8	94,5

^a concentração adicionada; ^b concentração encontrada em $\mu\text{g L}^{-1}$; ^c recuperação em %.

Para o sistema de abastecimento público, foram escolhidas duas amostras que representassem as demais, ou seja, amostras com alta e baixa concentração de THM. Os resultados estão contidos na Tabela 7.

Muitas amostras do sistema de abastecimento público tiveram que ser diluídas, pois as suas concentrações estavam além da faixa de trabalho. A amostra 4 do sistema de abastecimento Cubatão-Pilões é um exemplo. O teste de recuperação para esta amostra foi realizado com o mesmo procedimento de diluição aplicado na quantificação da amostra sem a adição do padrão.

Tabela 7. Teste de recuperação de trihalometanos em amostras do sistema de abastecimento Cubatão-Pilões.

Amostras	C.A. ^a ($\mu\text{g L}^{-1}$)	CHCl ₃		CHCl ₂ Br		CHClBr ₂		CHBr ₃	
		E ^b	R ^c	E	R	E	R	E	R
4 -Cubatão	0,0	49,0	-	21,3	-	0,96	-	0,0	-
	30,0	77,0	93,3	48,7	91,3	31,2	100,8	32,7	109,0
8 -Cubatão	0,0	4,31	-	2,57	-	0,10	-	0,0	-
	3,0	7,34	101,0	5,82	108,3	3,32	107,3	3,67	126,0

^a concentração adicionada; ^b concentração encontrada em $\mu\text{g L}^{-1}$; ^c recuperação em %.

Analisando os dados da Tabela 6 e 7, a metodologia não apresentou problemas relacionados ao efeito de matriz, pois a recuperação dos compostos, no sistema P&T, apresentou valores dentro de uma faixa aceitável.

Até mesmo para as amostras do LCM, que consistem de água salgada, os resultados foram satisfatórios.

4.6 Investigação da possível presença de trihalometanos em águas naturais

Sete amostras de águas naturais foram analisadas sendo cinco provenientes de nascentes e duas de poços artesianos. Nenhum THM foi encontrado nestas amostras, o que pode ser atribuído ao fato de que estas amostras não passaram por nenhuma forma de tratamento, ou seja, não foram expostas a reações de cloração. Esses resultados são concordantes com os obtidos por outros pesquisadores que analisaram águas não tratadas com materiais desinfectantes, conforme exemplos citados abaixo.

Ru-song Zhao *et al.*, também investigaram a presença de THM em amostras de águas de nascentes, através da técnica de micro-extração em fase-sólida com headspace (HS-SPME) e micro-gota, e não foi verificada contaminação de THM em nenhuma das amostras [09].

Spyros K. Golfinopoulos *et al.* também não detectaram THM em águas cruas, denominação usada para águas naturais destinadas ao abastecimento antes de qualquer etapa de desinfecção. A técnica analítica usada neste trabalho foi P&T – GC com detector ECD [10].

4.7 Determinação de trihalometanos em águas recreacionais (piscinas)

A quantidade de THM encontrada está diretamente relacionada com o tipo de piscina e com a frequência de usuários, como pode ser verificada através da Tabela 8. Clorofórmio foi o contaminante predominante, sendo o diclorobromometano encontrado somente em duas amostras.

Não foi verificada a formação de compostos bromados; isto se deve ao fato de que todas as piscinas analisadas foram tratadas com cloro. Segundo a literatura, a quantidade relativa de todos THM é afetada pelo tipo de desinfetante. Uma quantidade significativa de bromofórmio é formada quando a água da piscina é tratada com HOBr [16]. Infelizmente não foi encontrada nenhuma piscina tratada com esse tipo de desinfetante para a realização de estudos comparativos.

Como esperado, o nível de THM encontrado em piscinas com alta rotatividade de usuários (*P1* e *P2*) foi bastante alto, o que pode ser atribuído ao uso da água tratada nessas piscinas e ao uso de grandes quantidades de cloro. Além disto, nessas piscinas a quantidade de matéria orgânica é elevada.

Tabela 8. Concentrações de THM encontradas em diferentes piscinas.

Piscinas	CHCl ₃ (µg L ⁻¹)	CHCl ₂ Br (µg L ⁻¹)	TTHM (µg L ⁻¹)
<i>P1</i>	103,4 ± 1,2	1,8 ± 0,1	105,1
<i>P2</i>	111,6 ± 2,9	< LD	111,6
<i>P3</i>	6,6 ± 0,5	< LD	6,6
<i>P4</i>	74,9 ± 0,3	2,7 ± 0,1	77,7
<i>P5</i>	53,7 ± 3,1	< LD	53,7
<i>P6</i>	31,5 ± 1,9	< LD	31,5
<i>P7</i>	41,6 ± 1,2	< LD	41,6
<i>P8</i>	1,0 ± 0,1	< LD	1,0
<i>P9</i>	2,5 ± 0,1	< LD	2,5
<i>P10</i>	8,9 ± 0,1	< LD	8,9

<LD abaixo do limite de detecção do método

Os resultados obtidos neste estudo estão próximos aos encontrados por Stack et al., onde TTHM determinado em piscinas usadas em natação, esteve na faixa entre 105 e 133 µg L⁻¹, sendo o clorofórmio responsável por 84 – 86% destes valores [11].

Nas piscinas residenciais (*P8* a *P10*) e na piscina de clube (*P3*), desativada durante o período em que foi realizada a coleta, a quantidade de THM encontrada foi pequena. Provavelmente este resultado está relacionado com a época em que foi realizada a análise, período intermediário entre o inverno e o verão, onde geralmente a quantidade de desinfetante aplicada é menor, sendo aplicada apenas como forma de manutenção.

Em piscinas de condomínios (*P4* a *P7*), a quantidade de THM encontrada foi maior que em piscinas residenciais, não sendo comparada a piscinas usadas em natação. Estes resultados devem ter relação com a quantidade de usuários e conseqüentemente com a quantidade de cloro aplicada.

4.8 Determinação de trihalometanos em efluentes clorados do laboratório de Camarões Marinhos

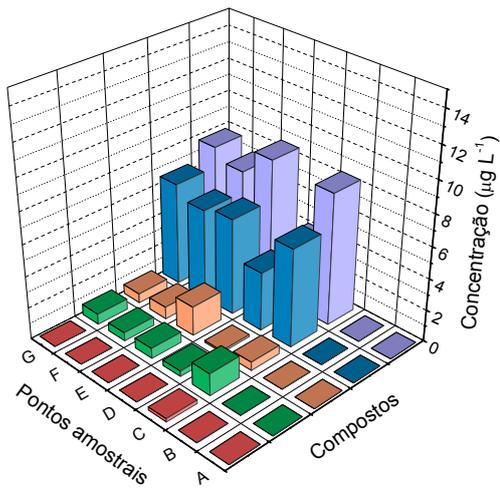
O processo experimental foi aplicado para a determinação de THM em amostras ambientais contendo efluentes clorados. Estes efluentes são provenientes de procedimentos rotineiros de limpeza de diversos ambientes da fazenda e dos tanques usados na produção das pós-larvas pelo Laboratório de Camarões Marinhos da UFSC.

Esta amostragem abrangeu uma faixa longa de tempo, de agosto a dezembro, como descrito no item 3.4.2., totalizando 50 amostras.

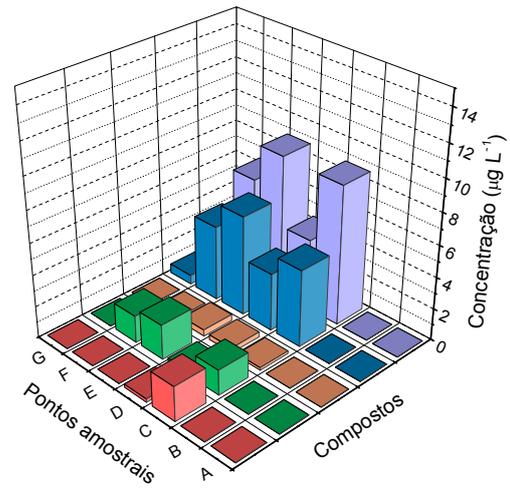
Como todas as amostras consistem em águas salgadas, praticamente em todas, bromofórmio foi o sub-produto da cloração mais formado, como já reportado na literatura [22, 23].

A captação de água salgada, usada em todos os tanques na produção das pós-larvas, é realizada em alto mar, na praia Barra da Lagoa. Esta água antes de ser usada em qualquer processo da produção foi analisada e é representada pelo *Ponto B*. Como pode ser visto através da Figura 16, em nenhuma das análises deste ponto foi verificado a presença de THM.

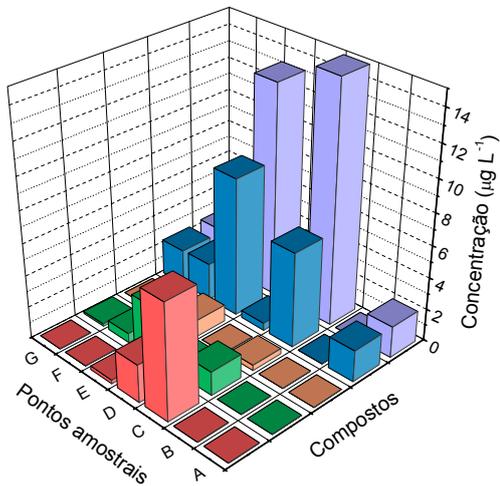
Agosto



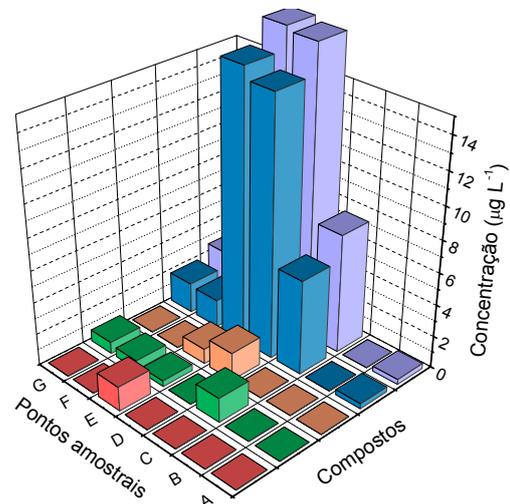
Setembro



Outubro



Novembro



Dezembro

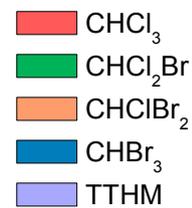
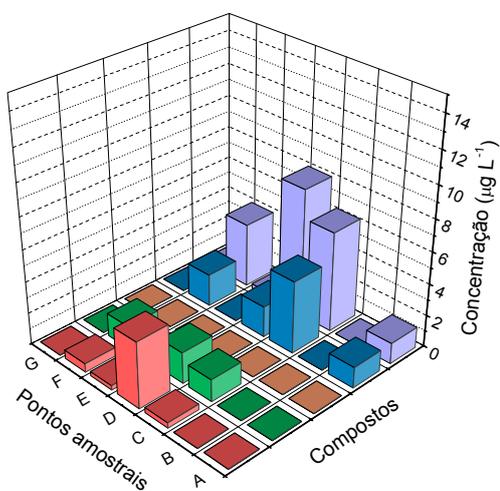


Figura 16. Monitoramento da formação de THM no LCM por um período de cinco meses.

O *Ponto E*, referente à coleta do mês de novembro, que corresponde a segunda lagoa de estabilização, apresentou valores extremamente altos como 48,8; 11,7; 30,1 e 533,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para CHCl_3 , CHCl_2Br , CHClBr_2 e CHBr_3 respectivamente. Na Figura 16, os valores referentes a este ponto foram divididos por 32 para uma melhor avaliação do conjunto de pontos.

Por se tratar de um caso isolado, pode ter ocorrido um erro durante a coleta ou contaminação durante o transporte e estocagem. Mas, mesmo que estes valores correspondam a concentrações reais, não é uma situação alarmante visto que os resultados dos pontos seguintes *Pontos F* e *G*, correspondentes a vala de escoamento dos efluentes até a Lagoa da Conceição e a própria Lagoa, respectivamente, não apresentaram valores altos de concentração. Neste caso, a lagoa de estabilização estaria cumprindo com eficiência a sua função.

Tabela 9. Sumário e informações úteis sobre a toxicidade de alguns DBP para espécies marinhas [23].

Espécies	Período de exposição	Efeitos da concentração mg L^{-1}	
<i>Bromofórmio</i>			
Algas marinhas: diatomáceas/flageladas	7 d	EC_{50}	> 32
Moluscos marinhos	96 h	LC_{50}	40 -140
Crustáceos marinhos	96 h	LC_{50}	26
Peixes marinhos	96 h	LC_{50}	12
<i>Bromodichlorometano</i>			
Protozoários: ciliados	24 h	EC_{50}	240
<i>Clorofórmio</i>			
Algas marinhas: diatomáceas/flageladas	7 d	EC_{50}	> 32
Moluscos marinhos	48 h	LC_{50}	0,15 -1
Crustáceos marinhos	24 h	LC_{100}	464 - 800
Peixes marinhos	96 h	LC_{50}	28

Efeitos: LC_{50} : concentração letal para 50% dos organismos; EC_{50} : concentração produzindo diversos efeitos em 50% da população.

Levando em consideração os valores de toxicidade listados na Tabela 9, as concentrações encontradas nas análises das amostras do LCM foram bastante baixas, com várias ordens de magnitude abaixo da toxicidade recomendada pela literatura. O descarte destes efluentes não teve conseqüências maiores devido à baixa quantidade de cloro liberada nas lagoas de estabilização ou também a uma rápida diluição do efluente.

Nos *Pontos D, E e F*, também foram coletadas amostras sem a adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ para verificar o possível efeito oxidante do cloro sobre o material orgânico. Estas amostras sem tiosulfato de sódio foram denominadas como *D**, *E** e *F**. Os resultados podem ser verificados através da Figura 17. Como os valores dos *Pontos E e E** do mês de novembro são extremamente altos, na Figura 17, estes valores foram divididos por 12 para a melhor visualização dos outros pontos. Como podem ser verificadas através desta mesma Figura, as amostras que não foram acrescidas de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ apresentaram valores maiores de TTHM, mostrando assim a importância da adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ para evitar reações subsequentes do cloro durante o transporte e a estocagem da amostra, além de favorecer na obtenção de valores mais confiáveis.

Os resultados destas análises realizadas no LCM, não apresentaram relação com o aumento na produção das pós-larvas durante o período avaliado.

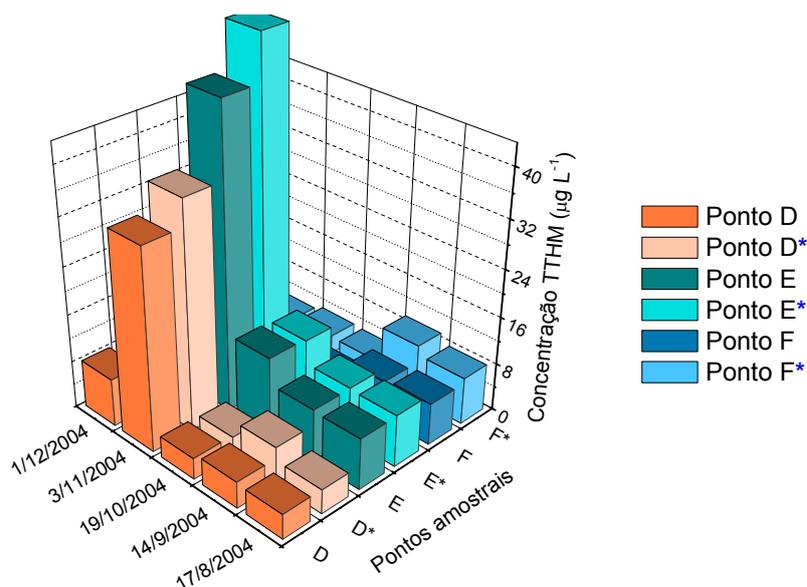


Figura 17. Verificação do efeito oxidante do cloro sobre o material orgânico pela comparação das concentrações de TTHM encontradas em amostras com e sem (*) a adição de tiosulfato de sódio.

4.9 Determinação de THM em águas provenientes do sistema de distribuição de Florianópolis

Sessenta e duas amostras de água, do sistema de abastecimento público de Florianópolis, foram coletadas e analisadas usando o sistema P&T otimizado. Estas coletas envolveram diferentes regiões da ilha e um ponto também correspondente ao bairro Estreito que fica na parte continental.

Muitas destas amostras passaram por um processo de diluição, por apresentarem concentrações acima da faixa de trabalho, (a eficiência do processo de diluição também foi avaliado no teste de recuperação) sendo diluídas em água deionizada fervida por quatro horas para a completa remoção de compostos voláteis.

As coletas foram divididas em três etapas, como já citado na metodologia deste trabalho, envolvendo os três principais mananciais de Florianópolis. Os resultados destas etapas de coleta e análise podem ser verificados através das Tabelas 10, 11 e 12.

Tabela 10. Relação dos níveis de THM em águas de 9 bairros de Florianópolis, pertencentes ao sistema de abastecimento Costa Norte.

Amostra e	Local	Concentração de THM encontrada ($\mu\text{g L}^{-1}$)				
		CHCl_3	CHCl_2Br	CHClBr_2	CHBr_3	TTHM
01	Sítio Capivari ¹	< LD	< LD	< LD	< LD	-
02	Sítio Capivari ²	0,7 ± 0,0	1,8 ± 0,0	3,5 ± 0,1	0,8 ± 0,1	6,8
03	Sítio Capivari ³	2,1 ± 0,2	5,8 ± 0,1	10,4 ± 0,1	4,0 ± 0,1	22,2
04	Ingleses	3,5 ± 0,3	6,7 ± 0,3	12,4 ± 0,4	5,8 ± 0,2	28,3
05	Ingleses	< LD	< LD	< LD	< LD	-
06	Ingleses	1,7 ± 0,0	3,3 ± 0,1	5,5 ± 0,3	2,2 ± 0,1	12,7
07	Praia do Santinho	1,8 ± 0,0	3,6 ± 0,1	6,4 ± 0,2	2,2 ± 0,0	13,9
08	Praia do Santinho	1,7 ± 0,2	3,4 ± 0,3	6,3 ± 0,2	2,4 ± 0,0	13,9
09	Praia do Santinho	1,6 ± 0,0	3,1 ± 0,0	6,1 ± 0,1	2,3 ± 0,0	13,1
10	Ponta das Canas	2,3 ± 0,1	5,1 ± 0,1	9,7 ± 0,2	4,1 ± 0,0	21,2
11	Ponta das Canas	4,0 ± 0,0	7,1 ± 0,0	12,5 ± 0,2	5,5 ± 0,0	29,0
12	Cachoeira B. J.	1,9 ± 0,0	3,4 ± 0,1	4,6 ± 0,2	1,8 ± 0,2	11,8
13	Canasvieiras	3,2 ± 0,1	5,2 ± 0,2	7,2 ± 0,3	2,2 ± 0,1	17,9
14	Canasvieiras	1,9 ± 0,0	3,4 ± 0,1	4,6 ± 0,2	1,8 ± 0,2	11,8
15	Canasvieiras	5,2 ± 0,3	7,3 ± 0,0	8,9 ± 0,0	3,9 ± 0,1	25,2
16	Jurerê	2,1 ± 0,4	4,2 ± 0,4	5,8 ± 0,5	2,7 ± 0,1	14,9
17	Jurerê	8,5 ± 0,2	5,4 ± 0,0	7,4 ± 0,2	2,7 ± 0,1	24,0
18	Jurerê	5,1 ± 0,7	6,8 ± 0,8	9,1 ± 0,5	5,0 ± 0,3	26,1
19	Daniela	3,5 ± 0,3	7,0 ± 0,3	9,4 ± 0,2	4,3 ± 0,2	24,3
20	Daniela	5,2 ± 0,1	7,1 ± 0,2	9,7 ± 0,3	4,0 ± 0,2	26,0
21	Daniela	2,0 ± 0,0	4,2 ± 0,1	5,7 ± 0,2	2,3 ± 0,2	14,2
22	Ratones	6,4 ± 0,1	8,4 ± 0,1	10,3 ± 0,2	4,2 ± 0,0	29,3
23	Ratones	3,5 ± 0,1	5,3 ± 0,1	7,6 ± 0,1	2,5 ± 0,1	19,0
24	Ratones	1,6 ± 0,1	4,0 ± 0,0	5,6 ± 0,1	2,6 ± 0,1	13,8
25	Ratones	2,7 ± 0,4	4,6 ± 0,0	6,9 ± 0,1	2,3 ± 0,0	16,5

< LD abaixo do limite de detecção; ¹ E.T.A. antes do tratamento; ² E.T.A. com cloro mas sem flúor; ³ E.T.A. após tratamento final.

Tabela 11. Relação dos níveis de THM em águas de 7 bairros de Florianópolis, pertencentes ao sistema de abastecimento Costa Leste-Sul.

Amostra e Local	Concentração de THM encontrada ($\mu\text{g L}^{-1}$)				
	CHCl ₃	CHCl ₂ Br	CHClBr ₂	CHBr ₃	TTHM
01 Morro das Pedras ¹	< LD	< LD	< LD	< LD	-
02 Morro das Pedras ²	< LD	< LD	< LD	< LD	-
03 Morro das Pedras ³	< LD	< LD	< LD	< LD	-
04 Morro das Pedras ⁴	42,9 ± 1,3	30,0 ± 0,4	6,8 ± 0,4	< LD	79,7
05 Morro das Pedras ⁵	182,4 ± 0,1	71,8 ± 0,1	27,2 ± 0,0	0,8 ± 0,0	282,2
06 Armação	70,0 ± 0,7	49,9 ± 0,2	8,7 ± 0,2	0,4 ± 0,0	129,0
07 Armação	76,0 ± 0,6	50,0 ± 0,2	7,1 ± 0,2	0,2 ± 0,0	133,3
08 Areias Campeche	84,7 ± 0,4	62,7 ± 0,3	7,9 ± 0,1	0,5 ± 0,1	155,8
09 Areias Campeche	80,9 ± 0,1	59,1 ± 0,4	8,1 ± 0,2	0,6 ± 0,0	148,6
10 Ribeirão da Ilha	77,8 ± 0,1	52,5 ± 0,5	8,2 ± 0,1	0,5 ± 0,0	139,0
11 Ribeirão da Ilha	50,8 ± 0,6	46,6 ± 0,2	7,8 ± 0,2	0,4 ± 0,0	105,6
12 Ribeirão da Ilha	142,2 ± 0,7	73,6 ± 0,2	7,9 ± 0,3	0,5 ± 0,0	224,2
13 Caieira Barra Sul	108,8 ± 0,2	74,4 ± 0,1	26,8 ± 0,1	0,8 ± 0,0	210,8
14 Caieira Barra Sul	88,0 ± 1,0	66,6 ± 0,4	19,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	174,4
15 Caieira Barra Sul	89,5 ± 0,6	41,6 ± 0,2	12,1 ± 0,1	< LD	143,2
16 Rio Tavares	60,3 ± 0,6	38,0 ± 0,3	15,0 ± 0,1	< LD	113,4
17 Rio Tavares	105,8 ± 0,3	33,4 ± 0,0	8,2 ± 0,1	0,7 ± 0,0	148,1
18 Rio Tavares	116,5 ± 0,2	51,9 ± 0,5	22,3 ± 0,0	0,1 ± 0,0	190,8
19 Lagoa Conceição	78,8 ± 0,4	34,8 ± 0,2	4,8 ± 0,1	0,4 ± 0,1	118,8
20 Lagoa Conceição	98,0 ± 0,3	54,7 ± 0,4	25,7 ± 0,4	0,1 ± 0,0	178,5
21 Lagoa Conceição	82,4 ± 0,3	34,8 ± 0,1	5,4 ± 0,0	0,3 ± 0,1	122,9

<LD abaixo do limite de detecção; ¹ E.T.A. direto da Lagoa do Peri; ² E.T.A. após filtragem; ³ E.T.A. após sulfato de alumínio; ⁴ E.T.A. caixa de distribuição já com cloro ; ⁵ E.T.A. início da rede.

Na Tabela 10, correspondente ao sistema Costa Norte da ilha, houve uma formação equilibrada dos quatro THM. Em algumas amostras, o CHClBr₂ foi o composto formado em maior proporção, mas não sendo essa diferença muito significativa.

Os valores de TTHM encontrados nesta etapa são relativamente baixos se comparados ao limite estabelecido pela Portaria nº 518 do Ministério da Saúde. A média encontrada foi de $19,4 \mu\text{g L}^{-1}$ de TTHM.

As amostras 01, 02 e 03 da Tabela 10, correspondem a coletas realizadas antes da adição de qualquer agente desinfetante, após adição de cloro e a amostra final com cloro e flúor, respectivamente. Estas coletas foram realizadas dentro da E.T.A. localizada no Sítio Capivari.

As cinco primeiras amostras da Tabela 11 foram coletadas dentro da E.T.A. situada dentro do Parque Municipal da Lagoa do Peri, e correspondem a: amostra direto da Lagoa do Peri, após filtragem, após adição de sulfato de alumínio, proveniente da caixa de distribuição (aqui o cloro já foi adicionado) e ao início da rede de distribuição respectivamente.

Em todas amostras coletadas dentro das estações de tratamento antes da adição do cloro, não foi verificada a presença de nenhum THM. Este resultado, somado ao fato de que em amostras naturais analisadas também não houve a incidência destes compostos, deixa evidente a relação entre a cloração da água e a formação de THM.

Praticamente todos os resultados obtidos na segunda etapa (Tabela 11), Costa Leste-Sul, extrapolaram o limite de concentração máxima estabelecido pela legislação, que é $100 \mu\text{g L}^{-1}$ para TTHM. O valor médio encontrado foi de aproximadamente $152,28 \mu\text{g L}^{-1}$. Os compostos formados em maior quantidade nesta etapa foram clorofórmio, com concentrações bastante altas, e diclorobromometano.

As amostras da Costa Norte e Leste-Sul foram coletadas pela Vigilância Sanitária, que por questões administrativas não puderam fazer a coleta do sistema de Cubatão-Pilões, assim nessa região não foram coletadas amostras dentro da E.T.A. Entre as coletas realizadas na região Cubatão-Pilões, algumas correspondem à rede de distribuição e outras a reservatórios residenciais (caixa d'água), como são identificadas na Tabela 12.

Tabela 12. Relação dos níveis de THM em águas de 9 bairros de Florianópolis, pertencentes ao sistema de abastecimento Cubatão-Pilões.

	Amostra e Local	Concentração de THM encontrada ($\mu\text{g L}^{-1}$)				
		CHCl_3	CHCl_2Br	CHClBr_2	CHBr_3	TTHM
01	Agronômica *	56,3 \pm 0,3	11,2 \pm 0,1	0,5 \pm 0,1	< LD	68,0
02	Agronômica **	53,0 \pm 0,5	5,5 \pm 0,0	0,8 \pm 0,4	< LD	59,3
03	Trindade **	49,0 \pm 0,1	17,9 \pm 0,0	0,2 \pm 0,0	< LD	60,3
04	Trindade **	62,8 \pm 0,0	7,5 \pm 0,0	0,7 \pm 0,1	< LD	71,0
05	Pantanal **	49,0 \pm 0,0	21,3 \pm 0,0	1,0 \pm 0,1	< LD	71,3
06	Pantanal *	41,3 \pm 0,1	5,9 \pm 0,1	0,1 \pm 0,0	< LD	47,3
07	Santa Mônica *	46,0 \pm 0,1	22,3 \pm 0,0	1,4 \pm 0,0	< LD	69,8
08	Santa Mônica *	38,4 \pm 0,2	4,6 \pm 0,1	< LD	< LD	43,0
09	Carvoeira *	4,3 \pm 0,1	2,6 \pm 0,0	0,1 \pm 0,0	< LD	7,0
10	Córrego Grande *	41,4 \pm 0,4	16,1 \pm 0,0	0,8 \pm 0,0	< LD	58,3
11	Córrego Grande **	43,2 \pm 0,2	13,8 \pm 0,1	40,4 \pm 0,0	< LD	57,4
12	Itacorubi **	40,3 \pm 0,6	12,9 \pm 0,3	0,4 \pm 0,0	< LD	53,6
13	Itacorubi *	49,4 \pm 0,4	10,9 \pm 0,3	0,3 \pm 0,0	< LD	60,6
14	Centro *	55,0 \pm 0,3	5,0 \pm 0,1	< LD	< LD	60,0
15	Centro **	52,7 \pm 0,0	4,4 \pm 0,2	< LD	< LD	57,0
16	Estreito **	46,4 \pm 0,1	14,2 \pm 0,0	0,9 \pm 0,1	< LD	61,5

< LD abaixo do limite de detecção; * direto da rede de distribuição; ** reservatórios residenciais;

Não houve relação entres as quantidades encontradas nos pontos abastecidos diretamente pela rede de distribuição com aqueles abastecidos por reservatórios residenciais.

Bromofórmio esteve abaixo do limite de detecção em todas as amostras, e o clorofórmio foi o composto mais formado. A média de TTHM encontrada, não levando em consideração o ponto 09 que resultou em valores muito diferentes dos demais, foi de 59,9 $\mu\text{g L}^{-1}$. Sendo um resultado positivo, estando dentro do limite de concentração permitida.

A diferença de concentrações encontrada nas três regiões, provavelmente está relacionada com a origem da água a ser tratada, ou seja, com os mananciais.

A região que apresentou os melhores resultados foi a abastecida pelo sistema Costa Norte, na qual a água a ser tratada provém de poços artesianos, onde há um menor contato com qualquer tipo de poluição e a quantidade de material orgânico é bem menor.

Os precursores de THM aparecem na água devido à decomposição de matéria vegetal que existe nos leitos dos rios e lagos. Portanto, mais abundantes em mananciais protegidos e que possuam maior quantidade de vegetação em suas margens [44], as quais são as condições encontradas em dois dos mananciais estudados.

As formações vegetais existentes na Bacia do Rio Cubatão Sul integram as florestas nativas ou Mata Atlântica. Atualmente esta floresta encontra-se intensamente explorada pela retirada das madeiras de significativo valor econômico para ceder lugar às pastagens e a agricultura. Entretanto, face ao relevo bastante acidentado e de difícil acesso, grande parte da floresta encontra-se em estado original [45], o que também pode influenciar na quantidade de matéria orgânica presente neste manancial e conseqüentemente à formação de THM.

A Lagoa do Peri tem toda a sua extensão cercada por vegetação, limitada por uma estreita faixa de restinga, que a separa do mar. Ela também é limitada por encostas ao sul e ao norte, sendo que estão ocupadas pela Floresta Pluvial Atlântica, recebendo aporte de material vegetal proveniente da mata que a rodeia. Além de que, um dos principais problemas observados no sistema de abastecimento da Lagoa do Peri é a presença de grandes quantidades de algas e cianobactérias, comumente denominadas como algas azuis, as quais propiciam para um consumo maior de insumos químicos, aumento na turbidez da água, aumento no consumo de cloro, redução da eficiência da desinfecção, aumento de matéria orgânica e ocorrência de sabor e odor. Estes devem ser os principais fatores que influenciaram a enorme formação de THM nas águas tratadas provenientes deste manancial [46, 47].

Levando em consideração a alta toxicidade, o potencial carcinogênico, teratogênico e mutagênico, e todas as formas de contaminação, os resultados

encontrados para as amostras do sistema de abastecimento da Costa Leste-Sul são bastante preocupantes. Segundo Tominaga et al., a exposição ao clorofórmio, por inalação, durante um banho de ducha por 8 minutos, pode ser até 6 vezes maior do que pela ingestão da mesma água durante um período de 24 horas. Os autores constataram ainda que a absorção dérmica e pulmonar, durante um banho são equivalentes [15].

Na tentativa de encontrar uma solução para reduzir a ingestão de THM, foram analisadas águas filtradas. Os filtros usados foram filtros domésticos convencionais, especificados na metodologia, um com filtração com raios UV e outro com auxílio de cartuchos de carvão ativado.

As amostras testadas pertencem ao sistema de abastecimento Cubatão-Pilões. Os resultados para TTHM podem ser observados através da Figura 18. Houve uma redução significativa para os dois filtros testados, a amostra 15 passou por um processo de filtração e desinfecção através de lâmpada ultravioleta e a redução na concentração de TTHM após filtragem correspondeu a 95,78%. A amostra 16 foi filtrada com carvão ativado e a redução na concentração foi de 91,59%.

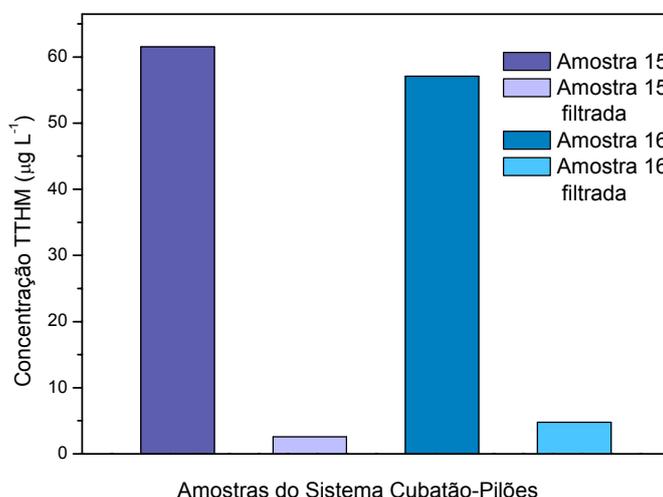


Figura 18. Verificação da eficiência de filtros domésticos convencionais na extração de thihalometanos em amostras do sistema de abastecimento Cubatão-Pilões.

Os resultados obtidos para as amostras filtradas foram melhores que o obtido por Campillo et al., que conseguiu uma redução de 128,70 para 26,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ de TTHM (redução de 79,80%), onde não foi especificado o processo de filtragem [04].

4.10 Identificação dos compostos por SPME-GC-MS

A confirmação da identidade dos compostos foi realizada através de um cromatógrafo a gás acoplado com espectrômetro de massa. Como o sistema P&T não estava acoplado a um GC-MS, a técnica usada na extração de THM foi SPME, como já especificado no item 3.1.

A identificação foi possível através da comparação dos espectros obtidos a partir das amostras, com espectros teóricos extraídos da base de dados NIST de padrões de referência [48].

Um exemplo pode ser verificado através dos espectros contidos nas Figuras 19 e 20 que correspondem ao espectro experimental para uma amostra de água do LCM e um espectro de bromofórmio extraído do NIST respectivamente.

O fragmento 40 do espectro da Figura 19 foi observado em todas as análises, até mesmo na linha base do branco, sendo possivelmente uma contaminação do detector.

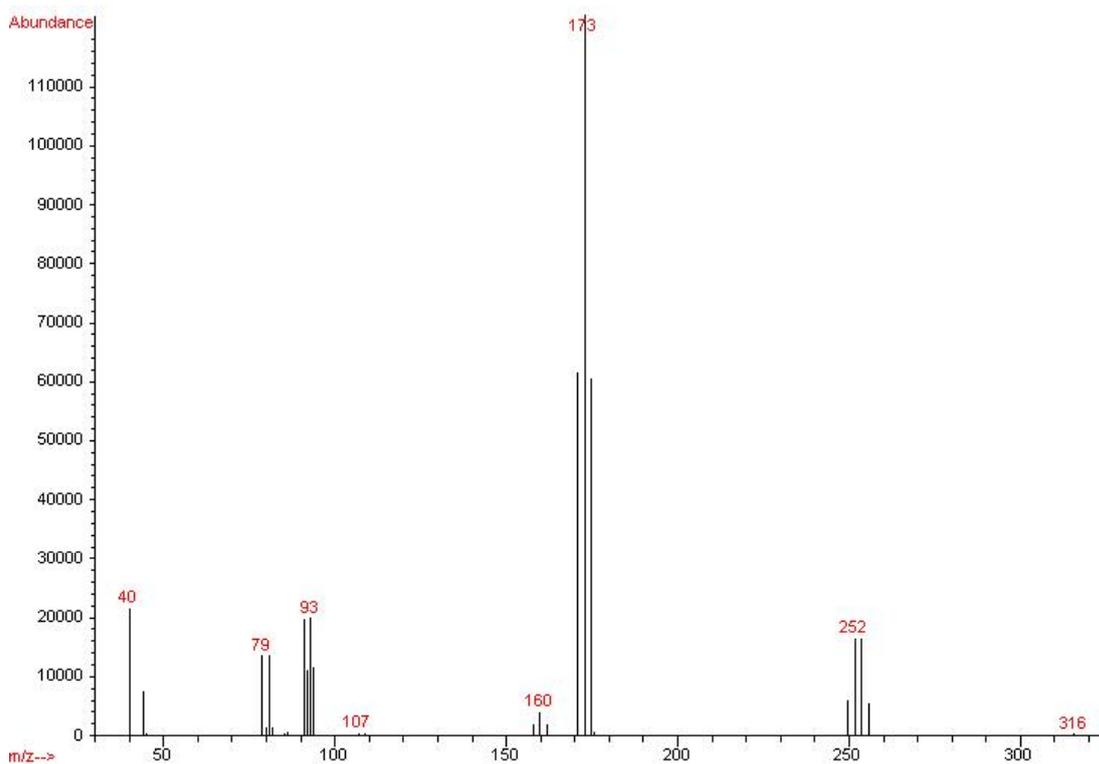


Figura 19. Espectro de massa experimental obtido a partir de uma amostra proveniente do LCM.

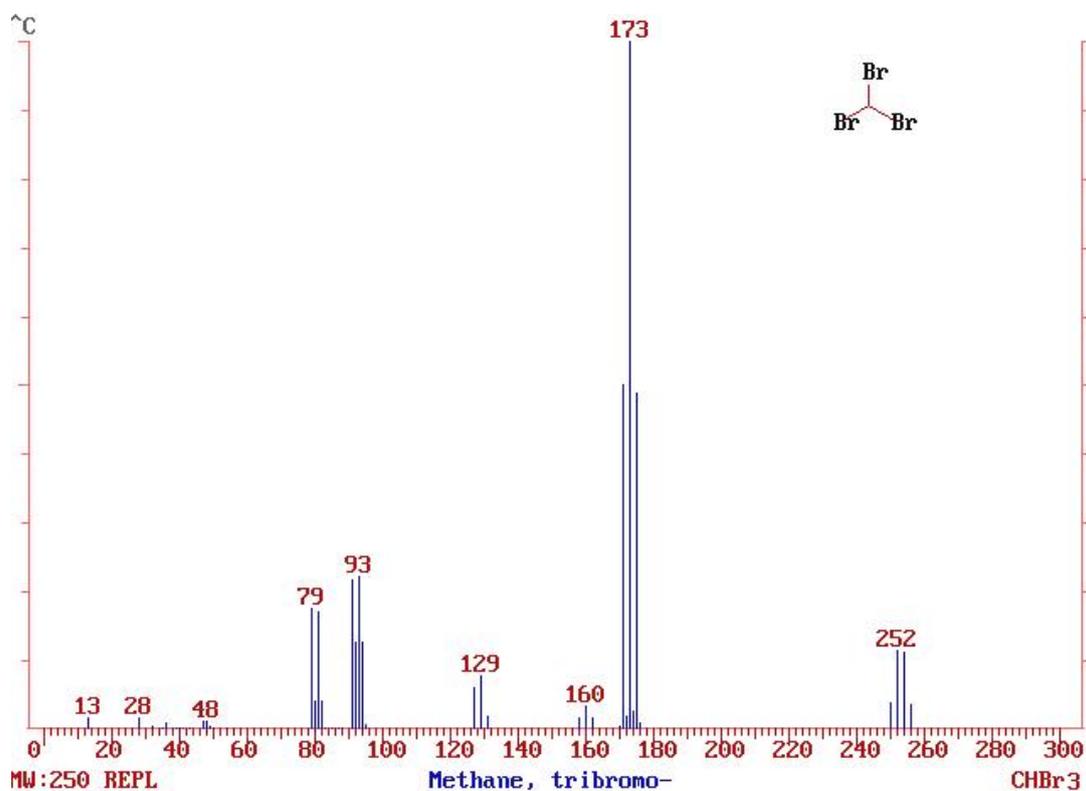


Figura 20. Espectro de massa do bromofórmio extraído do NIST.

4.11 Alternativas para o controle de THM

Inúmeras opções são avaliadas para controlar as altas concentrações de DBP em águas tratadas.

Uma das formas mais práticas de reduzir a ingestão de THM, ou diminuir o contato é o uso de filtros domésticos tanto em torneiras quanto em duchas de banho. Como visto anteriormente, a redução na concentração de THM após processo de filtração é bastante grande.

O uso de agentes desinfetantes alternativos, tais como cloroaminas, ozônio e dióxido de cloro [07], a remoção dos precursores orgânicos antes da adição de desinfetantes ou a remoção dos sub-produtos da desinfecção após a sua formação são procedimentos que podem reduzir a formação de THM em águas potáveis.

O uso de desinfetantes alternativos parece ser uma opção atrativa, entretanto, o inerente risco de porventura uma ineficiente desativação de patogênicos da água e a produção de diferentes séries de sub-produtos com toxicidade até agora desconhecida são algumas das desvantagens [25].

Além disso, é geralmente aceito que os riscos para a saúde provenientes destes níveis de sub-produtos encontrados em água tratada são pequenos se comparados aos riscos associados com a desinfecção inadequada. Dessa forma, é importante que a desinfecção não seja comprometida na tentativa de controlar estes sub-produtos [07].

A remoção de substâncias orgânicas naturais antes da desinfecção representa a melhor opção para reduzir DBP e novas tecnologias apontam melhoramento na eficiência deste processo [25].

5. Conclusões e perspectivas

A análise de compostos orgânicos em água consiste em um campo muito amplo de aplicações e abrangência de métodos para água tratada, água natural, rios, água do mar ou recreacionais.

Purge & Trap mostrou ser um método relativamente simples e estável para a quantificação e extração de THM em uma grande variedade de fontes de água, podendo ter uma importante aplicação no monitoramento ambiental.

As vantagens de P&T em relação a outros métodos de análise inclui a minimização na preparação da amostra, injeção de uma grande quantidade de amostra no sistema (5 mL em oposto a 1 μ L, por exemplo), livre de solventes orgânicos e redução nos tempos de análise porque todos os compostos analisados são voláteis.

Excelente precisão foi avaliada para este método, baixos limites de detecção (0,01 – 0,03 μ g L⁻¹) e recuperações na faixa de 71,2 – 107,9 % para amostras do LCM e 93,3 – 126,0 % para amostras do sistema de abastecimento.

Águas naturais de nascentes e poços artesianos foram analisadas e nenhum THM foi detectado e, as águas das estações de tratamento antes de passarem pela etapa de desinfecção apresentaram os mesmos resultados, isto evidencia a dependência da cloração da água na formação dos THM.

Também foi evidente a influência da origem da água a ser tratada com a quantidade de THM formada.

Em águas tratadas provenientes de poços artesianos, onde há menor quantidade de matéria orgânica os níveis de THM foram bem menores.

Para as águas tratadas provenientes de mananciais cercados por vegetação, a quantidade encontrada foi maior. No caso da Lagoa do Peri há um agravante que é a grande quantidade de algas e cianobactérias. Os valores de THM encontrados foram bastante altos, ultrapassando o limite estabelecido pela Legislação.

Os filtros domésticos testados foram eficientes na redução de THM, reduzindo de 91,59 a 95,78%, sendo uma alternativa simples para reduzir a exposição a estes compostos.

A avaliação das águas recreacionais apresentou uma relação entre o tipo de piscina e o número de usuários com a quantidade de THM encontrada. Nas piscinas em atividade durante o período de análise as quantidades encontradas foram maiores.

Para uma melhor avaliação das águas de recreação, faz-se necessário um monitoramento mais detalhado, em longo prazo, envolvendo os meses de verão onde a rotatividade em praticamente todas as piscinas é maior.

Os resultados encontrados para as amostras do LCM foram bem satisfatórios, estando em níveis bem baixos de concentração e não comprometendo assim, a vida do ambiente que o cerca.

Levando em conta os perigos destes compostos para a vida humana e aquática o controle permanente destas águas é necessário, mesmo nos lugares onde a quantidade destes compostos esteja abaixo do limite máximo estabelecido pela legislação brasileira.

6. Referências bibliográficas

- [1] Biziuk M., Namiesnik J., Czerwinski J., Gorlo D., Makuch B., Janicki W., Polkowska Z., Wolska L., *Occurrence and determination of organic pollutants in tap and surface waters of the Gdansk district*, **Journal of Chromatography A**, 733 (1996) 171.
- [2] Namiesnik J., Gorecki T., Biziuk M., *Isolation and preconcentration of volatile organic compounds from water*, **Analytica Chimica Acta**, 237 (1990) 1, 7, 33 - 34.
- [3] Kostopoulou M. N., Golfinopoulos S. K., Nikolaou A. D., Xilourgidis N. K., Lekkas T. D., *Volatile organic compounds in the surface waters of Northern Greece*, **Chemosphere**, 40 (2000) 527.
- [4] Campillo N., Viñas P., López-García I., Aguinaga N., Hernández-Córdoba M., *Purge-and-trap capillary gas chromatography with atomic emission detection for volatile halogenated organic compounds determination in water and beverages*, **Journal of Chromatography A**, 1035 (2004) 1, 7.
- [5] Campillo N., Viñas P., López-García I., Aguinaga N., Hernández-Córdoba M., *Determination of volatile halogenated organic compounds in soils by purge-and-trap capillary gas chromatography with atomic emission detection*, **Talanta**, 64 (2004) 584.
- [6] Fantuzzi G., Righi E., Predieri G., Ceppelli G., Gobba F., Aggazzotti G., *Occupational exposure to trihalomethanes in indoor swimming pools*, **The Science of Total Environment**, 264 (2001) 257, 258.
- [7] Lee S. C., Guo H., Lam S.M.J., Lau S. L. A., *Multipathway risk assessment on disinfection by-products of drinking water in Hong Kong*, **Environmental Research**, 94 (2004) 47, 48, 55.
- [8] Cho D., Kong S., Oh S., *Analysis of trihalomethanes in drinking water using headspace-SPME technique with gas chromatography*, **Water Research**, 37 (2003) 402 - 407.
- [9] Zhao R., Lao W., Xu X., *Headspace liquid-phase microextraction of trihalomethanes in drinking water and their gas chromatographic determination*, **Talanta**, 62 (2004) 751, 755.

- [10] Golfinopoulos S.K., Kostopoulou M.N., Lekkas T.D., *Volatile halogenated organics in the water supply system in Athens, Greece*, **Water Research**, 32 6 (1998) 1812 - 1818.
- [11] Stack M.A., Fitzgerald G., O'Connell S., James K.J., *Measurement of trihalomethanes in potable and recreational waters using solid phase micro extraction with gas chromatography-mass spectrometry*, **Chemosphere**, 41 (2000) 1821 - 1825.
- [12] Zygmunt B., *Determination of trihalomethanes in aqueous samples by means of a purge-and-trap system with on-sorbent focusing coupled to gas chromatography with electron-capture detection*, **Journal of Chromatography A**, 725 (1996) 157.
- [13] Golfinopoulos S.K., Lekkas T.D., Nikolaou A.D., *Comparison of methods for determination of volatile organic compounds in drinking water*, **Chemosphere**, 45 (2001) 275.
- [14] Batterman S., Zhang L., Wang S., Franzblau A., *Partition coefficients for the trihalomethanes among blood, urine, water, milk and air*, **The Science of the Total Environment**, 284 (2002) 238.
- [15] Tominaga, M. Y., Midio, A. F., *Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada*, **Revista de Saúde Pública** 33 4 (1999) 418.
- [16] Judd S. J., Jeffrey J. A., *Trihalomethane formation during swimming pool water disinfection using hypobromous and hypochlorous acids*, **Water Research**, 29 4 (1995) 1203 - 1205.
- [17] Koch J., Volker P., *Artefact-free determination of trihalomethanes in chlorinated swimming-pool water using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography*, **Acta Hydrochimica et Hydrobiologica**, 25 2 (1997) 87.
- [18] Koch J., Volker P., *Formation of artifacts and its suppression during the determination of volatile halogenated hydrocarbons in water by means of headspace gas chromatography under the standard conditions of DIN 38407-F5. Part II: increased trihalomethane formation in chlorinated swimming-pool water*, **Acta Hydrochimica et Hydrobiologica**, 24 4 (1996) 179.

- [19] Judd S. J., Black S. H., *Desinfection by-product formation in swimming-pool waters: a simple mass balance*, **Water Research**, 34 5 (2000) 1611.
- [20] Aggazzotti G., Predieri G., *Survey of volatile halogenated organics (VHO) in Italy levels of VHO in drinking waters, surface waters and swimming pools*, **Water Research**, 20 8 (1986) 959.
- [21] Gonzalez L., Lorenzo M., Valdes L., *The trace analysis of volatile chlorination by-products of aquatic humic substances: THMs in treated water*, **The Science of the Total Environment**, 81- 82 (1989) 257.
- [22] Allonier A., Khalanski M., Bermond A., Camel V., *Determination of trihalomethanes in chlorinated sea water samples using a purge-and-trap system coupled to gas chromatography*, **Talanta**, 51 (2000) 468, 473.
- [23] Jenner H. A., Taylor C. J. L., van Donk M., Khalanski M., *Chlorination by-products in chlorinated cooling water of some European coastal power stations*, **Marine Environmental Research**, 43 4 (1997) 280-281, 291.
- [24] Nikolaou A.D., Lekkas T.D., Golfinopoulos S.K., Kostopoulou M.N., *Application of different analytical methods for determination of volatile chlorination by-products in drinking water*, **Talanta**, 56 (2002) 718.
- [25] Simpson K. L., Hayes K. P., *Drinking water disinfection by-products: an Australian perspective*, **Water Research**, 32 5 (1998) 1522, 1527.
- [26] Portaria nº 518/GM de 25 de Março de 2004, Ministério da Saúde, Brasil.
- [27] Resolução CONAMA N° 020, de 18 de junho de 1986, Publicação – Diário Oficial da União – 30/07/1986.
- [28] Proposta de Resolução – Versão 3 – 3ª Reunião, de 12 e 13 de junho de 2003, processo nº 02000.002378/2002-43, Assunto: Dispõe sobre alteração na Resolução 020/86, sobre Classificação e Enquadramento de corpos de água.
- [29] Resolução CONAMA nº 274 de 29 de novembro de 2000, Publicação – Diário Oficial da União – 08/01/2001, Republicação – 25/01/2001.
- [30] Valente A. L. P., Augusto F., *Microextração por fase sólida*, **Química Nova**, 23 4 (2000) 523, 524.
- [31] Prosen H., Zupancic-Kralj L., *Solid-phase microextraction*, **Trends in Analytical Chemistry**, 18 4 (1999) 272, 273.
- [32] Pawliszyn J., *New directions in sample preparation for analysis of organic compounds*, **Trends in Analytical Chemistry**, 14 3 (1995) 113.

- [33] Brinkman U. A. Th., Slobodnik J., Vreuls J.J., *Trace-level detection and determination of polar pesticides in surface-water*, **Trends in Analytical Chemistry**, 13 9 (1994) 373.
- [34] Chen T., Her G., *On-line monitoring of trihalomethanes in drinking water using continuous-flow purge and cryofocusing gas chromatography-mass spectrometry*, **Journal of Chromatography A**, 927 (2001) 229, 232.
- [35] Pillonel L., Bosset J. O., Tabacchi R., *Rapid preconcentration and enrichment techniques for the analysis of volatile. A Review*, **Lebensm.-Wiss. u.-Technol.**, 35,1 14 (2002) 1,2.
- [36] Huybrechts T., Dewulf J., Langenhove H. V., *State-of-the-art of gas chromatography-based methods for analysis of anthropogenic volatile organic compounds in estuarine waters, illustrated with the river Scheldt as an example*, **Journal of Chromatography A**, 1000 (2003) 287.
- [37] Koester C. J., Clement R. E., *Analysis of Drinking water for trace organics*, **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, 24 4 (1993) 269.
- [38] *Purge and Trap Concentrator Tekmar 3100 – User Manual – Cincinnati, Ohio (1998 – 1999) 1-2*
- [39] Pereira, A., Zanin, V. C., *Mananciais da Ilha*, material interno disponibilizado pela Casan – também disponível em: www.casan.com.br/amb_mananciais_florianopolis.
- [40] Poli C. R., Poli A. T. B., Andreatta E., Beltrame E., *Aqüicultura – Experiências Brasileiras*, Multitarefa Editora Ltda (2004) 105, 212.
- [41] *Especial ISO 14000*, **Revista Meio Ambiente Industrial**, Ed. Tocalino, ano IX, 49 maio/junho (2004) 230.
- [42] Valente A. L. P., Augusto F., Montero L., Rocha E. C., *Aplicação de SPME (solid phase micro-extraction) na análise de águas potáveis de três localidades do Estado de São Paulo*, **Química Nova**, 21 6 (1998) 804.
- [43] Ribani, M., Bottoli, C. B. G., Collins, C. H., Jardim, I. C. S. F., Melo, L. F. C., *Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos*, **Química Nova**, 27 5 (2004) 777 – 778.
- [44] Macedo, H. H. L., Noguti, M., Abe, H. Y., *Estudos dos trihalometanos*, **Revista DAE**, 134 setembro (1983) 42.

- [45] Neto, J. A. L., Panichi, J. A. V., Sonego, M., Muller, J. E., *Inventário das terras em microbacias hidrográficas – 4. Microbacia: Alto Rio Cubatão*, Projeto Microbacias/BIRD. EPAGRI Florianópolis, (1994).
- [46] Garcia, T. V., *Remoção de algas através da eletroflotação – tratamento eletrolítico seguido de filtração direta no tratamento de água de abastecimento*, **Dissertação de Mestrado**, programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis (2002) 1.
- [47] Mondardo, R. I., *Influência da pré-oxidação na tratabilidade das águas via filtração direta descendente em manancial com elevadas concentrações de microalgas e cianobactérias*, **Dissertação de Mestrado**, programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis (2004) 16, 35 - 37.
- [48] Ausloos, P., Clifton, C., Lias, S. G., Shamim, A., Stein, S. E., *NIST/EPA/NIH Mass Spectral Database*, Standard Reference Data Program, Gaithersburg, Fevereiro (1994).
- [49] *Glossário de Ecologia*, Publicação ACIESP, 2ª Edição, São Paulo, 103 (1997).
- [50] Silva, P. P. L., Guerra, A. J. T., Mousinho, P., Bueno, C., et al., *Dicionário Brasileiro de Ciências Ambientais*, Ed. Thex, Rio de Janeiro, (1999).
- [51] Art, H. W., et al., *Dicionário de Ecologia e Ciências Ambientais*, Ed. Melhoramentos, São Paulo, (1998).
- [52] Manahan, S. E., *Environmental Chemistry*, 6ª Edição, United States of America, (1994) 13.

Anexos

Anexo 1. Observações realizadas nos pontos de coleta do Laboratório de Camarões Marinhos da UFSC.

As coletas de água do LCM foram realizadas em cinco meses, com variações bruscas de condições climáticas. As temperaturas bem como os demais dados sobre estas coletas estão representados na Tabela 1A. Todos estes resultados adicionais foram realizados e disponibilizados pela graduanda do curso de Aqüicultura da UFSC e também estagiária do LCM, Natália de Moraes Rudorff.

Tabela 1A. Dados sobre as observações realizadas em campo.

	Pontos Amostrais						
	A	B	C	D	E	F	G
Agosto							
T° C (água)	19,7	19,4	22,8	19,9	23,3	21,5	21,2
pH	7,45	8,06	7,50	7,74	7,94	8,02	7,98
Turbidez	1,80	0,40	1,20	5,00	5,30	4,20	2,30
Salinidade	28,2	34,5	33,2	31,2	27,8	28,9	27,3
O ₂ dissolv. ¹	5,70	-	4,48	5,20	10,09	8,21	6,89
Setembro							
T° C (água)	19,2	19,8	22,3	20,5	20,0	19,8	19,3
pH	7,62	8,04	7,55	7,36	7,45	7,46	7,67
Turbidez	1,30	0,5	1,80	4,20	4,10	5,00	2,20
Salinidade	28,7	35,3	33,7	26,1	28,6	27,1	28,2
O ₂ dissolv. ¹	4,80	-	2,32	2,95	3,73	3,23	5,86
Outubro							
T° C (água)	22,1	24,5	26,1	22,7	25,7	21,1	22,3
pH	7,65	8,1	7,61	7,79	7,81	7,61	8,02
Turbidez	1,50	0,2	1,60	1,40	6,80	1,20	2,70
Salinidade	25,9	34,9	32,3	22,9	28,7	21,4	28,0
O ₂ dissolv. ¹	7,88	-	5,35	10,13	7,50	5,07	8,95

Novembro

T° C (água)	25,1	22,3	26,2	23,2	25,7	23,5	23,7
pH	7,66	8,03	7,85	7,92	7,90	7,53	7,54
Turbidez	1,70	0,20	2,50	0,90	8,50	2,70	3,80
Salinidade	27,8	34,8	33,3	33,0	29,7	22,9	24,8
O ₂ dissolv. ¹	3,64	-	6,18	6,47	4,51	1,83	3,87

Dezembro

T° C (água)	25,5	22,4	27,3	25,1	26,3	24,3	24,3
pH	7,35	8,08	7,77	8,19	7,98	7,96	7,68
Turbidez	5,50	0,20	2,90	3,30	7,10	1,90	8,40
Salinidade	27,9	35,2	33,2	21,7	29,0	21,9	26,8
O ₂ dissolv. ¹	4,65	-	8,54	6,25	6,13	6,25	4,92

¹ O₂ dissolvido em mg L⁻¹

Anexo 2. Parte da Portaria nº 518, de 25 de março de 2004.

Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências.

(...)

Art.14. A água potável deve estar em conformidade com o padrão de substâncias químicas que representam risco para a saúde expresso na Tabela 3, a seguir:

Tabela 3. Padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde.

PARÂMETRO	UNIDADE	VMP ⁽¹⁾
INORGÂNICAS		
Antimônio	mg/L	0,005
Arsênio	mg/L	0,01
Bário	mg/L	0,7
Cádmio	mg/L	0,005
Cianeto	mg/L	0,07
Chumbo	mg/L	0,01
Cobre	mg/L	2
Cromo	mg/L	0,05
Fluoreto ⁽²⁾	mg/L	1,5
Mercurio	mg/L	0,001
Nitrato (como N)	mg/L	10
Nitrito (como N)	mg/L	1
Selênio	mg/L	0,01
ORGÂNICAS		
Acrilamida	µg/L	0,5
Benzeno	µg/L	5
Benzo[a]pireno	µg/L	0,7
Cloro de Vinila	µg/L	5
1,2 Dicloroetano	µg/L	10
1,1 Dicloroetano	µg/L	30
Diclorometano	µg/L	20
Estireno	µg/L	20
Tetracloro de Carbono	µg/L	2
Tetracloroetano	µg/L	40
Triclorobenzenos	µg/L	20
Tricloroetano	µg/L	70
AGROTÓXICOS		
Alaclor	µg/L	20,0
Aldrin e Dieldrin	µg/L	0,03
Atrazina	µg/L	2
Bentazona	µg/L	300
Clordano (isômeros)	µg/L	0,2
2,4 D	µg/L	30
DDT (isômeros)	µg/L	2
Endossulfân	µg/L	20
Endrin	µg/L	0,6
Glifosato	µg/L	500
Heptacloro e Heptacloro epóxido	µg/L	0,03
Hexaclorobenzeno	µg/L	1
Lindano (γ-BHC)	µg/L	2
Metolacoloro	µg/L	10
Metoxicloro	µg/L	20
Molinato	µg/L	6
Pendimetalina	µg/L	20
Pentaclorofenol	µg/L	9
Permetrina	µg/L	20
Propanil	µg/L	20
Simazina	µg/L	2
Trifluralina	µg/L	20
CIANOTOXINAS		
Microcistinas ⁽³⁾	µg/L	1,0
DESINFETANTES E PRODUTOS SECUNDÁRIOS DA DESINFECÇÃO		
Bromato	mg/L	0,025
Clorito	mg/L	0,2
Cloro livre ⁽⁴⁾	mg/L	5
Monocloramina	mg/L	3
2,4,6 Triclorofenol	mg/L	0,2
Trihalometanos Total	mg/L	0,1

NOTAS: (1) Valor Máximo Permitido.

(2) Os valores recomendados para a concentração de íon fluoreto devem observar à legislação específica vigente relativa à fluoretação da água, em qualquer caso devendo ser respeitado o VMP desta Tabela.

(3) É aceitável a concentração de até 10 µg/L de microcistinas em até 3 (três) amostras, consecutivas ou não, nas análises realizadas nos últimos 12 (doze) meses.